

新型空穴传输材料在钙钛矿太阳能电池中的研究进展

宋志浩 王世荣 肖殷 李祥高

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

Song Zhi-Hao Wang Shi-Rong Xiao Yin Li Xiang-Gao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 033301 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.033301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.033301>

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>

钙钛矿太阳电池综述

A review of the perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038805>

预先合成量子点组装制备高效量子点太阳电池

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>

专题: 新型太阳能电池

编者按 太阳能光伏发电是解决目前日益严重的能源与环境问题的一种有效手段. 经过数十年的发展, 电池的种类从传统的晶硅电池发展到各类新型太阳能电池, 包括半导体薄膜电池、有机薄膜电池、敏化电池以及钙钛矿电池等. 特别是钙钛矿太阳能电池, 在短短几年内实现了光电转换效率的飙升, 被 Science 评为“2013 年十大科学突破”之一, 成为目前新型太阳能电池的研究热点之一. 新型太阳能电池的快速发展不仅有效促进了材料和器件设计, 加深了对复杂体系的电荷产生、运输过程的研究, 增强了不同光电领域的交叉发展, 也成为一门新兴的材料和光电交叉学科.

本刊特组织“新型太阳能电池”专题, 这些论文对各类新型电池的工作机理、关键材料和器件设计等方面进行了创新研究和发展现状介绍. 我们希望, 通过对传统和各类新型太阳能电池的深入研究, 能够加速实现低成本、高效率地利用太阳能.

最后, 感谢所有作者、评审专家和本期责任编辑对专题的支持和所付出的辛勤劳动.

(客座编辑: 中国科学院物理研究所 孟庆波)

新型空穴传输材料在钙钛矿太阳能电池中的研究进展*

宋志浩 王世荣 肖殷 李祥高†

(天津大学化工学院, 天津 300072)

(天津化学化工协同创新中心, 天津 300072)

(2014 年 10 月 20 日收到; 2014 年 11 月 27 日收到修改稿)

钙钛矿太阳能电池是一种全新的全固态薄膜电池. 报道的能量转换效率已提高到 19.3%, 成为可再生能源领域的热点研究方向. 空穴传输材料是构成高效钙钛矿太阳能电池的重要组成部分之一. 本文介绍了钙钛矿太阳能电池的基本结构, 对空穴传输材料的分子结构、能级水平和迁移率等对电池性能的影响进行了详细的总结和评述.

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 空穴传输材料, spiro-OMeTAD, 能量转换效率

PACS: 33.15.-e, 88.40.H-, 61.82.Fk

DOI: 10.7498/aps.64.033301

1 引言

近年来, 甲基胺与卤化铅合成的钙钛矿型结晶 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, X 为卤素) 作为光吸收剂的固态薄膜太阳能电池获得了突破性进展. 2009 年, Miyasaka 小组首次将钙钛矿型的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 作为光吸收剂引入到染料敏化

太阳能电池中, 电池的能量转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 最高达到了 3.8%^[1]. 由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 在电解液中稳定性差, 2012 年, Kim 等在固态介观敏化 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池中使用 2, 2', 7, 7'-四 [*N*, *N*-二 (4-甲氧基苯基) 氨基]-9, 9'-螺二芴 (2, 2', 7, 7'-tetrakis (*N*, *N*-p-dimethoxy-phenylamino)-9, 9'-spirobifluorene, spiro-OMeTAD) 代替液态电解

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2012AA030307) 和天津市科技支撑计划重点资助项目 (批准号: 13ZCZDGX00900) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lixianggao@tju.edu.cn

质, 电池PCE达到了9.7%^[2]. 目前, 基于spiro-OMeTAD作为空穴传输层的钙钛矿电池的PCE已经提高到19.3%^[3], 显示极具潜力的应用前景. 在钙钛矿电池中, 空穴传输层具有优化界面、调节能级匹配性等作用, 有助于获得更高的能量转化效率已得到了普遍认同. 本文重点对空穴传输材料在钙钛矿太阳能电池中的应用研究进行分析总结, 按照分子结构对其进行了分类, 基于开路电压、短路电流、填充因子及效率等重要参数评价其结构对电池性能的影响.

2 钙钛矿太阳能电池的基本结构

2.1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 的晶体结构及性质

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 的晶体结构属于钙钛矿型. 在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 的晶胞中, 体积较大的8个 CH_3NH_3^+ 在三维空间内形成一个立方体, Pb^{2+} 占据立方体体心的位置, 6个卤素负离子位于立方体的面心.

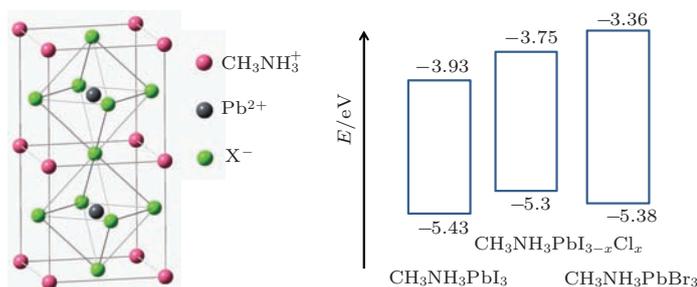


图1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 的晶体结构^[4] 和能级^[3,5]

2.2 钙钛矿太阳能电池的基本结构

目前, 钙钛矿太阳能电池有介观敏化结构、介观-超结构 (meso-superstructured solar cell, MSSC)、平面异质结结构和反型结构.

介观敏化结构的钙钛矿电池具有和固态染料敏化太阳能电池 (dye sensitized solar cells, DSSCs) 相似的结构^[2]: 钙钛矿吸收材料填充到介孔 TiO_2 的空隙内, 之后空穴传输材料涂布在钙钛矿层之上, 最后蒸镀上金属电极完成电池结构的构建. 在这种结构中, TiO_2 起到支撑和传输电子的作用. Snaith 小组^[10] 使用纳米孔 Al_2O_3 代替介观敏化钙钛矿电池中的介孔 TiO_2 , 发现电池也能很好地实现光电转换, 他们将其命名介观-超结构 (MSSC)

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 的价带能级都很相近, 都在 -5.4 eV 左右. 卤素离子的不同主要影响其导带能级, 因此导致其带隙 E_g 存在一定差异. 文献报道 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 的带隙一般在 1.5 — 1.55 eV 之间. Br 的引入则对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 的带隙影响很大^[6], $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 的带隙 E_g (eV) 与 x 的关系为

$$E_g(x) = 1.57 + 0.39x + 0.33x^2. \quad (1)$$

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在 280 — 820 nm 的可见区和近红外区域具有强烈的吸收^[7-9], 是优秀的光吸收剂; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 具有双极性传输特性, 其本身既可以传输电子^[10], 又可以传输空穴^[11], 这使得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 可以应用于多种不同结构的太阳能电池. 此外, 相比于一般有机太阳能电池中激子扩散长度只有数十纳米而言, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中的电子和空穴扩散长度都超过了 100nm ^[12], $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 中的激子扩散长度可超过 $1\ \mu\text{m}$ ^[13]. 正是由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 具有以上特点, 才使它成为一种高效的太阳能电池光吸收剂.

钙钛矿电池. 平面异质结结构的钙钛矿电池不使用介孔层, 通过真空蒸镀^[14] 或旋涂^[15] 的方法, 使钙钛矿层和致密 TiO_2 直接接触, 之后再沉积空穴传输层和金属电极. 平面异质结钙钛矿电池还可以以反型形式^[16] 制备. 在这种结构中, 钙钛矿在光照后产生的空穴通过空穴传输材料传输到 ITO, 而电子则通过富勒烯衍生物传输到金属电极. 这种结构的优势在于有机电子传输材料替代 TiO_2 可以避免高温退火工艺^[17,18], 同时更有利于柔性器件的制备.

在这些电池中, 钙钛矿层都是作为活性层吸收太阳光, 通过两种可能的方式产生自由电荷^[19]: 1) 光照下热力学能直接将束缚在一起的电子和空穴分离; 2) 受束缚的电子/空穴对分别在电子传输材

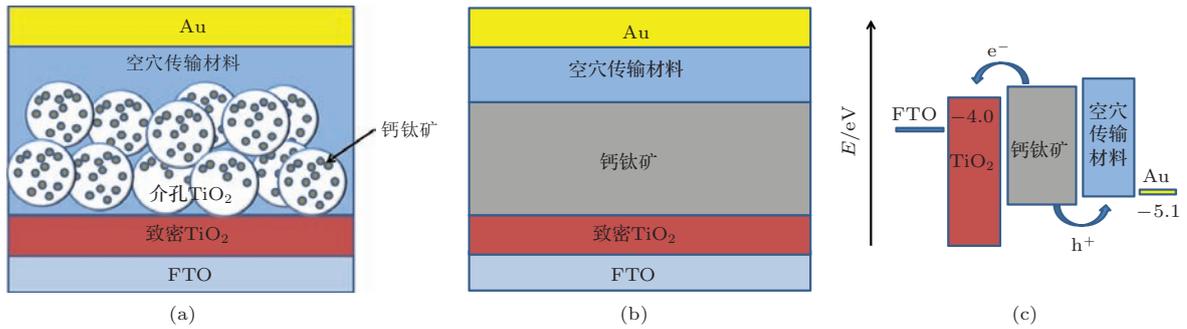


图2 介观敏化和平面异质结钙钛矿电池结构和各功能层能级图 (a) 介观敏化钙钛矿电池结构; (b) 平面异质结钙钛矿电池结构; (c) 介观敏化和平面钙钛矿电池中各功能层的能级图

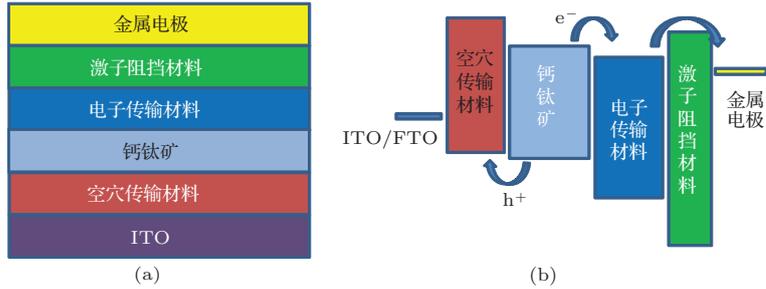


图3 反型钙钛矿太阳能电池结构和各功能层能级图 (a) 反型钙钛矿电池结构; (b) 反型钙钛矿电池中各功能层能级图

料/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ /空穴传输材料界面分离成自由电荷. 之后自由电子和空穴分别传输到对应电极, 通过外电路形成电流. 由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 本身可以传输空穴, Etgar 等^[20] 首次制备了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ 异质结太阳能电池, 其中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 起着光吸收和空穴传输的双重作用, 这种简单结构的电池得到了 5.5% 的 PCE. 孟庆波等通过使用两步顺序沉积的方法制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 将这种结构的电池效率提高到 10.49%^[11].

3 空穴传输材料在钙钛矿电池中的应用

选择合适的空穴传输材料插入钙钛矿和金属电极之间, 可以改善肖特基 (Schottky) 接触^[21], 促使电子和空穴在功能层界面分离, 减少电荷复合, 同时有利于空穴传输, 提高电池性能.

钙钛矿太阳能电池的 PCE 通常在 AM 1.5 ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) 模拟阳光下测得, 它和电池的短路电流 (short circuit current, J_{SC})、开路电压 (open circuit voltage, V_{OC}) 和填充因子 (fill factor, FF) 等关系为

$$\text{PCE} = (V_{\text{OC}} \times J_{\text{SC}} \times \text{FF})/P_{\text{in}}, \quad (2)$$

其中 P_{in} 代表入射光的能量. J_{SC} , V_{OC} 和 FF 都和空穴传输材料的性质密切相关. 理想的空穴传输材料应该有高空穴迁移率^[22]; 最高占有轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 能级应该在 -5.1 — -5.3 eV 之间, 这是因为空穴传输材料的 HOMO 能级要在钙钛矿的价带能级之上才有利于空穴由钙钛矿层向空穴传输层转移, Polander 等^[23] 的研究表明空穴传输材料的 HOMO 能级低于 -5.3 eV 会严重影响电池的 PCE, 而 HOMO 能级过高也会使 V_{OC} 降低. 此外, 空穴传输材料具有稳定的热力学和光学性质会有助于提高电池的稳定性. 对于介观敏化结构的钙钛矿电池, 空穴传输材料还应该能够有效填充到介孔相以提高器件效率.

3.1 spiro-OMeTAD 在钙钛矿电池中的应用

spiro-OMeTAD 是最早应用于钙钛矿电池中的小分子空穴传输材料^[2], 经常被用作参比同新开发的空穴传输材料作比较. 未掺杂的 spiro-OMeTAD 的空穴迁移率和电导率都比较低, 数量级分别在 $10^{-4} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$ ^[24] 和 $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-2}$ ^[25]. spiro-OMeTAD 最初用在固态染料敏化太阳能电池中时, 电池效率并不理想,

后来通过掺杂 4-叔丁基吡啶 (4-tert-butylpyridine, TBP) 和二(三氟甲基磺酸酐)亚胺锂 (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, Li-TFSI), 使得电池效率有所提高^[26]. TBP 可以有效抑制电荷复合, Li-TFSI 的引入会使空穴传输层载流子密度增加, 形成 p 掺杂, 极大地提高空穴传输层的空穴迁移率和电导率^[24,27]. 三(2-(1H 吡唑-1-基)吡啶)合钴 (tris(2-(1Hpyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III), FK102) 也可以将空穴传输层的电导率提高一个数量级, 减小电池的串联电阻, 从而实现电池效率的提高^[25]. 目前, 已见报道的高效率钙钛矿电池多延续固态 DSSCs 的做法, 采用 TBP 和 Li-TFSI 进行 p 掺杂的 spiro-OMeTAD 作为空穴传输材料^[3,14,28].

2012 年, Kim 等^[2]首次将 spiro-OMeTAD 作为空穴传输材料应用于介观敏化钙钛矿电池中, 将制备好的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 旋涂到介孔 TiO_2 上作为光吸收层, 得到器件的 PCE 达到 9.7%, 他们发现器件的 V_{OC} 和 FF 受介孔 TiO_2 层膜厚影响较大, 最终选定的 TiO_2 膜厚为 0.6 μm . 稳定性测试表明, 虽然 J_{SC} 会有所下降, 但是 FF 的增加使得电池在空气中放置 200 h 后, 初始 PCE 增长约 14%, 达到约 8%, 直到测试时间达到 500 h, J_{SC} , V_{OC} , FF 和 PCE 仍基本保持稳定.

Snaith 小组使用约 150 nm 厚的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 作为光吸收层, 将介观敏化结构电池中的介孔 TiO_2 换成 Al_2O_3 , 制备了结构为 FTO/致密 TiO_2 /纳米孔 Al_2O_3 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ /spiro-OMeTAD/Ag 的钙钛矿电池, 电池的 PCE 达到 10.9%^[10], 后来通过优化 Al_2O_3 层的厚度, PCE 进一步提高到 12.3%^[29]. 这种电池结构与介观敏化电池很类似, 但是其中的 Al_2O_3 并不能起到电子传输的作用, 而是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 起到了光吸收和电子传输的双重作用.

2013 年, Grätzel 小组改进了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的制备方法: 先将 PbI_2 旋涂到介孔 TiO_2 薄膜上, 之后将该薄膜浸入 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液中得到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 使钙钛矿层的形貌更加可控, 制备的结构为 FTO/致密 TiO_2 /介孔 TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /spiro-OMeTAD/Au 的介观敏化钙钛矿电池的 PCE 达到 15%^[28].

随后 Snaith 小组没有使用纳米支架结构, 通过真空蒸镀的方法得到钙钛矿光吸收层, 制备了 FTO/致密 TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ /spiro-OMeTAD/Ag 结构的平面异质结电池, 电池的最高 PCE 达到 15.4%^[14]. 这项工作表明, 钙钛矿即使应用在简单的平面异质结电池结构中, 也可以得到很高的效率.

2014 年, Yang 小组^[3]采用聚乙氧基乙烯亚胺 (polyethyleneimine ethoxylated, PEIE) 对 ITO 进行了表面修饰, 通过钇掺杂 TiO_2 增强其电子提取和传输能力, 使用锂和钴共掺杂的 spiro-OMeTAD 作为空穴传输材料, 同时在相对湿度 $30\% \pm 5\%$ 的条件下使 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 沉积到 TiO_2 上, 制备了 ITO/致密 TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /spiro-OMeTAD/Au 结构的平面异质结钙钛矿电池, 得到 19.3% 的 PCE. 部分以 spiro-OMeTAD 为空穴传输材料的高效钙钛矿电池的光电性能见表 1.

由于 spiro-OMeTAD 在钙钛矿电池中得到很好的应用, 人们仍对其衍生物也进行了研究, 以期得到更好的效果. Jeon 等^[30]合成表征了三种 spiro-OMeTAD 的衍生物, 通过改变 spiro-OMeTAD 中四个三芳胺基团上两个取代甲氧基的相对位置来调节材料的光电性质. 甲氧基位置的变化对 spiro-OMeTAD 的 HOMO 能级和最低空轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级产生了影响. 间位取代的 pm-spiro-OMeTAD

表 1 部分以 spiro-OMeTAD 为空穴传输材料的高效钙钛矿电池的性能参数

光吸收剂	电池类型	$J_{\text{SC}}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{OC}/V	FF	PCE/%	年份	文献
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	介观敏化	17.6	0.888	0.62	9.7	2012	[2]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$	介观-超	17.8	0.98	0.63	10.9	2012	[10]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	介观敏化	20.0	0.993	0.73	15.0	2013	[28]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$	平面	21.5	1.07	0.67	15.4	2013	[14]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	平面	22.75	1.13	0.75	19.3	2014	[3]

由于不能形成稳定的共振结构, 相比常用的 pp-spiro-OMeTAD, 其 HOMO 能级下降了 0.09 eV; 邻位取代的 po-spiro-OMeTAD 由于甲氧基与苄环的二面角增加, 减少了分子的共轭效应, 使其相对于 pp-spiro-OMeTAD, LUMO 能级升高了 0.10 eV. 三种 spiro-OMeTAD 制备的太阳能电池 J_{SC} 和 V_{OC} 差别很小, 主要区别在于 FF. FF 受电池的串联电阻 (series resistance, R_s) 和并联电阻 (shunt resistance, R_{sh}) 影响. po-spiro-OMeTAD 具有较高的 LUMO 能级, 使其能更好地起到阻挡电子的作用, 从而使制备的电池 R_{sh} 更大, 同时 po-spiro-

OMeTAD 制备电池的 R_s 最小, 因而其对应电池的 FF 较高. 因此三种空穴传输材料制备的太阳能电池中, po-spiro-OMeTAD 制备的电池 PCE 最高, 为 16.7%, 相同条件下超过了 pp-spiro-OMeTAD. 三种 spiro-OMeTAD 的分子结构和能级及制备的电池的性能分别见图 4 和表 2.

虽然 spiro-OMeTAD 作为空穴传输材料应用在钙钛矿电池中能取得很高的效率, 但是由于其合成复杂, 价格约为黄金的 10 倍 [31], 因此不利于钙钛矿电池的商业化推广, 有必要寻求其他廉价高效的空穴传输材料来代替 spiro-OMeTAD.

表 2 三种 spiro-OMeTAD 的能级及其制备的电池性能参数 [30]

spiro-OMeTAD	HOMO 能级/eV	LUMO 能级/eV	$J_{SC}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{OC}/V	FF	PCE/%
po	-5.22	-2.18	21.2	1.02	0.776	16.7
pm	-5.31	-2.31	21.1	1.01	0.652	13.9
pp	-5.22	-2.28	20.7	1.00	0.711	14.9

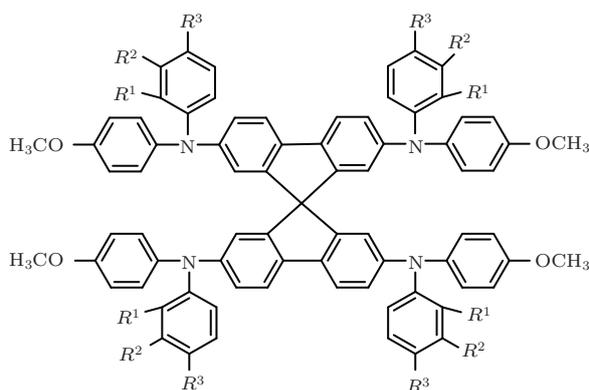
pp-spiro-OMeTAD: $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{OCH}_3$ pm-spiro-OMeTAD: $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{OCH}_3$, $R^3 = \text{H}$ po-spiro-OMeTAD: $R^1 = \text{OCH}_3$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{H}$

图 4 spiro-OMeTAD 衍生物的分子结构

3.2 其他三苯胺类小分子空穴传输材料在钙钛矿电池中的应用

三苯胺及其衍生物是一类重要的空穴传输材料, 一般具有较低的 HOMO 能级和较高的空穴迁移率, 广泛应用于有机光导体、有机发光二极管、有机太阳能电池等诸多领域. spiro-OMeTAD 就是一种三苯胺衍生物, 它应用在钙钛矿电池中能取得高效率. 因此, 三苯胺类空穴传输材料成为该领域的研究热点.

该类空穴传输材料设计的一个有效原则是以

三苯胺作为核心结构单元, 通过适当扩大共轭体系来调控其能级使之与钙钛矿相匹配, 同时设计不同维度的分子结构来改善其成膜性能及分子的聚集方式使之具有较高的空穴迁移率.

李祥高和孟庆波等将三种三苯胺类空穴传输材料 2TPA-2-DP [32], HTM₁ 和 HTM₂ [33] 在未掺杂的情况下分别应用于钙钛矿电池中, 这三种材料的共同特点是结构简单、合成简便、成本低廉.

使用循环伏安法测得 2TPA-2-DP 的 HOMO 能级 (-4.96 eV) 非常接近 spiro-OMeTAD (-4.95 eV), 能够与钙钛矿的能级相匹配. 其分解温度大于 350 °C, 玻璃化温度 (glass transition temperature, T_g) 为 102 °C, 具有良好的热稳定性. 此外, 2TPA-2-DP 的空穴迁移率为 $1.09 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, 与 spiro-OMeTAD 的 $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 接近. 在未经过结构优化的情况下, 以 2TPA-2-DP 为空穴传输材料的电池的 PCE 达到了 9.1%, 初步的稳定性测试表明, 电池 7 天后仍能保持初始效率的 91%. 该研究表明 spiro-OMeTAD 的螺茛扭曲结构并非是其适合应用于钙钛矿电池的主要原因, 具有线型 π 结构的三苯胺类空穴传输材料同样在该类电池中有很好的表现, 这为新型高效材料的设计开辟了新的方向.

HTM₁ 和 HTM₂ 具有较高的空穴迁移率, 分别为 2.98×10^{-3} 和 $1.27 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, HOMO 能级分别为 -5.35 和 -5.23 eV, 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和

Au 电极的能级匹配很好, 制备的电池分别得到了 11.34% 和 11.63% 的电池效率, 相同条件下制备的以 spiro-OMeTAD 为空穴传输材料的电池效率为 12.08%. HTM₂ 批量制备的 10 个器件的平均 PCE 达到 11.30%. 对 HTM₁ 和 HTM₂ 制备的电池放置 7 d 后, 电池效率仅下降 0.2%—0.9%, 表明其稳定性良好.

将三苯胺与其他具有电荷传输特性的基团进行结合是设计新型空穴传输材料的另一重要途径. 噻吩是一种重要的空穴传输材料, 具有较高空穴迁移率. 以噻吩或其衍生物与三苯胺基团连接得到的新型空穴传输材料在钙钛矿电池中也表现出较好的性能.

Krishnamoorthy 等^[34]通过联噻吩将四个三苯胺单元相连合成了 KTM3. KTM3 经过钴(III)化合物掺杂应用于钙钛矿电池中, 得到了 11.0% 的 PCE, J_{SC} , V_{OC} 和 FF 分别为 13.0 mA/cm², 1.08 V 和 78.3%. 相同条件下制备的以 spiro-OMeTAD 为空穴传输材料的电池效率为 11.4%, 对应器件的 J_{SC} , V_{OC} 和 FF 分别为 17.2 mA/cm², 1.06 V 和 62.5%. KTM3 的 HOMO 能级为 -5.29 eV, 比 spiro-OMeTAD 的 HOMO 能级 -5.22 eV 要低, 因此对应器件有更高的 V_{OC} . 两种器件的传输电阻相近, FF 的差异主要归因于激子复合的不同, KTM3 制备的器件电荷复合更少, 因而其 FF 较高.

Li 等采用简单的一锅法合成了一种以 3, 4-乙烯二氧噻吩为核的三苯胺衍生物(H101), 产率高达 82%. H101 的 HOMO 能级为 -5.16 eV, 高于 spiro-OMeTAD 的 HOMO 能级, 因此在使用两种材料制备敏化介观 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿电池时, 前者的 V_{OC} 小于后者, 导致前者的 PCE 也偏小, 只有 10.6%, 后者为 13.7%^[35]. 通过掺杂钴(III)化合物 FK102, 降低了 H101 空穴传输层的 HOMO 能级, 同时提高了电导率, 制备的钙钛矿电池 PCE 最高达到 13.8%. 两种材料制备的电池在 70 °C 放置 7 d 后, 效率都比初始的 PCE 降低了 15% 左右.

由于三蝶烯具有和螺二苄相似的扭曲蓬松的分子结构, Krishna 等^[36]将三种以三蝶烯为核的三苯胺空穴传输材料, T101, T102 和 T103 应用到钙钛矿电池中. 通过苯基和噻吩基的桥联作用来调节材料的光学性能和电化学性能, 三种材料的 HOMO 能级分别为 -5.29, -5.35 和 -5.33 eV, 适于应用于钙钛矿电池中. 三种材料的 T_g 分别为 120, 140 和 108 °C. 以 T101, T102, T103 和 spiro-

OMeTAD 为空穴传输材料分别制备了钙钛矿电池, 分别得到了 8.42%, 12.24%, 12.38% 和 12.87% 的 PCE.

1, 3, 5-三嗪基团是缺电子基团, 将其与三苯胺基团结合, 可以在分子内形成 D-A 结构体系. Do 等^[37]设计合成了两种分别以噻吩和苯环为 π 桥, 以 1, 3, 5-三嗪为核的三苯胺类星形空穴传输材料, Triazine-Th-OMeTPA 和 Triazine-Ph-OMeTPA, 并将其应用于钙钛矿电池中. 它们和 spiro-OMeTAD 的空穴迁移率也在同一数量级. 将这两种材料和 spiro-OMeTAD 分别进行 p 型掺杂后制备了 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿电池, 其中以 spiro-OMeTAD, Triazine-Th-OMeTPA 和 Triazine-Ph-OMeTPA 为空穴传输材料钙钛矿的介观敏化结构的电池效率分别为 13.45%, 12.51% 和 10.90%.

OMeTPA-FA 和 OMeTPA-TPA 分别是以平面胺基和三苯胺为核心的两种三苯胺衍生物. Choi 等将两种材料作为空穴传输材料应用于钙钛矿电池中, 分别得到了 13.63% 和 12.31% 的 PCE, 而使用 spiro-OMeTAD 在相同条件下得到的电池效率为 14.68%, 不使用空穴传输材料制备的电池效率仅为 6.85%^[38]. OMeTPA-FA, OMeTPA-TPA 和 spiro-OMeTAD 的 HOMO 能级分别为 -5.15, -5.13 和 -5.22 eV, 适于和钙钛矿层以及 Au 电极能级匹配. HOMO 能级的不同导致了三种材料制备器件的 V_{OC} 不同. 通过理论估算, OMeTPA-FA, OMeTPA-TPA 和 spiro-OMeTAD 的空穴迁移率在同一数量级, 分别为 3.67×10^{-4} , 1.08×10^{-4} 和 4.53×10^{-4} cm²·V⁻¹·S⁻¹. 空穴迁移率的差异致使三种材料制备的器件串联电阻不同, 导致了 FF 的差异, 进而影响了最后的 PCE. 测试表明 OMeTPA-FA 制备的电池在放置 500 h 后, 仍能保持初始 PCE 的 88%, 与 spiro-OMeTAD 的 89.18% 接近, 高于 OMeTPA-TPA 的 77.69%.

上述研究的各种三苯胺类小分子的末端都是非平面螺旋桨式结构的三苯胺基团, 这种结构可以有效防止空穴传输材料与钙钛矿之间的紧密接触从而减少电荷复合. 使用这些三苯胺衍生物作为空穴传输材料, 在相同条件下都可得到与 spiro-OMeTAD 制备的电池性能相当的器件, 表明三苯胺基团是适用于高效钙钛矿电池的空穴传输材料的重要构筑单元. 以上几种三苯胺类小分子的分子结构如图 5, 其制备的电池性能见表 3.

表3 基于三苯胺类小分子空穴传输材料制备的电池的性能参数

空穴传输材料	$J_{SC}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{OC}/V	FF	PCE/%	文献
2TPA-2-DP	16.3	0.94	0.597	9.1	[32]
HTM ₁	18.1	0.921	0.68	11.34	[33]
HTM ₂	17.9	0.942	0.69	11.63	[33]
KTM3	13.0	1.08	0.783	11.0	[34]
H101	20.5	1.04	0.65	13.8	[35]
T101	13.5	0.996	0.626	8.42	[36]
T102	17.2	1.03	0.691	12.24	[36]
T103	20.3	0.985	0.619	12.38	[36]
Triazine-Th-OMeTPA	20.74	0.92	0.66	12.51	[37]
Triazine-Ph-OMeTPA	19.14	0.93	0.61	10.90	[37]
OMeTPA-FA	20.98	0.972	0.67	13.63	[38]
OMeTPA-TPA	20.88	0.946	0.62	12.31	[38]

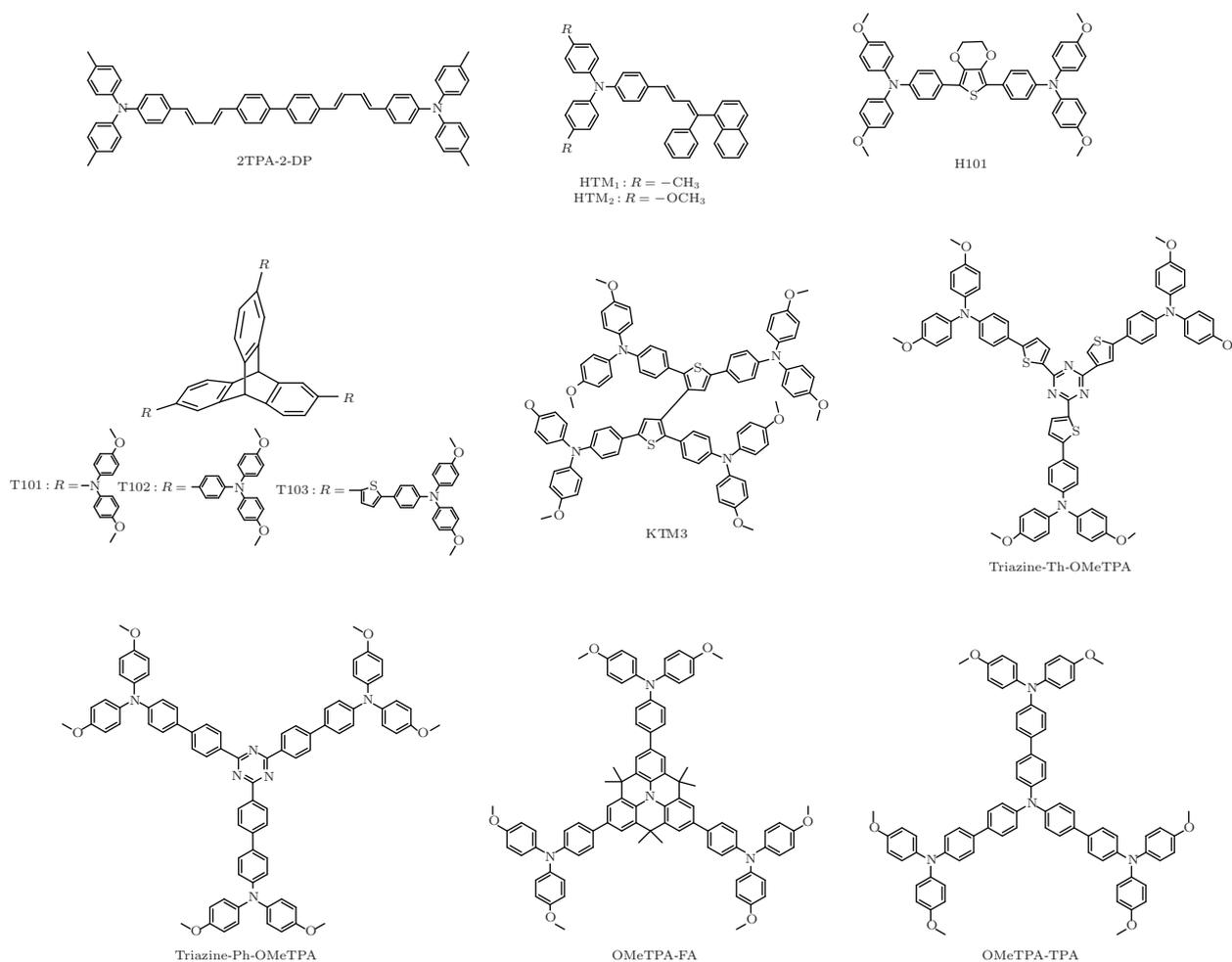


图5 一些三苯胺衍生物小分子空穴传输材料的分子结构

3.3 非三苯胺类含氮小分子空穴传输材料在钙钛矿电池中的应用

除了三苯胺类空穴传输材料, 其他含氮原子的空穴传输材料也是一个重要的研究方向。

李祥高和孟庆波等首次将一种非三苯胺类空穴传输材料PNBA应用于介观敏化结构的CH₃NH₃PbI₃钙钛矿太阳能电池中[39]。PNBA的HOMO能级为-5.42 eV, 空穴迁移率为4.92 × 10⁻⁴ cm²·V⁻¹·S⁻¹。通过优化旋涂溶液的浓度, 使

PNBA 在 TiO_2 中充分填充又不至于使串联电阻过大, 最终在未掺杂的情况下得到了 PCE 为 11.4% 的电池, 而掺杂的 spiro-OMeTAD 制备的电池 PCE 为 13.0%. 稳定性测试表明, PNBA 制备的电池 10 d 后仍能保持最初效率的 90%.

Bi 等^[40] 分别用 spiro-OMeTAD 和 4-(二乙氨基)苯甲醛二苯腙 (4-(diethylamino)-benzaldehyde diphenylhydrazone, DEH) 作为空穴传输材料制备了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为光吸收剂的介观敏化结构钙钛矿电池. 相比 DEH 更为接近平面的分子结构, spiro-OMeTAD 的扭曲蓬松的分子结构更能减少其与钙钛矿的电子耦合, 从而降低电荷复合速率. 这和实验观测到的 spiro-OMeTAD 制备的器件电子寿命更长的结果相一致. 正是由于这个原因, spiro-OMeTAD 制备电池的 PCE 为 8.5%, 远远高于 DEH 制备电池得到的 1.6% 的 PCE.

Jeon 等^[41] 合成了三种以 N, N-二对甲氧基苯基胺取代的茚衍生物 (Py-A, Py-B, Py-C), 通过控制 N, N-二对甲氧基苯基胺和茚的比例来调节产物的光电性质, 并将三种产物作为空穴传输材料应用到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为光吸收剂的介观敏化钙钛矿电池中. 相比于 Spiro-OMeTAD 繁琐的合成过程和昂贵的价格, 茚可以从煤焦油中提取, 获取也更简便. 所得 Py-A, Py-B, Py-C 的 HOMO 能级分别为 -5.41 , -5.25 和 -5.11 eV. 由于 Py-A 的 HOMO 能级和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的价带能级太过接近, 致使空穴提取的动力不足, Py-A 制备的电池 PCE 仅为 3.3%. 基于 Py-B, Py-C 和 spiro-OMeTAD 制备的电池的最高 J_{SC} 分别为 20.2, 20.4 和 21.0 mA/cm^2 , 说明这三种材料收集电荷的能力相差不多. 由于 Py-B 比 Py-C 有着更低的 HOMO 能级, 因此其制备电池的 V_{OC} (0.95 V) 稍大于 Py-C 制备的电池 (0.89 V). Py-B 和 Py-C 制备的电池的 PCE 可与 spiro-OMeTAD 制备的电池的 PCE (12.7%) 相比, 分别达到了 12.3% 和 12.4%. 该工作说明茚芳基胺衍生物可作为高效钙钛矿电池中的空穴传输材料.

以上几种小分子均为非三苯胺类含氮小分子, 但在钙钛矿电池中应用时的表现差异明显. 可能是因为 DEH 和 Py-A 分子较小, 主要基团又位于同一平面, 它们作为空穴传输材料时, 不能有效地防止钙钛矿和空穴传输层的紧密接触, 使电荷复合增加, 降低了电池 PCE; 而 PNBA, Py-B 和 Py-C 的分子结构较大, 分子的非平面性增强, 作为空穴传输

材料时, 可以减少电荷复合, 从而获得较高的 PCE. 以上几种非三苯胺类含氮小分子的结构见图 6, 其制备的器件性能见表 4.

表 4 基于非三苯胺类含氮小分子空穴传输材料制备的电池的性能参数

空穴传输材料	$J_{\text{SC}}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{OC}/V	FF	PCE/%	文献
PNBA	17.5	0.945	0.689	11.4	[39]
DET	—	—	—	1.6	[40]
Py-A	10.8	0.89	0.346	3.3	[41]
Py-B	20.4	0.95	0.637	12.3	[41]
Py-C	20.2	0.89	0.694	12.4	[41]

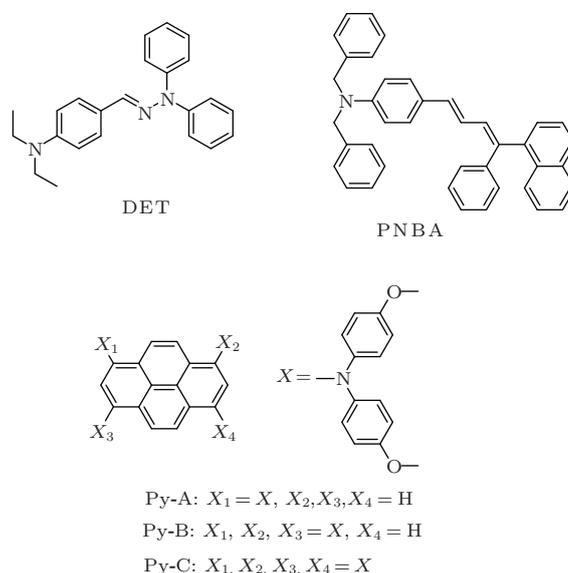


图 6 非三苯胺类含氮小分子空穴传输材料的分子结构

3.4 含硫基团小分子空穴传输材料在钙钛矿电池中的应用

以上提及的钙钛矿太阳能电池中使用的空穴传输材料多为含氮小分子, 由于 N 原子的 sp^3 杂化, 固有的三角锥型结构导致这类分子都具有较大的分子间距, 致使它们的空穴迁移率或者电导率较低^[24–25]. 因此许多含氮空穴传输材料在使用时都会掺杂 Li-TFSI 等添加剂来提高器件性能^[34–38], 但是它们的加入也会给电池的稳定性带来不利影响^[42], 同时还会不可避免地增加成本. 含硫基团小分子的空穴传输材料可能避免添加剂的加入等问题, 进而成为潜在的合适的钙钛矿电池用空穴传输材料^[43].

TTF-1是一种四硫富瓦烯衍生物,其HOMO能级为 -5.05 eV ,薄膜器件最高空穴迁移率为 $0.1\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$ [43]. Liu等使用TTF-1作为空穴传输材料,制备了结构为FTO/致密 TiO_2 /介孔 TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /TTF-1/Ag的介观敏化钙钛矿太阳能电池. 在无掺杂条件下,电池PCE

达到11.03%,在相同条件下掺杂了Li-TFSI和TBP的spiro-OMeTAD制备的钙钛矿电池效率为11.4%. 若以电池的PCE降低到初始PCE的80%作为电池稳定性标准,TTF-1制备的电池可稳定360 h, spiro-OMeTAD制备的电池可稳定120 h [43].

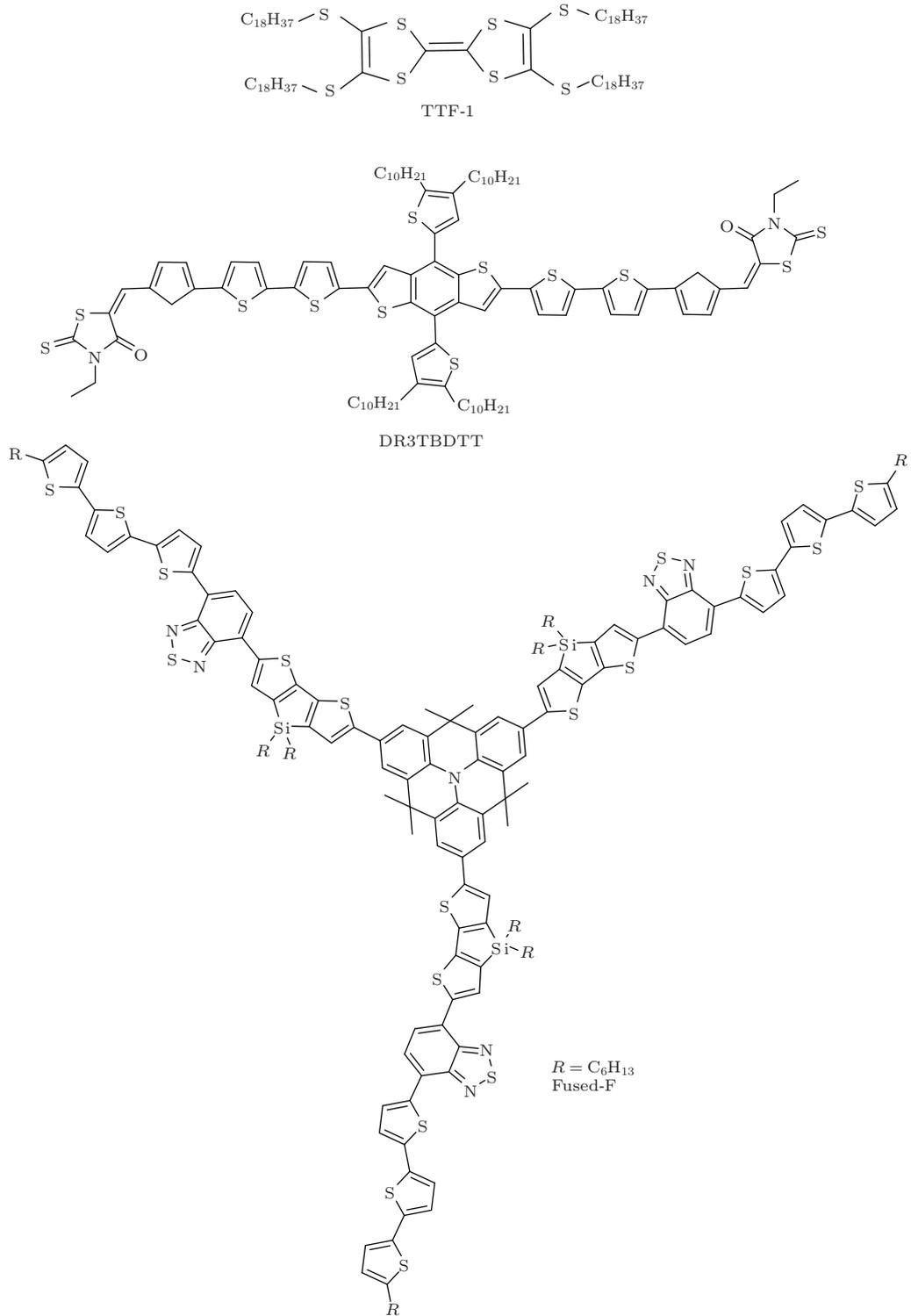


图7 三种含硫基团小分子空穴传输材料的分子结构

DR3TBDTT是一种以苯并二噻吩为核的噻吩衍生物,其HOMO能级为 -5.39 eV,和钙钛矿的价带能级 -5.43 eV匹配良好^[44]. DR3TBDTT的类似物在体异质结太阳能电池中表现出了 $10^{-4}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ 的空穴迁移率,因此DR3TBDTT被认为在钙钛矿电池中可能也会有较好的表现^[45]. 在没有离子添加剂的情况下,将加入了少量聚二甲基硅氧烷(PDMS)的DR3TBDTT作为空穴传输材料,Zheng等制备了FTO/致密 TiO_2 /介孔 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{DR3TBDTT}/\text{Au}$ 结构的介观敏化钙钛矿太阳能电池,制备的器件达到了8.8%的PCE,相同条件下以添加了Li-TFSI和TBP的spiro-OMeTAD作为空穴传输材料得到的钙钛矿电池PCE为8.9%^[44]. 不使用离子添加剂可以降低对钙钛矿的腐蚀和电池的吸水性,而DR3TBDTT本身就有很强的疏水性,与水的接触角达到 107.4° ,这使得DR3TBDTT为空穴传输材料制备的电池具有很好的稳定性. 在相对湿度大于50%的环境储存3 d,DR3TBDTT制备的电池效率从8.8%下降至8%,而spiro-OMeTAD制备的电池效率则从8.9%降至3.7%.

Fused-F是一种以平面胺基为核的噻吩类衍生物,其热力学性质稳定, 410°C 以上才开始分解. Qin等^[46]将其应用于钙钛矿电池,使用未经掺杂的Fused-F作为空穴传输材料制备的FTO/致密 TiO_2 /介孔 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Fused-F}/\text{Au}$ 结构的介观敏化钙钛矿电池,在 $99.8\text{ mW}/\text{cm}^2$ 的光照下,得到了12.8%的PCE,而经过掺杂的spiro-OMeTAD在相同条件制备的电池效率仅为11.7%.

以含硫基团为主的空穴传输材料在钙钛矿电池中的应用研究表明此类空穴传输材料有利于提高电池器件的稳定性. 一方面,使用该类材料可以避免离子添加剂的掺杂;另一方面,含硫小分子中长链烷基的引入可以增强了材料疏水性. 以上三种含硫基团的小分子结构见图7,其制备的器件性能见表5.

表5 基于含硫基团小分子空穴传输材料制备的电池的性能参数

空穴传输材料	$J_{\text{SC}}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{OC}/V	FF	PCE/%	文献
TTF-1	19.9	0.86	0.644	11.03	[43]
DR3TBDTT	15.3	0.95	0.60	8.8	[44]
Fused-F	17.9	1.036	0.68	12.8	[46]

3.5 含硫聚合物空穴传输材料在钙钛矿电池中的应用

除了小分子空穴传输材料,聚合物空穴传输材料最近也被证实可以适用于钙钛矿太阳能电池.

聚(3-己基噻吩)(poly-3-hexylthiophene, P3HT)是一种典型的常用于太阳能电池的聚合物空穴传输材料. 然而,和spiro-OMeTAD一样,P3HT的电导率对于得到高效的介观敏化 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池来说仍然太低,只有 $1.56 \times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. 为了克服这个缺点,Chen等^[47]使用多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)和P3HT混合,结果得到了互穿复合材料,由于P3HT和MWNTs的 π - π 相互作用,材料中P3HT可以牢固地吸附在MWNTs的侧壁上. MWNTs的另一个作用是增加MWNTs周围的P3HT的结晶性,以提高P3HT自身的电荷传导性. 由此,P3HT/MWNTs体系比P3HT电导率提高了一个数量级,达到 $1.79 \times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. P3HT/MWNTs组分作为空穴传输材料制备的太阳能电池的性能得到显著提高,FF为0.57,PCE达到6.45%. Guo等^[48]使用掺杂离子型Li-TFSI和中性的D-TBP的P3HT作为空穴传输材料,制备了ITO/ $\text{TiO}_x/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /掺杂P3HT/Ag结构的平面异质结型钙钛矿电池. Li-TFSI增加了载流子密度,D-TBP增强了P3HT聚合物长链的有序性,最终基于这种三组分空穴传输层结构的电池得到了12.4%的PCE,对应器件的 J_{SC} , V_{OC} 和FF分别为 $19.1\text{ mA}/\text{cm}^2$,0.98 V和66.3%. Habisreutinger等^[49]使用单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWNTs)和P3HT混合,得到的复合材料主要显示出p型性质,适于作为钙钛矿电池中的空穴传输材料. 由于透过P3HT/SWNTs层的空隙钙钛矿层和金属电极可以直接接触,容易导致电荷复合,得到较低的FF和 V_{OC} ,以P3HT/SWNTs体系作为空穴传输材料制备的MSSC结构的钙钛矿电池PCE仅为7.4%. 通过在空穴传输层上沉积聚甲基丙烯酸甲酯(poly(methyl methacrylate), PMMA)或聚碳酸酯(polycarbonate, PC)作为保护性基质,既有效地阻止了水汽对钙钛矿层的侵蚀,大幅提高了电池稳定性,又填充了P3HT/SWNTs纳米网络中的空隙,阻止了钙钛矿和金属电极的直接接触,使电池的PCE得到显著提高. 其中以PMMA为保护性

基质, P3HT/SWNTs 复合材料作为空穴传输材料的钙钛矿电池 PCE 最高达到 15.3%。这是目前基于 P3HT 为空穴传输材料的钙钛矿电池所达到的最高效率。

Lee 等^[50]使用聚合物 PTB-BO 和二氯苯修饰的聚合物 PTBDCB-DCB21 作为空穴传输材料制备了介观敏化结构的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿电池, 分别得到了 7.4% 和 8.7% 的 PCE。PTB-BO 和 PTBDCB-DCB21 的 HOMO 能级分别为 -5.25 和 -5.22 eV, 都能和钙钛矿层能级匹配, 两者的空穴迁移率也相差不大, 分别为 5.30×10^{-5} 和 $5.01 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 。作者认为二氯苯基团的引入使得 PTBDCB-DCB21 分子极性增加, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 PTBDCB-DCB21 分子之间有更好的相互作用, 促进了电荷传输, 减少了电荷复合, 最终实现了电池性能的提高。

PDPPDBTE 是一种 HOMO 能级为 -5.4 eV 的空穴传输材料, 它在场效应晶体管中的应用取得了很高的器件迁移率。Kwon 等^[27]使用 PDPPDBTE 作为空穴传输材料, 制备了介观敏化结构的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿电池, 并将其与 spiro-OMeTAD 和 P3HT 为空穴传输材料在相同条件下制备的器件作比较。得益于较高的 V_{OC} 和 FF, PDPPDBTE 制备的电池效率为 9.2%, 高于对应的 spiro-OMeTAD 和 P3HT 制备的器件的 7.6% 和 6.3%。PDPPDBTE 制备的电池的 V_{OC} , J_{SC} 和 FF 分别为 855.3 mV, $14.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 74.9%。PDPPDBTE 作为空穴传输材料的优异表现可能与其较高的空穴迁移率 ($10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$) 有关。此外, 由于 PDPPDBTE 具有疏水性, 可以有效阻挡水渗入到钙钛矿层, 使得其作为空穴传输材料制备的钙钛矿电池在经过 1000 h 的稳定性测试后, PCE 仍能保持在 7.6%。

反型钙钛矿电池基本结构是 ITO/空穴传输层/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ /电子传输层/金属电极。目前,

这种结构中的电子传输材料一般是 C_{60} 衍生物, 而 PEDOT:PSS 则是最常用的空穴传输材料。You 等^[51]使用 PEDOT:PSS 作为空穴传输材料, 制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /PCBM/Al 的反型钙钛矿电池, 所有功能层都采用小于 120°C 的低温处理工艺, 在玻璃/ITO 的刚性基底上得到的钙钛矿电池 PCE 为 11.2%, 在聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)/ITO 柔性基底上得到的钙钛矿电池 PCE 为 9.2%。Seo 等^[52]采用类似的 ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/(LiF/Al) 结构, 活性面积为 0.09 cm^2 时, 得到了 14.1% 的 PCE, 使用相同工艺制备的活性面积为 6 cm^2 的大面积器件, PCE 达到了 8.7%。Chiang 等^[53]采用室温下两步法处理钙钛矿层得到结构为 ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PC₇₁BM/Ca/Al 的反型钙钛矿电池, PCE 为 16.31%, J_{SC} , V_{OC} 和 FF 分别为 $19.98 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 1.05 V 和 0.78。

Yan 等^[54]使用电聚合的方法得到聚噻吩, 将其作为空穴传输材料应用于结构为 ITO/聚噻吩/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / C_{60} /BCP/Ag 的反型钙钛矿电池中。聚噻吩薄膜的 HOMO 和 LUMO 能级分别为 -5.20 和 -3.12 eV, 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料的能级匹配良好。室温下聚噻吩薄膜的电导率为 $500\text{--}1200 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。此外, 聚噻吩薄膜的润湿性良好, 能使 PbI_2 的 DMF 溶液在上面很好地展开, 使聚噻吩和制备的钙钛矿层接触良好。以聚噻吩为空穴传输材料制备的钙钛矿电池最高效率为 11.8%, 对应的 FF, V_{OC} 和 J_{SC} 分别为 0.707, 1.03 V 和 $16.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。

以上几种含硫基团聚合物中, 以噻吩为基本单元的聚噻吩、P3HT 和 PEDOT:PSS 在钙钛矿太阳能电池中的应用都得到了 10% 以上的 PCE, 这说明噻吩类含硫基团聚合物将是研究的重要方向。以上几种含硫基团聚合物的结构见图 8, 部分聚合物制备的器件性能见表 6。

表 6 基于含硫聚合物制备的电池的性能参数

空穴传输材料	光吸收剂	电池类型	$J_{\text{SC}}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{OC}/V	FF	PCE/%	文献
P3HT	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	介观-超	22.71	1.02	0.66	15.3	[49]
PEDOT:PSS	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	反型	19.98	1.05	0.78	16.31	[53]
PTB-BO	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	介观敏化	14.35	0.872	0.62	7.4	[50]
PTBDCB-DCB21	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	介观敏化	15.35	0.888	0.64	8.7	[50]
PDPPDBTE	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	介观敏化	14.4	0.855	0.749	9.2	[27]
聚噻吩	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	反型	16.2	1.03	0.77	11.8	[54]

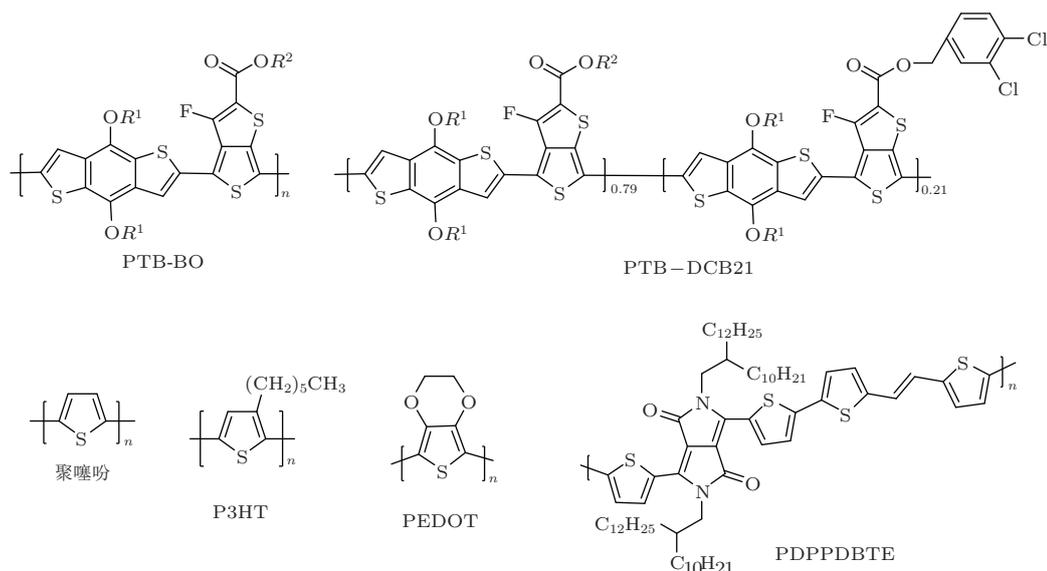


图8 一些含硫聚合物空穴传输材料的分子结构

3.6 含氮聚合物空穴传输材料在钙钛矿电池中的应用

Xiao等^[55]用电聚合得到聚苯胺(polyaniline, PANI), 将其作为空穴传输材料应用到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿电池中, 得到了7.34%的PCE. 对所得器件进行稳定性分析, 1000 h后电池效率为6.71%, 保持了初始效率的91.42%, PANI在用作钙钛矿电池的廉价空穴传输材料方面具有巨大潜力.

Heo等^[56]比较了三种含噻吩基的聚合物(P3HT, PCPDTBT及PCDTBT)和PTAA作为空穴传输材料的介观敏化钙钛矿电池的性能. 相比含噻吩基的聚合物, PTAA制备的电池的PCE更高, 达到9.0%. PTAA的优异表现可能是由于相较于其他三种噻吩基化合物, PTAA和钙钛矿之间有着更为强烈的相互作用. 然而, 需要进一步研究来确定这种特殊的化学作用和量化这种作用对不同聚合物的影响. 较高的空穴迁移率也是PTAA作为空穴传输材料表现优异的原因之一, PTAA的空穴迁移率约为 10^{-2} — $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, 其他三种噻吩基空穴传输材料的迁移率仅约为 $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$.

Ryu等^[57]分别使用三种HOMO能级不同的三苯胺聚合物(PTAA, PF8-TAA和PIF8-TAA)作为空穴传输材料, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 作为钙钛矿层材料, 考察了不同空穴传输材料和钙钛矿的不同能级对于钙钛矿电池输出电压的影响. 研究表明电池输出电压受钙钛矿层导带能级和空

穴传输材料HOMO能级的影响. PTAA, PF8-TAA和PIF8-TAA的HOMO能级分别为 -5.14 , -5.44 , 和 -5.51 eV , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 作为钙钛矿层材料时, 三种空穴传输材料制备的电池的 V_{OC} 分别为1.29, 1.36和1.40 V; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为钙钛矿层材料时, 三种空穴传输材料制备的电池的 V_{OC} 分别为1.04, 0.92和1.04 V. 尽管PF8-TAA和PIF8-TAA的空穴迁移率分别达到 $4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 和 $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, 而PTAA的空穴迁移率仅为 $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, 但是HOMO能级的差异使得PTAA制备的电池得到了更高的 J_{SC} 和FF. 制备的6种器件中, PTAA为空穴传输材料, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为钙钛矿层材料得到的器件PCE率最高, 为16.2%, 对应的FF和 J_{SC} 为0.73和 $21.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

以上几种含氮聚合物的结构见图9, 部分聚合物制备的器件性能见表7.

表7 PANI和PTAA制备的电池的性能参数

空穴传输材料	$J_{\text{SC}}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{OC}/V	FF	PCE/%	文献
PANI	14.48	0.78	0.65	7.34	[55]
PTAA	21.3	1.04	0.73	16.2	[57]

3.7 无机空穴传输材料在钙钛矿电池中的应用

相比于有机空穴传输材料, CuI , CuSCN 和 NiO 等无机p型半导体材料因为具有可溶剂处理、空穴迁移率高和带隙宽等特点, 显示出了作为廉价、高效的空穴传输材料的应用前景.

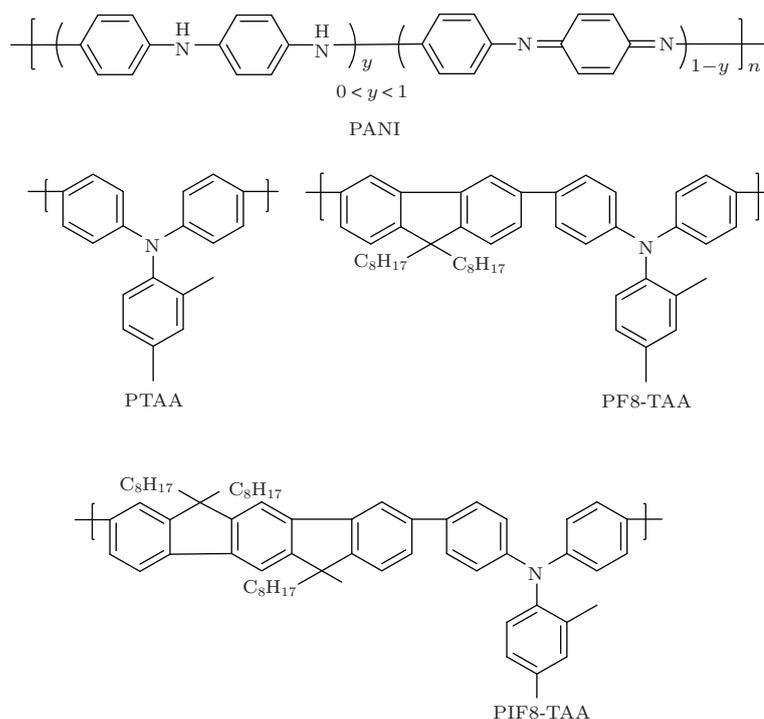


图9 PANI, PTAA, PF8-TAA 和 PIF8-TAA 的分子结构

Christians 等^[31]首次将 CuI 作为空穴传输材料应用于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿电池中, 就得到了高达 6% 的 PCE, 对应器件的 J_{SC} , V_{OC} 和 FF 分别为 17.8 mA/cm^2 , 0.55 V 和 0.62. 对应条件制备的 spiro-OMeTAD 为空穴传输材料的电池的 PCE, J_{SC} , V_{OC} 和 FF 分别为 7.9%, 16.1 mA/cm^2 , 0.79 V 和 0.61. 阻抗谱测试表明 CuI 制备的电池与 spiro-OMeTAD 制备的电池相比, 具有较低的复合电阻, 器件内的电荷复合较多, 致使开路电压 V_{OC} 较低. CuI 的电导率比 spiro-OMeTAD 的电导率高 2 个数量级, 因而 CuI 制备的器件有着较高的 FF. 降低 CuI 制备的器件的复合可以使 CuI 成为 spiro-OMeTAD 在钙钛矿电池中作为空穴传输材料的有力竞争者.

CuSCN 在可见和近红外光区有较弱的吸收, 同时具有 $0.01\text{--}0.1 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{S}^{-1}$ 的高空穴迁移率. Ito 等^[58]将 CuSCN 作为空穴传输材料应用到介观敏化 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿电池中. 制备的电池为结构为 FTO/致密 TiO_2 /介孔 TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /CuSCN/Au, 最高取得了 4.86% 的 PCE. 通过对照实验发现, 在不加空穴传输层的情况下, 未封装的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿层在 AM 1.5 G (100 mW/cm^2) 光照下很容易变为黄色的 PbI_2 , 而 CuSCN 的覆盖可以减缓 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

的分解. 通过在 TiO_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层之间插入一层 Sb_2S_3 ^[59], 使得电池的 PCE 达到了 5.24%, 同时电池在光照下的稳定性得到了大幅提高: 在 AM 1.5G 光照下 12 h 后, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿层的 XRD 没有变化, 说明 Sb_2S_3 有效阻止了 TiO_2 的催化作用, 延长了光照下 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的寿命. 随后 CuSCN 被用作空穴传输材料应用到结构为平面异质结的钙钛矿电池中^[60], 所用电池结构为 FTO/ TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /CuSCN/Au, 通过优化制备工艺, 得到了 6.4% 的 PCE. Qin 等^[61]使用两步法沉积 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 以 CuSCN 作为空穴传输材料制备的介观敏化结构的钙钛矿电池的 PCE 最高达到了 12.4%.

Subbiah 等^[62]分别使用 NiO 和 CuSCN 作为空穴传输材料, 制备了反型结构钙钛矿电池. 电池结构为 FTO/NiO(CuSCN)/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /PCBM/Ag, 制备电池时, NiO 和 CuSCN 用电沉积方法沉积到 FTO 基底上, 钙钛矿层、电子传输层和 Ag 电极均用蒸镀方式得到. 其中 NiO 制备的电池最高效率为 7.3%, 对应的 J_{SC} , V_{OC} 和 FF 分别为 14.2 mA/cm^2 , 0.786 V 和 0.65, 而 CuSCN 制备的电池最高效率仅为 3.8%, 这可能和其对 CuSCN 制备电池工艺不成熟有关. 他们的工作进一步扩展了钙钛矿电池中可用空穴传输材料的范围.

研究人员使用不同工艺处理NiO, 将其应用到不同结构钙钛矿电池中, 得到电池的PCE差别很大. Jeng等^[63]使用紫外-臭氧处理过的NiO_x代替PEDOT:PSS作为空穴传输材料, 应用到反型钙钛矿太阳能电池中(ITO/NiO_x/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Al). 通过紫外-臭氧处理, 调节了NiO_x的功函, 使之达到与钙钛矿能级匹配的-5.4 eV; 通过调节涂布NiO_x层时的转速, 使钙钛矿层的覆盖率增加, 减少了钙钛矿层与ITO之间的直接接触, 所得电池的最高效率达到7.8%. Zhu等^[64]使用溶胶-凝胶工艺制得了NiO的纳米晶层, 作为反型钙钛矿电池的空穴传输层, 电池结构为FTO/NiO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Au. NiO纳米薄

膜具有波纹状表面, 确保使用两步溶液工艺能在NiO膜上形成连续致密、结晶性良好的CH₃NH₃PbI₃. NiO纳米膜和CH₃NH₃PbI₃膜之间的空穴提取和传输能力比PEDOT:PSS有机层强. NiO纳米结晶膜在30—40 nm时, 器件性能最好, 此时NiO纳米晶膜的功函数为-5.36 eV, 电池的PCE达到9.11%, 对应的J_{SC}, V_{OC}和FF分别为16.27 mA/cm², 0.882 V和0.635. Wang等^[65]同样使用NiO作为钙钛矿电池的空穴传输材料, 制备了结构为FTO/NiO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Al的反型电池, 器件效率达到9.51%, 对应器件的J_{SC}, V_{OC}和FF分别为13.24 mA/cm², 1.04 V和0.69.

表8 几种无机空穴传输材料制备的电池的性能参数

空穴传输材料	光吸收剂	电池类型	J _{SC} /(mA/cm ²)	V _{OC} /V	FF	PCE/%	文献
CuI	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	介观敏化	17.8	0.55	0.62	6.0	[31]
CuSCN	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	介观敏化	19.7	1.016	0.62	12.4	[61]
NiO	CH ₃ NH ₃ PbI ₃	反型	13.24	1.040	0.69	9.51	[65]
GO	CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	反型	17.46	1.00	0.71	12.4	[66]

氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)已经作为无机空穴传输材料应用在有机发光二极管和有机太阳能电池中. Wu等^[66]首次使用GO作为反型钙钛矿电池的空穴传输材料, 制备的电池结构为ITO/GO/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/PCBM/ZnO/Al, 电池效率最高为12.4%, 对应的J_{SC}, V_{OC}和FF分别为17.46 mA/cm², 1.00 V和0.71. XRD测试表明GO膜上制备的钙钛矿膜结晶性得到显著增强, 且有明显的(110)面取向, GO膜的存在还增加了钙钛矿膜的覆盖率, 同时更有利于空穴的提取.

以上无机空穴传输材料在钙钛矿电池中的应用, 为钙钛矿电池的商业化途径提供了新的选择. 部分无机空穴传输材料制备的电池性能见表8.

4 结论与展望

虽然钙钛矿太阳能电池的PCE提高很快, 但是, 存在稳定性差的致命缺点; 作为空穴传输材料的spiro-OMeTAD的合成工艺复杂, 价格昂贵, 不利于这种电池的商业化应用, 但它却是制备高效钙钛矿电池不可缺少的组成部分. 人们已经在寻求廉

价、高效、替代spiro-OMeTAD的空穴传输材料方面做了很多工作, 但目前制备的电池的效率仍然存在差距. 因此, 设计合成性能能与spiro-OMeTAD相媲美、甚至更优秀的新型空穴传输材料是钙钛矿太阳能电池的重要研究方向之一. 研究重点可能会集中在以下几个方面: 1) 将空穴传输材料设计与量子化学计算结合, 设计合成具有合适的HOMO能级、高空穴迁移率以及热力学性质和紫外光下稳定的有机空穴传输材料, 这些空穴传输材料最好具有蓬松的分子结构, 合成简单以便大规模生产, 降低造价, 同时具有疏水性, 以便更好地保护钙钛矿层, 提高电池的稳定性. 2) 目前应用在钙钛矿电池中的有机空穴传输材料尤其是小分子空穴传输材料主要应用在介观敏化钙钛矿电池中, 以后可多在平面异质结钙钛矿电池中尝试使用. 3) 继续加强钙钛矿电池工作机理的研究, 提出更多适合钙钛矿电池的空穴传输材料应该具备的性质, 以更好地指导空穴传输材料的设计和选择. 4) 继续寻求廉价的适合应用在钙钛矿电池中的无机或有机/无机掺杂体系的空穴传输材料.

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] 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, Grätzel M, Park N G 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [3] Zhou H P, Chen Q, Li G, Luo S, Song T B, Duan H S, Hong Z R, You J B, Liu Y S, Yang Y 2014 *Science* **345** 542
- [4] Singh S P, Nagarjuna P 2014 *Dalton Trans.* **43** 5247
- [5] Cai B, Xing Y D, Yang Z, Zhang W H, Qiu J S 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1480
- [6] Noh J H, Im S H, Heo J H, Mandal T N, Seok S I 2013 *Nano Lett.* **13** 1764
- [7] Park N G 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 2423
- [8] Shen Q, Ogomi Y, Chang J, Tsukamoto S, Kukihara K, Oshima T, Osada N, Yoshino K, Katayama K, Toyoda T, Hayase S 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 19984
- [9] Yang Z, Zhang W H 2014 *Chin. J. Catal.* **35** 983
- [10] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [11] Shi J J, Dong J, Lv S T, Xu Y Z, Zhu L F, Xiao J Y, Xu X, Wu H J, Li D M, Luo Y H, Meng Q B 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063901
- [12] 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
- [13] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [14] Liu M Z, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [15] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, Goriely A, Snaith H J 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 151
- [16] 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
- [17] Sun S Y, Salim T, Mathews N, Duchamp M, Boothroyd C, Xing G C, Sum T C, Lam Y M 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 399
- [18] Kim H B, Choi H, Jeong J, Kim S, Walker B, Song S, Kim J Y 2014 *Nanoscale* **6** 6679
- [19] Wang B H, Xiao X D, Chen T 2014 *Nanoscale* **6** 12287
- [20] Etgar L, Gao P, Xue Z S, Peng Q, Chandiran A K, Liu B, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 17396
- [21] Xu Y Z, Shi J J, Lv S T, Zhu L F, Dong J, Wu H J, Xiao Y, Luo Y H, Wang S R, Li D M, Li X G, Meng Q B 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 5651
- [22] Kazim S, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Ahmad S 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 2812
- [23] Polander L E, Pahner P, Schwarze M, Saalfrank M, Koenner C, Leo K 2014 *APL Materials* **2** 081503
- [24] Leijtens T, Lim J, Teuscher J, Park T, Snaith H J 2013 *Adv. Mater.* **25** 3227
- [25] Burschka J, Dualeh A, Kessler F, Baranoff E, Cevey-Ha N, Yi C Y, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 18042
- [26] Krüger J, Plass R, Cevey L, Piccirelli M, Grätzel M, Bach U 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2085
- [27] Kwon Y S, Lim J, Yun H J, Kim Y H, Park T 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1454
- [28] Burschka J, Pellet N, Moon S-J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [29] Ball J M, Lee M M, Hey A, Snaith H J 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1739
- [30] Jeon N J, Lee H G, Kim Y C, Seo J, Noh J H, Lee J, Seok S I 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 7837
- [31] Christians J A, Fung R C, Kamat P V 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 758
- [32] Wang J J, Wang S R, Li X G, Zhu L F, Meng Q B, Xiao Y, Li D M 2014 *Chem. Commun.* **50** 5829
- [33] Lv S T, Han L Y, Xiao J Y, Zhu L F, Shi J J, Wei H Y, Xu Y Z, Dong J, Xu X, Li D M, Wang S R, Luo Y H, Meng Q B, Li X G 2014 *Chem. Commun.* **50** 6931
- [34] 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
- [35] Li H R, Fu K, Hagfeldt A, Grätzel M, Mhaisalkar S G, Grimsdale A C 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 4085
- [36] Krishna A, Sabba D, Li H R, Yin J, Boix P P, Soci C, Mhaisalkar S G, Grimsdale A C 2014 *Chem. Sci.* **5** 2702
- [37] Do K, Choi H, Lim K, Jo H, Cho J W, Nazeeruddin M K, Ko J 2014 *Chem. Commun.* **50** 10971
- [38] Choi H, Paek S, Lim N, Lee Y, Nazeeruddin M K, Ko J 2014 *Chem. Eur. J.* **20** 10894
- [39] Xiao J Y, Han L Y, Zhu L F, Lv S T, Shi J J, Wei H Y, Xu Y Z, Dong J, Xu X, Xiao Y, Li D M, Wang S R, Luo Y H, Li X G, Meng Q B 2014 *RSC Adv.* **4** 32918
- [40] Bi D Q, Yang L, Boschloo G, Hagfeldt A, Johansson E M 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 1532
- [41] Jeon N J, Lee J, Noh J H, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Seok S I 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 19087
- [42] Li W Z, Dong H P, Wang L D, Li N, Guo X D, Li J W, Qiu Y 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 13587
- [43] Liu J, Wu Y Z, Qin C J, Yang X D, Yasuda T, Islam A, Zhang K, Peng W Q, Chen W, Han L Y 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2963
- [44] Zheng L L, Chung Y H, Ma Y Z, Zhang L P, Xiao L X, Chen Z J, Wang S F, Qu B, Gong Q H 2014 *Chem. Commun.* **50** 11196
- [45] Zhou J Y, Wan X J, Liu Y S, Zuo Y, Li Z, He G R, Long G K, Ni W, Li C X, Su X C, Chen Y S 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 16345
- [46] Qin P, Paek S, Dar M I, Pellet N, Ko J, Grätzel M, Nazeeruddin M K 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8516
- [47] Chen H W, Pan X, Liu W Q, Cai M, Kou D X, Huo Z P, Fang X Q, Dai S Y 2013 *Chem. Commun.* **49** 7277
- [48] Guo Y L, Liu C, Inoue K, Harano K, Tanaka H, Nakamura E 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 13827
- [49] Habisreutinger S N, Leijtens T, Eperon G E, Stranks S D, Nicholas R J, Snaith H J 2014 *Nano Lett.* **14** 5561
- [50] Lee J W, Park S, Ko M J, Son H J, Park N G 2014 *ChemPhysChem* **15** 2595

- [51] You J B, Hong Z R, Yang Y M, Chen Q, Cai M, Song T B, Chen C C, Lu S R, Liu Y S, Zhou H P, Yang Y 2014 *ACS Nano* **8** 1674
- [52] Seo J, Park S, Kim Y C, Jeon N J, Noh J H, Yoon S C, Seok S I 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2642
- [53] Chiang C H, Tseng Z L, Wu C G 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 15897
- [54] Yan W B, Li Y L, Sun W H, Peng H T, Ye S Y, Liu Z W, Bian Z Q, Huang C H 2014 *RSC Adv.* **4** 33039
- [55] Xiao Y M, Han G Y, Chang Y Z, Zhou H H, Li M Y, Li Y P 2014 *J. Power Sources* **267** 1
- [56] 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 *Nat. Photonics* **7** 486
- [57] Ryu S, Noh J H, Jeon N J, Kim Y C, Yang W S, Seo J W, Seok S I 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2614
- [58] Ito S, Tanaka S, Vahlman H, Nishino H, Manabe K, Lund P 2014 *ChemPhysChem* **15** 1194
- [59] Ito S, Tanaka S, Manabe K, Nishino H 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 16995
- [60] Chavhan S D, Miguel O, Grande H J, Gonzalez-Pedro V, Sánchez R S, Barea E M, Mora-Seró I, Ramon T Z 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 12754
- [61] Qin P, Tanaka S, Ito S, Tetreault N, Manabe K, Nishino H, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2014 *Nat. Commun.* **5** 3834
- [62] Subbiah A S, Halder A, Ghosh S, Mahuli N, Hodes G, Sarkar S K 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1748
- [63] 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
- [64] Zhu Z L, Bai Y, Zhang T, Liu Z K, Long X, Wei Z H, Wang Z L, Zhang L X, Wang J N, Yan F, Yang S H 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 12571
- [65] Wang K C, Jeng J Y, Shen P S, Chang Y C, Diao E W, Tsai C H, Chao T Y, Hsu H C, Lin P Y, Chen P, Guo T F, Wen T C 2014 *Sci. Rep.* **4** 4756
- [66] Wu Z W, Bai S, Xiang J, Yuan Z C, Yang Y G, Cui W, Gao X Y, Liu Z, Jin Y Z, Sun B Q 2014 *Nanoscale* **6** 10505

SPECIAL ISSUE — New generation solar cell

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

Song Zhi-Hao Wang Shi-Rong Xiao Yin Li Xiang-Gao[†]

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300072, China)

(Received 20 October 2014; revised manuscript received 27 November 2014)

Abstract

Perovskite solar cells with a solid-state thin film structure have attracted great attention in recent years due to their simple structure, low production cost and superb photovoltaic performance. Because of the boost in power conversion efficiency (PCE) in short intervals from 3.8% to 19.3% at present, this hybrid cells have been considered as the next generation photovoltaic devices. It is expected that the efficiencies of individual devices could ultimately achieve 25%, which is comparable to the single-crystal silicon solar cell.

In this article, the perovskite absorber, its basic device structure, and operating principles are briefly introduced. Since most of the high efficiency perovskite solar cells employ hole transporting materials (HTM), they could benefit the hole transport and improve the metal-semiconductor interface in the cells. This perspective gives analyses of some effective hole transporting materials for perovskite solar cell application. The hole transporting materials used in perovskite solar cell are classified into six categories according to their structures, including triphenylamine-based small molecule HTM, small molecule HTM containing N atom, sulfur-based small molecule HTM, sulfur-based polymer HTM, polymer HTM containing N atom and inorganic HTM. Emphasis is placed on the interplay of molecular structures, energy levels, and charge carrier mobility as well as device parameters. A critical look at various approaches applied to achieve desired materials and device performance is provided to assist in the identification of new directions and further advances.

Keywords: perovskite solar cells, hole transporting materials, spiro-OMeTAD, power conversion efficiency

PACS: 33.15.-e, 88.40.H-, 61.82.Fk

DOI: 10.7498/aps.64.033301

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2012AA030307), and the Key Projects in the Science & Technology Pillar Program of Tianjin, China (Grant No. 13ZCZDGX00900).

[†] Corresponding author. E-mail: lixianggao@tju.edu.cn

石墨烯衍生物作为有机太阳能电池界面材料的研究进展

黄林泉 周玲玉 于为 杨栋 张坚 李灿

Recent progress in graphene and its derivatives as interfacial layers in organic solar cells

Huang Lin-Quan Zhou Ling-Yu Yu Wei Yang Dong Zhang Jian Li Can

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038103 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038103>

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

基于 FDFD 方法研究含石墨烯薄膜太阳能电池的电磁特性

Study on the electromagnetic properties of thin-film solar cell grown with graphene using FDFD method

物理学报.2015, 64(1): 018101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.018101>

化学气相沉积法制备大尺寸单晶石墨烯的工艺参数研究

Process parameters of large single crystal graphene prepared by chemical vapor deposition

物理学报.2014, 63(24): 248103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248103>

Si 面 4H-SiC 衬底上外延石墨烯近平衡态制备

Quasi-equilibrium growth of monolayer epitaxial graphene on SiC (0001)

物理学报.2014, 63(3): 038102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.038102>

三维自组装 Eu^{3+} -石墨烯复合材料的制备及其磁性研究

Synthesis and magnetic properties of three-dimensional self-assembly Eu^{3+} -graphene composite material

物理学报.2013, 62(18): 188102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.188102>

石墨烯/银纳米复合材料的制备及其影响因素研究

Preparation and influencing factors of graphene-silver nanocomposites

物理学报.2013, 62(14): 148101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.148101>

专题: 新型太阳能电池专题

石墨烯衍生物作为有机太阳能电池界面材料的研究进展*

黄林泉¹⁾³⁾ 周玲玉¹⁾³⁾ 于为¹⁾³⁾ 杨栋¹⁾³⁾ 张坚^{1)2)†} 李灿^{1)‡}

1) (中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 洁净能源国家实验室(筹), 大连 116023)

2) (桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西信息材料重点实验室, 桂林 541004)

3) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2014年10月20日收到; 2014年12月4日收到修改稿)

本文综述了石墨烯及其衍生物作为界面材料在有机太阳能电池中的应用, 包括作为阳极界面层、阴极界面层和叠层电池中间层等方面. 氧化石墨烯由于较好的透光性, 易于分散在水溶液中与溶液加工等优点已被应用在有机太阳能电池中. 对氧化石墨烯作为阳极界面层的研究包括通过部分还原或掺杂提高其导电性、通过引入高负电性原子提高其表面功函数, 以及通过与其他材料复合提高性能等. 同时, 本文综述了石墨烯衍生物及复合材料作为有机太阳能电池阴极界面层和叠层电池中间层的研究. 最后本文展望了石墨烯及其衍生物在有机太阳能电池与有机无机复合钙钛矿太阳能电池中的应用前景.

关键词: 石墨烯及其衍生物, 有机太阳能电池, 钙钛矿太阳能电池, 界面层

PACS: 81.05.ue, 72.80.Vp, 85.60.-q, 88.40.jr

DOI: 10.7498/aps.64.038103

1 引言

2004年, Geim等^[1]通过机械剥离法制备出单层石墨烯(Graphene), 并发现其具有独特电学性质. 石墨烯这种单层的二维原子晶体由 sp^2 杂化的碳原子连接的单原子层构成, 可视为构建其他碳纳米材料(零维富勒烯、一维纳米碳管、三维石墨)的基本单元. 石墨烯具有巨大的比表面积($2630\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)、极高的杨氏模量(1.06 TPa)、优异的导电性($\sim 10^6\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)与导热性($5000\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)和极高的室温载流子本征迁移率($200000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), 同时具有良好透光性、柔韧性与化学稳定性, 在新型复合材料、柔性透明电极、柔性光电子器件、储能、传感器等领域具有广阔的应用前景. 氧化石墨烯^[2] (Graphene oxide,

GO)是一种石墨烯的衍生物, 通常是由氧化石墨烯剥离而形成, 具有典型的准二维空间结构. 由于其化学片层结构中含有较多含氧基团, 氧化石墨烯具有较高的比表面能、良好的亲水性、机械性能和分散稳定性, 其合成与应用也成为碳纳米材料研究中的热点领域之一. 石墨烯和氧化石墨烯的化学结构如图1所示.

有机太阳能电池可采用卷对卷技术在较低温度与柔性基底上实现大面积制备, 具有质量轻、成本低、可溶液加工等潜在优点, 近年来在全世界范围内引起了广泛的关注^[3]. 应用于有机太阳能电池中的有机半导体材料可分为p型和n型两类, 常用的p型聚合物有机半导体材料有区域规整聚噻吩(P3HT)、苯并二噻吩和并噻吩共聚物(如PBDDTTT-C与PTB7)等, 常用的p型小分子半导体材料有金属酞菁(MPC)、齐聚噻吩等, 常用的n

* 国家自然科学基金(批准号: 20904057, 21374120)和广西“自治区八桂学者”专项经费资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jianzhang@dicp.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: canli@dicp.ac.cn

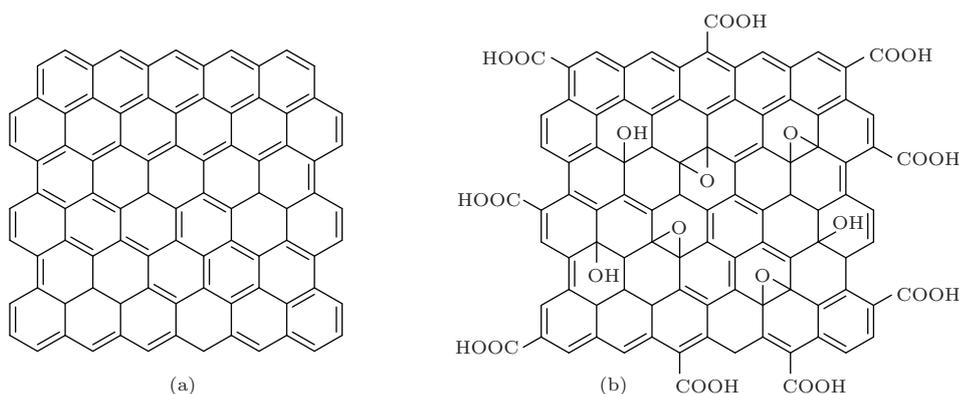


图1 石墨烯(a)与氧化石墨烯(b)的化学结构

型半导体材料有富勒烯衍生物(如PC₆₁BM与PC₇₁BM)等. 通过新型有机半导体材料的设计与合成^[4]、电池器件结构的优化^[5]和器件制备工艺^[6]的不断发展, 有机太阳能电池的研究进展迅速, 能量转换效率得到了很大提高. 根据所用有机半导体材料的不同, 有机太阳能电池可分为聚合物太阳能电池^[7]与有机小分子太阳能电池^[8-12]. 目前, 文献报道的单结聚合物太阳能电池最高能量转换效率已达到9.74%^[13]; 基于聚合物溶液加工的有机叠层太阳能电池效率已达到10.6%^[14]; 基于有机小分子半导体材料真空蒸镀制备的有机叠层太阳能电池的最高效率达12.0%^[15].

有机太阳能电池的工作原理^[16]如图2所示, 光照下具有一定能量的光子被有机半导体吸收, 使电子由最高占据分子轨道(HOMO)跃迁到最低未占据分子轨道(LUMO), 形成束缚态的电子-空穴对, 即激子. 激子通过扩散至界面处, 在界面势垒的作用下发生分离, 形成可自由移动的电子和空穴. 电子和空穴传输到相应的阴极与阳极被其收集, 在外电路接通下产生光生电流.

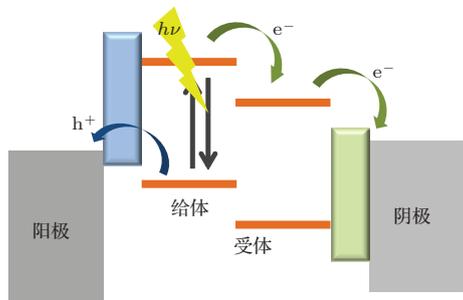


图2 有机太阳能电池机理示意图

有机太阳能电池一般由阳极、阳极界面层、半导体层(常被称作活性层)、阴极界面层与

阴极组成. 其器件结构^[17]可分为单层肖特基结器件^[18]、双层平面异质结器件^[19]、本体异质结器件^[20]及叠层器件^[21]等. 根据电池器件中入射光方向及电荷流动方向, 有机太阳能电池器件结构^[22]又可分为正式构型和反式构型, 如图3所示.

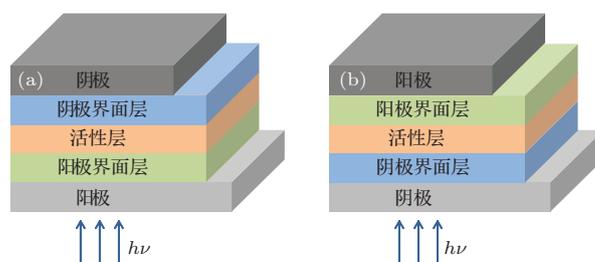


图3 有机太阳能电池器件结构 (a) 正式构型; (b) 反式构型

有机太阳能电池的研究中, 通常使用的电极材料包括导电玻璃(如ITO, FTO, AZO)、透明金属薄膜、导电聚合物(如PANI)等. 石墨烯由于其高导电性与高透光性, 作为透明电极材料得到了广泛的关注与研究^[23,24]. 国内Chen等^[25]发展了可溶液加工的功能化石墨烯作为透明电极在有机太阳能电池中的应用. 功能化石墨烯的柔性透明导电薄膜透光率达到80%, 其方块电阻为 $\sim 10 \Omega/\text{square}$, 可在有机光电器件中用作透明电极. 功能化石墨烯还被作为电子受体制备出本体异质结有机太阳能电池器件, 其光电转化效率达到1.4%^[26].

由于有机太阳能电池中电极的功函与活性层中给体材料的HOMO或受体材料的LUMO能级不完全匹配, 电极与活性层之间存在的势垒使电极不能够有效的收集光生载流子, 对器件的性能产生不利的影响^[27,28]. 为此, 需要在活性层和电极之间引入界面层. 界面层在有机太阳能电池中的作用包括^[29]: 1) 调节电极和活性层之间的能垒;

2) 选择性传输载流子, 实现高效的电荷收集效率; 3) 避免电极与活性层之间发生化学反应或物理作用; 4) 部分界面层可作为光学调节层. 一般置于活性层与阳极之间的界面层称为阳极界面层(常被称为空穴传输层), 置于活性层与阴极之间的界面层称为阴极界面层(常被称为电子传输层). 常见的阳极界面层材料包括金属氧化物^[30-32]、金属纳米粒子^[33]、导电聚合物(如PEDOT:PSS)与聚电解质^[34,35]等. 阴极界面层包括低功函金属^[36,37]、碱金属盐^[38,39]、金属氧化物^[40,41]、有机小分子^[42]、富勒烯衍生物^[43]、聚电解质^[44-46]和自组装单层^[47]等.

石墨烯及其衍生物^[48]具有良好的透光性、较好的机械性、片层结构中包含大 π 键体系、并且具有较宽带隙和较好的电荷传输能力. 因此, 石墨烯及其衍生物作为有机太阳能电池界面材料已成为一个新的研究热点. 本文分别从有机太阳能电池阳极界面层、阴极界面层和叠层有机太阳能电池中间层等方面出发, 综述了石墨烯及其衍生物作为界面材料在有机太阳能电池中的应用.

2 阳极界面层

2010年, Li等^[49]首次将氧化石墨烯作为阳极界面层应用在聚合物太阳能电池中, 开启了石墨烯及其衍生物作为界面层在聚合物太阳能电池中应用的研究热潮. 氧化石墨烯可以通过溶液旋涂的方法在ITO电极上制备薄膜. 基于P3HT:PC₆₁BM

的聚合物太阳能电池器件, 使用氧化石墨烯作为阳极界面层时, 短路电流为11.40 mA/cm², 开路电压为0.57 V, 填充因子为0.54, 光电转换效率达到3.5%. 电池器件结构如图4所示. 氧化石墨烯的功函数为4.9 eV, 可与P3HT形成良好的能级匹配, 从而实现光生空穴的高效抽提. 相比之下, 不含界面层的对照器件效率仅为1.8%, 使用PEDOT:PSS作为阳极界面层的对照器件的效率为3.6%. 采用氧化石墨烯作为阳极界面层的器件效率可以达到使用经典PEDOT:PSS材料的器件的水平. 研究还表明, 由于氧化石墨烯的绝缘性质导致其随厚度的增加使器件的串联电阻增大, 在2—10 nm范围内, 随着氧化石墨烯层厚度的增加, 电池器件的填充因子从0.54急剧降至0.19, 相应的电池效率由3.5%降至0.9%.

2010年, Gao等^[50]报道了氧化石墨烯作为阳极界面层应用在反式构型的聚合物太阳能电池器件中. 实验中, 通过在活性层P3HT:PC₆₁BM薄膜上旋涂氧化石墨烯的丁醇溶液制备成一层氧化石墨烯薄膜, 厚度为2—3 nm. 电池器件短路电流为8.78 mA/cm², 开路电压为0.64 V, 填充因子为0.64, 光电转换效率达到3.60%. 研究发现, 由于氧化石墨烯结构中包含的羧基、酚羟基和烯醇羟基等集团含有质子的原因, 氧化石墨烯对P3HT具有掺杂作用. 界面附近重掺杂的P3HT薄层可以促进活性层与电极之间形成良好的欧姆接触, 从而提高电池效率.

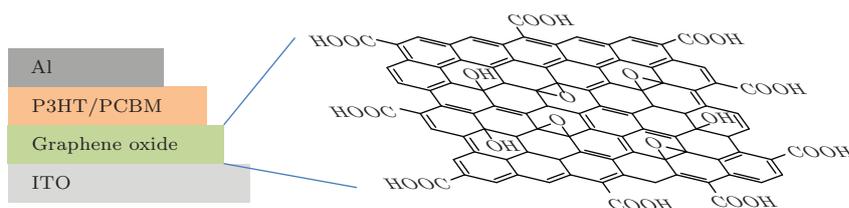


图4 氧化石墨烯作为阳极界面层应用于聚合物太阳能电池

由于氧化石墨烯是绝缘性的, 作为阳极界面层时其绝缘性会随着厚度的增加而增大器件的串联电阻, 降低电池器件的短路电流和效率, 因此有机太阳能电池器件性能受氧化石墨烯层厚度的影响比较明显. 氧化石墨烯可以通过多种方法还原为部分氧化的石墨烯, 包括热退火、微波、激光和溶液态化学还原等. 化学还原中常用的还原剂包括肼、硼氢化钠、维生素C、氢氧化钾和碘化氢等. 文献中已

经有通过不同的还原方法, 减少氧化石墨烯表面的含氧基团, 增加石墨烯的平面共轭性, 改善氧化石墨烯的导电性的报道. 然而, 由于还原氧化石墨烯在溶剂中的分散性较差, 无法在溶液中获得较高的浓度, 不能通过溶液旋涂的方法制备成较为均一的薄膜, 阻碍了其在聚合物太阳能电池中的应用.

Yun等^[51]发展了一种使用对甲苯磺酰肼水溶液还原氧化石墨烯的溶液处理方法, 并证明该溶

液处理法制备的还原态氧化石墨烯具有极好的导电性能与分散性能,可以有效旋涂成膜,从而可作为阳极界面层应用在聚合物太阳能电池中.基于P3HT:PC₆₁BM的聚合物太阳能电池器件,使用该溶液处理法制备的还原态氧化石墨烯作为阳极界面层时,短路电流为9.33 mA/cm²,开路电压为0.59 V,填充因子为0.667,光电转换效率达到3.63%.与基于PEDOT:PSS的器件相比,基于石墨烯衍生物阳极界面层的聚合物太阳能电池器件效率更稳定.

Liu等^[52]通过发烟硫酸处理在氧化石墨烯平面中引入磺酸根,用溶液法合成出磺酸化的氧化石墨烯,化学结构如图5所示.研究表明,发烟硫酸的脱氢能力能够还原石墨烯碳平面,增大电导率.磺酸根和氧化石墨烯的羧基能够保证其具有好的溶解性,同时可以对活性层中的P3HT进行表面质子掺杂.基于P3HT:PC₆₁BM的聚合物太阳能电池器件,使用磺酸化的氧化石墨烯作为阳极界面层时,短路电流为10.15 mA/cm²,开路电压为0.61 V,填充因子为0.71,光电转换效率达到4.37%.同时,在文献中厚度范围内,电池器件效率与磺酸化氧化石墨烯层的厚度几乎无关.

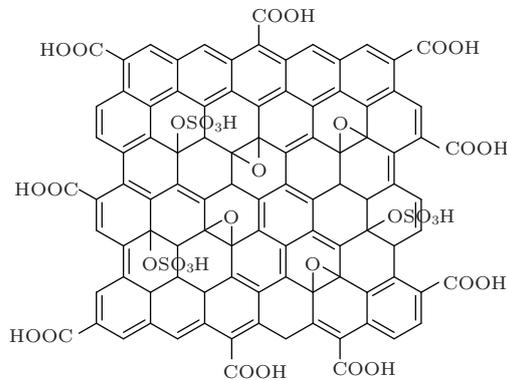


图5 磺酸化氧化石墨烯化学结构图

Joen等^[53]将制备好的氧化石墨烯薄膜进行退火处理得到部分还原的氧化石墨烯薄膜,并将其应用于聚合物太阳能电池中.X射线光电子能谱结果显示处理后的氧化石墨烯中碳氧键减少,证明氧化石墨烯被部分还原.其中250°C退火处理后的氧化石墨烯薄膜电导率达到1.8 S/m,采用这种材料作为阳极界面层制备的P3HT:PC₆₁BM聚合物太阳能电池的器件效率达到3.98%,与采用PEDOT:PSS的器件的效率接近.而且采用还原氧化石墨烯的太阳能电池器件具有更好的稳定性.Liu

等^[54]优化了氧化石墨烯溶液的浓度和旋涂转速,然后系统研究了不同处理条件的氧化石墨烯作为阳极界面层时对有机太阳能电池器件效率的影响.结果表明,当处理温度为230 °C时,电池器件填充因子和器件效率急剧增大.

氧化石墨烯与高导电性的材料共混可以改善其薄膜的导电性.Kim等^[55]通过超声的方法成功地将直径1nm左右的单壁碳纳米管分散在氧化石墨烯的水溶液中,采用旋涂的方法制备了均一的氧化石墨烯:单壁碳纳米管共混膜,增加了氧化石墨烯薄膜的导电性.基于P3HT:PC₆₁BM的聚合物太阳能电池器件,使用氧化石墨烯:单壁碳纳米管(1:0.2)薄膜作为阳极界面层时,短路电流为10.82 mA/cm²,开路电压为0.60 V,填充因子为0.628,光电转换效率达到4.10%.该工作通过在氧化石墨烯层中混入单壁碳纳米管增加了电池器件的效率,同时提供了一种简便的氧化石墨烯薄膜制备方法.

Murray等^[56]报道了使用氧化石墨烯作为阳极界面层的基于PTB7:PC₇₁BM活性层的高效高稳定性的聚合物太阳能电池器件.实验中,氧化石墨烯通过Langmuir-Blodgett自组装成膜,并进行了紫外-臭氧处理.基于氧化石墨烯阳极界面层的有机太阳能电池的器件效率达到了7.39%,而作为对照的使用PEDOT:PSS作为阳极界面层的电池器件效率为7.46%.这个工作进一步证实了采用氧化石墨烯作为阳极界面层能大幅提高有机太阳能电池器件的稳定性.

石墨氧化制备的氧化石墨烯的功函数最高仅为4.9—5.0 eV,与有机太阳能电池中很多窄禁带有机半导体材料较高的HOMO能级不匹配,限制了这类太阳能电池器件中空穴的导出与能量转换效率.我们研究组^[57]首次明确提出利用氧等离子体等方法对氧化石墨烯进行处理,将氧化石墨烯的功函数提高到约5.2 eV,并将其应用到有机太阳能电池器件中.采用等离子体处理后的氧化石墨烯做为阳极界面层的P3HT:PC₆₁BM电池器件的短路电流、填充因子以及开路电压均得到提高,基于P3HT:PC₆₁BM聚合物太阳能电池的效率提升了30%.X射线光电子能谱、扫描开尔文探针显微镜、单载流子器件测量的空穴迁移率和暗电流分析等均证明效率提高主要是氧化石墨烯衍生物的高透光性与高功函数的结果.这一结果明确表明调节氧化石墨烯的化学性质,进而调控其功函数是一种有效的提高有机太阳能电池效率的方法.随

后, 我们^[58]通过将氧化石墨烯薄膜在紫外光照射下与二氯苯发生光化学反应, 制备出氯化-氧化石墨烯薄膜, 氯化-氧化石墨烯的化学结构示意图如图6所示. 通过调节紫外光处理时间可控制氧化石墨烯的氯化程度, 进而精细调节氯化-氧化石墨烯薄膜的功函数, 实现功函数从4.9eV到5.2eV的连续可调. 将该氯化-氧化石墨烯薄膜作为阳极界面层应用在聚合物太阳能电池中, 当电极界面层功函数与有机半导体材料HOMO能级匹配时可制备出高效率的有机太阳能电池, 成功制备出平均效率达到7.6%的PBDTTT-C:PC₇₁BM太阳能电池. 实验还发现氯化-氧化石墨烯材料可提高P3HT:PC₆₁BM和PCDTBT:PC₇₁BM等多种材料有机太阳能电池的效率. 几乎同时, Stratakis等^[59]使用氯气作为氯化反应的氯源, 通过光化学反应制备氯化-氧化石墨烯. 通过控制光化学反应的条件控制石墨烯的氯化程度, 调节生成的氯化-氧化石墨烯的功函数, 也制备出具有较高效率的有机太阳能电池.

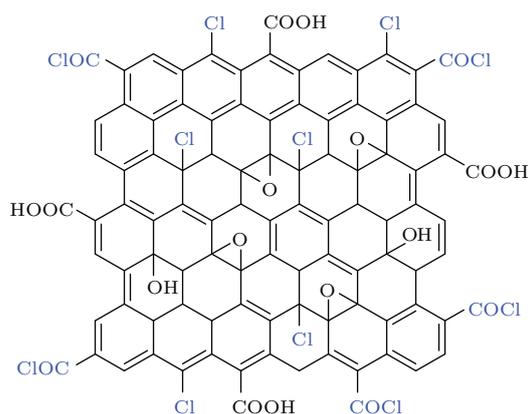


图6 氯化-氧化石墨烯的化学结构

Kim等^[60]发展了一种一步法合成氟化的氧化石墨烯的方法. 实验中使用对三氟甲基苯肼作为还原剂在石墨烯平面中引入三氟甲基, 合成出氟化的氧化石墨烯材料, 其化学结构如图7所示. 氟原子的引入可以有效地调节氧化石墨烯层的功函数, 将其作为阳极界面层应用在聚合物太阳能电池中, 器件的短路电流、开路电压和填充因子均有所提高.

除了提高氧化石墨烯衍生物的导电性与功函数, 采用石墨烯衍生物与其他材料复合也是一种制备有机太阳能电池中阳极界面材料的方法. 金属纳米粒子可引发局域表面等离子体共振(LSPR), 能在一定程度上提高有机太阳能电池对太阳光的俘获能力, 从而提高电池的效率. Chuang等^[61]

将金纳米粒子/氧化石墨烯(Au氧化石墨烯)纳米复合物作为阳极界面层制备有机太阳能电池. 发现器件中金纳米粒子确实可产生LSPR效应, 进而显著提高电池的短路电流, 从而提高器件效率. Fan等^[62]将金纳米粒子吸附的氧化石墨烯掺杂至PEDOT:PSS中, Au-氧化石墨烯的加入引发等离子体共振效应, 有效地增加活性材料的吸光性能, 其与PEDOT:PSS的混合能有效的阻止Au纳米粒子的团聚. Au-氧化石墨烯的加入提高了器件的激子产生率, 从而使器件的短路电流和效率得到提升. Stratakis等^[63]在氧化石墨烯薄膜和活性层之间旋涂一层Au纳米粒子组成复合界面层, 发现器件的光电转换效率和稳定性都得到了提升. Au纳米粒子的加入使得器件的效率(3.37%)相对于传统的PEDOT:PSS(2.86%)提高了30%. 器件效率增加的主要归因于Au纳米粒子LSPR效应增加了器件对太阳光的吸收, 从而增加了器件的短路电流与能量转换效率. 有机太阳能电池器件的持续光照实验表明, 在45 h的连续光照后, Au纳米粒子器件仍保留了50%的器件效率, 而PEDOT:PSS器件在20 h的持续光照后器件基本失效了. 其稳定性的提高被作者归结于氧化石墨烯薄膜可以有效的阻止氧或铟从ITO扩散至活性层中.

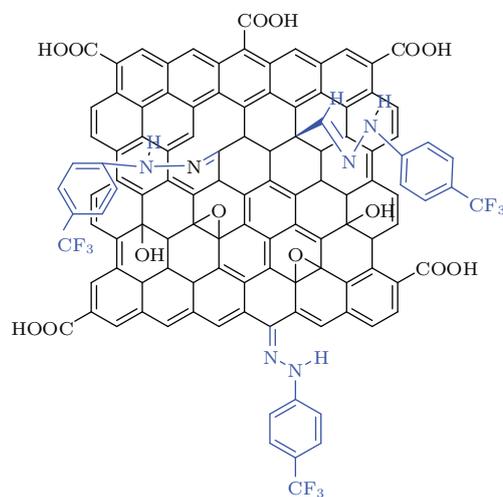


图7 氟化的氧化石墨烯的化学结构

利用氧化石墨烯和金属氧化物双层阳极界面层的聚合物太阳能电池器件也显示出优良的性能. Ryu和Jang等^[64]报道了氧化石墨烯/NiO_x双层阳极界面层的有机太阳能电池器件. 双层界面层与单层相比具有更高的器件性能. Chao等^[65]成功地将氧化石墨烯/VO_x双层阳极界面层应用在反式

结构电池器件中. 溶液法制备金属氧化物阳极界面层时, 经常会由于金属氧化物前体渗透进活性层中导致缺陷位, 使得电池器件的开路电压值较低. 通过在活性层和金属氧化物之间加入氧化石墨烯层可以避免金属氧化物对活性层的渗透掺杂. 同时氧化石墨烯层较高的LUMO能级可以阻挡电子, 增大开路电压. 将氧化石墨烯/ VO_x 双层阳极界面层应用在基于P3HT:PC₆₁BM的有机太阳能电池器件中, 器件效率达到4.1%. 以PTh4FBT为给体材料的有机太阳能电池的效率达到6.7%, 与真空蒸镀氧化钼作为阳极界面层的器件性能接近. Park等^[66]对比了氧化石墨烯或还原氧化石墨烯与PEDOT:PSS组成双层阳极界面层的电池器件, 研

究表明氧化石墨烯与PEDOT:PSS组成双层阳极界面层的电池器件性能更好, 原因在于氧化石墨烯具有比还原氧化石墨烯更高的功函数.

Liu等^[67]发展出使用氧化石墨烯片层作为阳极界面层的有机太阳能电池. 氧化石墨烯片层通过一种对单壁碳纳米管进行超氧化的方法得到, 反应如图8所示. 氧化石墨烯片层集成了氧化石墨烯的可溶液加工和石墨烯的半导体性质. 电化学循环伏安法显示氧化石墨烯片层的HOMO和LUMO值分别为-5.0 eV和-3.5 eV. 这种氧化石墨烯片层表现出极好的成膜性, 将其用于有机太阳能电池中, P3HT:PC₆₁BM有机太阳能电池器件效率达到4.14%, 并且电池器件表现出良好的稳定性.

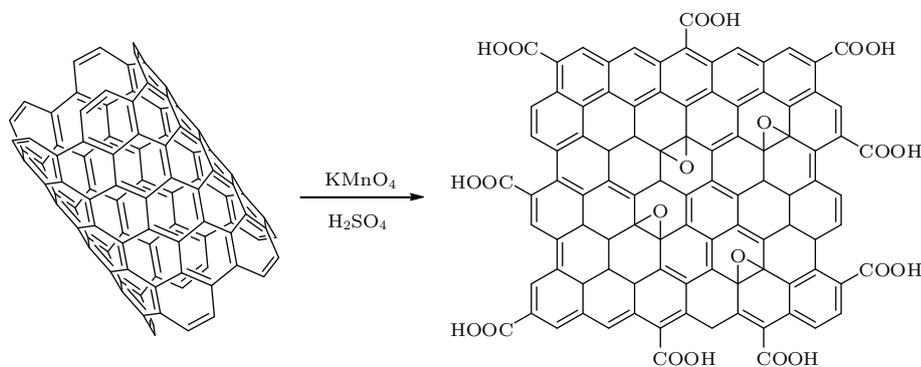


图8 单壁碳纳米管氧化制备氧化石墨烯片层

3 阴极界面层

与阳极界面层不同, 有机太阳能电池的阴极界面材料需要有较低的功函数以匹配受体材料的LUMO能级, 并高效地传输电子以减小器件串联电阻等. Liu等^[68]首次报道了掺铯的氧化石墨烯(如图9所示)作为阴极界面材料应用在聚合物太阳能电池中. 实验中, 将碳酸铯加入氧化石墨烯的水溶液中, 与氧化石墨烯分子结构中的羧基发生反应形成羧酸铯. 掺铯氧化石墨烯修饰下的电极功函数为4.0 eV, 与PC₆₁BM的LUMO能级有着较好的匹配. 将掺铯氧化石墨烯应用在基于P3HT:PC₆₁BM活性层的电池器件中, 器件的各项参数都有所提高, 证实掺铯氧化石墨烯是一种高效的电子传输材料. 将掺铯氧化石墨烯作为阴极界面层被分别应用在正常构型和反式构型器件中, 同时使用氧化石墨烯作为阳极界面层. 在正常构型器件中, 器件的短路电流为10.30 mA/cm², 开路电压为0.61 V,

填充因子为0.59, 光电转换效率达到3.67%. 在反式构型器件中, 短路电流为10.69 mA/cm², 开路电压为0.51 V, 填充因子为0.54, 光电转换效率达到2.97%. 实验证明, 同时使用掺铯氧化石墨烯作为阴极界面材料和氧化石墨烯作为阳极界面层的正式结构和反式结构电池器件都表现出较好的光电性能.

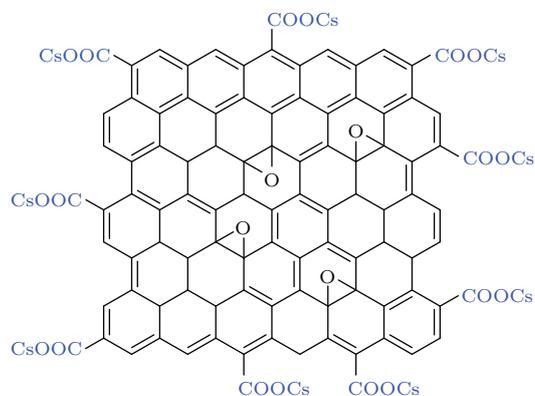


图9 掺铯氧化石墨烯的化学结构

Qu等^[69]报道了还原氧化石墨烯和富勒烯共同作为电子传输层的聚合物太阳能电池. 作者合成了含有花结构的富勒烯衍生物, 花通过 π - π 相互作用附在还原氧化石墨烯平面上. 使用还原氧化石墨烯:富勒烯衍生物薄膜作为电子传输层时, 短路电流为 9.07 mA/cm^2 , 开路电压为 0.64 V , 填充因子为 0.62 , 光电转换效率达到 3.89% . Wang等^[70]将氧化石墨烯/ TiO_x 双层电子传输层应用在基于PCDTBT:PC₇₁BM活性层的电池器件中, 短路电流为 12.40 mA/cm^2 , 开路电压为 0.88 V , 填充因子为 0.68 , 光电转换效率达到 7.5% . 研究表明, 氧化石墨烯/ TiO_x 双层电子传输层具有 4.3 eV 的功函数, 这与PC₇₁BM的LUMO能级位置接近, 增加了电池器件的短路电流和光电转换效率. 同时该电池器件表现出更好的稳定性. Beliatis等^[71]报道了溶液法制备的共混的ZnO:石墨烯和 TiO_x :石墨烯薄膜作为电子传输层应用在聚合物太阳能电池中. 使用石墨烯与氧化物共混的电子传输层的电池器件短路电流和填充因子均有所提高, 其器件效率高于单独使用金属氧化物电子传输层的电池器件.

4 叠层有机太阳能电池中间层

太阳光谱的能量分布很宽, 半导体材料都只能吸收其中能量比其禁带宽度值高的光子. 能量高于材料禁带宽度的光子的多余能量与能量小于材料禁带宽度的光子都无法得到有效的利用. 如果将太阳光谱分成连续的若干部分, 用禁带宽度与这些部分匹配的半导体材料分别做成子电池, 并按禁带宽度大小顺序叠合构成叠层太阳能电池, 就可以最大限度地提高太阳能电池的能量转换效率. 叠层太阳能电池通过中间层实现子电池之间的空间和电学连接, 对叠层有机太阳能电池高性能中间层的要求^[72,73]包括: 合适的能级位置、整个太阳光谱范围内有较高的透过率、较好的导电性、对底电池具有完整的覆盖、较小的表面粗糙度、正交溶解度以及良好的化学稳定性. 常见的叠层电池中间层有PEDOT:PSS和金属氧化物等^[74].

Tung等^[75]报道了水溶液加工的氧化石墨烯/碳纳米管薄膜作为中间层, 分别应用在正常构型和反式构型的叠层电池中. 氧化石墨烯/碳纳米管薄膜作为中间层的电池器件表现出增大的开路电压和提高的光电转换效率, 表明该中间层具有较好的子电池分离功能及较好的电学接触性能. 与

单壁碳纳米管类似, PEDOT:PSS与氧化石墨烯的共混薄膜也可作为阳极界面层. Tung等^[76]将氧化石墨烯和PEDOT:PSS混溶在水中, 通过旋涂法制备了黏性薄膜. 这种黏性薄膜可以作为中间层应用在叠层电池中. Tong等^[77]报道了采用CVD生长制备的石墨烯薄膜作为中间层, 基于活性层分别为P3HT:PC₆₁BM和C₆₀:ZnPc的两个子电池制备的叠层电池. 采用氧化钼修饰的石墨烯作为中间层, 串联和并联方式连接的叠层电池器件分别具有 11.6 mA/cm^2 的短路电流和 1 V 的开路电压, 证明活性层与氧化钼修饰的石墨烯层之间有着良好的欧姆接触.

Yusoff等^[78]发展了溶液法制备高稳定性的氧化钛修饰的氧化石墨烯作为叠层电池中间层的方法. 氧化钛/氧化石墨烯中间层在叠层电池的顶电池和底电池之间形成较大的能级差, 减小了电池中的光吸收损失. 并且该氧化钛/氧化石墨烯中间层在底电池上的附着性强, 有利于继续进行下一步顶电池的溶液法制备.

5 结论与展望

综上所述, 通过化学修饰和物理方法处理等方式可以精细地调节石墨烯及其衍生物材料的物理化学性质, 充分发挥它们的优异性能. 石墨烯及其功能化衍生物作为界面层材料已在有机太阳能电池中表现出优良的性能. 下一步可开发新的功能化方法从而更大范围地或更精确地调节石墨烯衍生物的功函数, 使其作为界面材料与有机太阳能电池中活性层材料有更好的能级匹配; 还可进一步开发与其他界面层材料构成的复合界面层材料, 拓展其在有机太阳能电池中的应用.

有机无机复合钙钛矿太阳能电池是最近发展起来的一类高效太阳能电池. 与有机太阳能电池类似, 钙钛矿太阳能电池器件中也存在活性层材料与两个电极能级位置不匹配的问题. 如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的导带和价带位置分别在 -3.93 eV 和 -5.43 eV ^[79], 而常用的阳极材料如ITO的功函数为 4.7 eV , 阴极材料如金属铝的功函数为 4.3 eV . 目前, 应用在钙钛矿太阳能电池中的阳极界面层主要有氧化镍^[80]、氧化钼^[81]、碘化亚铜^[82], spiro-MeOTAD^[83]和PEDOT:PSS^[84]等, 阴极界面层材料主要有PC₆₁BM^[85]和氧化钛^[86]等. Wang等^[87]采用 TiO_x 与石墨烯的复合薄膜作为阴极界面层,

制备出效率达到15.6%的钙钛矿太阳能电池. 而且TiO_x与石墨烯的复合薄膜的制备温度为150 °C以下, 使钙钛矿太阳能电池具有了在PET等低成本柔性衬底上制备出高效率器件的可能. 石墨烯类材料作为界面材料应用在钙钛矿电池中还很少报道, 因此将功能化的石墨烯材料应用在钙钛矿太阳能电池中以实现高效率的光电转换具有极强的应用前景.

石墨烯及其衍生物材料在有机太阳能电池与有机无机复合钙钛矿太阳能电池的研究中已展示出重要的应用价值. 通过对功能化石墨烯材料作为界面材料进行更广泛与更深入的研究, 获得石墨烯类材料结构与性质更加深刻的理解, 可制备出一系列性能优良的基于石墨烯及其衍生物的新型界面材料, 进一步拓宽石墨烯及其衍生物材料的应用领域.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Yang G W, Xu C L, Li H L 2008 *Chem. Commun.* 6537
- [3] Dou L, You J, Hong Z, Xu Z, Li G, Street R A, Yang Y 2013 *Adv. Mater.* **25** 6642
- [4] Qian D, Ma W, Li Z, Guo X, Zhang S, Ye L, Ade H, Tan Z a, Hou J 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 8464
- [5] He Z, Wu H, Cao Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 1006
- [6] Chen L M, Hong Z, Li G, Yang Y 2009 *Adv. Mater.* **21** 1434
- [7] Günes S, Neugebauer H, Sariciftci N S 2007 *Chem. Rev.* **107** 1324
- [8] Chen Y, Wan X, Long G 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 2645
- [9] Coughlin J E, Henson Z B, Welch G C, Bazan G C 2013 *Acc. Chem. Res.* **47** 257
- [10] Lin Y, Li Y, Zhan X 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 4245
- [11] Chen Y H, Lin L Y, Lu C W, Lin F, Huang Z Y, Lin H W, Wang P H, Liu Y H, Wong K T, Wen J, Miller D J, Darling S B 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 13616
- [12] Fitzner R, Mena-Osteritz E, Mishra A, Schulz G, Reinold E, Weil M, Körner C, Ziehlke H, Elschner C, Leo K, Riede M, Pfeiffer M, Urich C, Bäuerle P 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 11064
- [13] Kong J, Hwang I W, Lee K 2014 *Adv. Mater.* **10.1002adma.201402182**
- [14] You J, Dou L, Yoshimura K, Kato T, Ohya K, Moriarty T, Emery K, Chen C C, Gao J, Li G, Yang Y 2013 *Nature Commun.* **4** 1446
- [15] <http://www.heliatek.com>.
- [16] Cheng Y J, Yang S H, Hsu C S 2009 *Chem. Rev.* **109** 5868
- [17] Coakley K M, McGehee M D 2004 *Chem. Mater.* **16** 4533
- [18] Weinberger B R, Akhtar M, Gau S C 1982 *Synth. Met.* **4** 187
- [19] Tang C W 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 183
- [20] Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudl F, Heeger A J 1995 *Science* **270** 1789
- [21] Spanggaard H, Krebs F C 2004 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83** 125
- [22] Sasajima I, Uesaka S, Kuwabara T, Yamaguchi T, Takahashi K 2011 *Org. Electron.* **12** 113
- [23] Hecht D S, Hu L, Irvin G 2011 *Adv. Mater.* **23** 1482
- [24] Huang X, Zeng Z, Fan Z, Liu J, Zhang H 2012 *Adv. Mater.* **24** 5979
- [25] Liu Q, Liu Z, Zhang X, Yang L, Zhang N, Pan G, Yin S, Chen Y, Wei J 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 894
- [26] Liu Z, Liu Q, Huang Y, Ma Y, Yin S, Zhang X, Sun W, Chen Y 2008 *Adv. Mater.* **20** 3924
- [27] Braun S, Salaneck W R, Fahlman M 2009 *Adv. Mater.* **21** 1450
- [28] Po R, Carbonera C, Bernardi A, Camaioni N 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 285
- [29] Steim R, Kogler F R, Brabec C J 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 2499
- [30] Steirer K X, Ndione P F, Widjonarko N E, Lloyd M T, Meyer J, Ratcliff E L, Kahn A, Armstrong N R, Curtis C J, Ginley D S, Berry J J, Olson D C 2011 *Adv. Energy Mater.* **1** 813
- [31] Zilberberg K, Trost S, Schmidt H, Riedl T 2011 *Adv. Energy Mater.* **1** 377
- [32] Murase S, Yang Y 2012 *Adv. Mater.* **24** 2459
- [33] Li X, Choy W C H, Xie F, Zhang S, Hou J 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 6614
- [34] Zhang F, Johansson M, Andersson M R, Hummelen J C, Inganäs O 2002 *Adv. Mater.* **14** 662
- [35] Zhou H, Zhang Y, Mai C K, Collins S D, Nguyen T Q, Bazan G C, Heeger A J 2014 *Adv. Mater.* **26** 780
- [36] Gupta D, Bag M, Narayan K S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 093301
- [37] Reese M O, White M S, Rumbles G, Ginley D S, Shaheen S E 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 053307
- [38] Huang J, Xu Z, Yang Y 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 1966
- [39] Jabbour G E, Kippelen B, Armstrong N R, Peyghambarian N 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1185
- [40] Kim J Y, Kim S H, Lee H H, Lee K, Ma W, Gong X, Heeger A J 2006 *Adv. Mater.* **18** 572
- [41] White M S, Olson D C, Shaheen S E, Kopidakis N, Ginley D S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 143517
- [42] Kim J H, Huh S Y, Kim T I, Lee H H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 143305
- [43] Varotto A, Treat N D, Jo J, Shuttle C G, Batarra N A, Brunetti F G, Seo J H, Chabiny M L, Hawker C J, Heeger A J, Wudl F 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 5166
- [44] Zhang F, Ceder M, Inganäs O 2007 *Adv. Mater.* **19** 1835
- [45] He Z, Zhong C, Su S, Xu M, Wu H, Cao Y 2012 *Nature Photon.* **6** 591

- [46] Zhou Y, Fuentes-Hernandez C, Shim J, Meyer J, Giordano A J, Li H, Winget P, Papadopoulos T, Cheun H, Kim J, Fenoll M, Dindar A, Haske W, Najafabadi E, Khan T M, Sojoudi H, Barlow S, Graham S, Brédas J L, Marder S R, Kahn A, Kippelen B 2012 *Science* **336** 327
- [47] Yip H L, Hau S K, Baek N S, Ma H, Jen A K Y 2008 *Adv. Mater.* **20** 2376
- [48] Liu J, Durstock M, Dai L 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1297
- [49] Li S S, Tu K H, Lin C C, Chen C W, Chhowalla M 2010 *ACS Nano* **4** 3169
- [50] Gao Y, Yip H L, Hau S K, O' Malley K M, Cho N C, Chen H, Jen A K Y 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 203306
- [51] Yun J M, Yeo J S, Kim J, Jeong H G, Kim D Y, Noh Y J, Kim S S, Ku B C, Na S I 2011 *Adv. Mater.* **23** 4923
- [52] Liu J, Xue Y, Dai L 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 1928
- [53] Jeon Y J, Yun J M, Kim D Y, Na S I, Kim S S 2012 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **105** 96
- [54] Liu X, Kim H, Guo L J 2013 *Org. Electron.* **14** 591
- [55] Kim J, Tung V C, Huang J 2011 *Adv. Energy Mater.* **1** 1052
- [56] Murray I P, Lou S J, Cote L J, Loser S, Kadleck C J, Xu T, Szarko J M, Rolczynski B S, Johns J E, Huang J, Yu L, Chen L X, Marks T J, Hersam M C 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 3006
- [57] Yang D, Zhou L, Chen L, Zhao B, Zhang J, Li C 2012 *Chem. Commun.* **48** 8078
- [58] Yang D, Zhou L, Yu W, Zhang J, Li C 2014 *Adv. Energy Mater.* DOI.10.1002/aenm.201400591
- [59] Stratakis E, Savva K, Konios D, Petridis C, Kymakis E 2014 *Nanoscale* **6** 6925
- [60] Kim S H, Lee C H, Yun J M, Noh Y J, Kim S S, Lee S, Jo S M, Joh H I, Na S I 2014 *Nanoscale* **6** 7183
- [61] Chuang M K, Lin S W, Chen F C, Chu C W, Hsu C S 2014 *Nanoscale* **6** 1573
- [62] Fan G Q, Zhuo Q Q, Zhu J J, Xu Z Q, Cheng P P, Li Y Q, Sun X H, Lee S T, Tang J X 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 15614
- [63] Stratakis E, Stylianakis M M, Koudoumas E, Kymakis E 2013 *Nanoscale* **5** 4144
- [64] Ryu M S, Jang J 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 2893
- [65] Chao Y H, Wu J S, Wu C E, Jheng J F, Wang C L, Hsu C S 2013 *Adv. Energy Mater.* **3** 1279
- [66] Park Y, Soon Choi K, Young Kim S 2012 *Physica Status Solidi* **209** 1363
- [67] Liu J, Kim G H, Xue Y, Kim J Y, Baek J B, Durstock M, Dai L 2014 *Adv. Mater.* **26** 786
- [68] Liu J, Xue Y, Gao Y, Yu D, Durstock M, Dai L 2012 *Adv. Mater.* **24** 2228
- [69] Qu S, Li M, Xie L, Huang X, Yang J, Wang N, Yang S 2013 *ACS Nano* **7** 4070
- [70] Wang D H, Kim J K, Seo J H, Park I, Hong B H, Park J H, Heeger A J 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 2874
- [71] Beliatas M J, Gandhi K K, Rozanski L J, Rhodes R, McCafferty L, Alenezi M R, Alshammari A S, Mills C A, Jayawardena K D G I, Henley S J, Silva S R P 2014 *Adv. Mater.* **26** 2078
- [72] Yu H Z 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 027201
- [73] Sista S, Park M H, Hong Z R, Wu Y, Hou J H, Kwan W L, Li G, Yang Y 2010 *Adv. Mater.* **22** 380
- [74] Gilot J, Wienk M M, Janssen R A J 2010 *Adv. Mater.* **22** E67
- [75] Tung V C, Kim J, Huang J 2012 *Adv. Energy Mater.* **2** 299
- [76] Tung V C, Kim J, Cote L J, Huang J 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 9262
- [77] Tong S W, Wang Y, Zheng Y, Ng M F, Loh K P 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 4430
- [78] Yusoff A R b M, Jose da Silva W, Kim H P, Jang J 2013 *Nanoscale* **5** 11051
- [79] Park N G 2014 *Mater. Today* DOI.10.1016/j.mat-tod.2014.07.007
- [80] 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
- [81] Zhao Y, Nardes A M, Zhu K 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 213906
- [82] Christians J A, Fung R C M, Kamat P V 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 758
- [83] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Gratzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [84] Xiao Z, Bi C, Shao Y, Dong Q, Wang Q, Yuan Y, Wang C, Gao Y, Huang J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2619
- [85] Seo J, Park S, Chan Kim Y, Jeon N J, Noh J H, Yoon S C, Seok S I 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2642
- [86] Liu M, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [87] Wang J T W, Ball J M, Barea E M, Abate A, Alexander Webber J A, Huang J, Saliba M, Mora Sero I, Bisquert J, Snaith H J, Nicholas R J 2013 *Nano Lett.* **14** 724

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

Recent progress in graphene and its derivatives as interfacial layers in organic solar cells*

Huang Lin-Quan¹⁾³⁾ Zhou Ling-Yu¹⁾³⁾ Yu Wei¹⁾³⁾ Yang Dong¹⁾³⁾
Zhang Jian^{1)2)†} Li Can^{1)‡}

1) (*State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian 116023, China*)

2) (*Department of Materials Science & Engineering, Guilin University of Electrical Technology, Guilin 541004, China*)

3) (*Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 20 October 2014; revised manuscript received 4 December 2014)

Abstract

This review surveys the application of graphene and its derivatives in organic solar cells, used as interfacial layers: including anode interfacial layers, cathode interfacial layers, and intermediate layers in a tandem device. Research work has been done for increasing the electroconductivity by reducing the oxide to partially oxidized graphene, as well as chemically modifying or making composite interfacial layer. Additionally, the researches on graphene derivatives and combined interfacial layers used as a cathode interfacial layer or an intermediate layer in the tandem device are discussed. Finally, this review suggests that graphene and its derivatives are potential to be used in perovskite solar cells.

Keywords: graphene and derivatives, organic solar cells, perovskite solar cells, interfacial layer

PACS: 81.05.ue, 72.80.Vp, 85.60.-q, 88.40.jr

DOI: [10.7498/aps.64.038103](https://doi.org/10.7498/aps.64.038103)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20904057, 21374120), and the Bagui Project of Guangxi Autonomous Region.

† Corresponding author. E-mail: jianzhang@dicp.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: canli@dicp.ac.cn

CH₃NH₃I 在制备 CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x 钙钛矿太阳能电池中的作用

夏祥 刘喜哲

Effects of CH₃NH₃I on fabricating CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x perovskite solar cells

Xia Xiang Liu Xi-Zhe

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038104 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038104

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038104>

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>

钙钛矿太阳电池综述

[A review of the perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038805>

预先合成量子点组装制备高效量子点太阳电池

[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>

专题: 新型太阳能电池专题

CH₃NH₃I在制备CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x钙钛矿太阳能电池中的作用*

夏祥 刘喜哲†

(吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012)

(吉林大学吉林省应用原子与分子光谱重点实验室, 长春 130012)

(2014年10月20日收到; 2014年11月28日收到修改稿)

利用具有钙钛矿结构的有机-无机杂化卤化物制备的太阳能电池, 由于具有溶液可加工性和高光电转换效率, 受到了广泛关注. 在目前报道的最高光电转换效率的器件中, 采用了CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x碘氯混合钙钛矿作为吸光层, 据报道在这种材料中光电子的扩散长度可以超过1 μm. 本文综述了在CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x方面现有的研究工作, 指出了薄膜制备条件的重要性, 并研究了CH₃NH₃I在PbCl₂/CH₃NH₃I热解法制备CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x吸光层中的作用. 扫描电子显微镜研究表明CH₃NH₃I加入量为PbCl₂的2倍到2.75倍时, CH₃NH₃I加入量的增加可以提高CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x吸光层的覆盖度和结晶度, CH₃NH₃I加入量进一步增加到3倍时, 形貌变化不大. X射线光电子能谱的数据证实了CH₃NH₃I加入量对覆盖度的影响, 并显示在CH₃NH₃I加入量大于PbCl₂的2.5倍以后, CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x中氯的掺入量急剧下降. 光电测试表明器件性能随CH₃NH₃I加入量增加而增加, 在CH₃NH₃I/PbCl₂为3/1时达到最高, 加入量略小于3/1对性能影响不大.

关键词: 有机-无机杂化材料, 钙钛矿, 太阳能电池, CH₃NH₃I

PACS: 81.07.Pr, 88.40.H-

DOI: 10.7498/aps.64.038104

1 引言

太阳能电池作为一种可持续利用的清洁能源, 已经在全世界范围得到广泛关注. 目前, 这一领域存在的主要问题, 是器件成本有待进一步降低, 以便能够接近传统能源的使用成本. 为达到这一目标, 就需要开发新型太阳能材料和设计新型太阳能电池器件^[1-6]. 上世纪90年代, IBM 华生研究中心 David Mitzi 等人, 首先开发了一类由胺类插层二价金属卤化物形成的钙钛矿型半导体, 发现这种化合物可以兼顾无机半导体的高迁移率和有机物的可溶液加工性. 2009年, Miyasaka 等人发现甲胺插层的卤化铅可以作为染料敏化太阳能电池

的吸光材料, 并在液结器件中获得了3.8%的光电转换效率, 但由于这一材料在电解液中存在溶解问题, 器件的稳定性不理想^[4]. 2012年, Grätzel 研究组用固态有机空穴导体 spiro-OMeTAD 代替液态电解质, 制备了基于CH₃NH₃PbI₃吸光层的固态立体结太阳能电池, 光电转换效率达到9.7%^[5]. 同年, Snaith 研究组利用多孔 Al₂O₃ 作为支撑层, 以CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x为吸光层, 制备的太阳能电池的光电转化效率达到10.9%^[6]. 由此, 钙钛矿型太阳能电池开始受到广泛关注, 并吸引了大量研究人员从事这一领域的研究工作^[7-35].

目前, 已有多种胺插层金属卤化物型钙钛矿材料用于制备太阳能电池, 除上面提到的CH₃NH₃PbI₃和CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x两种钙钛矿

* 国家自然科学基金(批准号: 51273079)、吉林省科技发展计划项目(批准号: 20150519021JH)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liu_xizhe@jlu.edu.cn

材料外, 研究人员在胺分子、金属原子、卤素原子的种类方面做了一些尝试. 胺分子的选择受晶格间隙尺寸的限制, 主要是甲胺(MA)、甲脒(FA)等小分子. Lv等人利用 $\text{FAPbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 作为吸光层, 获得了7.51%的光电转化效率^[7]. Pellet等人通过在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中加入FA扩展吸收范围, 制备了光电转化效率高达14.52%的器件^[8]. Choi等在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中掺杂一定量的Cs制备得到 $\text{Cs}_x\text{MA}_{(1-x)}\text{PbI}_3$ 吸光层, 通过改善界面能级匹配在倒置平面结器件中获得了7.68%的光电转化效率^[9]. Han研究组将5-ammoniumvaleric acid (5-AVA)引入钙钛矿体系, 用碳取代金电极和空穴传输层, 以 $(5\text{-AVA})_x(\text{MA})_{1-x}\text{PbI}_3$ 作为吸光层, 获得了12.8%的光电转化效率和良好的器件稳定性^[10]. 金属原子主要是第四主族的Pb和Sn. Kanatzidis研究组用Sn取代Pb, 制备得到不含铅元素的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_{(3-x)}\text{Br}_x$ 吸光层, 其器件光电转化效率达到5.73%^[11]. Ogomi等人以一定的Sn取代Pb制备出 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{I}_3$ 吸光层, 发现加入Sn可以增加光谱吸收范围, 并实现了4.18%的光电转化效率^[12]. 卤素原子可以选择第七主族的I, Br和Cl. Noh等人以溴取代钙钛矿中的碘, 制备出不同碘和溴比例的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Br}_x$ 吸光层, 其最高光电转化效率达到12.3%, 并具有较好的湿度稳定性^[13]. 2014年, Zhou等人通过优化界面和退火过程, 将基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 吸光层的平面结器件的光电转换效率提高到19.3%, 显示出 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 材料的优良性能^[14].

PbCl_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 双源真空蒸发方法可以制备高质量的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 钙钛矿膜, 制备的平面结器件可以达到15%的光电转换效率, 但这种方法的生产成本较高, 不利于降低器件成本, 目前在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 太阳能电池领域, 研究主要集中在溶液做膜方面. Lee等开发了 $\text{PbCl}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 热分解制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 膜的方法, 在多孔 Al_2O_3 支架上组装的器件可以获得10.9%的光电转换效率^[6], Zhang等发现在钙钛矿中掺入金量子点, 可以有效降低激子束缚能^[15]. 随后, Ball和Wojciechowski等又报道了 Al_2O_3 多孔层和 TiO_2 致密层的低温制备方法, 在优化条件下光电转换效率高达15.9%, 并且发现溶液法制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 可以组装出有

效的平面结器件^[16,17]. 2013年, Docampo等借鉴有机太阳能电池设计方法, 以PEDOT为空穴导体, 以PCBM和 TiO_x 为电子导体, 采用倒置平面结构的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 太阳能电池, 器件效率达到9.8%, 这一设计的优势在于容易用于柔性器件, 柔性器件光电转换效率为6.3%^[18]. 2014年, You等把这种倒置平面结刚性/柔性器件的效率分别提高到11.5%/9.2%^[19]. Stranks等通过时间分辨光谱研究表明, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 有大于 $1\ \mu\text{m}$ 的扩散长度, 所以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 可以用于制备高效的平面结器件^[20]. 对于采用立体结构的器件, 除使用多孔 Al_2O_3 支架外, 也可以使用多孔 TiO_2 支架, Roiati等发现光电子可以同时 TiO_2 多孔结构和钙钛矿材料两个传输通道中传输^[21], Ogomi等用 Y_2O_3 钝化 TiO_2 表面, 降低复合过程, 获得了7.5%的转换效率^[22]. 同年, Shen等发现与常用的18 nm TiO_2 颗粒相比, 30 nm的 TiO_2 所引起的复合速率更低, 器件转换效率更高(达到9.54%)^[23]. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 太阳能电池的空穴传输层通常使用spiro-OMeTAD作为空穴导体, 但这种材料成本相对较高, 目前已有一些替代材料被报道, 如: CuSCN ^[24], P3HT^[25]、氧化石墨烯^[26]等, 分别可以获得6.4%, 9.3%, 12%的光电转换效率. 另外, 除热分解方法外, 超声喷雾成膜也是制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 的一种有效方法, Barrows采用这一方法制备了倒置结构的平面结器件, 光电转换效率达到11.1%^[27]. 最近, 已有基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 的太阳能电池模块被报道, 活性面积 $16.8\ \text{cm}^2$, 光电转换效率达到5.1%, 其中使用Sprio-OMeTAD作为空穴导体的器件, 在空气中 $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ AM1.5光照下老化335 h, 器件效率仍有初始效率的60%, 显示了很好的应用前景^[28].

广泛采用的 $\text{PbCl}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 热分解方法制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 吸光层, 成膜过程相对复杂, 并且与器件性能直接相关, 有必要进行深入研究. Eperon和Dualeh等研究了退火条件对钙钛矿膜的覆盖度、形貌、性能的影响^[29,30]. Liang等发现在前驱体溶液中加入少量1, 8-二碘辛烷可以提高成核均匀度、改善结晶度^[31]. Colella等指出由于Cl与I的离子半径相差很大, Cl在碘化物钙钛矿中的掺入量很有限^[32]. Park等报道 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 中同时含有碘化物钙钛矿和氯化物钙钛矿成

分 [33]. 目前, 制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 的前驱体溶液, 通常是 PbCl_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 以 1:3 摩尔比配制的 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液, 由于 DMF 溶解性能的限制, 关于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 作用的研究较少, 在本文中, 我们以二甲基亚砷 (DMSO) 为溶剂, 研究了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 加入量对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 吸光层的影响, 讨论了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 在热分解法制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 吸光层中的作用.

2 实验

2.1 TiO_2 层的制备

FTO 导电玻璃分别用丙酮、乙醇和水各超声 10 min, 吹干后, 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 喷雾热解 50 mmol/L 的 $\text{Ti}(\text{OPr})_2(\text{ACAC})_2$ 溶液沉积致密 TiO_2 层, 膜厚约 40 nm. 冷却后, 5000 r/min 30 s 旋涂乙醇稀释的 TiO_2 浆料 (18NRT, Dyesol), 在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 30 min, 得到 TiO_2 多孔层. 将烧结得到的多孔 TiO_2 浸入 40 mmol/L 的 TiCl_4 水溶液中, $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理 30 min, 用去离子水洗 3 次后吹干, $450\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 30 min.

2.2 溶液的配制

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 是按照文献 [5] 的方法合成. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 前驱液用 DMSO 为溶剂, 保持溶液中 PbCl_2 的浓度 1.3 mol/L 不变, 改变 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的浓度, PbCl_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的摩尔比例分别为 1:2, 1:2.25, 1:2.5, 1:2.75 和 1:3, 即 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 加入量分别为 2 倍摩尔量到 3 倍摩尔量, 溶液密封避光搅拌 24 h. Spiro-OMeTAD 氯苯溶液的配比为 72.3 mg Spiro-OMeTAD, 28.5 μL 4-叔丁基吡啶, 18.5 μL 520 mg/mL LiTFSI 的乙腈溶液和 1 mL 氯苯, 溶液密封避光 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌 24 h.

2.3 电池器件的组装

在多孔 TiO_2 膜上分别旋涂 5 种不同比例的钙钛矿前驱液, 转速为 3000 r/min, 时间 30 s; 然后在氮气中 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 1 h. 在加热期间, 膜的颜色逐渐由亮黄色转变为红棕色. 随后, 在红棕色钙钛矿膜上旋涂 spiro-OMeTAD 的氯苯溶液, 转速为 4000 r/min, 时间为 15 s. 避光隔夜保存之后, 真空蒸发制备 Ag 电极, 太阳能电池的结构示意图如图 1.

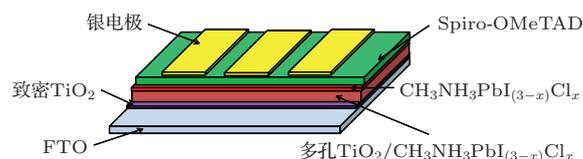


图 1 钙钛矿太阳能电池结构示意图

2.4 性能测量

用扫描电子显微镜 (SEM) (Magellan 400) 测量 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 膜的表面形貌. X 射线光电电子能谱图 (XPS) 由 VG scientat 高分辨率 XPS 系统测量, 光源为单色化的 $\text{AlK}\alpha$. 吸收光谱由 L5S (IN-ESA) 紫外可见分光光度计测量获得. 光电流密度-光电电压曲线由 CHI660D 电化学工作站测量, 由 ABB 级太阳光模拟器提供 AM1.5 测试光, 并用硅参比电池将光强校准到 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$. 单色光量子产率 (IPCE) 在直流条件下测量, 单色光由程控单色仪分光的 500 W 氙灯光源 (Solar 500) 提供. 光电电压衰减曲线和光电流衰减曲线由 CHI660D 电化学工作站测量获得, 绿光 LED (1 W, LUXEON) 作为脉冲测试光, 白光 LED (9 W, 奥国龙) 提供背景偏置光, 利用中性滤光片改变光强.

3 实验结果及讨论

图 2 是不同 PbCl_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 比例的前驱液制备的钙钛矿吸光层 SEM 形貌. 2 倍摩尔量 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 吸光层 (图 2(a)), 可以看到块状钙钛矿晶体稀疏的分散在多孔 TiO_2 的表面. 当前驱液中加入 2.25 倍摩尔量的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 时 (图 2(b)), 在多孔 TiO_2 表面出现大量体积较小的钙钛矿晶粒, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 的覆盖率有所提高. 前驱液中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 进一步增加到 2.5 倍摩尔量时 (图 2(c)), 各个块状钙钛矿晶体基本连接在一起, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 的覆盖率进一步提高. 当前驱液中加入 2.75 倍摩尔量的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 时 (图 2(d)), $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 晶体形状规整, 钙钛矿晶体间连接在一起, 形成网状结构. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 加入量进一步增加到 3 倍摩尔量时 (图 2(e)), 所得 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 的形貌特征基本与 2.75 倍时相同. 对比五种前驱液制备出的钙钛矿膜的形貌可以发现, 增加前驱液中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的比例, 有助于提高钙钛矿膜的结晶程度和覆盖面积.

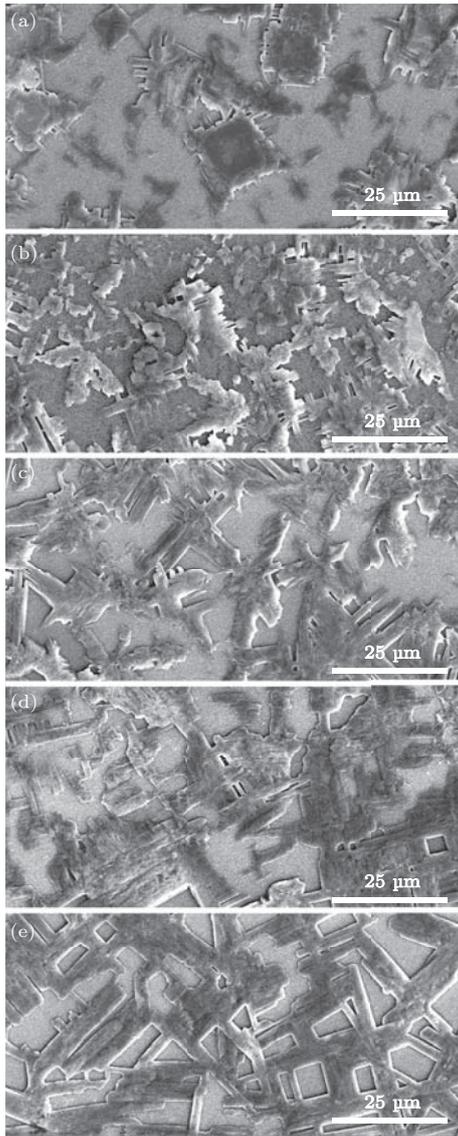


图2 不同 PbCl_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 比例的前驱液制备的钙钛矿吸光层 SEM 形貌 (a) 1:2; (b) 1:2.25; (c) 1:2.5; (d) 1:2.75; (e) 1:3

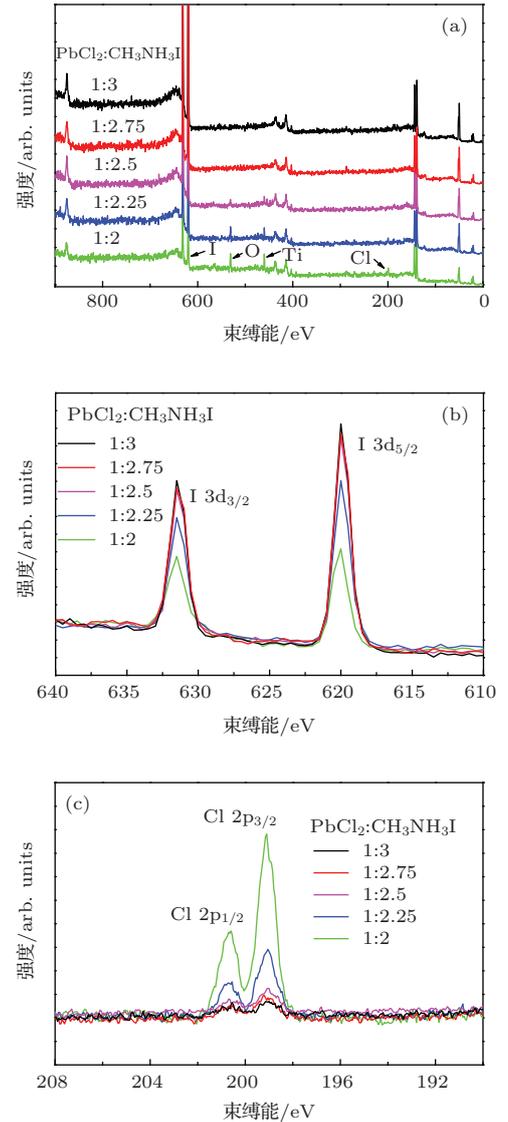


图3 不同 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 加入量的前驱液制备的钙钛矿的 X 射线光电子能谱 (a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 的 X 射线光电子能谱; (b) I 的 X 射线光电子能谱; (c) Cl 的 X 射线光电子能谱

表1 不同 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 加入量的前驱液制备的钙钛矿中 I 和 Cl 的比例

$\text{PbCl}_2:\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}^{\text{a}}$	1:2	1:2.25	1:2.5	1:2.75	1:3
I:Cl ^b	1:0.64	1:0.15	1:0.04	1:0.03	1:0.02

^{a)} 前驱液中 PbCl_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 的摩尔比例; ^{b)} 钙钛矿中 I 和 Cl 的摩尔比例.

图3为不同前驱液制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 钙钛矿的 X 射线光电子能谱. 从图3(b)和(c)可以计算出 I, Cl 两种元素含量的比值, 列在表1中. 可以看出, 随着前驱液中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 浓度的增加, 钙钛矿中 Cl 元素的含量迅速降低, 并且在 2.5 倍摩尔量至 3 倍摩尔量时, Cl 元素的含量都很小, 但确有 Cl 元素存在, 热分解的产物并不是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. 虽然 XPS 测量主要反

映钙钛矿层表面的元素信息, 但它也能反映出整个 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 膜的元素组成随 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 加入量不同的变化规律. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 是通过 PbCl_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 在加热过程中的反应生成的, 而 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 中 I/Cl 比例是由反应物与产物在加热条件下的挥发过程决定的(如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbCl_2 的挥发). 加入 2 倍摩尔量的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 时, Cl 元素含量较大, 可能是

由于CH₃NH₃I有一定挥发;提高CH₃NH₃I的加入量接近3倍摩尔量,Cl含量小于5%,可能是由于表层中CH₃NH₃Cl和PbCl₂的挥发.此外,在图3(a)的X射线光电子能谱中,束缚能在530 eV处为O元素,束缚能在460 eV处为Ti元素,可以看到这两个峰的大小随着前驱液中的CH₃NH₃I浓度的增加而减小,在加入2.75倍和3倍摩尔量的CH₃NH₃I时消失,表明CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x在TiO₂表面的覆盖率随着前驱液中CH₃NH₃I的浓度增加而变大,这与之前的扫描电子显微镜的结果匹配.

图4是不同前驱液制备的CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x钙钛矿太阳能电池的光电流密度-光电压曲线,具体参数列在表2中.可以看出,前驱液中CH₃NH₃I加入量在2倍到2.75倍摩尔量之间时,随着CH₃NH₃I浓度的增加,电池器件的开路电压逐渐增加,进一步增加到3倍摩尔量时,开路电压基本不变.前驱液中CH₃NH₃I加入量在2倍到2.75倍摩尔量之间时,器件的光电流密度也随着CH₃NH₃I浓度的增加而增加,而CH₃NH₃I进一步增加到3倍摩尔量时,光电流密度减小0.2 mA/cm².器件的光电转换效率也随CH₃NH₃I浓度的增加而增加,2.75倍和3倍摩尔量的CH₃NH₃I得到的器件性能接近.

可以看出,IPCE谱和吸收光谱匹配很好,波长在400 nm至500 nm之间电池器件表现出很高的转化效率.比较不同CH₃NH₃I浓度所对应的器件,可以发现,CH₃NH₃I加入量在2倍到2.75倍摩尔量之间,IPCE随CH₃NH₃I浓度的增加而增加,这与图4中光电流的变化规律一致.CH₃NH₃I加入量继续增加到3倍摩尔量,在400 nm与520 nm之间IPCE值略有增加,而波长超过520 nm时,IPCE值反而有所降低.这一现象和吸收光谱数据匹配,说明适当减少钙钛矿前驱液中CH₃NH₃I的加入量,得到的钙钛矿吸光层在长波方面有更高的转化效率.

表2 不同钙钛矿太阳能电池的光电性能参数

PbCl ₂ :CH ₃ NH ₃ I	V _{oc} ^a /V	J _{sc} ^b /mA·cm ⁻²	FF ^c	η ^d /%
1:2	0.77	13.6	0.63	6.63
1:2.25	0.82	14.0	0.68	7.80
1:2.5	0.86	14.7	0.65	8.18
1:2.75	0.91	16.3	0.66	9.75
1:3	0.92	16.1	0.70	10.5

a) 开路电压; b) 短路电流密度; c) 填充因子; d) 光电转化效率.

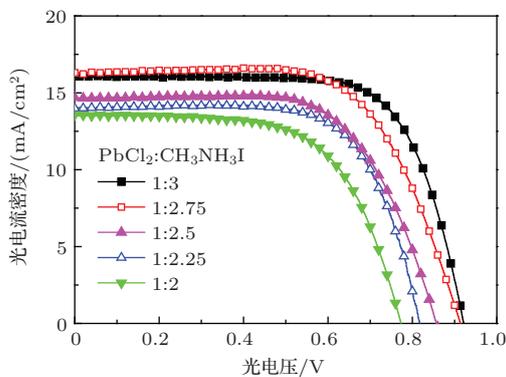


图4 不同CH₃NH₃I加入量的前驱液制备的钙钛矿太阳能电池的光电流密度-光电压曲线

图5(a)是不同前驱液制备的CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x钙钛矿膜的吸收光谱.可以看出,随CH₃NH₃I加入量由2倍增加到2.75倍摩尔量,在整个光谱范围吸光度呈上升趋势.CH₃NH₃I加入量增加到3倍摩尔量时,短波方面的吸光度略有增加,但长波方面的吸光度有所下降.

图5(b)是不同前驱液制备的CH₃NH₃PbI_(3-x)Cl_x钙钛矿太阳能电池的单色量子产率.

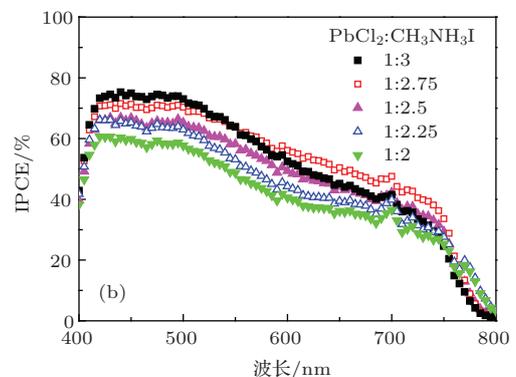
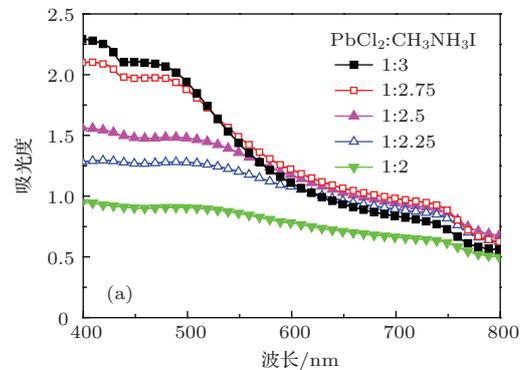


图5 (a)不同CH₃NH₃I加入量的前驱液制备的钙钛矿膜的吸收光谱;(b)不同CH₃NH₃I加入量的前驱液制备的钙钛矿太阳能电池的单色量子产率

图 6(a) 为不同前驱液制备的钙钛矿太阳能电池在相同偏置光条件下的开路光电压衰减曲线. 光电压的衰减和器件中的光电子寿命相关, 光电压衰减速度越慢, 器件中光电子的寿命越长^[36]. 可以看出, 随着前驱液中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 浓度增加, 器件的光电压衰减变慢, 因此 Cl 含量小的器件具有较长的光电子寿命. 吸收光谱研究表明 (图 5(a)), Cl 含量小的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 层吸光度大, 可以获得较大的光电子产生速率. 在微扰测量条件下, 光电子产生速率 (G) 与光电子复合速率 (R) 相等, 可以由光电子密度 (n) 与光电子寿命 (τ) 的商 ($G = R = n/\tau$) 求得, 所以 Cl 含量小的钙钛矿具有较高的光电子密度 ($n = G \cdot \tau$), 导致半导体中费米能级位置较高, 这与图 4 中几种器件的开路电压变化规律相符合. 通过测量不同强度偏置光下的光电压衰减曲线, 并利用指数函数拟合, 得到不同器件的光电子寿命随着偏置光强度的变化 (图 6(b)). 可以看出, 不同前驱液制备的 5 种电池的光电子寿命都是随着光照强度的变弱而增加, 表明减小光电子产生速率可以增加光电子寿命. 前驱液中加入 2.75 倍和 3 倍摩尔量 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 制备的器件, 具有相近的光电子寿命, 明显优于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 浓度较低的前驱液制备的三种器

件, 表明钙钛矿层中较大的 Cl 元素含量可能引起额外的复合, 不利于光电性能的提高.

图 6(c) 是不同前驱液制备的钙钛矿太阳能电池在相同偏置光下的光电流衰减曲线. 光电流衰减可以表征器件内光电子向电极扩散的过程^[6,36]. 随前驱液中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 浓度增加, 电池器件的光电流衰减变快, 钙钛矿层中的光电子扩散速度增加, 从而可以减少器件内电子和空穴的复合概率, 有利于提高光电子收集效率. 同样, 通过测量在不同强度偏置光下的光电流衰减曲线, 并用指数函数拟合, 得到不同电池器件的电子扩散时间随偏置光强度的变化 (图 6(d)). 可以看出, 5 种电池的电子扩散时间都随偏置光强度的变弱而增加, 在测量光强范围内, 电子扩散时间随着前驱液中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 浓度的增加而减少. 从图 6(b) 和 (d) 可以看出, 光电子扩散时间通常小于光电子寿命, 可以保证多数光电子在未发生复合前被电极收集, 因此 5 种器件都具有较好的外量子产率 (图 5(b)), 而 Cl 含量小的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 膜中光电子寿命与扩散时间的比值最大, 光电子收集效率最高, 表明过高的 Cl 含量会影响光电子的收集效率, 这与图 4 中器件光电流密度的变换规律相一致.

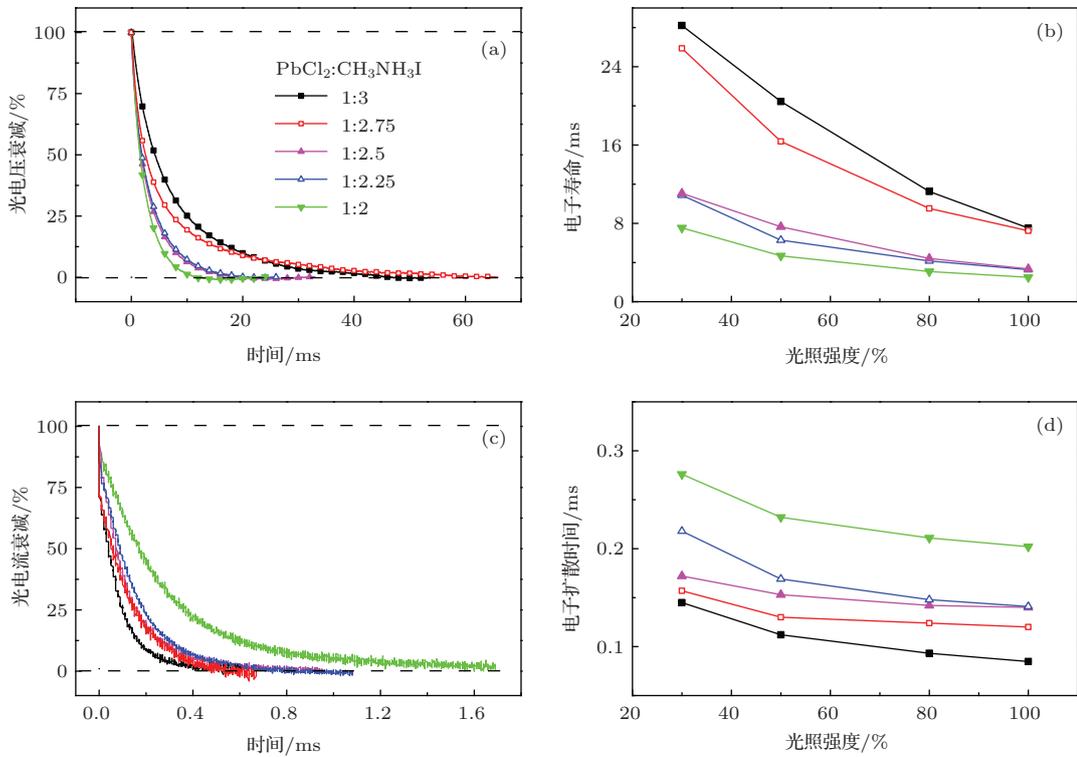


图 6 (a) 不同 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 加入量的前驱液制备的钙钛矿太阳能电池的光电压衰减曲线; (b) 电子寿命随偏置光强变化曲线; (c) 光电流衰减曲线; (d) 电子扩散时间随偏置光强变化曲线

4 结 论

本文研究了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 浓度对热分解法制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 钙钛矿太阳能电池性能的影响. 发现随着前驱液中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 浓度的增加, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 钙钛矿的覆盖度和结晶度逐渐增加,器件性能获得改善,同时钙钛矿中Cl元素的含量减少, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{PbCl}_2$ 摩尔比大于2.5时,Cl含量保持在低水平. 另外, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{PbCl}_2$ 摩尔比为2.75和3的前驱液制备的器件,在形貌、覆盖度、成分和性能方面都比较接近. 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{PbCl}_2$ 摩尔比为3的前驱液制备的器件相比,摩尔比为2.75的前驱液制备的器件具有更好的长波段单色光量子产率和相近的光电子寿命.

参考文献

- [1] Yu H Z 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 027201 (in Chinese) [於黄忠 2013 物理学报 **62** 027201]
- [2] Wang L, Zhang X D, Yang X, Wei C C, Zhang D K, Wang G C, Sun J, Zhao Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 058801 (in Chinese) [王利, 张晓丹, 杨旭, 魏长春, 张德坤, 王广才, 孙建, 赵颖 2013 物理学报 **62** 058801]
- [3] Han A J, Sun Y, Li Z G, Li B Y, He J J, Zhang Y, Liu W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 048401 (in Chinese) [韩安军, 孙云, 李志国, 李博研, 何静静, 张毅, 刘玮 2013 物理学报 **62** 048401]
- [4] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [5] 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
- [6] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [7] Lv S L, Pang S P, Zhou Y Y, Padture N P, Hu H, Wang L, Zhou X H, Zhu H M, Zhang L X, Huang C S, Cui G L 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 19206
- [8] Pellet N, Gao P, Gregori G, Yang T Y, Nazeeruddin M K, Maier J, Grätzel M 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 3151
- [9] Choi H, Jeong J, Kim H B, Kim S, Walker B, Kim G H, Kim J Y 2014 *Nano Energy* **7** 80
- [10] Mei A, Li X, Liu L F, Ku Z L, Liu T F, Rong Y G, Xu M, Hu M, Chen J Z, Yang Y, Grätzel M, Han H W 2014 *Science* **345** 295
- [11] Hao F, Stoumpos C C, Cao D H, Chang R P H, Kanatzidis M G 2014 *Nat. photonics* **8** 489
- [12] 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
- [13] Noh J H, Im S H, Heo J H, Mandal T N, Seok S I 2013 *Nano Lett.* **13** 1764
- [14] Zhou H P, Chen Q, Li G, Luo S, Song T B, Duan H S, Hong Z R, You J B, Liu Y S, Yang Y 2014 *Science* **345** 542
- [15] Zhang W, Saliba M, Stranks S D, Sun Y, Shi X, Wiesner U, Snaith H J 2013 *Nano Lett.* **13** 4505
- [16] Ball J M, Lee M M, Hey A, Snaith H J 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1739
- [17] Wojciechowski K, Saliba M, Leijtens T, Abate A, Snaith H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1142
- [18] Docampo P, Ball J M, Darwich M, Eperon G E, Snaith H J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2761
- [19] You J B, Hong Z R, Yang Y, Chen Q, Cai M, Song T B, Chen C C, Lu S R, Liu Y S, Zhou H P, Yang Y 2014 *ACS Nano* **8** 1674
- [20] 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
- [21] Roiati V, Colella S, Lerario G, Marco L D, Rizzo A, Listorti A, Gigli G 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1889
- [22] Ogomi Y, Kukihara K, Qing S, Toyoda T, Yoshino K, Pandey S, Hisayo M, Hayase S 2014 *Chem. Phys. Chem.* **15** 1062
- [23] Shen Q, Ogomi Y, Chang J, Tsukamoto S, Kenji K, Oshima T, Osada N, Yoshino K, Katayama K, Toyoda T, Hayase S 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 19984
- [24] Chavhan S, Miguel O, Grande H J, Pedro V G, Sanchez R S, Barea E M, Sero I M, Zaera R T 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 12754
- [25] Giacomo F D, Razza S, Matteocci F, Epifanio A, Licoccia S, Brown T M, Carlo A D 2014 *J. Power Sources* **251** 152
- [26] Wu Z W, Bai S, Xiang J, Yuan Z C, Yang Y G, Cui W, Gao X Y, Liu Z, Jin Y Z, Sun B Q 2014 *Nanoscale* **6** 10505
- [27] Barrows A T, Pearson A J, Kwak C K, Dunbar A D F, Buckley A R, Lidzey D G 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2944
- [28] Matteocci F, Razza S, Giacomo F D, Casaluci S, Minuzzi G, Brown T M, Epifanio A, Licoccia S, Carlo A D 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 3918
- [29] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, Goriely A, Snaith H J 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 151
- [30] Dualeh A, Tetreault N, Moehl T, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 3250
- [31] Liang P W, Liao C Y, Chueh C C, Zuo F, Wlilams S T, Xin X K, Lin J J, Jen A K Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 3748
- [32] Colella S, Mosconi E, Fedeli P, Listorti A, Gazza F, Orlandi F, Ferro P, Besagni T, Rizzo A, Calestani G, Gigli G, Angelis F D, Mosca R 2013 *Chem. Mater.* **25** 4613
- [33] Park B, Philippe B, Gustafsson T, Sveinbjornsson K, Hagfeldt A, Johansson E M J, Boschloo G 2014 *Chem. Mater.* **26** 4466
- [34] Shi J J, Dong J, Lv S T, Xu Y Z, Zhu L F, Xiao J Y, Xu L, Wu H J, Li D M, Luo Y H, Meng Q B 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063901
- [35] Ku Z L, Rong Y G, Xu M, Liu T F, Han H W 2013 *Sci. Rep.* **3** 3132
- [36] Nakade S, Kanzaki T, Wada Y, Yanagida S 2005 *Langmuir* **21** 10803

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

Effects of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ on fabricating $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ perovskite solar cells*

Xia Xiang Liu Xi-Zhe[†]

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Jilin Provincial Key Laboratory of Applied Atomic and Molecular Spectroscopy, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 20 October 2014; revised manuscript received 28 November 2014)

Abstract

Perovskite solar cell, which is prepared by using the organic-inorganic hybrid halide $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{I}, \text{Cl}$ and Br), receives widespread attention because of its solution processability and high photon-to-electron conversion efficiency. The highest reported photon-to-electron conversion efficiency is that using $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ as an absorber. It is reported that the diffusion length is greater than 1 micrometer in this mixed halide perovskite. The method most commonly used in preparing $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ film is the one-step pyrolysis method, which has a complex reaction mechanism. In this paper, we review the work about $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ perovskite, in which emphasis is put on the importance of the preparation process, and analyze the role of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ in the one-step pyrolysis method for fabricating the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ perovskite layer. Scanning electron microscope images show that $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ can improve the coverage and crystallinity of the perovskite layer for precursors in low $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ concentrations ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{PbCl}_2=2.0$ and 2.5). For precursors in high $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ concentrations ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{PbCl}_2=2.75$ and 3), this change is not obvious. X-ray photoelectron spectroscopy confirms the change of coverage, and indicates that the content of Cl in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ will be less than 5% for precursors with high $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ concentrations ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}/\text{PbCl}_2 > 2.5$). Perovskite solar cells based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ with different Cl dopant concentrations are studied by photoelectric measurements. Photocurrent density-photovoltage curves show that the performance of the devices increases with the increase of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ concentration in precursors. And the incident-photon-to-current conversion efficiency (IPCE) measurements indicate that the devices fabricated by using precursors with high $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ concentration have a relatively high external quantum efficiency. These results imply that only $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ with very low Cl dopant concentration will be effective material for photovoltaic application. To further understand the difference between these devices during working condition, transient photovoltage/photocurrent measurements are carried out to investigate the carrier dynamics in the device. Transient photovoltage decay curves indicate that high Cl dopant concentration may decrease the photoelectron lifetime in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$, and results in a relative low open-circuit photovoltage in the corresponding photovoltaic devices. The charge transport time in the devices of various Cl concentrations are studied by transient photocurrent decay method. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ with low Cl dopant concentration has relative short transport time, which can avoid the recombination process and increase the charge collection efficiency.

Keywords: organic-inorganic hybrid materials, perovskite, solar cells, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$

PACS: 81.07.Pr, 88.40.H-

DOI: 10.7498/aps.64.038104

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51273079), the Science and Technology Development Program of Jilin Province of China (Grant No. 20150519021JH).

† Corresponding author. E-mail: liu_xizhe@jlu.edu.cn

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 organicinorganic 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].

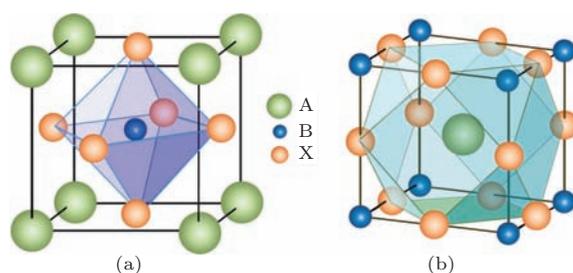


图1 有机金属卤化物钙钛矿晶体结构示意图 (a) BX_6 正八面体结构; (b) AX_{12} 立方八面体结构 [8]

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.

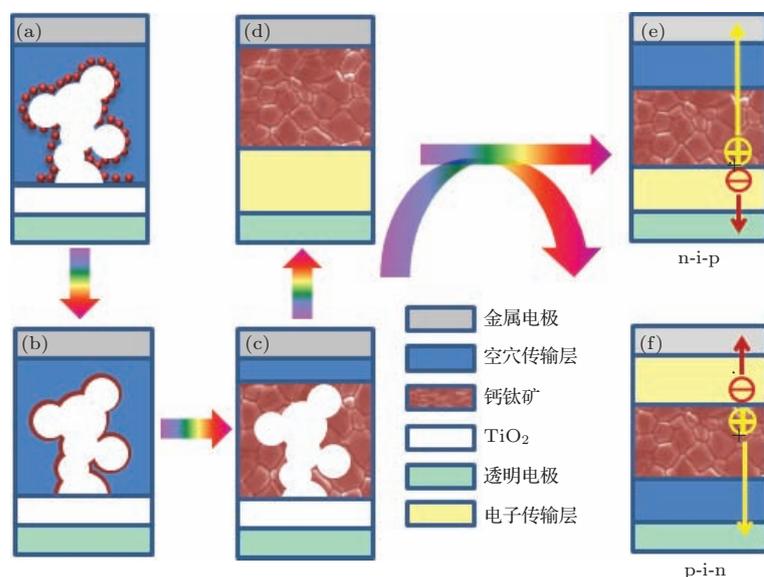


图2 钙钛矿太阳电池器件结构的发展和演变

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 heterojunction)”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

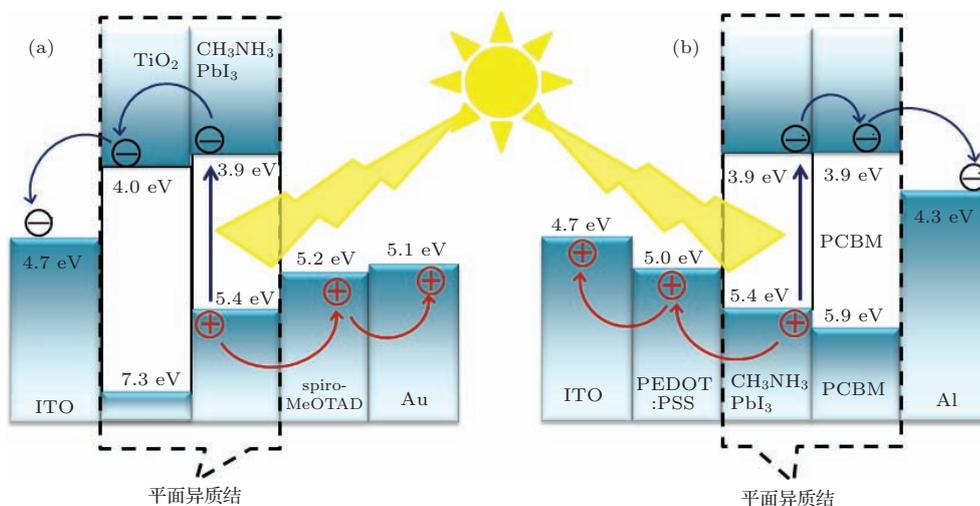


图 3 (a) n-i-p 及 (b) p-i-n 型平面异质结钙钛矿太阳电池能级结构及工作原理示意图

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

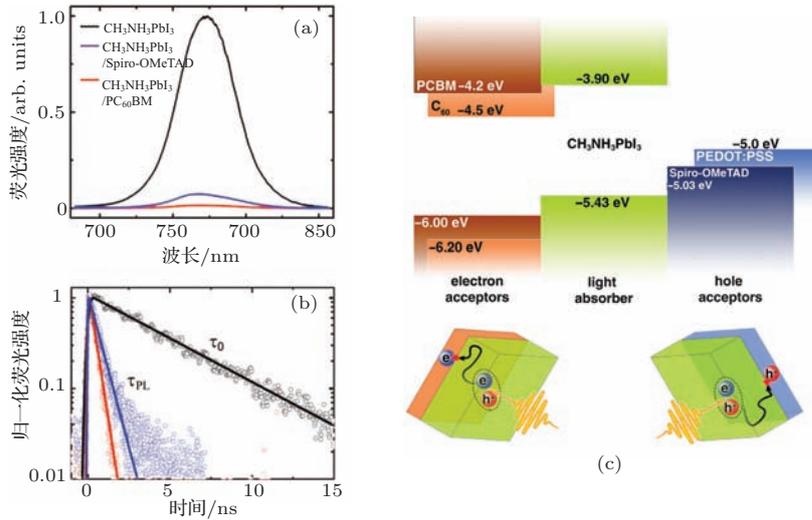


图4 (a) CH₃NH₃PbI₃ 的稳态荧光光谱与 (b) 760±10 nm 处的时间分辨荧光光谱; (c) 异质结能级排列、激子产生及双层结构激子猝灭过程示意图 [36]

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, CH₃NH₃PbI₃/PC₆₀BM 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 TiO₂ 对钙钛矿荧光的猝灭作用 (47%) [41]. 而在 CH₃NH₃PbI₃/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 CH₃NH₃PbI₃ 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 CH₃NH₃PbI₃ 荧光寿命为 273.7 ns. 计算得到由含氯前驱体 (PbCl₂) 制备得到的 CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x 中电子和空穴的扩散距离都超过了 1 μm, 远高于钙钛矿的光吸收深度. 也远高于以 PbI₂ 为前驱体制备的 CH₃NH₃PbI₃ 中电子和空穴的扩散距离 (~100 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 CH₃NH₃PbI₃ 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, PC₆₀BM 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

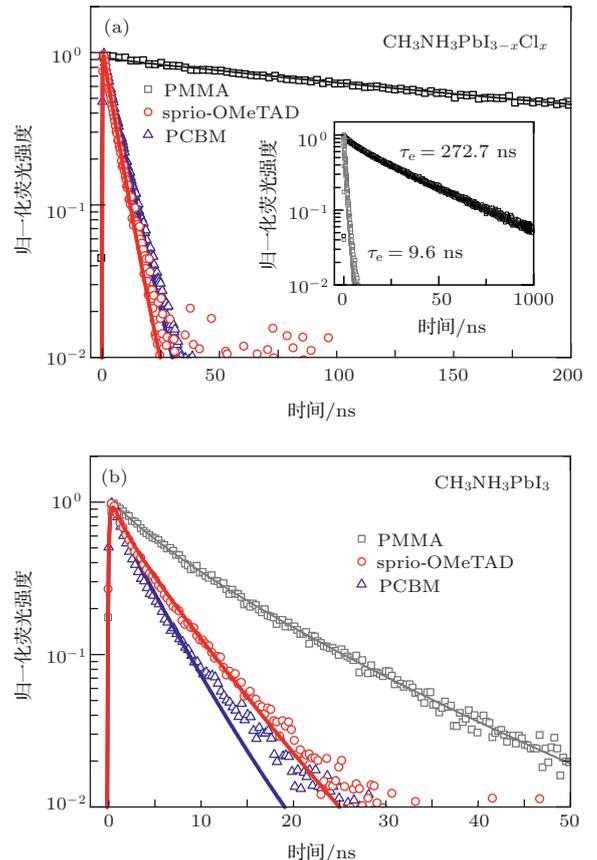


图5 由前驱体 CH₃NH₃I 与 PbCl₂ (a) 和 CH₃NH₃I 与 PbI₂ (b) 制备得到的 CH₃NH₃PbI₃ 表面沉积不同猝灭层 (PC₆₀BM 电子猝灭层、Spiro-OMeTAD 空穴猝灭层) 的时间分辨荧光光谱及以扩散模型拟合的曲线 (实线). 取荧光强度衰减为初始强度的 1/e 对应的时间为荧光寿命 (τ_e). 为了避免空气和水分对 CH₃NH₃I 的影响, 没有覆盖猝灭层的 CH₃NH₃PbI₃ 层面旋涂一层聚 (甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 来隔绝空气和水分 [12]

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].

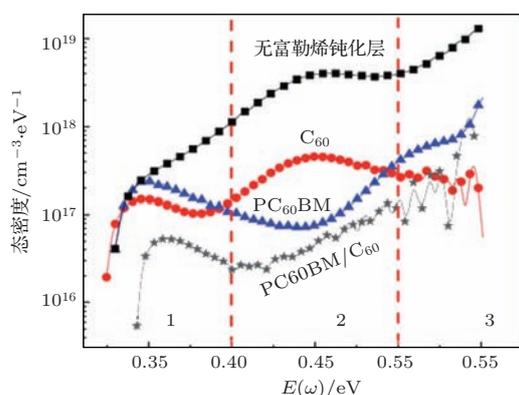


图6 具有不同富勒烯钝化层的钙钛矿电池的陷阱态密度^[33]

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.

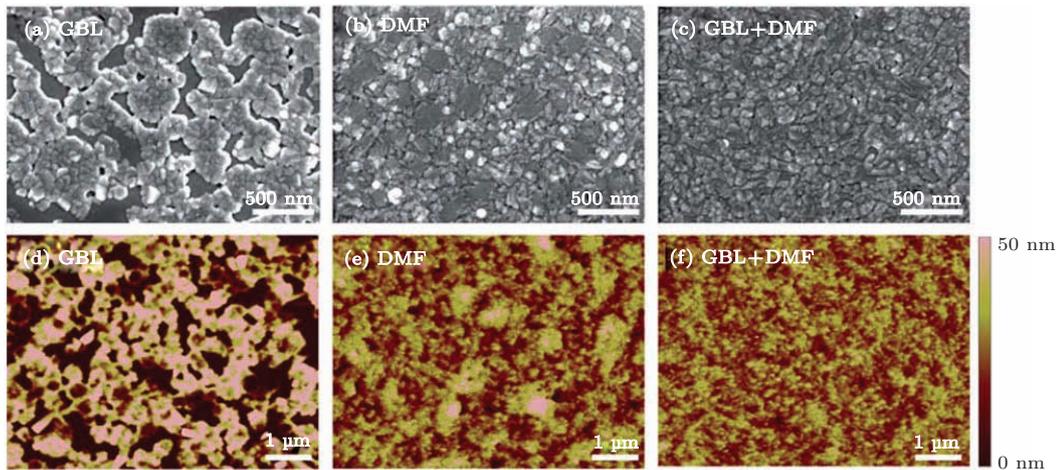


图7 不同溶剂对钙钛矿形貌的影响,扫描电子显微镜照片(上)和原子力显微镜照片(下)^[56]

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%.

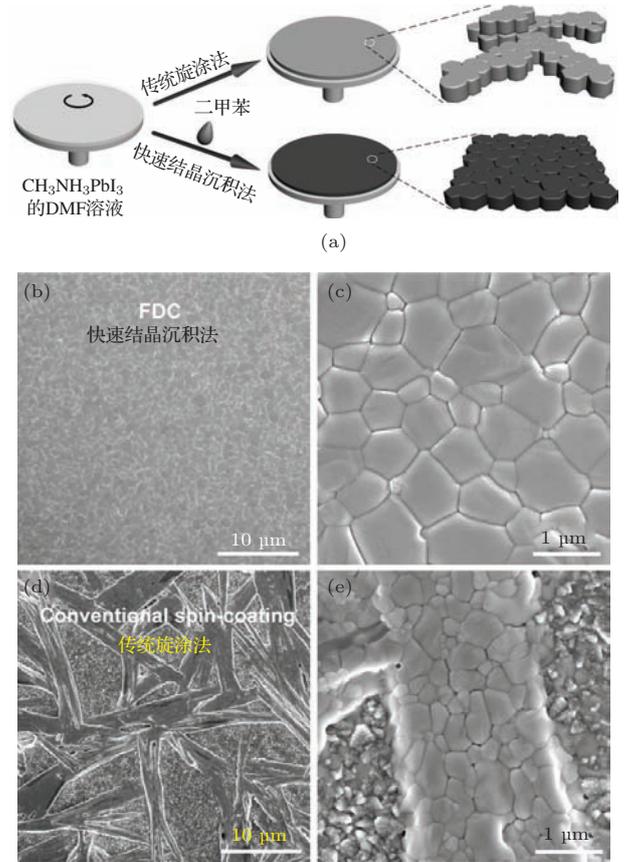


图8 (a) 快速结晶沉积法(FDC)及传统旋涂法制备钙钛矿层示意图. 以FDC法制备的CH₃NH₃PbI₃膜的(b)低分辨和(c)高分辨扫描电镜照片. 以传统旋涂法直接制备的CH₃NH₃PbI₃膜的(d)低分辨和(e)高分辨扫描电镜照片^[17]

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.

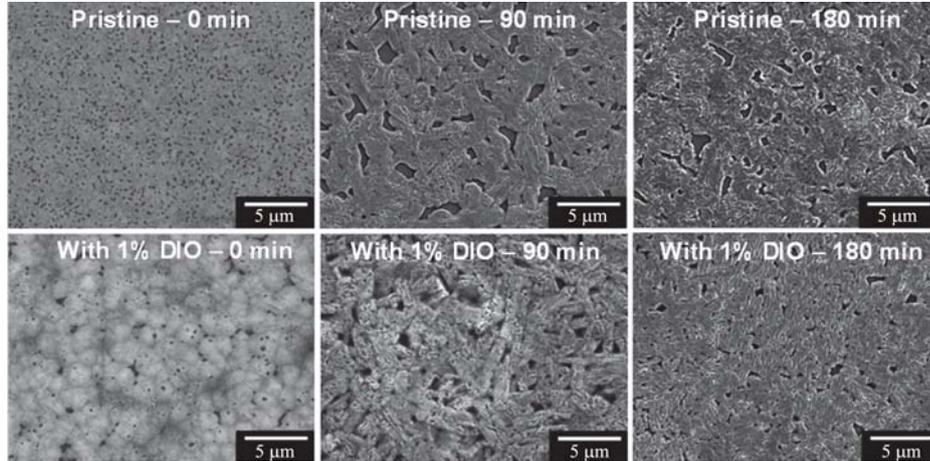


图9 钙钛矿前驱体溶液中不添加DIO(上)与添加DIO(下)的薄膜形貌随时间变化的扫描电镜照片^[52]

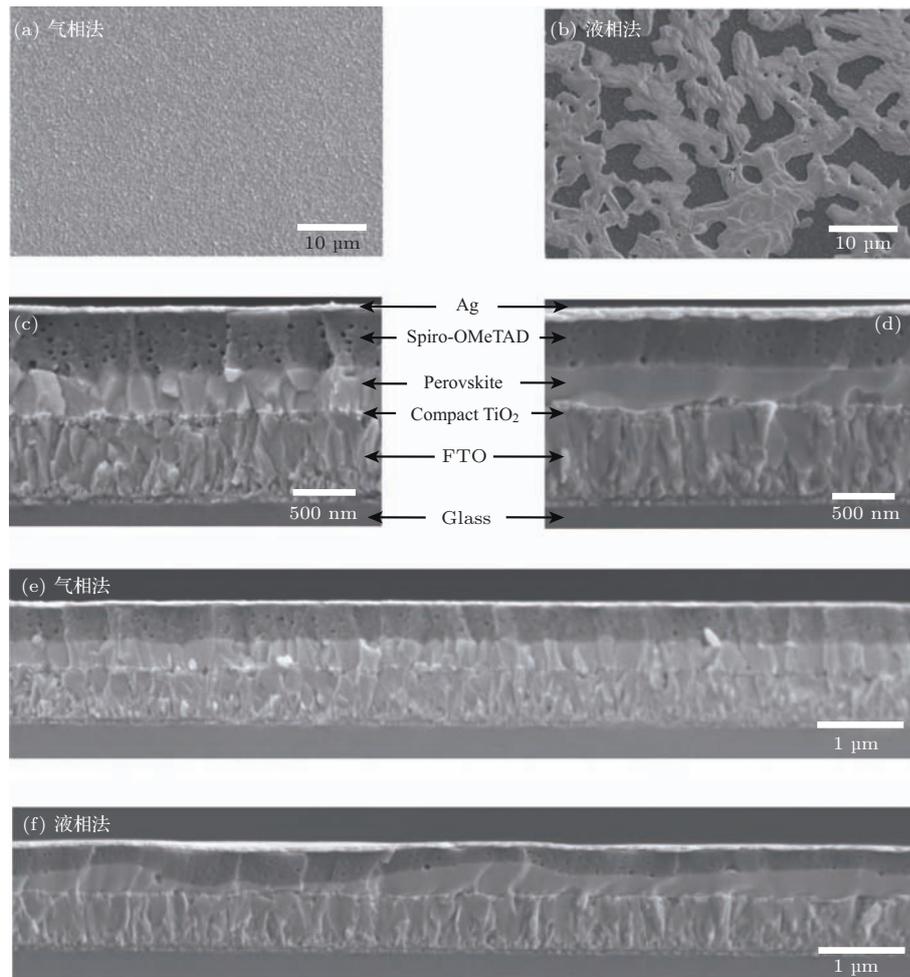


图10 气相法及溶液法制备的钙钛矿薄膜形貌 (a), (b) 钙钛矿薄膜的扫描电镜照片; (c), (d), (e), (f) 电池的断面扫描电镜照片^[5]

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].

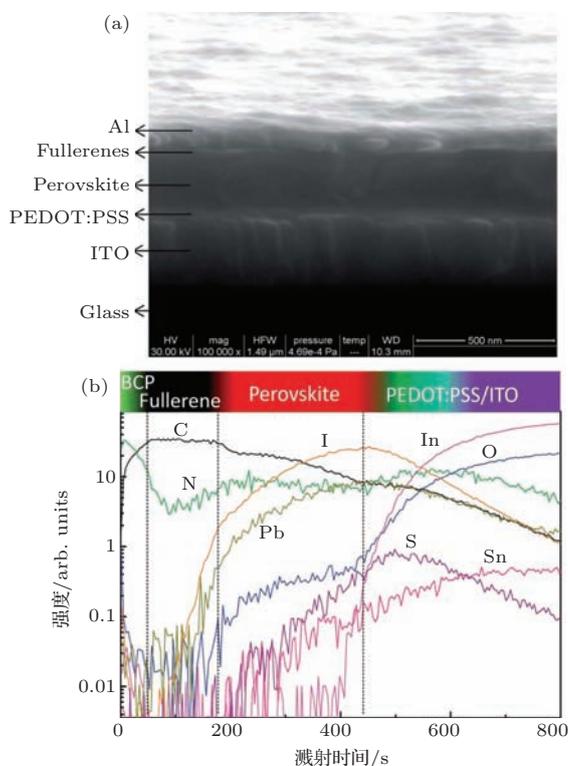


图 11 (a) 两步连续沉积法制备的钙钛矿/富勒烯平面异质结太阳能电池的截面扫描电镜照片; (b) 电池不同元素组成的 SIMS 深度剖析 [34]

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%.

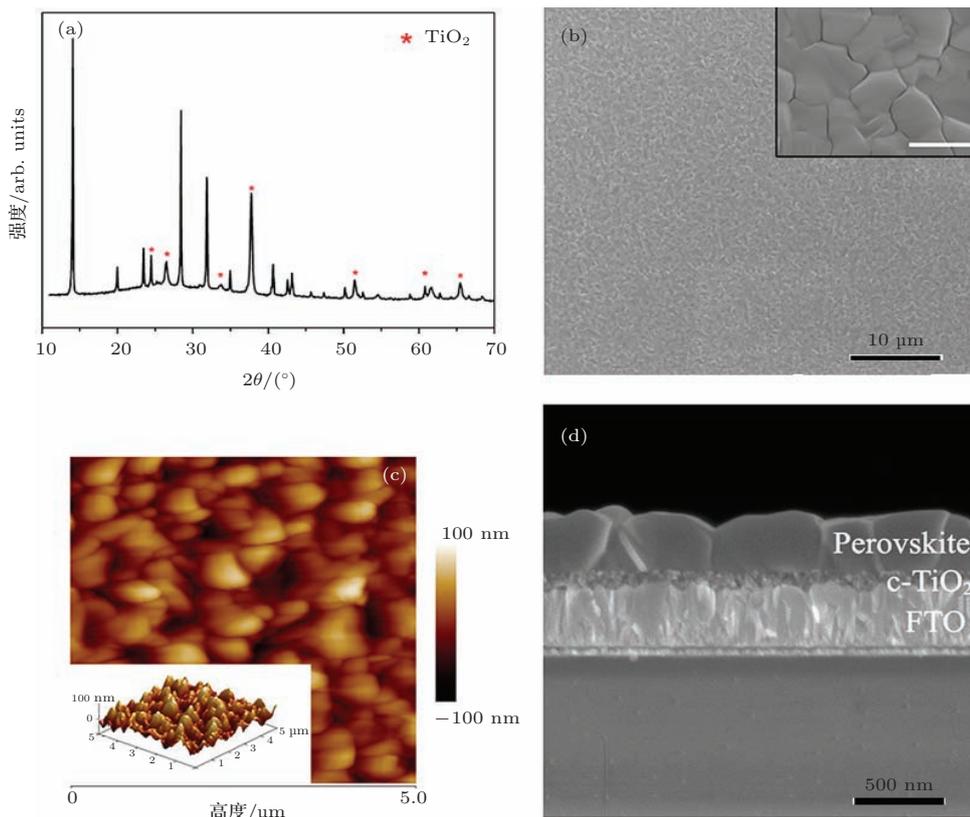


图12 FTO/c-TiO₂基底钙钛矿层,通过PbI₂层在CH₃NH₃I气氛中150 °C退火2 h原位反应制备得到 (a) X射线衍射图谱; (b) CH₃NH₃PbI₃层的表面扫描电镜照片(插图为高分辨电镜照片); (c) 轻敲模式原子力显微镜照片(插图为相应的三维模式图); (d) 截面扫描电镜照片^[66]

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].

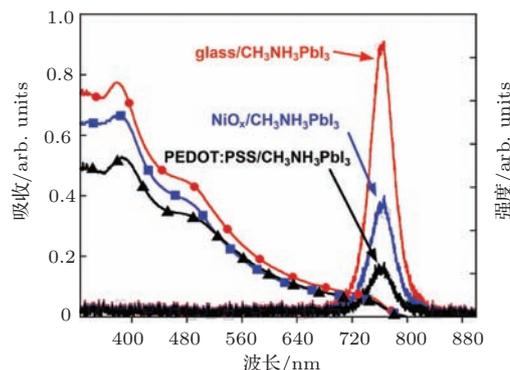


图13 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在玻璃、玻璃/ITO/ NiO_x 及ITO/PEDOT:PSS三种不同基底上的紫外可见吸收光谱及荧光光谱^[40]

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%.

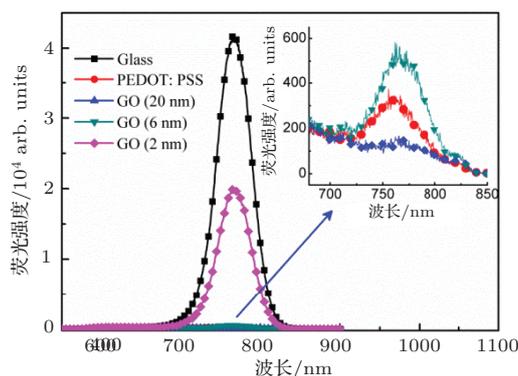


图14 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在玻璃、玻璃/GO及ITO/PEDOT:PSS三种不同基底上的紫外可见吸收光谱及荧光光谱^[46]

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。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 易溶于极性溶剂，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

钙钛矿太阳能电池中S形伏安特性研究

石将建 卫会云 朱立峰 许信 徐余颢 吕松涛 吴会觉 罗艳红 李冬梅 孟庆波

S-shaped current-voltage characteristics in perovskite solar cell

Shi Jiang-Jian Wei Hui-Yun Zhu Li-Feng Xu Xin Xu Yu-Zhuan Lü Song-Tao Wu Hui-Jue
Luo Yan-Hong Li Dong-Mei Meng Qing-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038402 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038402

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038402>

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 organo-inorganic 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>

平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳电池研究进展

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

物理学报.2015, 64(3): 038401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038401>

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

钙钛矿太阳能电池中S形伏安特性研究*

石将建 卫会云 朱立峰 许信 徐余颢 吕松涛 吴会觉
罗艳红 李冬梅 孟庆波†(中国科学院物理研究所, 中科院清洁能源重点实验室, 北京市新能源材料与器件重点实验室,
北京凝聚态国家实验室, 北京 100190)

(2014年10月23日收到; 2014年11月24日收到修改稿)

本文从理论模拟和实验角度研究了钙钛矿太阳能电池的伏安特性, 并着重探讨了由于界面电荷输运受限而产生的S形特征. 理论模拟表明, 当电池界面电荷输运速度逐渐降低时, 出现界面电荷积累, 影响电池输出性能. 实验研究表明, 当电池的背接触, 光阳极等界面电荷输运速度受限时, 即出现S形伏安特性, 降低电池效率. 然而, 由于电子和空穴在界面输运性质方面的差异, 以及电池中可能存在的独特的界面能带结构, 不同界面电荷输运受限而产生的S形伏安曲线又各具特征, 与电池内部实际的电荷分布以及输运方向有关. 本文的研究结果有助于阐明钙钛矿太阳能电池中存在的界面因素, 进而为界面设计和界面优化提供理论依据.

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 界面电荷输运, S形伏安特性

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

DOI: 10.7498/aps.64.038402

1 引言

对于半导体器件, 电荷产生, 存储以及输运是其基本电学特性, 反映了材料和器件的电荷注入, 扩散, 漂移以及复合等基本性质^[1]. 目前半导体器件的应用主要包括光电转换, 比如太阳能电池、LED 和半导体激光器, 电信号转换, 比如晶体管, 以及光信号转换, 比如光致发光器件. 这些均涉及器件电荷输运的基本特性. 在对其输运充分认识的基础上进行调控是获得高的器件性能的关键, 目前已成功应用于太阳能电池、晶体管以及发光等器件^[1-3]. 因此对器件电荷输运过程的认识和调控具有重要的意义. 为实现该目的, 目前研究中发展出光学和电学等多种测量手段, 能探测器件电荷的瞬态过程, 以及宏观输运等性质. 直流伏安测量就是一种可以有效探测半导体器件输运性质的重要手

段, 在器件电荷输运机制及复合性质等研究中有重要应用^[4].

钙钛矿太阳能电池是近几年发展迅速的光伏器件, 以钙钛矿有机卤化金属(比如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 作为吸光材料^[5,6]. 通过在器件结构, 薄膜沉积, 新材料以及界面调控等方面的研究, 目前该电池的光电转换效率已经突破 15%^[7-11], 且能在较低温度下实现柔性器件的制备^[12-15], 因此具备较好的商业应用前景和研究价值. 除了基于空穴传输材料的 p-i-n 电池, 为进一步降低成本和提高器件稳定性, 无空穴传输材料的 pn 型电池^[16,17], 以及廉价的碳材料均被发展并应用于该电池^[18,19], 并获得了较高的光电转换效率. 虽然该电池已经获得了较高的效率, 但实验研究主要集中在改善薄膜沉积条件和开发新材料, 对该器件更本质的电荷输运性质以及影响因素还没有十分清晰的认识和阐述. 而且常用于半导体器件和薄膜太阳能电池研究的伏安

* 北京市科委项目 (批准号: Z131100006013003)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB932903) 和国家自然科学基金 (批准号: 51372270, 51372272, 11474333, 21173260, 91233202, 91433205, 51421002) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qbmeng@iphy.ac.cn

分析方法也没有在该电池的研究中发挥应有的作用. 对电池复合的电学研究依然停留在依赖于交流阻抗谱的定性角度. 在半导体异质结中描述电荷运输的关键物理量, 比如本征载流子浓度, 掺杂浓度, 耗尽势垒等还没有得到系统可靠的研究. 这对进一步从理论角度出发, 研究器件工作机理, 改善器件电荷运输, 是不利的. 因此有必要从理论和实验的角度对该电池的电荷运输性质进行更系统的研究.

本文, 我们将探讨影响钙钛矿太阳能电池电荷运输的因素, 并从理论和实验的角度研究电荷运输受限而导致的S形伏安特性. 通过理论模拟发现, 当界面电荷运输速度降低时, 电池的实际输出电流将逐渐下降, 并出现S形的伏安特性, 电池的短路电流以及填充因子等也会明显降低. 在理论上, 我们从实验角度构造受限的界面电荷运输, 器件均出现了S形的伏安特性曲线. 该研究的意义在于阐述影响电池电荷运输和器件性能的物理和器件参数, 为从实验角度设计合理的器件结构, 改善器件性能提供理论指导. 同时本文也进一步凸显了伏安分析对于研究器件电荷运输的重要性和普适性.

2 理论模型与实验

为研究电荷运输对电池伏安特性和性能的影响, 结合钙钛矿太阳能电池的实际结构, 本文构建了光照条件下多界面电荷运输的物理模型, 如图1所示. 该模型主要包括恒定的光生电流 I_L , 以及分别表征电荷复合和界面电荷运输的二极管 D_1 和 D_2 , 且二极管的电荷运输均可用 Shockley 方程描述, 即 $I = I_0[\exp(eV/kT) - 1]$ [1]. 对该模型的模拟可以得到其光照下的伏安特性, 并能得到电荷运输对器件伏安特性及其性能的影响.

实验方面, 我们通过引入界面势垒层分别改变光生电荷分离界面, 光生电荷收集界面, 背接触界面的电荷运输, 进而研究其伏安特性, 并获得了不同参量对器件性能的影响. 钙钛矿太阳能电池的制备过程主要包括: 1) 利用旋涂方法, 在 F: SnO₂ (FTO) 导电玻璃上分别沉积 TiO₂ 致密和多孔层; 2) 利用两步沉积法, 在多孔层上沉积钙钛矿 CH₃NH₃PbI₃ 光吸收层; 3) 利用旋涂方法, 在吸收层上沉积有机空穴传输层 (HTM); 4) 在空穴传输

层上热蒸镀 Au 电极. TiO₂ 致密层, 多孔层厚度均可调, 以改变界面电荷运输性能.

3 结果与讨论

3.1 S形伏安特性的理论模拟和分析

图1(a)给出了钙钛矿太阳能电池的基本结构, 其中带隙为 1.6 eV 的钙钛矿 CH₃NH₃PbI₃ 用于产生光生载流子, 光生电子在 TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ 界面被抽取, 经多孔 TiO₂, 最后被 FTO 收集, 流经外电路, 最终到达金属背电极. 光生空穴在 CH₃NH₃PbI₃/HTM 界面被抽取, 经由 HTM 与电子复合, 构成电池回路. 在该过程中, 电荷运输主要发生在各薄层以及界面. FTO, 多孔 TiO₂, CH₃NH₃PbI₃, HTM 均被证明具备较好的电荷传输能力 [20], 因此在该电池中可能影响电荷运输的因素主要集中在界面处. 为研究界面电荷运输对电池性能的影响, 我们拓展了传统的理想单异质结模型, 将界面处的电荷运输量化为等效电路中的二极管, 如图1(b)所示, 以模拟电池工作状态. 因此, 其电荷运输方程可以写为

$$\begin{aligned} J_{ph} &= J_1 - J_2 \left[\exp\left(\frac{e(V + \eta)}{kT}\right) - 1 \right], \\ J_{D_2} &= J_0 \left[\exp\left(\frac{e\eta}{kT}\right) - 1 \right], \\ J_{ph} &= J_{D_2}, \end{aligned} \quad (1)$$

其中 J_{ph} 表示光阳极电流密度, J_{D_2} 表示某界面电流密度, J_1 为光生电流密度, J_2 和 J_0 分别为二极管

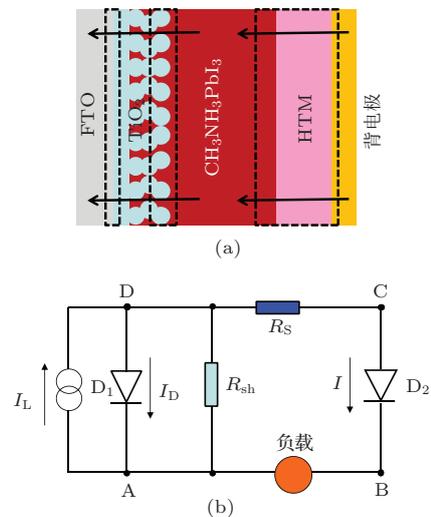


图1 钙钛矿太阳能电池结构(a)和简化的等效电路(b)示意图

D_1 和 D_2 的饱和电流密度, V 为电池输出电压, η 为界面分压. 为保证电荷守恒, $J_{ph} = J_{D_2}$. 求解该方程, 可得到电池输出光电流与光电压的关系, 即

$$J = J_0 \left\{ \frac{J_0 + J_1 + J_2}{J_0 + J_2 \exp[eV/(k_B T)]} - 1 \right\}. \quad (2)$$

由(2)式可知, 除了传统的单异质结参数, 表征界面传输速度的参量 J_0 也会显著影响电池的输出性能. 为清晰看出 J_0 的影响, 图 2(a) 和 (b) 分别给出了不同 J_0 时电池的伏安特性曲线, 和电池短路电流 (J_{SC}) 以及填充因子 (FF) 对 J_0 的依赖关系. 如图 2(a) 所示, 当 J_0 较大时, 电池的伏安曲线为典型的高效太阳能电池的输出曲线. 当 J_0 逐渐减小, 电池伏安曲线在高电压区出现下降现象, 并开始出现 S 形曲线, 电池的输出性能明显降低. 由图 2(b)

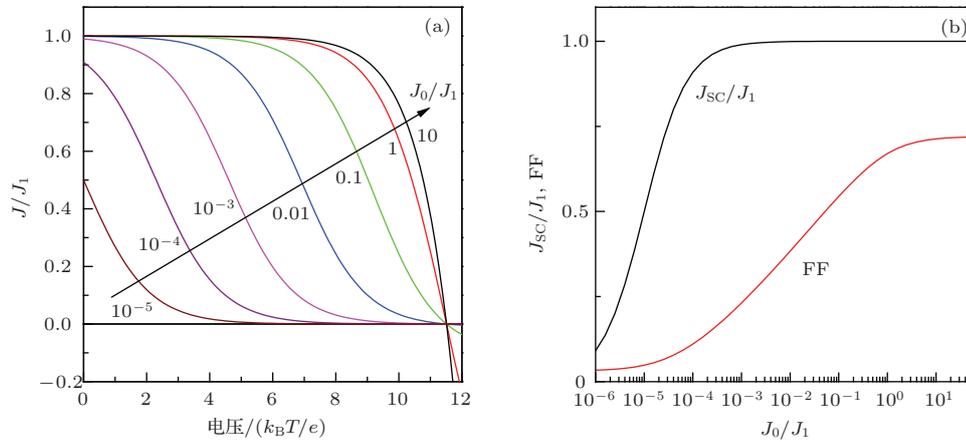


图 2 (a) 太阳能电池中 S 形曲线模拟结果和 (b) 界面电荷传输对电池短路电流和填充因子的影响

3.2 pn 型钙钛矿太阳能电池中的 S 形伏安特性

图 3 给出了无空穴传输材料 pn 型钙钛矿电池中由于背接触区的电荷传输受限而出现的 S 形伏安曲线. 实验中我们发现, 在无空穴传输材料钙钛矿电池中经常会出现如图 3(a) 中黑色曲线所示的伏安曲线. 该曲线在 400 到 800 mV 间出现弯曲的 S 形特征, 但电压进一步升高以致电流反向时, 该 S 形特征又消失了. 在同样实验条件下, 如果增加 HTM 层, 这样的 S 形特征则会消失, 表现为正常的电池输出曲线. 结合薄膜形貌和瞬态荧光测量, 该 S 形特征曲线的出现主要归因于该电池工作时较慢的背表面空穴抽取, 使得背表面出现电荷积累. 但不同于图 2(a), 该电池在电流反向后并未出现传输受限特征. 因此该电池出现的 S 形特征, 主要是光

可知, 电池的 J_{SC} 和 FF 均会随着 J_0 的减小呈现单调下降趋势, 进而降低电池输出性能. 综上, 电池伏安特性可以反映电池的电荷输运状态, S 形曲线的出现反映了电池中存在受限的界面电荷输运.

J_0 影响电池伏安特性的本质原因在于, 受限的界面输运使得部分自由电荷出现积累, 而积累的电荷将产生电场, 进一步阻止光生电荷的抽取和收集, 因而降低电池的输出性能 [21,22]. 这样的电荷积累可能会增强界面复合, 以致进一步降低电池性能 [2]. 所以保证电池界面电荷的顺利传输是保证电池性能的关键. 需要指出的是, 图 1(a) 给出的是简化的界面电荷输运模型. 在实际器件中, 这样的界面电荷输运受限可能只是单向的. 比如由于能带失配, 电子和空穴传输的受限程度则显著不同.

生载流子在低的界面输运速度下出现的积累. 而电流反向后, 该积累将消失, 其完整特性可通过对电池载流子分布的计算进行描述 [21]. 值得指出的, 该 S 形曲线特征即反映了界面对电子和空穴输运限制的不同.

图 3(b) 给出了无空穴传输材料钙钛矿电池中出现的另一种 S 形伏安特性. 该 S 形特征的出现主要由于在光吸收层与背电极间沉积了一定厚度的绝缘层. 实验发现, 当该绝缘层厚度很薄时, 电池的性能得到显著提升. 但当该绝缘层厚度进一步增加时, 出现了显著的 S 形特征. 当电流反向后, 该电池依然体现出电荷输运受限特征, 与图 2(a) 的模拟结果一致. 因此该绝缘层同等程度地阻止了背接触界面的电子和空穴输运, 降低了电池的整体输运性能. 该结论也得到了电池电荷输运阻抗测量结果的确认.

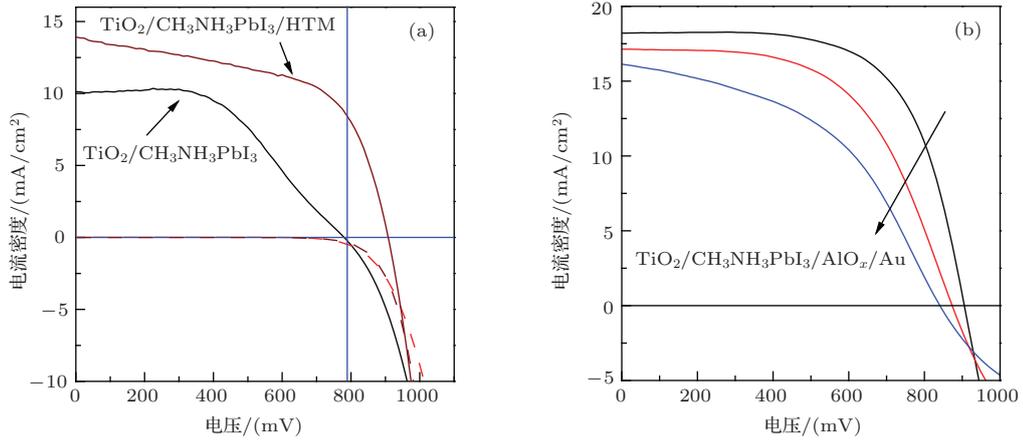


图3 无空穴传输材料pn型钙钛矿电池中出现的S形状安曲线, 由于(a)较慢的背表面多子复合速度和(b)受限的背接触电子运输速度

对于钙钛矿太阳能电池, 吸光材料的半导体性质尚未得到系统的研究. 当其载流子浓度很高时, 其费米能级将可能低于Au的费米能级^[23], 因此在背接触区域可能会出现影响电荷运输的势垒, 以致在光照条件下出现电荷的积累. 对于液相沉积的钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜, 其形貌依然存在一定的不可控性, 可能导致与Au较差的接触, 由此也会出现电荷运输的受限^[24]. 故, 对于无空穴传输材料钙钛矿太阳能电池, 背接触的设计和优化是保证电荷运输, 提高电池性能的关键.

3.3 p-i-n型钙钛矿太阳能电池中的S形状伏安特性

在保证背接触区域电荷运输时, 该电池依然可能存在电荷运输受限因素, 进而出现S形状伏安特性. 图4给出了基于HTM的p-i-n型钙钛矿电池中出现的S形状伏安特性曲线. 如图4(a)所示, 当 TiO_2 致密层厚度从5 nm增加到15 nm, 电池性能显著

提高, 归因于一定厚度的致密层抑制了电池前表面的空穴复合^[3]. 然而, TiO_2 致密层厚度的进一步增加将导致S形状伏安特征的出现. 且与图2(a)类似, 该特征在电流反向后依然保持, 较好地满足图1(b)所示的电荷运输模型. 故, 虽然电池前表面的空穴复合可以通过增加 TiO_2 致密层的厚度而得到有效抑制, 但该界面的电荷运输和收集速率也会被显著降低, 从而导致界面电荷积累.

瞬态吸收光谱的研究发现, TiO_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{-PbI}_3$ 界面存在的二相 PbI_2 会降低光生电子的抽取速率^[25]. 而目前常用的吸收层沉积方法很可能在多孔结构中产生界面 PbI_2 层. 因而, 在光照工作情况下, 该电池也可能在多孔 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 界面产生电荷积累. 由于吸收层材料沉积的实验条件, 多孔膜较厚时, 界面二相 PbI_2 存在的概率更大. 实验中, 当 TiO_2 多孔膜厚度为200 nm时, 电池则表现出完美的二极管曲线, 正扫效率达到15.5%. 而

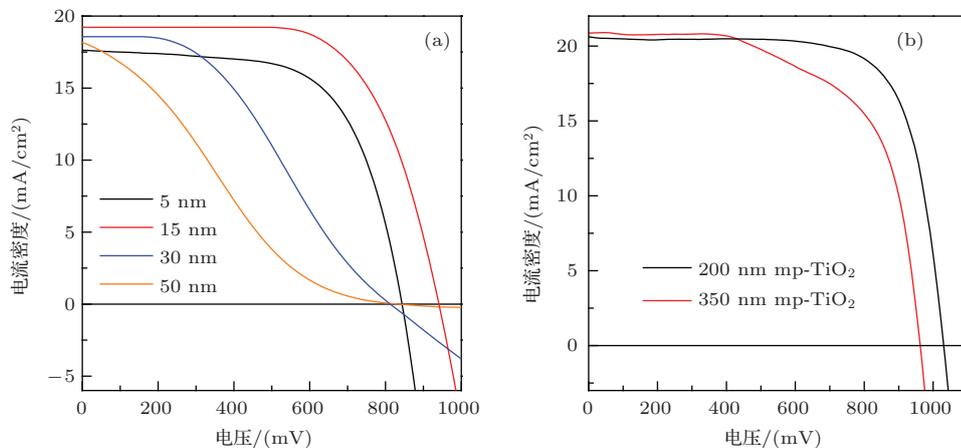


图4 p-i-n钙钛矿电池中出现的S形状伏安曲线, 由于(a)受限的 TiO_2/FTO 界面和(b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ 界面电荷运输

多孔膜厚度为 350 nm 时, 电池出现了 S 形伏安特性, 如图 4(b) 所示. 然而该 S 形特征却不同于以上讨论的各种情形, 只出现在了较小的电压范围内, 可能与 $\text{TiO}_2/\text{PbI}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 界面独特的能带结构有关. 因此, 对于钙钛矿太阳能电池, 光阳极结构中的电荷输运也会显著影响电池性能. 精确控制界面层厚度, 消除界面势垒及二相, 对于提高电池效率具有重要意义.

表 1 不同电池条件下拟合得到的 J_0/J_1 参数值

电池条件	pn 结背表面	AlO_x 界面层	50 nm 底层
J_0/J_1	3×10^{-3}	7.5×10^{-3}	4×10^{-5}

表 1 给出了不同电池条件下拟合得到的 J_0/J_1 参数值. 可见, 当电池界面电荷输运受限时, 会出现较为明显的 S 形伏安特性, 且其特征随着 J_0/J_1 的减小而增强, 与上述的理论和实验讨论一致.

4 结 论

本文从理论模拟和实验角度研究了钙钛矿太阳能电池的伏安特性, 并着重探讨了由于界面电荷输运受限而产生的 S 形特征. 理论模拟表明, 当电池界面电荷输运速度逐渐降低时, 出现界面电荷积累, 影响电池输出性能. 实验研究表明, 当电池的后接触, 光阳极等界面电荷输运速度受限时, 即出现 S 形伏安特性, 降低电池效率. 然而, 由于电子和空穴在界面输运性质方面的差异, 以及电池中可能存在的独特的界面能带结构, 不同界面电荷输运受限而产生的 S 形伏安曲线又各具特征, 与电池内部实际的电荷分布以及输运方向有关. 文本的研究结果有助于阐明钙钛矿太阳能电池中存在的电荷输运的界面因素, 进而为界面设计和界面优化提供理论依据.

参考文献

[1] Sze S M, Kwok K Ng 2006 *Physics of Semiconductor Devices* (New York: John Wiley & Sons, Ltd)

[2] Jiang J P, Sun C C 2010 *Heterojunction Principles and Devices* (Beijing: Publishing house of electronics industry) (in Chinese) [江剑平孙成城 2010 异质结原理与器件 (北京: 电子工业出版社)]

[3] Luque A, Hegedus S 2011 *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (UK: John Wiley & Sons, Ltd)

[4] Steven H, Shafarman W N 2004 *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **12** 155

[5] Kojima A, Toshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050

[6] 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

[7] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Baker R H, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2013 *Nature* **499** 316

[8] Liu M, Johnston B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395

[9] 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

[10] Xiao Z, Bi C, Shao Y, Dong Q, Wang Q, Yuan Y, Wang C, Gao Y, Huang J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2619

[11] Im J H, Jang I H, Pellet N, Grätzel M, Park N G 2014 *Nat. Nanotech.* **9** 927

[12] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, Yang W S, Ryu S, Seok S I 2014 *Nat. Mater.* **13** 897

[13] You J, Hong Z, Yang Y, Chen Q, Cai M, Song T, Chen C, Lu S, Liu Y, Zhou H, Yang Y 2014 *ACS Nano* **8** 1674

[14] Docampo P, Ball J M, Daewich M, Eperon G E, Snaith H J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2761

[15] Liu D, Kelly T L 2014 *Nat. Photon.* **8** 133

[16] Laban W A, Etgar L 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 3249

[17] 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

[18] 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

[19] Wei Z, Chen H, Yan K, Yang S H 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* DOI: 10.1002/anie.201408638

[20] 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

[21] Wagenpfahl A, Rauh D, Binder M, Deibel C, Dyakonov V 2010 *Phys. Rev. B* **82** 115306

[22] Gupta D, Bag M, Narayan K S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 093301

[23] Shi J, Luo Y, Wei H, Luo J, Dong J, Lv S, Xiao J, Xu Y, Zhu L, Xu X, Wu H, Li D, Meng Q 2014 *ACS Appl. Mater. Interf.* **6** 9711

[24] Gupta D, Mukhopadhyay S, Narayan K S 2010 *Solar Energy Mater. Solar Cells* **94** 1309

[25] Wang L, McCleese C, Kovalsky A, Zhao Y, Burda C 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 12205

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

S-shaped current-voltage characteristics in perovskite solar cell*

Shi Jiang-Jian Wei Hui-Yun Zhu Li-Feng Xu Xin Xu Yu-Zhuan Lü Song-Tao
Wu Hui-Jue Luo Yan-Hong Li Dong-Mei Meng Qing-Bo[†]

(Key Laboratory for Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences; Beijing Key Laboratory for New Energy Materials and Devices; Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 23 October 2014; revised manuscript received 24 November 2014)

Abstract

Analysis of the DC current-voltage (I - V) characteristics is an effective approach to investigate the charge transport properties in a solar cell. The perovskite solar cell attracted wide research interest in the past two years due to their outstanding photovoltaic capacity. However, the charge transport characteristics and working principles of this kind of cells have not been clearly clarified. In this work, the I - V characteristics of the perovskite solar cell have been investigated from the experimental and theoretical perspective views. Moreover, the S-shaped I - V feature coming from the limitation of interfacial charge transport was focused on. With a series connected diode model, the I - V characteristics of the solar cell are investigated and simulated. It is found that the charge accumulation appears gradually when the interfacial charge transport velocity is decreased, lowering the output of the cell. When the interfacial charge transport decreases gradually, the short-circuit current density and the fill factor of the cell also decrease obviously. In experiments, limitations of charge transport at the front and back contacts of the cell have been designed, successfully producing varied S-shaped I - V features. It is found that both in the hole transport material-free and in the p-i-n perovskite solar cells, the S-shaped I - V characteristics can appear. Moreover, the origins of these features in various experimental conditions have also been discussed, which can be the energy barriers or large charge transport resistances in the cell. These energy barriers and resistances will lower the charge transport velocity and may cause charge accumulation, thus leading to the appearance of the S-shaped features. Meanwhile, the emerging S-shaped I - V curves all have their own features, which may be due to the specific interfacial energy band structures. Thus, to promote the cell performance, the charge transport and interface energy barrier should be attached importance to and carefully designed. This work directly shows the interface factors that can significantly affect the cell performance, and gives a theoretical guide in cell design. By considering these limiting factors, the cell fabrication has been carefully designed with the control on the thickness of the mesoporous layer and the perovskite absorber film deposition, and a forward-swept efficiency of 15.5% can be achieved without any modification of the cell.

Keywords: perovskite solar cell, interfacial charge transport, S-shaped current-voltage characteristics

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

DOI: 10.7498/aps.64.038402

* Project supported by the Beijing Science and Technology Committee (Grant No. Z131100006013003), the National Key Basic Research Program (Grant No. 2012CB932903), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51372270, 51372272, 11474333, 21173260, 91233202, 91433205, 51421002).

[†] Corresponding author. E-mail: qbmeng@iphy.ac.cn

溶剂对钙钛矿薄膜形貌和结晶性的影响研究

王栋 朱慧敏 周忠敏 王在伟 吕思刘 逢淑平 崔光磊

Effect of solvent on the perovskite thin film morphology and crystallinity

Wang Dong Zhu Hui-Min Zhou Zhong-Min Wang Zai-Wei Lü Si-Liu Pang Shu-Ping Cui Guang-Lei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038403 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038403

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038403>

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 organotinorganic hybrid solar cells

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

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>

平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳电池研究进展

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

物理学报.2015, 64(3): 038401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038401>

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

溶剂对钙钛矿薄膜形貌和结晶性的影响研究*

王栋¹⁾²⁾ 朱慧敏²⁾ 周忠敏²⁾ 王在伟¹⁾²⁾ 吕思刘²⁾逢淑平^{2)†} 崔光磊^{2)‡}

1)(中国科学院大学, 北京 100049)

2)(中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 青岛 266000)

(2014年10月20日收到; 2014年11月23日收到修改稿)

溶剂对钙钛矿太阳能电池器件有着至关重要的影响. 基于目前常用的 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 和丁内酯 (GBL) 溶剂, 一步溶液旋涂技术和介孔电池结构, 制备的钙钛矿薄膜的形貌、结晶性, 以及最终的器件光电转化效率存在较大的差异, 利用 DMF 作为溶剂, 效率仅为 2.8%, 而基于 GBL 的电池效率可以达到 10.1%. 结合 SEM, HRTEM, XRD 和 UV 等表征手段, 分析了钙钛矿从 DMF 溶液和 GBL 溶液中结晶析出的不同机理, 明确了溶剂跟 PbI_2 的配位作用对钙钛矿的溶解、析出过程的制约作用, 揭示了造成器件效率差异的本质原因.

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 溶剂, 配位作用

PACS: 84.60.Jt, 85.30.-z, 61.46.-w, 81.07.Bc

DOI: 10.7498/aps.64.038403

1 引言

有机-无机混合钙钛矿材料具有高效率 and 价格低廉的特点, 在太阳能电池中有广泛的应用前景^[1]. 近五年来, 基于卤化铅钙钛矿的全固态薄膜太阳能电池效率从 3.8% 迅速的增长到 19.3%^[2,3]. 卤化铅钙钛矿 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, $X = \text{Cl}, \text{I}, \text{Br}$) 是一种直接带隙材料并在整个可见光波段中展现出了强吸光能力^[4]. 该类材料是双极性的, 可同时传输电子和空穴, 因而可以用于全固态的太阳能电池中^[5-7]. 薄膜钙钛矿电池效率主要决定于钙钛矿层, 空穴传输层 (HTL), 电子传输层 (ETL) 的性质. 其中, 空穴传输层通常采用宽带隙的材料, 如 spiro-MeOTAD, P3HT 等, 这类材料具有高空穴迁移率^[8-11]. 电子传输层需要与钙钛矿能级匹配且具有良好的电子传输性能, 如 TiO_2 , ZnO 等^[12-14].

钙钛矿层的形貌和结晶性直接影响到电荷的传输与复合, 进而影响电池光电转换效率^[15,16].

目前已报道有多种薄膜制备工艺技术, 宏观上可分为一步法, 两步法等^[17-24]. 一步法主要有一步溶液旋涂法、共蒸发法等; 两步法主要有浸泡法、两步旋涂法、连续蒸发法等. 蒸发法是指将钙钛矿前驱体 PbI_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) 蒸镀到基底上, 然后两者固相反应生成钙钛矿薄膜^[20]. 这种方法所成薄膜均匀性和结晶性都非常高. 但是由于该方法对仪器要求较高, 且参数要求控制精确. 两步旋涂和浸泡法同样存在工艺上的复杂性, 需要控制的因素较多. 而相对而言, 一步溶液法成本较低, 操作简单, 有利于用于大规模制备^[25], 这也是目前应用最多的成膜技术. 但目前所制备的钙钛矿薄膜的形貌和结晶性受溶剂影响较大^[26,27], 而钙钛矿的形貌和结晶性是制约光生载流子在钙钛矿材料中的分离和传输的关键^[28-30]. 因此, 深入探讨钙钛矿

* 国家自然科学基金 (批准号: 51202266), 山东省自然科学基金 (批准号: ZR2013FZ001) 和青岛市应用基础研究基金 (批准号: 14-2-4-8-jch) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: pangsp@qibebt.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: cuigl@qibebt.ac.cn

从不同溶剂中结晶的机理, 有助于揭示溶剂在钙钛矿成膜过程中的作用, 这将为进一步优化一步溶液法成膜工艺提供必要的理论指导.

本文选用 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 和丁内酯 (GBL) 两种不同溶剂, 配制了甲胺铅碘 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 钙钛矿溶液, 分别利用一步溶液法制备了介孔钙钛矿太阳能电池器件, 分别得到了 2.8% 和 10.1% 的光电转换效率. 使用扫描电子显微镜 (SEM) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 深入研究了溶剂对其成膜性和结晶性的影响. 结合 X 射线衍射 (XRD) 和紫外可见吸收光谱 (UV) 测试, 分析了溶剂分子跟 Pb^{2+} 离子的配位作用在钙钛矿的溶解、析出过程中的作用.

2 实验部分

2.1 碘化甲胺 (MAI) 的合成

碘化甲胺使用甲胺水溶液和氢碘酸反应制得. 在量筒中量取甲胺醇溶液 15 mL (27%, 0.078 mol), 量取氢碘酸 12.5 mL (45%, 0.066 mol), 甲胺醇溶液稍过量是为了保证氢碘酸完全反应. 将三口烧瓶置于冰浴中, 使用注射器依次将甲胺醇溶液和氢碘酸溶液注入三口烧瓶内并持续搅拌半小时. 反应过程中持续通入 N_2 气以保证瓶内的惰性气氛. 反应完全后, 溶液呈淡黄色. 将溶液转移至旋转蒸发器, 使用 60 °C 水浴旋蒸. 旋蒸过程中会析出白色晶体, 持续旋蒸至瓶内有大量黄白色晶体生成. 可在瓶内加入少量的无水乙醇, 以加快溶剂挥发速度. 产物不可完全蒸干, 当瓶内有极少量溶剂残余时, 应结束旋蒸. 使用大量的无水乙醚抽滤清洗旋蒸产物, 至黄白色产物变成白色. 将白色产物放入 60 °C 真空烘箱烘干 12 h, 得到白色粉末, 即碘化甲胺.

2.2 甲胺铅碘钙钛矿的合成

称取等摩尔比的 PbI_2 和 MAI, 加入 DMF 溶液并搅拌 1 h, 获得 40 wt% 的钙钛矿 DMF 溶液. 称取等摩尔比的 PbI_2 和 MAI, 加入 GBL 溶液, 加热至 60 °C 并搅拌 1 h, 获得 40 wt% 的钙钛矿 GBL 溶液.

2.3 器件制备

甲胺铅碘钙钛矿电池在 FTO 玻璃基底上制备. 基底使用锌粉和 3% 的盐酸水溶液刻蚀, 然后依次

使用去离子水, 丙酮和无水乙醇超声清洗并干燥. 约 30 nm 厚的 TiO_2 致密层由 TiO_2 凝胶在 550 °C 空气中煅烧 0.5 h 制得. TiO_2 凝胶的制备采用报道过的方法 [31]. 在致密层上旋涂稀释的商业 TiO_2 浆料 (用无水乙醇稀释 2.5 倍), 在 550 °C 空气中煅烧半小时制得约 500 nm 厚的 TiO_2 介孔层. 在 TiO_2 介孔层上使用 4000 r/min 旋涂甲胺铅碘的 DMF 溶液, 并在手套箱内 100 °C 加热 0.5 h 得到黑色的钙钛矿薄膜. 在 TiO_2 介孔层上使用 4000 r/min 旋涂加热的甲胺铅碘的 GBL 溶液 (60 °C), 并在手套箱内 100 °C 加热 1 h 得到黑色的钙钛矿薄膜. 得到的薄膜一部分进行 XRD, SEM, HRTEM 和 UV 测试. 另一部分组装成完整的电池, 空穴传输层采用了 spiro-MeOTAD 的氯苯溶液 (掺杂了叔丁基吡啶 tBP 和二(三氟甲基磺酰) 锂 Li-TFSI), 3000 r/min 旋涂后在空气中暴露氧化 12 h. 之后在空穴传输层上蒸镀约 100 nm 厚的 Ag 电极.

2.4 测试及表征

XRD 图谱在室温下使用 Bruker-AXS 衍射仪进行测试. UV 测试使用 Hitachi U-4100 测试仪. SEM 图像使用 Hitachi S-4800 扫描电镜获得. *J-V* 特性曲线使用 Keithley 2400 系列测试仪测试, 太阳光模拟器使用 AM 1.5G 滤光片, 采用光功率计标定光强为 100 mW/cm². 钙钛矿电池的标准面积是 0.16 cm². 钙钛矿层的制备及退火是在手套箱内完成的, 后续操作在空气中进行, 相对湿度控制在 40% 以下.

3 结果与讨论

3.1 钙钛矿层的形貌及电池效率

钙钛矿溶液在介孔层上成膜的形貌如图 1 所示. 图 1 (a) 是钙钛矿 DMF 溶液 4000 r/min 旋涂并在手套箱中 100 °C 退火 30 min 后的表面形貌. 钙钛矿在介孔层表面形成了一层非常不均匀的覆盖 (capping) 层, 该层由许多长度 3—5 μm, 宽度 0.5—1 μm 的针状晶体组成, 介孔层有大量的裸露. 在更大的放大倍数下 (图 1 (b)) 可以看到, 针状晶体的分布无序, 且长度和宽度有明显的差异. 而且晶体的表面粗糙, 尖端有明显劈裂的现象. 视野中裸露的介孔层可以清晰的看出 TiO_2 颗粒. 进一步从截面 (图 1 (c)) 中可以看出, 针状晶体的厚度约 200

nm, 实际上是一种带状结构. 而且部分晶体处于悬空状态. 在介孔层中, TiO_2 颗粒之间有明显的缝隙, 说明大部分区域没有钙钛矿的填充. 因而总体来讲钙钛矿 DMF 溶液在介孔层上成膜的均匀性和对介孔层的填充较差, 这不利于载流子在其内部长距离传输 [32].

图 1 (d), (e) 是不同放大倍数下钙钛矿 GBL 溶液 4000 r/min 旋涂并在手套箱中 100°C 退火 30 min 后的表面形貌. 介孔层表面的 capping 层由一系列独立的岛状钙钛矿晶体组成, 岛中间区域颜色明显较边缘更深, 说明表面中间区域的厚度更厚. 岛之间是 TiO_2 介孔层结构, TiO_2 颗粒之间被钙钛矿完全填充, 没有明显的缝隙结构. 岛状的钙钛矿 capping 层分布均匀, 表面相对平滑, 其表面在高倍图像中能清晰的观察到台阶状结构, 表明其具有良好的结晶性. 从截面 (图 1 (f)) 中进一步观察到, 其在介孔层上形成了厚度均匀的 capping 层, 厚度约 200 nm. 在 TiO_2 介孔层的内部, 钙钛矿填充密实, 钙钛矿和 TiO_2 颗粒接触良好.

除了钙钛矿的形貌, 其结晶性是影响载流子传

输路径的另一关键因素, 有序规则的晶格排列必然有利于载流子长距离的传输而不被复合. 我们发现, 不同的溶剂体系在影响钙钛矿形貌的同时, 也决定着钙钛矿的结晶性. 为了减小制样过程中水汽的影响, 采用直接在铜网表面制备钙钛矿薄膜的技术. 首先将钙钛矿 DMF 溶液和 GBL 溶液分别滴加到铜网上, 快速旋干. 然后转移到烘箱中 100°C 加热半小时. 这样尽量模拟钙钛矿在介孔 TiO_2 上成膜的过程, 尽可能的保证了所得图像能够真实的反应电池中钙钛矿层的信息. 图 2 为不同溶剂制备的钙钛矿薄膜的高分辨图像. 图 2 (a) 是钙钛矿 DMF 溶液成膜的高分辨图像. 视野中可以看到相对一致、有序的晶向, 表明薄膜结晶性较好, 但是从图中可以明显的观察到位错缺陷的存在, 这些缺陷的产生可能跟图 1 中劈裂现象的成因一致. 这种缺陷的存在将不利于载流子的传输并增大电子和空穴的复合概率. 图 2 (b) 是钙钛矿 GBL 溶液所成薄膜的高分辨图像. 其结晶性也很高, 且视野中没有明显的缺陷. 表明 GBL 溶液成膜的缺陷浓度明显低于 DMF 溶液.

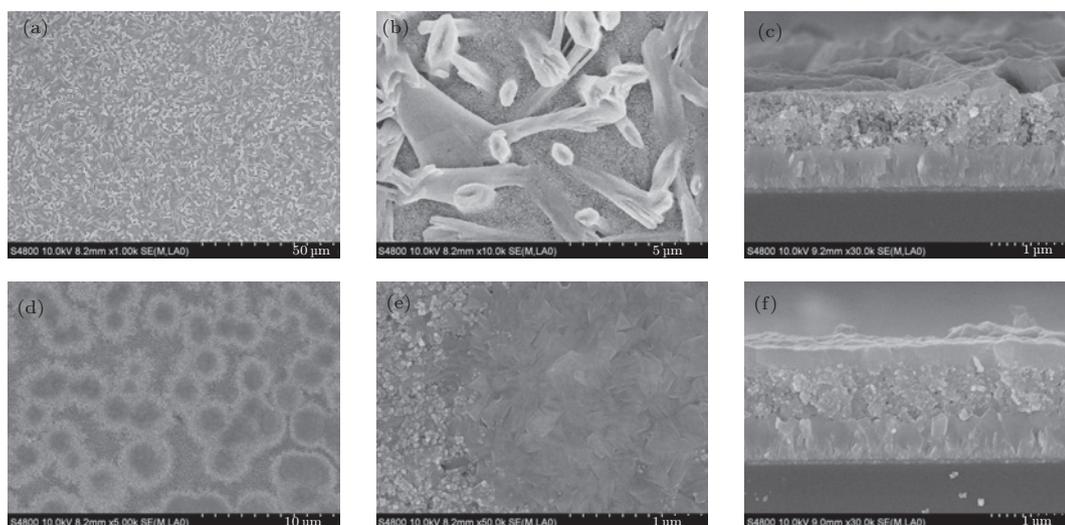


图 1 钙钛矿 DMF 溶液 (a), (b), (c) 和钙钛矿 GBL 溶液 (d), (e), (f) 在介孔层上旋涂的表面和截面形貌

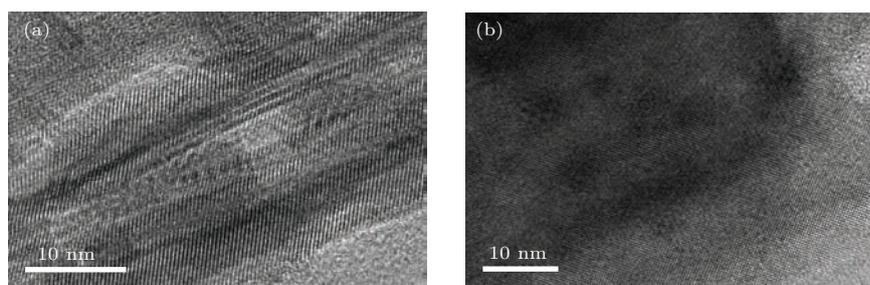


图 2 钙钛矿 DMF 溶液 (a) 和钙钛矿 GBL 溶液 (b) 成膜的高分辨图像

在上述钙钛矿薄膜的基础上, 旋涂 spiro-MeOTAD, 并蒸镀 Ag 电极, 组装成电池. 具体操作步骤如实验部分所描述. 电池 J - V 曲线如图 3 所示. 使用 GBL 溶剂制备的电池效率高达 10.1%, 开路电压 (V_{OC}) 为 0.85 V, 短路电流 (I_{sc}) 为 20.5 mA/cm^2 , 填充因子 (FF) 为 0.58 (图 3 红线), 而使用 DMF 溶剂制备的电池效率仅有 2.8%, V_{OC} 为 0.75 V, I_{sc} 为 10.3 mA/cm^2 , FF 为 0.37 (图 3 黑线). 这充分体现了钙钛矿薄膜均匀性和结晶性对电池效率的重要影响. 钙钛矿的 GBL 溶液制备的薄膜均匀性高, 裸露的介孔 TiO_2 较少, 从而防止 ETL 和 HTL 直接接触造成的电荷复合 [15], 所以使用 GBL 溶液制备的电池开路电压明显高于使用 DMF 溶液制备的电池. 高的薄膜均匀性也可以减少孔洞结构存在导致的散射和透光问题, 提高薄膜的吸光率, 进而提高电池的 I_{sc} . 使用 GBL 溶剂制备的钙钛矿薄膜缺陷浓度低, 可以提高电荷在薄膜中的传输效率, 也能起到减少电荷复合的作用. 钙钛矿 GBL 溶液所成薄膜在介孔 TiO_2 中的填充性较好, 有利于光生电子快速的被收集并传输到电极处 [9], 从而降低了电荷复合及接触电阻 [33], 这也是使用 GBL 溶剂制备的电池的 V_{OC} , I_{sc} 及 FF 较高的原因之一.

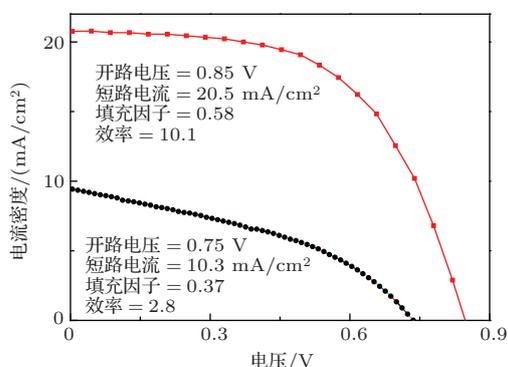


图 3 介孔结构钙钛矿薄膜电池的电流-电压曲线 (红线是使用 GBL 溶剂制备的电池, 黑线是使用 DMF 溶剂制备的电池)

3.2 钙钛矿在不同溶液中的析出过程研究

基于对使用不同溶剂的钙钛矿溶液的成膜性研究, 我们认为钙钛矿的 DMF 溶液成膜的形貌和结晶性与钙钛矿 GBL 溶液有着显著差异, 这是由于甲胺铅碘钙钛矿从两种溶剂中结晶析出的过程不同所造成的.

为了研究不同溶剂中, 加热对钙钛矿结晶的

影响, 首先研究了钙钛矿前驱体在 DMF, GBL 中的溶解和析出特性. 分别配置了钙钛矿 DMF 溶液和钙钛矿 GBL 溶液. 在常温下, 钙钛矿 DMF 溶液 (40 wt%) 是黄色悬浊液, 有白色的不溶物悬浮 (图 4(a) 左), 当将样品瓶放入烘箱中加热至 80 °C 时, 黄色悬浊液变成棕黄色溶液 (图 4(a) 右). 钙钛矿 GBL 溶液在常温下有大量白色沉淀, 但烘箱加热至 60 °C 后沉淀消失, 变成黄色澄清溶液, 继续加热至 80 °C 后, 溶液中有黑色沉淀析出 (图 4(b) 右). 黑色沉淀是钙钛矿单晶.

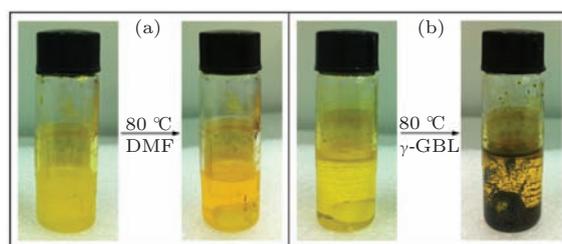


图 4 钙钛矿 DMF 溶液 (a) 和钙钛矿 GBL 溶液 (b) 加热前后对比图

钙钛矿前驱体在溶液中的溶解是一个复杂的过程, 具体机理尚未有明确解释. 总体上, 钙钛矿溶解度大小跟 Pb^{2+} 离子与溶剂分子、MAI 的配位作用强弱密切相关. 实验表明, 常温下 PbI_2 在 DMF 溶剂中可以溶解, 而加热至 60 °C 时, PbI_2 在 DMF 中的溶解度最高可达 30 wt% 左右. 而无论是是否加热, GBL 溶剂都不能单独的溶解 PbI_2 . 这充分证明了 Pb^{2+} 离子与 DMF 分子的配位作用远高于 GBL 分子. 加热温度达到 80 °C 时, PbI_2 , MAI 的 DMF 溶液没有太大变化, 而在 GBL 溶剂中, 黑色 MAPbI_3 晶体析出, 说明在高温下, 由于 MAI 跟 PbI_2 的相互作用加强, 使溶剂 GBL 分子从 Pb^{2+} 离子上脱离, 最终形成 MAI 跟 PbI_2 组成的钙钛矿结构.

钙钛矿薄膜在空气中很不稳定, 受空气中 H_2O 和 O_2 的影响容易分解, 使得 XRD 图谱中出现一些杂质的峰. 为了尽量减少空气对薄膜的影响, XRD 样品和 UV 样品全部在手套箱中制备, 之后放入石英盒中密封测试. 同时, 保证测试环境的相对湿度小于 40, 且样品在制备完成后 10 min 内即完成测试, 以确保所得结果的准确性.

钙钛矿 DMF 溶液旋涂薄膜, 经过 30 s 的旋涂, 游离态 DMF 溶剂分子基本可完全挥发, 然而薄膜颜色较浅, 这表明薄膜中并没有钙钛矿晶体或钙钛

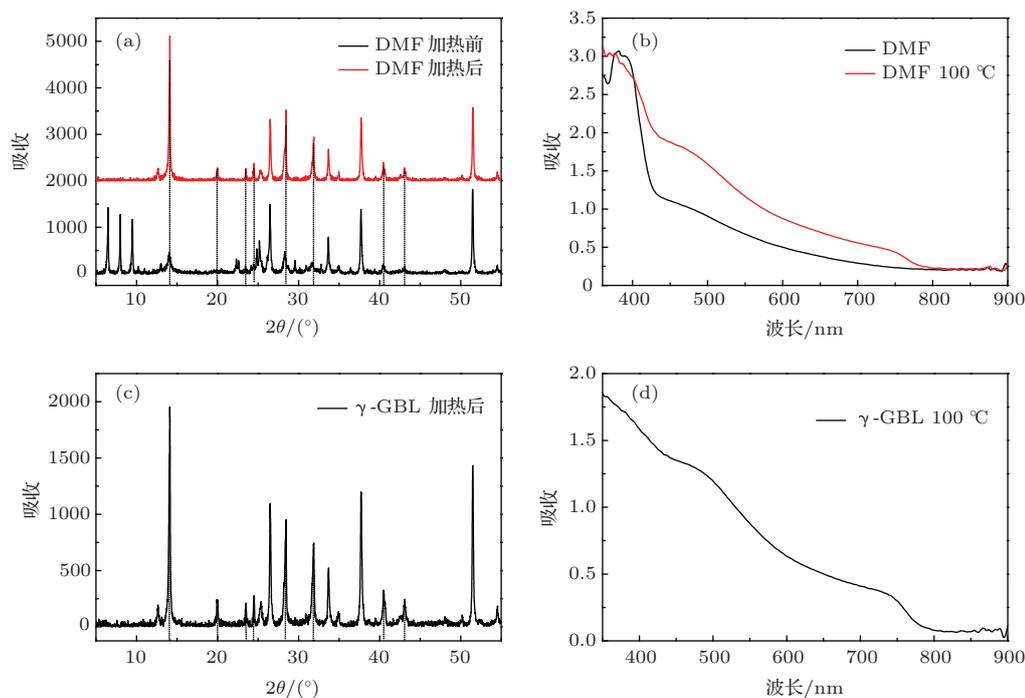


图5 钙钛矿 DMF 溶液 (a, b) 和钙钛矿 GBL 溶液 (c, d) 在介孔 TiO_2 基底上旋涂薄膜的 XRD 图谱及紫外吸收图谱 (钙钛矿晶体的峰用虚线标出)

矿含量很低. 图 5(a) 中黑色图谱是钙钛矿 DMF 溶液旋涂后未加热的 XRD 图谱, 红色图谱是旋涂完后在手套箱中 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 0.5 h 后的钙钛矿薄膜的 XRD 图谱. 位于 14.17° , 28.49° 和 43.27° 的峰分别对应 (110), (220) 和 (330) 晶面, 这三个峰的存在表明了钙钛矿结构的存在 [34]. 而其相对强弱则可以从一定程度上反映出薄膜中钙钛矿结构的含量. 对比发现, 未加热的薄膜中属于钙钛矿结构的峰很弱, 说明薄膜中没有钙钛矿或者已经转化的钙钛矿仅占很小一部分. 图谱中 10° 之前有三个较强的峰, 推测是 PbI_2 , MAI 和残余 DMF 分子的三元体系, 该膜的红外光谱也显示确有 DMF 的存在. 这说明三者存在较强的相互作用, 形成层状的金属有机框架 (MOF) 结构, 造成骨架结构的面间距较大. 实验证明, 薄膜在手套箱中放置较长时间 (3—5 h) 后, 颜色会逐渐加深, 这表明在常温情况下, 这种 MOF 结构是不稳定的, 会逐渐的向钙钛矿结构转变. 经过 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 加热退火, 薄膜的颜色迅速的由红棕色变成黑色. 加热过程中包含了残余溶剂分子挥发和形成钙钛矿晶体两个过程. XRD 图谱 (图 5(a) 红线) 10° 之前的三个峰消失, 代表钙钛矿结构的峰则均有不同程度的加强, 这表明经过退火处理, 溶剂分子完全挥发, MOF 结构均转化成钙钛矿结构. 紫外吸收图谱 (图 5(b)) 的结果与 XRD 结果可以很好地对应. 黑线是没有加热的薄膜的紫外吸收, 红

线是在手套箱中经过 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 0.5 h 后的紫外吸收. 加热后的薄膜的吸收光谱从 770 nm 开始吸收明显变强, 这与文献报道的钙钛矿紫外吸收谱一致 [35], 说明加热后薄膜完全转化成钙钛矿. 而黑线光谱在 770 nm 处没有明显的台阶, 表明未经过退火处理的薄膜中没有钙钛矿结构或钙钛矿结构含量过少.

图 5(c) 是钙钛矿 GBL 溶液旋涂薄膜经过退火的 XRD 图谱. 图谱中峰的位置和相对强度都表明薄膜完全转化成钙钛矿. 而紫外吸收图谱 (图 5(d)) 也证明钙钛矿的存在. 钙钛矿 GBL 溶液并没有类似 DMF 溶液的中间过程, 是因为当 GBL 溶剂挥发完全时, 钙钛矿相直接析出结晶.

3.3 机理解释

基于上述实验现象, 我们提出了如下机理来解释钙钛矿在 DMF 溶液和 GBL 溶液中的不同结晶行为. 如图 6 所示, 整个过程可以分成三个步骤. 初始状态 (图 6(a)), 等摩尔比的 PbI_2 和 MAI 无序的分散在 DMF 或者 GBL 中, 溶液呈黄色. 对于 DMF 而言, 室温下旋涂结束后 (图 6(b)), 绝大部分溶剂分子挥发到了周围气氛中. PbI_2 组成共边的 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 八面体层. 层间分布着 MAI 和残余的 DMF 分子. 三者共同作用形成 $\text{PbI}_2 \cdot \text{MAI} \cdot \text{DMF}$ 层

状MOF结构. 由于 PbI_2 与DMF分子间配位作用较强, 所以DMF分子的存在阻止了 PbI_2 和MAI反应生成钙钛矿, 因而此时薄膜颜色较浅. 经过 100°C 退火处理0.5 h (图6(c)), DMF分子从层间逸出导致MOF结构坍塌, PbI_2 和MAI生成 MAPbI_3 钙钛矿. DMF分子的逸出必然导致了原有结构的体积收缩, 使得最终形成的钙钛矿晶体在介孔 TiO_2 中的填充度较低. 而电镜图片中观察到的带状晶体表面粗糙(图1(b))以及错位、劈裂(图1(b)、图2(a))等缺陷, 也是在DMF的逸出过程中产生的.

对于GBL而言, 由于GBL沸点较高, 室温旋涂钙钛矿GBL溶液无法旋干(图6(d)). 薄膜中含

大量的GBL分子, PbI_2 和MAI在其中无序分布, 与在溶液中的分布类似. 在 100°C 退火过程中, 由于GBL跟 PbI_2 之间的配位作用相对较弱, 在高温下 PbI_2 和MAI的相互作用占主导, 两者直接生成钙钛矿结构, 因而从溶液中逐渐析出并反应生成钙钛矿晶体(图6(e)). 钙钛矿从GBL溶液中析出时晶体结构受溶剂的作用较小, 因此钙钛矿的结晶性较高. 析出的钙钛矿晶体位置随机, 其可以充当形核中心, 后续的晶体将围绕这个中心逐渐向四周生长, 形成图1(d)中所示的中间厚四周薄的圆形岛状结构. 钙钛矿晶体在逐渐生长的过程中可以实现对介孔 TiO_2 的有效填充, 并使得最终形成的薄膜中缺陷浓度较低.

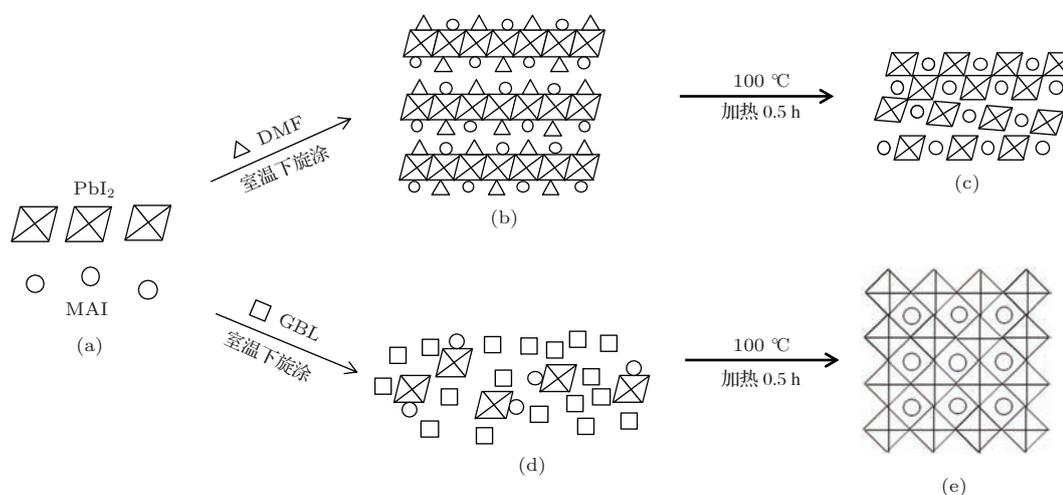


图6 钙钛矿在DMF溶液和GBL溶液中结晶过程的机理图

4 结 论

本文选择了最有代表性的DMF和GBL两种溶剂, 来研究钙钛矿从不同溶剂中析出结晶行为. 在介孔 TiO_2 上旋涂了钙钛矿薄膜, 利用电镜分析、对比了两种不同溶液所成薄膜均匀性和结晶性的差异. 使用致密 TiO_2 /介孔 TiO_2 /钙钛矿/spiro-MeOTAD/Ag结构组装电池, 分别获得了2.8%(DMF)和10.1%(GBL)的电池效率. 结合XRD和UV图谱, 详细说明了钙钛矿在旋涂和退火工序中的转化过程. 最终, 提出了钙钛矿在DMF和GBL两种溶液中不同的结晶过程机理. 这种机理很好的契合了实验现象, 解释了利用DMF溶剂和GBL溶剂旋涂的钙钛矿薄膜在形貌和结晶性上的巨大差异.

参考文献

- [1] Hodes G, Cahen D 2014 *Nature Photon.* **8** 87
- [2] Akihiro Kojima K T, Yasuo S, Tsutomu M 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [3] 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
- [4] Singh S P, Nagarjuna P 2014 *Dalton Trans.* **43** 5247
- [5] Chung I, Lee B, He J, Chang R P, Kanatzidis M G 2012 *Nature* **485** 486
- [6] Ogomi Y, Morita A, Tsukamoto S, Saitho T, Shen Q, Toyoda T, Yoshino K, Pandey S S, Ma T, Hayase S 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 16651
- [7] 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
- [8] 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.* **26** 1
- [9] Juarez-Perez E J, Wu ler M, Fabregat-Santiago F, Lakus-Wollny K, Mankel E, Mayer T, Jaegermann W, Mora-Sero I 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 680

- [10] Chen H, Pan X, Liu W, Cai M, Kou D, Huo Z, Fang X, Dai S 2013 *Chem. Commun.* **49** 7277
- [11] Lv S, Han L, Xiao J, Zhu L, Shi J, Wei H, Xu Y, Dong J, Xu X, Li D, Wang S, Luo Y, Meng Q, Li X 2014 *Chem. Commun.* **50** 6931
- [12] Lindblad R, Bi D, Park B, Oscarsson J, Gorgoi M, Siegbahn H, Odelius M, Johansson E M J, Rensmo H 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 648
- [13] Kumar M H, Yantara N, Dharani S, Graetzel M, Mhaisalkar S, Boix P P, Mathews N 2013 *Chem. Commun.* **49** 11089
- [14] 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
- [15] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, Goriely A, Snaith H J 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 151
- [16] Dualeh A, Tétreault N, Moehl T, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 3250
- [17] Carnie M J, Charbonneau C, Davies M L, Troughton J, Watson T M, Wojciechowski K, Snaith H, Worsley D A 2013 *Chem. Commun.* **49** 7893
- [18] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [19] Chen Q, Zhou H, Hong Z, Luo S, Duan H, Wang H H, Liu Y, Li G, Yang Y 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 622
- [20] Liu M, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [21] Shi J, Luo Y, Wei H, Luo J, Dong J, Lv S, Xiao J, Xu Y, Zhu L, Xu X, Wu H, Li D, Meng Q 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 9711
- [22] Lv S, Pang S, Zhou Y, Padture N P, Hu H, Wang L, Zhou X, Zhu H, Zhang L, Huang C, Cui G 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 19206
- [23] Hu H, Wang D, Zhou Y, Zhang J, Lv S, Pang S, Chen X, Liu Z, Padture N P, Cui G 2014 *RSC Adv.* **4** 28964
- [24] Zhao Y, Zhu K 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 9412
- [25] Matteocci F, Razza S, Di Giacomo F, Casaluci S, Minuzzi G, Brown T M, D'Epifanio A, Licocchia S, Di Carlo A 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 3918
- [26] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, Yang W S, Ryu S, Seok S I 2014 *Nature Mater.* **13** 897
- [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] Marchioro A, Teuscher J, Friedrich D, Kunst M, van de Krol R, Moehl T, Grätzel M, Moser J-E 2014 *Nature Photon.* **8** 250
- [29] Kim H S, Mora-Sero I, Gonzalez-Pedro V, Fabregat-Santiago F, Juarez-Perez E J, Park N G, Bisquert J 2013 *Nature Commun.* **4** 2242
- [30] Gonzalez-Pedro V, Juarez-Perez E J, Arsyad W S, Barea E M, Fabregat-Santiago F, Mora-Sero I, Bisquert J 2014 *Nano Lett.* **14** 888
- [31] Pang S, Hu H, Zhang J, Lv S, Yu Y, Wei F, Qin T, Xu H, Liu Z, Cui G 2014 *Chem. Mater.* **26** 1485
- [32] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [33] Dualeh A, Moehl T, Tétreault N, Teuscher J, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **8** 362
- [34] Conings B, Baeten L, De Dobbelaere C, D'Haen J, Manca J, Boyen H G 2013 *Adv. Mater.* **26** 2041
- [35] Kazim S, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Ahmad S 2014 *Angew. Chem.* **53** 2812

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

Effect of solvent on the perovskite thin film morphology and crystallinity*

Wang Dong¹⁾²⁾ Zhu Hui-Min²⁾ Zhou Zhong-Min²⁾ Wang Zai-Wei¹⁾²⁾ Lü Si-Liu²⁾
Pang Shu-Ping^{2)†} Cui Guang-Lei^{2)‡}

1) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

2) (Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266000, China)

(Received 20 October 2014; revised manuscript received 23 November 2014)

Abstract

Due to their high efficiency and low cost, organic-inorganic hybrid perovskite solar cells are attracting growing interest recently. For the most commonly studied perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, optimization of the morphology and crystallinity of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ thin films can greatly improve the efficiency of perovskite solar cells. A homogenous and uniform perovskite film can prevent direct contact between the hole transport layer and the electron transport layer, and thus can significantly reduce charge recombination. And the high crystallinity perovskite film facilitates fast charge transportation and injection. Various studies have proved that solvent has a critical influence on both the morphology and the crystallinity of perovskite thin films. In this work, we thoroughly studied the influence of the normally used *N,N*-Dimethylformamide (DMF) and *r*-butyrolactone (GBL) solvents on perovskite morphology, crystallinity, as well as the solar cells efficiency. When using DMF as the solvent, the efficiency is only 2.8%, while the efficiency of the cell obtained based on GBL can reach 10.1%. SEM and HRTEM are employed to study the morphology and crystallinity of these two kinds of perovskite films. The perovskite film prepared using solvent DMF shows a rough capping layer consisting of strip-like perovskite crystals, and the filling of meso- TiO_2 is poor. Compared with DMF, the GBL perovskite film shows a better capping layer structure consisting of large perovskite domains, and the filling of meso- TiO_2 is improved as well. This great difference in capping layer morphology and meso- TiO_2 filling is one reason for the different performance. Besides morphology, different defect concentrations in these two kinds of perovskite films are another crucial issue. By Combined XRD and UV techniques, the mechanisms how perovskite precipitates from DMF and GBL solutions can be disclosed. In DMF, because of its low spoiling point of 153 °C, most of DMF solvent volatilize by spin-coating, and an intermediate MOF structure of PbI_2 : MAI: *x*DMF is formed. During thermal annealing, the unstable MOF structure breaks down and a large amount of dislocations form in perovskite films, which highly restrict the charge transport. However, the spoil point of GBL (206 °C) is higher than that of DMF, which makes it hard to be fully volatilized by spin-coating. During the following thermal treatment, the solubility of perovskite is lowered with increasing temperature. So perovskite crystallites precipitate from the GBL first and then gradually grow up with the volatilization of the excess solvent. We finally find that coordination between the solvent and the PbI_2 plays a big role on the morphology and the crystallinity of the solution-processed perovskite film, and this is responsible for the difference of the device performance.

Keywords: perovskite solar cells, solvent, coordination

PACS: 84.60.Jt, 85.30.-z, 61.46.-w, 81.07.Bc

DOI: 10.7498/aps.64.038403

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51202266), the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2013FZ001), and the applied fundamental research Program of Qingdao, China (Grant No. 14-2-4-8-jch).

† Corresponding author. E-mail: pangsp@qibebt.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: cuigl@qibebt.ac.cn

高效率钙钛矿太阳能电池发展中的关键问题

杨旭东 陈汉 毕恩兵 韩礼元

Key issues in highly efficient perovskite solar cells

Yang Xu-Dong Chen Han Bi En-Bing Han Li-Yuan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038404 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038404

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038404>

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

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>

钙钛矿太阳电池综述

[A review of the perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038805>

预先合成量子点组装制备高效量子点太阳电池

[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

高效率钙钛矿太阳电池发展中的关键问题*

杨旭东 陈汉 毕恩兵 韩礼元†

(上海交通大学材料科学与工程学院, 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

(2014年11月13日收到; 2014年12月18日收到修改稿)

钙钛矿太阳电池的迅速发展为解决未来能源问题带来一线曙光. 但是, 钙钛矿太阳电池在高效率电池器件的可重现性、稳定性以及性能评估等方面还面临着很多问题, 严重制约其今后的发展. 本文综述了钙钛矿太阳电池面世以来发生的重要进展, 以及存在的几个关键性问题. 从器件基本结构和基本工作原理出发, 本文重点讨论了光吸收层的光谱和形貌等性质对器件性能和可重现性的影响, 阐明了电子传输层和空穴阻隔层的重要作用, 论述了空穴传输层的相关进展以及其对器件稳定性的影响. 通过对以上关键问题的讨论和总结, 本文对钙钛矿太阳电池未来的研究发展进行了展望.

关键词: 太阳电池, 钙钛矿, 可重现性, 稳定性

PACS: 84.60.Jt, 88.40.hj, 72.40.+w

DOI: 10.7498/aps.64.038404

1 引言

随着人类社会对能源需求的与日俱增以及传统化石能源的日益减少, 未来面临一个很大的挑战就是需要寻找一种可再生的新能源来代替传统的化石能源. 太阳能以其取之不尽, 用之不竭而又环保等特点而受到重视. 以光伏效应为工作原理的太阳电池, 可以将太阳能直接转化为工业和生活使用的电能, 是解决人类能源危机最具潜力的科技之一. 目前光伏技术的应用已经为我们提供了装机容量超过10 GW的产品, 其中占主导地位的为硅基太阳电池; 但是因为其制备成本较高, 工艺复杂, 能否成为人类未来的主要清洁能源, 发展中的太阳电池不断遭受着质疑. 因此, 寻找成本低廉, 制备工艺简单的新型太阳电池就很有必要. 自2009年开始, 以有机-无机钙钛矿材料为基础的新型太阳电池得到了广泛瞩目, 在短短几年内, 其能量转化效率从开始的3%快速提高至15%以上, 在国际上掀起了一个研究热潮^[1-11]. 钙钛矿太阳电池的转换效率进步如此之大, 而且比传统的硅电池更便

宜、更易生产, 《科学》(Science) 期刊把它评为2013年的10大科学突破之一. 随着电池工艺的进一步发展和成熟, 钙钛矿太阳电池有望获得20%以上的能量转化效率, 有着广泛的应用前景.

钙钛矿型材料典型结构分子式为 AMX_3 (图1). 其中, A和M代表不同的阳离子, 与阴离子X键合形成 $CaTiO_3$ 型晶格结构. 常见的钙钛矿材料, 主要包括无机氧化物钙钛矿材料(A: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} 等; B: Ti^{4+} , Si^{4+} 等; X: O^{2-})和卤族化合物钙钛矿材料(A: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ 等; B: Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} 等; X: F, Cl, Br, I等). 2009年, Miyasaka研究组率先通过将薄薄的一层钙钛矿材料($CH_3NH_3PbI_3$ 和 $CH_3NH_3PbBr_3$), 当做吸光层应用于染料敏化太阳电池. 当时的光电转换率为3.8%^[1]. 后来研究者对电池进行了改进, 转换效率一下翻了一倍. 虽然转换效率提高了, 但还要面对一个致命问题——钙钛矿中的金属卤化物容易被电池的液体电解质破坏, 导致电池稳定性低, 寿命短. 2012年8月, 由Grätzel领导的韩国成

* 上海交通大学211三期工程项目(批准号: WS3116205009)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: han.liyuan@sjtu.edu.cn

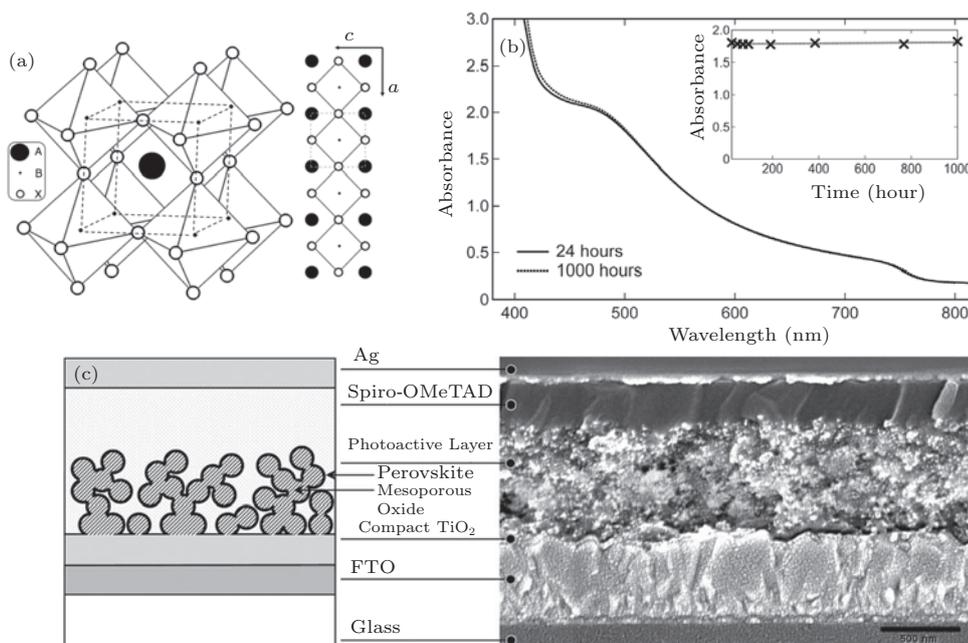


图1 钙钛矿材料的 (a) 晶格结构、(b) 吸收光谱, 以及 (c) 钙钛矿太阳能电池基本结构示意图和 SEM 截面图 [4]

均馆大学与洛桑理工学院实验室将 2, 2', 7, 7', -tetrakis-(*N, N*-dimethoxyphenyl-amine)-9, 9'-spirobifluorene (spiro-MeOTAD) 作为一种固态的空穴传输材料 (hole transport materials, HTM) 引入太阳电池, 使电池效率一下提高到了 9.7%, 同时也提高了电池稳定性, 而且新型的钙钛矿太阳电池比以前用液体电解液时更容易封装 [3]。同年, 英国牛津大学 Snaith 小组通过对介孔材料及钙钛矿结构光吸收材料的优选, 采用了“介孔超结构杂化太阳电池”, 将固态敏化太阳电池的效率提高到了 10.9% [4]。通过进一步的研究发现降低杂化电池介孔层的厚度, 也可显著提高电池器件的光电转换效率, 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; 2013 年, Snaith 小组首次报道了光电转换效率为 15.4% 的平面异质结钙钛矿太阳电池 [5]。2014 年 6 月, Gratzel 教授等基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 的有机/层状类钙钛矿杂化电池的效率达到 15% [6]。与此同时, 低温条件制备钙钛矿太阳电池, 柔性钙钛矿太阳电池, 较大面积稳定的电池模块制备技术和钙钛矿太阳电池工作原理等研究也取得了显著进展, 通过发展致密层低温制备技术及开发新型电子收集层材料, 低温钙钛矿电池光电转换效率已达 15.9% [12]; 采用 ZnO 纳米颗粒作为电子输运层的柔性钙钛矿电池效率已高达 10.2% [13]。近日, 韩国化学技术研究所 (KRICT) 材料科学家 Sang Il Seok 领导的研

究小组在钙钛矿太阳电池研究领域取得重要进展, 他们发展了一种新的液相沉积工艺制备钙钛矿太阳电池, 新闻报道称他们获得的光电转换效率高达 20.1%。加州大学洛杉矶分校的华裔科学家杨阳领导的研究团队, 在《科学》(Science) 期刊上发表最新研究论文称, 他们通过改进钙钛矿结构层, 选择更适合传输电荷的材料, 让电池两端的电极更容易收集电荷, 从而使钙钛矿太阳电池的转换效率达到了 19.3% [9]。目前, 这一领域的迅速发展吸引了来自世界各国科学家们的研究兴趣, 包括深入理解电池的工作机理和如何利用材料科学和器件工艺来进一步提高电池的能量转化效率。

钙钛矿太阳电池要真正实现产业化和市场产品生产, 还面临许多问题: 1) 提高电池效率的可重现性。尽管目前报道的钙钛矿电池效率在 15% 以上, 但是存在重现性差的问题, 表现为同一条件下制备出的一组电池, 其效率数据也存在很大的统计偏差; 这导致难以进一步深入细致的研究, 因此必须提高钙钛矿太阳电池的可重现性。2) 提高材料对空气和水的耐受性以提高器件的稳定性。目前使用的钙钛矿材料存在遇空气分解、在水和有机溶剂中溶解的问题, 导致器件寿命较短, 因此需要开发出对空气和水稳定的电池材料或者从封装技术上解决这个问题。3) 无毒电池材料开发。目前的高效率钙钛矿电池中的吸光材料普遍含有铅, 如果大规模使用将会带来环境问题, 因此需要研发出光电转换

效率较高的无铅钙钛矿材料. 4) 商业化器件开发. 由于大面积薄膜难以保持均匀性, 目前报道的高效率钙钛矿电池的工作面积只有 0.1 cm^2 左右, 离实用化还存在相当远的距离, 因此需要发展出从实验室平方厘米量级到规模化应用平方米量级性能稳定的钙钛矿太阳电池器件制备技术. 由于钙钛矿太阳电池的发展非常迅速, 难以备述所有相关研究, 本文将集中讨论几个关键性问题和相关研究进展, 包括通过钙钛矿吸光层的形貌控制来提高高效率电池的可重复性, 致密空穴阻隔层的制备和性能及其对高效率器件的重要性, 空穴传输层的设计和对其对电池稳定性的影响等.

2 基本结构和工作机理

钙钛矿太阳电池的基本结构如图 2(a) 所示. 主要包括由钙钛矿材料组成的光吸收层, 电子传输层/空穴阻隔层, 空穴传输层/电子阻隔层, 工作电极等. 基本光电转换过程如图 2(b) 所示, 包括: 1) 在光照下, 能量大于光吸收层禁带宽度的光子将光吸收层中的价带电子激发至导带, 并在价带留下空穴; 2) 当光吸收层导带能级高于电子传输层/空穴阻隔层的导带能级时, 光吸收层的导带电子注入到后者的导带; 3) 电子进一步输运至阳极和外电路; 4) 当光吸收层价带能级低于空穴传输层/电子阻隔层的价带能级时, 光吸收层的空穴注入到空穴传输层的价带能级时; 5) 空穴输运至阴极和外电路. 除上

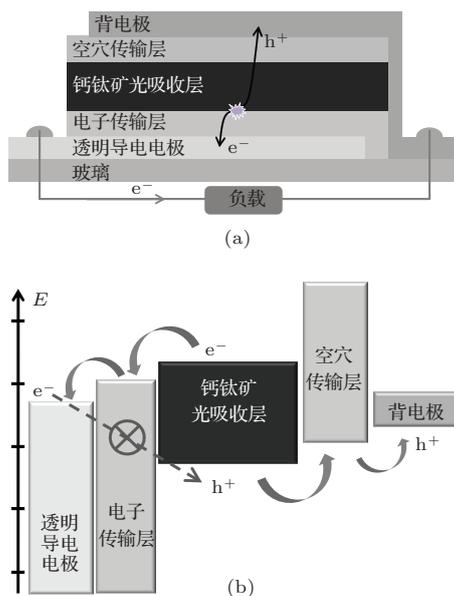


图2 钙钛矿太阳电池 (a) 基本结构和 (b) 基本工作原理示意图

述光电能量转化过程外, 还存在一些能量损失过程. 比如在光吸收层中, 高能量光激发态中的电子/空穴会快速弛豫至导带底/价带顶; 在光吸收层的两侧界面处, 存在电荷复合中心, 导致不必要的电荷和能量损失. 改善这些能量损失问题可以有效提高器件的效率.

3 高效率钙钛矿太阳电池关键问题讨论

3.1 光吸收层

光吸收层是决定太阳电池性能最基本的组成部分. 高效率太阳电池要求光吸收层能够充分吸收近紫外—可见光—近红外区的光子来产生光激发态, 这是决定能否实现下一步电荷分离的关键过程. 钙钛矿材料 (比如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, 通常简称为 MAPbX_3 , $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) 具有很高的消光系数, 作为光吸收层应用于太阳电池的报道始于 2009 年, 其中 MAPbI_3 的禁带宽度为 1.55 eV (对应吸收截止波长 800 nm), 可以有效吸收近紫外—可见光—近红外区的太阳光, 理论上在标准 AM 1.5 G 光照下可以产生高达 27 mA/cm^2 的光电流 (图 3). 在实际应用中, 受界面反射、材料吸收和电荷损失等影响, 目前实现的光电流可以达到 22 mA/cm^2 [9].

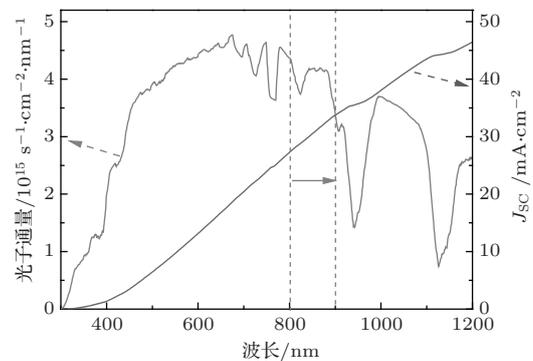


图3 太阳电池理论光电流与光吸收层吸收光谱截止波长的关系

为了进一步扩展钙钛矿材料的光吸收谱以增加对近红外光的利用来产生更高的光电流, 近来开发出的新型钛矿型太阳能材料 $\text{NH}_2\text{CHNH}_2\text{PbI}_3$ (FAPbI_3) 具有更小的禁带宽度 (1.48 eV , 吸收截止波长 838 nm , 图 4) 以及良好的热稳定性和光电转换性能 [14-22]. 与大量报道的 MAPbI_3 材料相比, 目前关于 FAPbI_3 的报道仍然较少. 尽管相关研究结果报道了基于 FAPbI_3 的钙

钙钛矿太阳能电池获得了 23.3 mA/cm^2 的光电流, 但是仍有很多的问题亟待解决, 包括有效提升开路电压和填充因子. 最近的研究表明, 同时利用 MA 和 FA 形成 $(\text{MA})_x(\text{FA})_{1-x}\text{PbI}_3$ ($x = 0-1$) 可以优化电池性能并得到较好的结果, 包括超过 19 mA/cm^2 的短路电流, 1 V 左右的开了电压, 和 70% 的填充因子 [14].

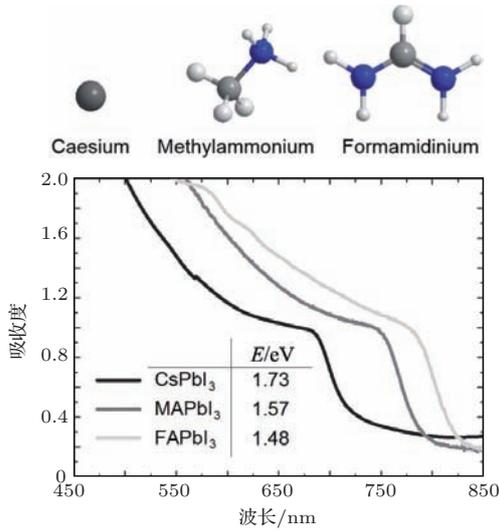


图4 钙钛矿材料中阳离子对光吸收谱的影响 [20]

光吸收层的结晶度和形貌对光电流的产生效率有很大影响. 在钙钛矿太阳能电池中, 结晶度高、均匀性好的钙钛矿光吸收层更有利于光电荷的产生和分离 [23-26]. 目前, 为了制备高质量的钙钛矿光吸收层, 先后出现了四种具有代表性的制备方法: 一步溶液法 [3]、两步溶液法 [6], 双源气相沉积法 [5], 气相辅助溶液法 [27]. 目前, 一步和两步溶液法是相对简单的制备方法, 而且在其基础上获得了高性能电池. 限于篇幅有限, 本文讨论的内容以这两种方法制备的钙钛矿电池相关研究为主. 一步溶液法是几种方法中最简单的一种, 一般是将 MAX, PbX_2 等材料按照一定比例加入到高沸点极性溶剂中, 比如二甲基甲酰胺 (DMF), γ -丁内酯 (GBL), 二甲亚砜 (DMSO) 等, 在较高温度下经过长时间将其充分溶解形成澄清的 MAPbX_3 溶液, 再用旋涂方法均匀涂布在电子或者空穴传输层基底上. 利用加热或者真空辅助过程去除残留溶剂后, 即可获得平整的钙钛矿薄膜. 两步溶液法则是先用旋涂方法制备一层 PbX_2 的薄膜作为钙钛矿前驱体, 再使用 MAX 溶液浸泡处理, 利用离子扩散渗透再键合的过程来形成钙钛矿薄膜. 基于上述制备方法制备的钙钛矿

太阳能电池, Seok 研究组获得了 16.7% 的能量转化效率 [28], 韩礼元研究组获得了 18.5% 的效率, 杨洋研究组获得了 19.3% 的效率 [9]. 根据上述在高效率钙钛矿太阳能电池研究中取得领先地位的三个研究组的相关报道, 他们都把制备结晶度高、均匀性好的钙钛矿薄膜作为制备高效率器件中的关键问题并加以解决.

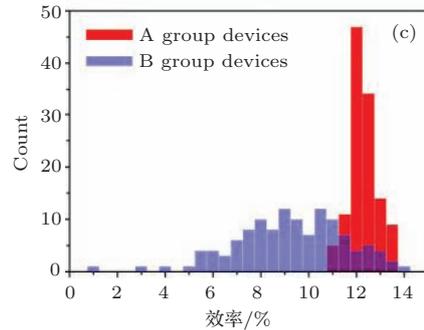
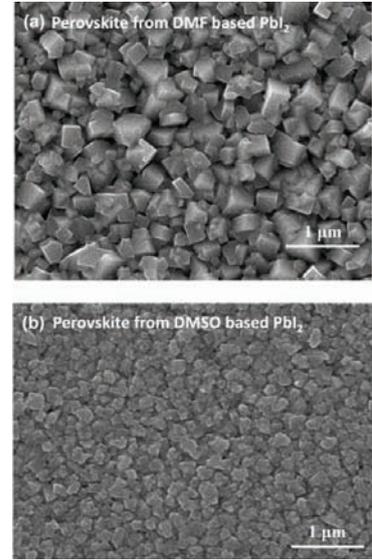


图5 钙钛矿太阳能电池光吸收层均匀性与器件可重复性之间的对应关系 ((c) 中蓝色数据来自 (a) 薄膜制备的电池组, 红色数据来自 (b) 薄膜电池组) [29]

高性能器件的再现性问题在钙钛矿太阳能电池的研究报道中广泛存在, 虽然报道的能量转换效率已达到 $15\%-20\%$, 然而其转换效率的再现性很低, 不但限制了其实际应用, 而且也不满足结果可重复这一科学研究的最基本要求 [29,30]. 比如在两步溶液法中, 把 200 nm 厚的 PbI_2 薄膜浸于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液中, 在较短时间内仅有部分 PbI_2 转化成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 从而形成一种 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3\text{-PbI}_2$ 的混合物. 因为混合比例难以控制, 另外, 钙钛矿晶粒大小在空穴阻抗层上难以控制, 这都不利于器件性能的再现性, 阻碍进一步的深入研究和批量生产. 韩礼元研究组发现这两个问题产生的主

要原因是因为 PbI_2 过于容易结晶, 产生晶粒大小不同的 PbI_2 ; 较大的 PbI_2 晶粒会阻碍 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 进入 PbI_2 内部和向 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的转化, 导致最终结果产生的钙钛矿晶粒大小不同, 组份不同, 形貌难以控制. 他们提出了通过抑制 PbI_2 快速结晶来实现对完全转化 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 与其颗粒大小的控制. 他们利用强配位溶剂DMSO代替常用的DMF溶剂来溶解 PbI_2 薄膜, 通过DMSO与 PbI_2 更强的配位能力, 实现了抑制 PbI_2 的结晶, 产生均匀地无定形态 PbI_2 薄膜. 无定形态的 PbI_2 薄膜更容易与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 反应, 最后形成晶粒大小分布均匀的高质量钙钛矿薄膜(图5). 由这种方法制备的钙钛矿太阳能电池具有更高的再现性[29], 为深入科学研究和进一步提高器件性能开辟了新的途径.

3.2 电子传输层/空穴阻隔层

钙钛矿太阳能电池中的电子传输层在初始研究中所采用的方案是基于染料敏化太阳能电池的研究结果, 即以 TiO_2 纳米晶构成的多孔层, 其作用是接受钙钛矿光吸收层中光生激发态中的导带电子, 并将其传输至透明导电电极. 空穴阻隔层则采用 TiO_2 致密层, 因为其价带能级远低于钙钛矿光吸收层的价带顶, 可以有效阻止空穴的注入. 经过几年的发展, 目前报道的电子传输层, 包括了常用的纳米晶 TiO_2 多孔层[1,3,6,11], TiO_2 纳米线阵列[31,32], TiO_2 致密薄膜[5,9,29], ZnO 薄膜[13,33], PCBM薄膜[23,34]等, 其中的致密层结构在起到电子传输层作用的同时还担负着空穴阻隔层的作用.

虽然纳米晶 TiO_2 多孔层在初始研究中起到了不可或缺的作用, 但是随后的研究发现用 Al_2O_3 多

孔层替代 TiO_2 多孔层也可以获得高性能钙钛矿电池[4], 表明纳米晶 TiO_2 多孔层并非必要组成部分. 由于 Al_2O_3 多孔层的导带底远高于 MAPbX_3 材料的导带底(图6), 不存在导电电子由 MAPbX_3 向 Al_2O_3 注入的过程; 决定电子注入过程的是介于电极与 Al_2O_3 多孔层之间的 TiO_2 致密薄膜. 进一步的研究发现, 不使用氧化物多孔层的平面结构薄膜电池工作良好, 而且节省了制备多孔层这一步骤, 证明平面结构是钙钛矿太阳能电池中一种重要的结构. 目前的研究表明, 在高效率钙钛矿电池中使用或者不使用多孔结构的电子传输层都可以实现高效率器件, 但是未来实用化是否弃用多孔层还尚不能得出结论. 比如Seok研究组和韩礼元研究组最近的研究结果都使用了多孔层结构的电子传输层, 而杨洋研究组则使用无多孔层的平面结构, 他们都获得了18%—20%左右的能量转化效率.

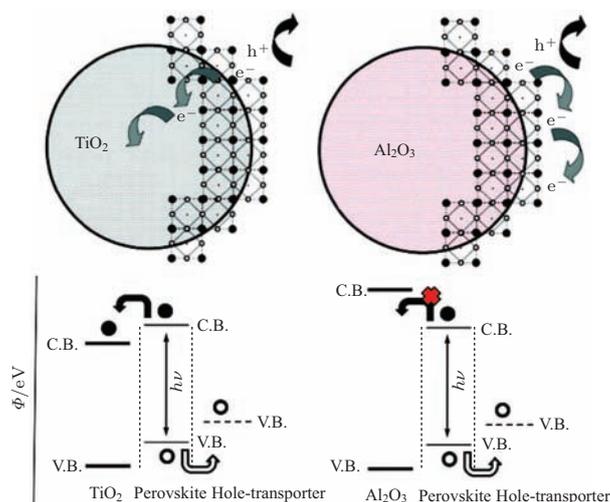


图6 钙钛矿太阳能电池中氧化物多孔层导带能级对电子注入和电子运输方式的影响[4]

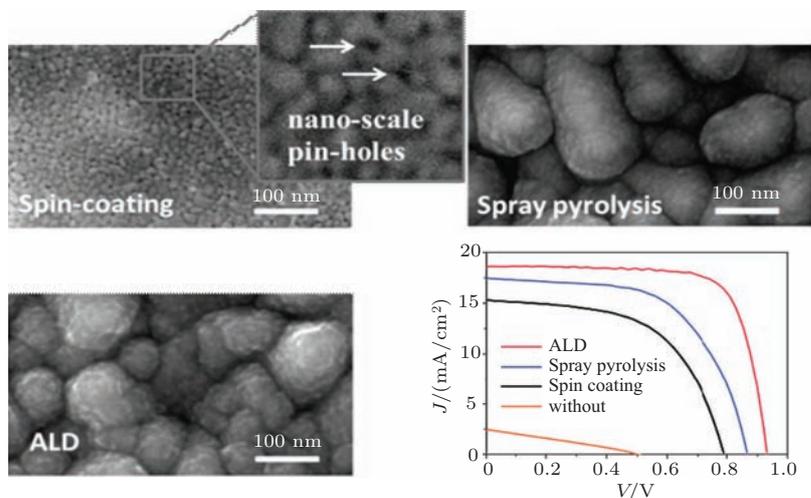


图7 钙钛矿太阳能电池空穴阻隔层形貌与器件性能之间的对应关系[35]

在目前报道的钙钛矿电池结构中, 空穴阻隔层一直起着不可替代的作用. 韩礼元研究组在最近的一篇报道详细阐述了空穴阻隔层的重要性. 通过旋涂法 (spin coating)、喷涂法 (spray pyrolysis) 和原子层沉积法 (atomic layer deposition, ALD) 制备了不同形貌的 TiO_2 薄膜, 利用高分辨率形貌分析研究了致密层中纳米尺度的孔洞对薄膜电阻和电池性能的影响 (图 7). 研究结果表明空穴阻隔层的高致密性非常重要, 通过有效阻隔导电电极与光吸收层之间的物理接触, 可以极大阻止界面电荷复合引发的能量和电荷损失, 从而提高器件的并联电阻以及整个器件的能量转化效率. [35].

3.3 空穴传输层

钙钛矿太阳能电池中空穴的产生与收集效率是决定电池能量转化效率的一个重要因素. 具有价带能级匹配 (相对于光吸收层)、高空穴迁移率、高稳定性等特定的理想空穴传输层可以有效的提升特定器件的性能. 由于钙钛矿太阳能电池的初始发展极大地受到染料敏化太阳能电池研究结果的影响, 一开始用到的空穴传输层是碘化物基的电解液, 存在着能量转化效率不高、稳定性差等问题 [1]. 随着固态空穴传输介质的使用, 并通过改善价带能级匹配和空穴迁移率, 以及新材料开发和应用, 器件效率和稳定性都有了很大的提高 [3, 22, 36–38].

目前成功运用于高效率钙钛矿太阳能电池上的空穴传输层的材料包括 2, 2', 7, 7'-tetrakis-(*N*, *N*-di-*p*-methoxyphenylamine)-9, 9'-spiro-bifluorene (spiro-OMeTAD), poly-(triarylamine) (PTAA) 等 [3–8, 39–41]. 研究发现, spiro-OMeTAD 的价带能级在 -5.22 eV (相对真空能级), 略高于 MAPbI_3 的价带能级 (-5.34 eV), 可以实现比较好的能级匹配. 但是 spiro-OMeTAD 本身的空穴迁移率较低 ($\sim 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 加大了器件串联电阻. 为解决这个问题, 可以通过掺杂添加剂, 比如 lithiumbis (trifluoromethane-sulfonyl) imide (LiTFSI), tris [2-(1H-pyrazol-1-yl)-4-tert-butylpyridine] cobalt (III) tris (bis(trifluoromethyl-sulfonyl) imide)] (FK209) 等, 其空穴迁移率才能得到有效提高, 这对降低器件串联电阻、提高填充因子和光电流很重要 (图 8) [39].

虽然掺杂添加剂的方法有效提高了钙钛矿太阳能电池的能量转化效率, 但是 LiTFSI 具有很强的吸湿作用, 接触空气时所吸附水分容易造成钙钛矿

光吸收层的分解, 导致电池器件快速衰退. 因此, 开发不需要掺杂添加剂的空穴传输层成为一种有效提高器件稳定性的方法. 近来, 一种无掺杂空穴传输材料 (tetrathiafulvalene derivative, TTF-1) 被成功运用于钙钛矿太阳能电池. TTF-1 的价带能级与钙钛矿光吸收层相匹配, 空穴迁移率也较高 ($\sim 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 在获得与掺杂型 spiro-OMeTAD 同样能量转化效率的情况下, 器件的稳定性提升了 2 倍 (图 9) [42]. 这一发现为开发无掺杂空穴传输层指引了新的发展方向.

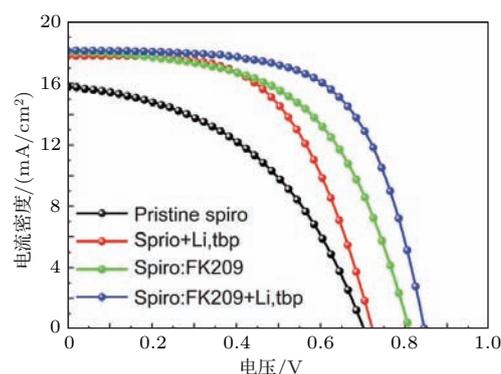


图 8 空穴传输层材料 Spiro-OMeTAD 经过掺杂添加剂后可以有效提升钙钛矿太阳能电池的性能 [39]

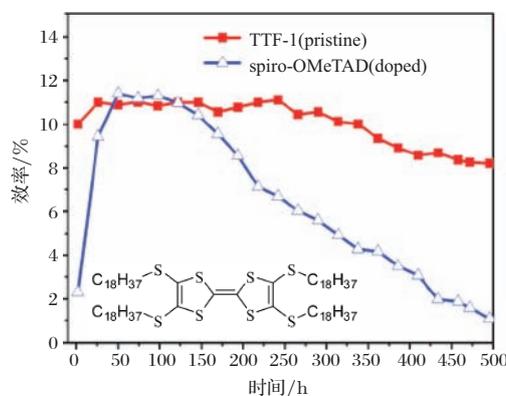


图 9 掺杂型 spiro-OMeTAD 和无掺杂型 TTF-1 空穴传输层对钙钛矿太阳能电池稳定性的影响 [42]

高效率钙钛矿太阳能电池目前均采用较为昂贵的有机分子 (比如 spiro-OMeTAD) 作为空穴传输材料, 这在很大程度上提高了电池成本, 且有机材料的长期稳定性也值得进一步检验. 无空穴传输材料钙钛矿电池能够进一步简化电池结构, 降低成本, 有利于提高电池稳定性, 是钙钛矿电池重要发展方向. 因此, 发展高效率的无空穴传输材料的钙钛矿型薄膜太阳能电池成为这类新型太阳能电池的重要研究方向之一 [37, 43–46].

最近, 孟庆波研究组在改进薄膜沉积工艺的基础上, 利用界面工程调控界面结构实现了无空穴传输材料钙钛矿电池率先突破10%光电转换效率; 在此工作基础上, 他们又有效提高了器件的开路电压^[45,47]. 韩宏伟课题组通过引入两性分子开发出混合阳离子型钙钛矿材料 $(5\text{-AVA})_x(\text{MA})_{(1-x)}\text{PbI}_3$ (碘铅甲胺-5-氨基戊酸), 并将其应用于无空穴传输材料可印刷介观太阳能电池中. 其特点是在单一导电衬底上通过逐层印刷方式涂覆二氧化钛纳米晶膜、氧化锆绝缘层、碳对电极层, 之后填充钙钛矿材料. 这一关键技术实现了介观太阳能电池低成本和连续生产工艺的完美结合. 结果显示这种新材料的应用不仅获得了12.84%的光电转换效率, 且器件显示出良好的重复性及稳定性, 为目前国际上无空穴传输材料型钙钛矿太阳能电池最高效率^[10]. 这项创新能够极大地减少钙钛矿太阳能电池的成本, 并且有助于把它推向市场.

3.4 电池性能的测量评估

太阳能电池的能量转化效率是评价电池性能最重要的指标. 测量电池效率的一般方法是将电池置于标准光源下(AM 1.5G, 100 mW/cm²), 通过测量

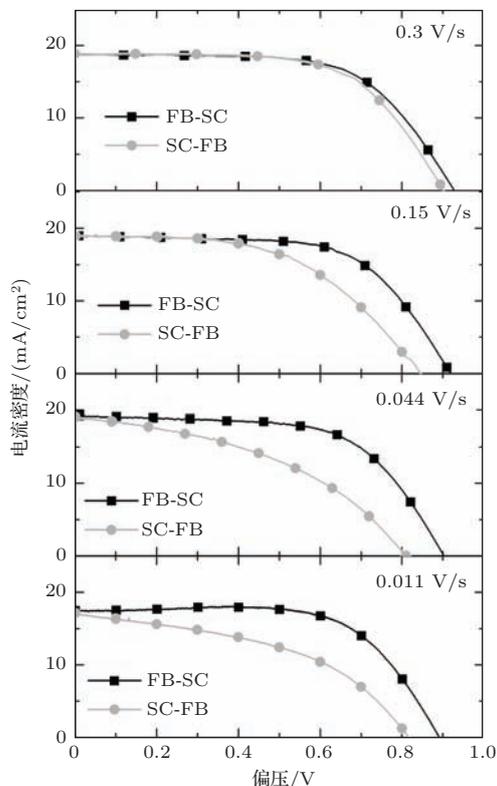


图10 钙钛矿太阳能电池电流-电压特征曲线受电压变化方向以及变化速率的影响^[49]

光照下电池的电流电压特征曲线来获得的. 以往研究发现, 太阳能电池的电流电压特征曲线容易受测量方式的影响, 比如当外加电压正向(从短路向开路)变化时, 测量得到的电池效率要比电压反方向(从开路向短路)变化时测量得到的效率低, 这样就产生了测量误差, 而且误差大小还与电压变化速率相关^[48]. 在钙钛矿太阳能电池中, 由正向、反向电压变化条件以及电压变化速率条件而产生的误差尤为显著(图10)^[49], 最近研究表明其原因很可能来自于钙钛矿太阳能电池内部较大的电容充放电效应^[50]. 近来, 这一问题受到各方研究者的广泛关注, 为了得到可靠准确的钙钛矿太阳能电池评估结果, 电池性能的测量方法需要受到严格的规定. 如何制定一种可靠的评估方法仍有待深入研究来解决.

4 未来发展展望

虽然目前钙钛矿太阳能电池的实验室效率已经达到20%, 但是距离大规模实用化的目标还有很大的距离, 这需要我们继续深入的研究来解决所面临的问题, 其中亟待解决的关键问题包括以下几点:

1) 严格的器件性能评估方法. 在评估太阳能电池性能方面, 由于世界范围内各研究组的实验室条件有所不同, 缺乏统一、严格的测量条件, 所以在比较各研究组不同评测结果的时候, 难以得到可靠的结论. 尤其值得注意的是, 目前很多钙钛矿太阳能电池在测量电流电压特性的时候, 其结果严重依赖测量方式. 比如当电压扫描方向由开路至短路时, 其测量得到的能量转化效率要明显高于由短路至开路方向扫描时的结果. 为了加快太阳能电池的发展, 使得不同研究组的结果可以得到可靠的比较和评估, 尤其是获得高效率的结果, 以及测量方式严重影响测量结果的时候, 有必要在具有统一严格测量条件的公共平台上进行器件测试评估.

2) 高性能器件的可重现性. 目前报道的高效率钙钛矿太阳能电池, 存在重现性不高的问题. 在同一设定条件下制备的一组电池, 其效率存在很大的统计偏差^[4]. 这表明目前的钙钛矿太阳能电池对制备过程中的细微条件变化非常敏感. 重现性差的问题严重影响了深入的科学研究和将来的大规模应用, 因此有必要尽快解决.

3) 大面积器件. 目前获得的高效率钙钛矿太阳能电池, 其有效工作面积很小. 在制备大面积器件时, 受薄膜均匀性差等因素的影响, 所获得的效率小于

小面积器件. 因此, 如何解决大面积器件效率低这一问题将是未来钙钛矿太阳能电池研究的重要工作之一.

4) 稳定性. 钙钛矿太阳能电池的稳定性受紫外光、水、热、有机分子的影响很大, 开发高稳定性的电池组成材料, 包括光吸收层、电子/空穴传输层材料, 以及开发简单有效的器件封装方法, 将对提高器件的稳定性有很大的帮助.

5) 环境友好问题. 目前广泛使用的钙钛矿光吸收层含有铅元素, 在制备过程中有时还会用到具有毒性的有机溶剂. 因此开发基于无铅型光吸收层的环境友好的高效率太阳能电池将是未来洁净能源的重要发展方向^[51,52].

为早日实现大规模太阳能发电来解决我国乃至全世界的能源和环境问题, 发展低成本、高稳定性的太阳能电池是一个十分迫切需要解决的科学和工程问题. 本文通过有限的篇幅指出目前所面临的关键性问题, 期望帮助加快相关科学技术研究, 从而使我国在新能源研发道路上取得更大的成就.

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Im J H, Lee C R, Lee J W, Park S W, Park N G 2011 *Nanoscale* **3** 4088
- [3] 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, Gratzel M, Park N G 2012 *Scientific Reports* **2** 7
- [4] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [5] Liu M Z, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [6] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Gratzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [7] 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
- [8] Xing G C, Mathews N, Sun S Y, Lim S S, Lam Y M, Gratzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344
- [9] Zhou H P, Chen Q, Li G, Luo S, Song T B, Duan H S, Hong Z R, You J B, Liu Y S, Yang Y 2014 *Science* **345** 542
- [10] Mei A Y, Li X, Liu L F, Ku Z L, Liu T F, Rong Y G, Xu M, Hu M, Chen J Z, Yang Y, Gratzel M, Han H W 2014 *Science* **345** 295
- [11] Luo J, Im J H, Mayer M T, Schreier M, Nazeeruddin M K, Park N G, Tilley S D, Fan H J, Gratzel M 2014 *Science* **345** 1593
- [12] Wojciechowski K, Saliba M, Leijtens T, Abate A, Snaith H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1142
- [13] Liu D Y, Kelly T L 2014 *Nat. Photonics* **8** 133
- [14] Pellet N, Gao P, Gregori G, Yang T Y, Nazeeruddin M K, Maier J, Gratzel M 2014 *Angew. Chem.-Int. Edit.* **53** 3151
- [15] Amat A, Mosconi E, Ronca E, Quarti C, Umari P, Nazeeruddin M K, Gratzel M, De Angelis F 2014 *Nano Lett.* **14** 3608
- [16] Hanusch F C, Wiesenmayer E, Mankel E, Binek A, Angloher P, Fraunhofer C, Giesbrecht N, Feckl J M, Jaegermann W, Johrendt D, Bein T, Docampo P 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2791
- [17] Koh T M, Fu K W, Fang Y N, Chen S, Sum T C, Mathews N, Mhaisalkar S G, Boix P P, Baikie T 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 16458
- [18] Baikie T, Fang Y N, Kadro J M, Schreyer M, Wei F X, Mhaisalkar S G, Gratzel M, White T J 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 5628
- [19] Stoumpos C C, Malliakas C D, Kanatzidis M G 2013 *Inorg. Chem.* **52** 9019
- [20] Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, Johnston M B, Herz L M, Snaith H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 982
- [21] Lv S L, Pang S P, Zhou Y Y, Padture N P, Hu H, Wang L, Zhou X H, Zhu H M, Zhang L X, Huang C S, Cui G L 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 19206
- [22] Lee J W, Seol D J, Cho A N, Park N G 2014 *Adv. Mater.* **26** 4991
- [23] Kim H B, Choi H, Jeong J, Kim S, Walker B, Song S, Kim J Y 2014 *Nanoscale* **6** 6679
- [24] Hsu H L, Chen C P, Chang J Y, Yu Y Y, Shen Y K 2014 *Nanoscale* **6** 10281
- [25] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, Goriely A, Snaith H J 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 151
- [26] Dualeh A, Tetreault N, Moehl T, Gao P, Nazeeruddin M K, Gratzel M 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 3250
- [27] 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
- [28] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, Yang W S, Ryu S, Il Seol S 2014 *Nat. Mater.* **13** 897
- [29] Wu Y Z, Islam A, Yang X D, Qin C J, Liu J, Zhang K, Peng W Q, Han L Y 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2934
- [30] Conings B, Baeten L, De Dobbelaere C, D' Haen J, Manca J, Boyen H G 2014 *Adv. Mater.* **26** 2041
- [31] Qiu J H, Qiu Y C, Yan K Y, Zhong M, Mu C, Yan H, Yang S H 2013 *Nanoscale* **5** 3245
- [32] Gao X F, Li J Y, Baker J, Hou Y, Guan D S, Chen J H, Yuan C 2014 *Chem. Commun.* **50** 6368
- [33] Bi D Q, Boschloo G, Schwarzmuller S, Yang L, Johansson E M J, Hagfeldt A 2013 *Nanoscale* **5** 11686
- [34] Seo J, Park S, Kim Y C, Jeon N J, Noh J H, Yoon S C, Sang S I 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2642
- [35] Wu Y, Yang X, Chen H, Zhang K, Qin C, Liu J, Peng W, Islam A, Bi E, Ye F, Yin M, Zhang P, Han L 2014 *Appl. Phys. Express* **7** 4

- [36] Zheng L L, Chung Y H, Ma Y Z, Zhang L P, Xiao L X, Chen Z J, Wang S F, Qu B, Gong Q H 2014 *Chem. Commun.* **50** 11196
- [37] Zhang F Q, Yang X C, Wang H X, Cheng M, Zhao J H, Sun L C 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 16140
- [38] Li W Z, Li J L, Wang L D, Niu G D, Gao R, Qiu Y 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 11735
- [39] Noh J H, Jeon N J, Choi Y C, Nazeeruddin M K, Graetzel M, Seok S I 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 11842
- [40] 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, Gratzel M, Seok S I 2013 *Nat. Photonics* **7** 487
- [41] Bi D Q, Boschloo G, Hagfeldt A 2014 *Nano* **9** 7
- [42] Liu J, Wu Y, Qin C, Yang X, Yasuda T, Islam A, Zhang K, Peng W, Chen W, Han L 2014 *Energy & Environmental Science* **7** 2963
- [43] Etgar L, Gao P, Xue Z S, Peng Q, Chandiran A K, Liu B, Nazeeruddin M K, Gratzel M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 17396
- [44] Aharon S, El Cohen B, Etgar L 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 17160
- [45] Xu Y, Shi J, Lv S, Zhu L, Dong J, Wu H, Xiao Y, Luo Y, Wang S, Li D, Li X, Meng Q 2014 *Acs Applied Materials & Interfaces* **6** 5651
- [46] Abu Laban W, Etgar L 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 3249
- [47] Shi J J, Luo Y H, Wei H Y, Luo J H, Dong J, Lv S T, Xiao J Y, Xu Y Z, Zhu L F, Xu X, Wu H J, Li D M, Meng Q B 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 9711
- [48] Yang X D, Yanagida M, Han L Y 2013 *Energy & Environmental Science* **6** 54
- [49] Snaith H J, Abate A, Ball J M, Eperon G E, Leijtens T, Noel N K, Stranks S D, Wang J T W, Wojciechowski K, Zhang W 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1511
- [50] Unger E L, Hoke E T, Bailie C D, Nguyen W H, Bowring A R, Heumueller T, Christoforo M G, McGehee M D 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 3690
- [51] Hao F, Stoumpos C C, Cao D H, Chang R P H, Kanatzidis M G 2014 *Nat. Photonics* **8** 489
- [52] Noel N K, Stranks S D, Abate A, Wehrenfennig C, Guarnera S, Haghighirad A A, Sadhanala A, Eperon G E, Pathak S K, Johnston M B, Petrozza A, Herz L M, Snaith H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 3061

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

Key issues in highly efficient perovskite solar cells*

Yang Xu-Dong Chen Han Bi En-Bing Han Li-Yuan[†]

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(Received 13 November 2014; revised manuscript received 18 December 2014)

Abstract

Preparation of Perovskite solar cell, an emerging low-cost photovoltaic technology in rapid development, has provided a ray of hope to solve the energy problem. However, its low reproducibility and stability limit the wide application of this potential technology. In this review, we summarize the recent progress with a focused discussion on some key issues in the development of perovskite solar cells. Starting from the analysis of basic structure and working principles, we first discuss the perovskite-based light harvesting layer and the general strategy to control its spectrum response. We also demonstrate the effect of film morphology on the device performance and the reproducibility which requires very uniform thin films. Then we discuss the major function of electron transporting layer and hole blocking layer, and point out the importance of compact hole blocking layer with less nano-scaled pinholes. For the hole transporting layer, we focus the discussion on the stability problem induced by widely used dopants that can improve the hole conductivity in the hole transporting layer while the dopants' deliquescent behavior also can induce the decomposition of perovskite-based light harvesting layer with a rapid degradation of the whole device. The potential approaches to solve this stability problem, such as using a dopant-free hole transporting material or making device without any hole transporting materials, are also discussed. Finally, we are in prospect of overcoming the main challenges in the future research for high performance perovskite solar cells.

Keywords: solar cell, perovskite, reproducibility, stability

PACS: 84.60.Jt, 88.40.hj, 72.40.+w

DOI: [10.7498/aps.64.038404](https://doi.org/10.7498/aps.64.038404)

* Project supported by the Project 211, Shanghai Jiao Tong University, China (Grant No. WS3116205009).

[†] Corresponding author. E-mail: han.liyuan@sjtu.edu.cn

有机无机杂化固态太阳能电池的研究进展

袁怀亮 李俊鹏 王鸣魁

Recent progress in research on solid organic-inorganic hybrid solar cells

Yuan Huai-Liang Li Jun-Peng Wang Ming-Kui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038405 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038405

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038405>

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

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>

平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳电池研究进展

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

物理学报.2015, 64(3): 038401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038401>

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

有机无机杂化固态太阳能电池的研究进展*

袁怀亮¹⁾ 李俊鹏¹⁾²⁾ 王鸣魁^{1)†}

1)(华中科技大学, 武汉光电国家实验室, 格兰泽尔太阳能电池研究中心, 武汉 430074)

2)(昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

(2014年10月20日收到; 2014年12月2日收到修改稿)

近年来, 由于钙钛矿材料优良的光学吸收和电荷传导特性, 有机无机杂化固态太阳能电池取得了突破性的进展. 自2009年首次报道了光电转换效率为3.8%的钙钛矿太阳能电池以来, 该类电池的效率不断突破. 基于介孔薄膜的电池已取得了超过16.7%的认证光电转换效率, 基于平板异质结结构电池光电转换效率达到19.3%, 已接近传统硅基太阳能电池的光电转换效率. 本文将介绍有机无机杂化钙钛矿作为光电材料的光学物理结构特性, 以及在固态太阳能电池中的应用. 基于固态钙钛矿太阳能电池结构上的差异, 分别介绍其在多孔结构、平板异质结结构、柔性结构以及无空穴传导材料结构电池工作特性和各自优势, 以及影响电池特性的主要影响因素, 特别是钙钛矿成膜控制等. 并阐述对钙钛矿电池的理解和进一步提高固态钙钛矿电池光电转换效率需要关注的重点以及展望.

关键词: 钙钛矿, 太阳能电池, 光电转换效率

PACS: 84.60.Jt, 88.40.hj, 88.40.jp, 88.40.Hj

DOI: 10.7498/aps.64.038405

1 引言

太阳能是世界上最丰富的清洁能源, 其一年辐射到地球表面的总量超过地球化石能源储备总量的百倍^[1]. 第一代硅基太阳能电池光电转化效率(PCE)超过20%, 占据市场95%以上^[2]. 但目前太阳能发电在能源应用总的比例小于4%, 发展空间巨大. 近年来, 以碲化镉和铜铟镓硒太阳能电池为代表的第二代薄膜电池技术, 具有廉价、高效(> 20%)的特点, 占有一定的市场比例(~5%)^[3-5]. 自1991年瑞士联邦理工大学Grätzel教授首次报道染料敏化太阳能电池(DSSC)以来, 以DSSC为代表的第三代太阳能电池因为电池结构明晰、制作工艺简单、原料来源丰富、可制作透明和颜色可调器件等特点为受到了广泛关注与研究.

DSSC的特点是在染料激发态形成的界面进行

电荷分离, 避免了激子扩散步骤. 电荷分离的界面只有单分子层厚度, 所以必须形成高表面积, 才能确保敏化剂能够捕获尽可能多的光子. 采用TiO₂介孔薄膜可有效解决这个难题. 自从1991年以来, DSSC电池得到了深入研究, 电池类型也变化多样. 目前液态DSSC电池的世界记录达到13.0%, 体系使用了锌卟啉和有机染料共敏化结合钴氧化还原电对^[6,7]. 高效率DSSC电池大多采用挥发性溶剂(如乙腈等). 溶剂蒸发是引起DSSC电池在工作环境中效率降低的主要原因之一.

这些问题促进人们寻求固态空穴传输材料(HTM). 通常固态HTM导电率不高, 存在与电极界面相容性的问题, 因此研究进展缓慢. 1998年瑞士联邦理工大学Grätzel教授等应用基于螺旋环二苋类p型有机半导体(spiro-OMeTAD, 图1), 报道了光电转换效率只有0.7%的全固态电池工作(结构如图1所示)^[8]. 这种采用有机HTM结合染料敏

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CBA00703)、国家自然科学基金(批准号: 201173091)、云南省财政厅、工信委2014年可再生能源发展专项和教育部新世纪优秀人才(批准号: NCET-10-0416)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mingkui.wang@mail.hust.edu.cn

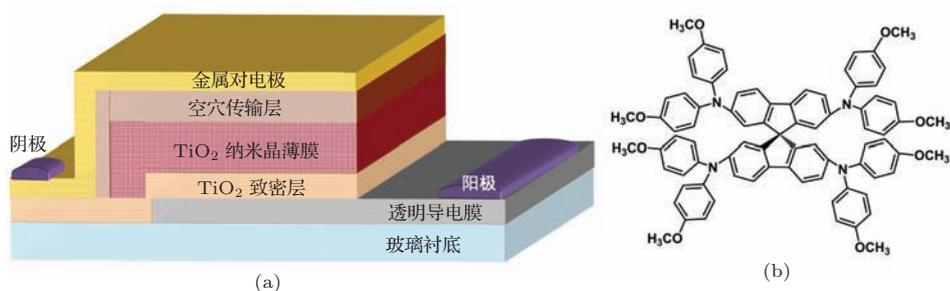


图1 (a) 固态染料敏化太阳能电池结构; (b) 螺旋环二茈类 spiro-OMeTAD 空穴导体分子结构示意图

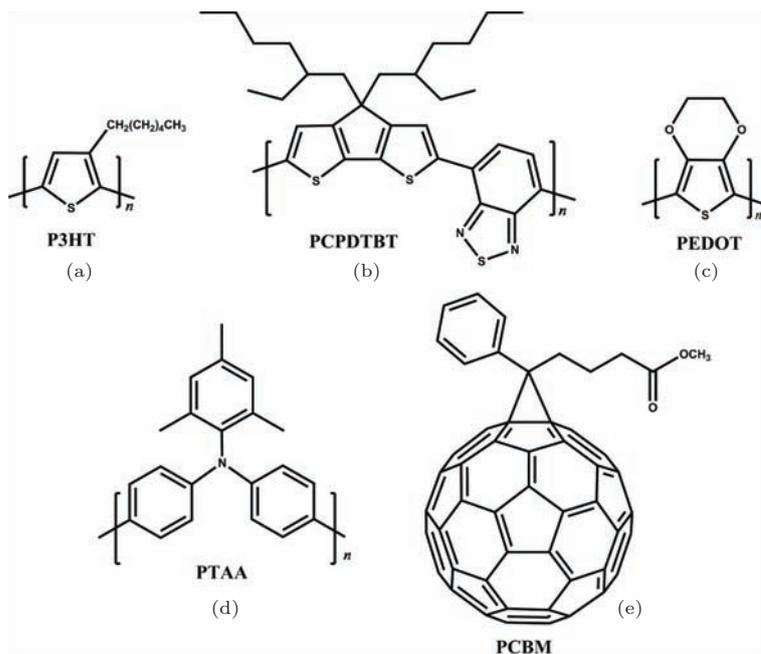


图2 固态染料敏化太阳能电池中常用有机空穴/电子传输材料分子结构示意图 (a) 3-己基噻吩 P3HT; (b) 聚[2,6-(4,4'-双-(2-乙基己基)-4H-环戊[2,1-b;3,4-b']双噻吩)-交替-4,7-(2,1,3-苯并噻二唑)] PCPDTBT; (c) 3,4-乙撑二氧噻吩 PEDOT; (d) 聚三苯氨 (PTAA); (e) 1-(3-甲氧基羰基)丙基-1-苯基 [6,6]C61 PCBM

化 TiO₂ 光阳极的太阳能电池被称为固态 DSSC 电池. 非掺杂 spiro-OMeTAD 的空穴电导性较低, 器件填充因子 (FF) 和电池效率远低于人们的预期水平^[8]. 随后研究者证明与液态电解液一样, 通过掺杂可有效改善. HTM 的空穴传导能力^[9]. Grätzel 教授研究团队通过将 spiro-OMeTAD 掺杂, 固态 DSSC 的 FF 提高到 0.76^[10]. 其他一些聚合材料, 如 3-己基噻吩 (P3HT, 图 2(a))、聚[2,6-(4,4'-双-(2-乙基己基)-4H-环戊[2,1-b;3,4-b']双噻吩)-交替-4,7-(2,1,3-苯并噻二唑)] (PCPDTBT, 图 2(b)) 和 (3,4-乙撑二氧噻吩 PEDOT, 图 2(c)) 等, 以及一些无机材料, 如 CuSCN 和 CuI 等, 也可作为 HTM 应用到 DSSCs 中. 但是由于聚长链化合物分子在多孔半导体膜中难以渗透, 基于这些材料的 DSSC 器

件特性较 spiro-OMeTAD 的稍差^[11-14]. 具有高效消光系数、疏水性的染料敏化剂在固态 DSSC 电池中具有显著优势, 电池效率为 6%—7.2%.

和液态电池比较, 固态 DSSC 电池的效率较低, 主要原因是固态电解质和电子之间复合过程快, 以及固态 HTM 材料并不能充分渗透到 TiO₂ 介孔薄膜中. 这样限制了二氧化钛电极的厚度, 以及电池器件的光收集能力. 在传统 DSSCs 中, 为了能够充分吸收入射的太阳光, 要求多孔 TiO₂ 薄膜厚度达到 10 μm, 从而可以提供足够比表面积吸附敏化剂^[15]. 因此, 寻找高消光系数的或者宽光谱吸收范围的敏化剂如量子点随后受到了广泛的关注. 相关数据证明, 为了获取高 PCE, 固态 DSSC 器件要求敏化剂消光吸收达到 $0.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ^[11].

应该指出的是,有些器件并没有采用染料作为敏化剂,因而研究人员更愿意使用杂化太阳能电池(hybrid solar cell, HSC)来形容该类电池.一些研究人员利用量子点(如 Sb_2S_3)的优异光学特性,制备的HSC电池效率达6.1%—6.3%^[16,17].在这些工作基础上形成的耗尽层敏化异质结太阳能电池也逐渐成为研究热点^[18,19].最近采用高空穴迁移率 CsSnI_3 的电池效率超过8%^[20].而使用有机金属卤化物钙钛矿($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 或 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$)敏化剂的HSC器件效率突破9%—10.9%^[21].钙钛矿吸光材料具有较好晶体性,结合了无机物刚性和有机物可扩展性,从而可获得与材料特定性质相关联的结构特征,提供了研究HSC电池的极佳体系^[13].2009年,Miyasaka等人首次将钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为敏化剂应用于基于传统碘电解液的液态DSSCs中,得到了PCE为3.8%的器件效率^[22].随后2011年,在减少 TiO_2 膜厚至3.6 μm 的情况下将PCE提高到6.54%,并证明有机铅卤族钙钛矿敏化剂在550 nm处的消光系数达到 $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$,满足高效率固态DSSCs器件的要求^[23].高消光系数的有机铅卤族钙钛矿有效解决了固态太阳能电池薄吸收层不能充分吸收太阳光问题,被统称为钙钛矿电池(PSCs),并成为能源领域的研究热点.2012年基于0.6 μm 厚 TiO_2 薄膜基底、采用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 光吸收层、spiro-OMeTAD作为HTM的全固态钙钛矿电池获得了9.7%的光电转换效率,短路电流密度(J_{sc})超过 $17 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[24].从此开启了有机无机杂化固态太阳能电池研究新时代.

近三年来,延续传统多孔结构的PSCs取得了长足的发展.基于两步法合成的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和多孔 TiO_2 膜的PSC器件最高效率已经达到16.7%^[25].由于有机铅卤化钙钛矿自身的导电特性,传统器件中电荷传输材料如 TiO_2 和spiro-OMeTAD已不是器件必须组成部分^[21,26].基于多孔 Al_2O_3 薄膜和无HTM的PSCs最高效率分别达到了15%和12.8%^[27,28].同时,研究发现有机铅卤化钙钛矿不仅可以作为p型吸光材料,也可作为n型吸光材料,可与NiO以及PEDOT:PSS等构建p型PSC^[29–32].平板异质结PSC的成功制备证明了有机铅卤化钙钛矿材料双重导电特性,器件效率很快达到15%以上.^[33]近期美国加利福尼亚大学Yang教授报道了基于平板异质结的PSC,通过优化器件制备过程,效率提高到19.3%^[34].最近报道

钙钛矿太阳能电池公证效率已经达到20.1%.

本综述分别介绍有机铅卤族钙钛矿作为光电材料的物理结构及特性,及其在不同结构器件,包括多孔结构、平板异质结、柔性结构以及无空穴传导材料结构的应用,并介绍各自的优势,和阐述自身对钙钛矿电池的理解与展望.

2 有机铅卤化钙钛矿以及钙钛矿太阳能电池物理结构与特性

2.1 有机铅卤化钙钛矿的物理结构与特性

钙钛矿以俄国矿物学家Perovski名字命名,具有与 CaTiO_3 相似立方晶体结构,化学式为 ABX_3 (图1).在立方单元结构中,阳离子A处于立方八角顶点位置,而每个顶点被12个阴离子X所包围,阳离子B则位于立方体的中心,且被6个位于立方体六面中心的X阴离子所包围,从而构成了八面 $[\text{BX}_6]^{4-}$ 簇^[9,35].在该结构中,A,B阳离子可被不同无机阳离子替代,也可采用部分有机物阳离子如 CH_3NH_3^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$, $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ 等,从而构成有机无机杂化材料.常见的金属B阳离子有 Pb^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} 等,而X阴离子常为卤族元素,如 Cl^- , Br^- , I^- ^[35].上述结构的材料很多具备多重特性,如巨磁阻效应、磁电效应、铁磁效应以及压电效应等,其中最引人注目是良好的导电特性^[36,37].在本文中,我们将着重介绍在PSCs中应用最广泛的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$)(图3),以及相应太阳能电池的工作特性.

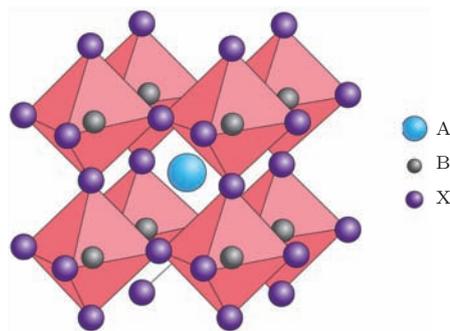


图3 结构化学式为 ABX_3 金属卤族钙钛矿的立方晶体结构

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 由于具备极好的光学以及电子学特性,在过去二十年中作为光学材料被广泛的研究.其直接禁带宽度为1.55 eV(图3),对应的吸收截止波长为800 nm,覆盖了整个可见光

谱区范围, 是最佳的光吸收材料之一 [38]. 通过光吸收法测试得到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸收光产生的光生载流子具备较小的束缚能 (约为 30 meV), 其表示该光生载流子能够有效分离变成自由电荷 [39]. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中电荷载流子扩散长度可到达 100 nm 以上, 这预示着其应用于高效率器件成为可能 [40,41]. 此外, 将碘用其他卤族元素替代形成的钙钛矿材料也被广泛研究, 其中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 最受关注.

与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 比较, Br 的引入提高钙钛矿导带 (CB) 位置的同时, 降低价带 (VB) 位置, 从而将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的直接禁带宽度提升为 2.2 eV (图 4) [42,43]. 高导带能级有利于钙钛矿与电子选择性接触电极间电荷的注入, 可有效提升器

件的开路电压 (V_{oc}) [42,44]. 但是宽禁带意味减小材料的吸收光谱范围. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的吸收截止波长小于 550 nm (图 4), 限制了器件的光电流 (图 5). 此外 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 产生光生载流子有较大的束缚能, 约为 150 meV. 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 比较, 光生载流子变成自由电荷更困难 [9]. 因此, 目前基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的 PSC 效率一直低于基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 器件. 与 Br 稍有差异, Cl 离子的引入, 可以同时提高钙钛矿的导带和价带位置, 因此最终直接禁带宽度较 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 几乎没有变化 [9,43]. 但是这种对导带价带位置细微的调节可以极大促进光生载流子的传输与扩散. 实验证明, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 中电子、空穴扩散长度均大于 $1 \mu\text{m}$ [41].

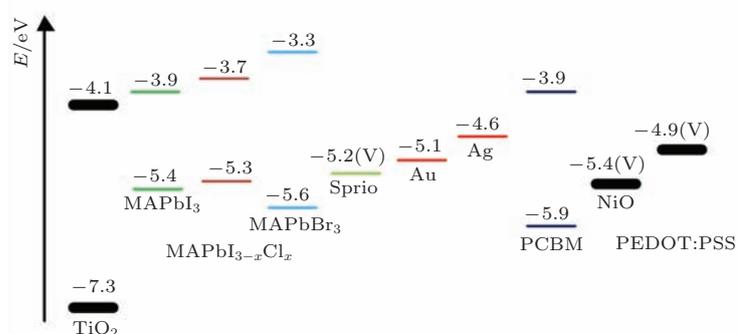


图 4 钙钛矿电池中常用材料相应的能级图谱

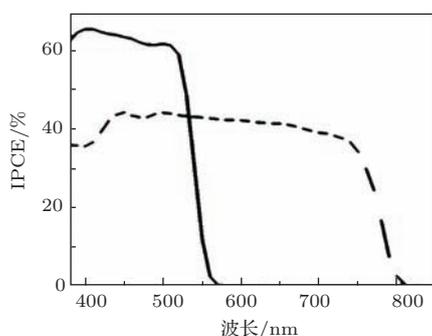


图 5 钙钛矿电池的量子效率 [22]

TiO_2 等电荷注入层. 在本节中, 我们将介绍近期薄膜钙钛矿电池结合以上三类介孔半导体氧化物材料的发展.

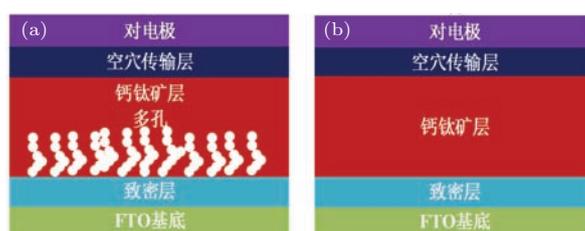


图 6 钙钛矿电池结构 (a) 多孔钙钛矿电池的典型结构; (b) 平板异质结钙钛矿电池的典型结构

2.2 介孔型钙钛矿太阳能电池

由于与传统 DSSC 电池具有相似的结构, 基于多孔 TiO_2 的卤族钙钛矿太阳能电池最先受到了广泛关注 (图 6 (a)). 由于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 同时具备电子、空穴传输特性, 其亦可与 p 型半导体氧化物如 NiO 一起构建 p 型器件. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 自身作为电荷传输材料, 可使用超高禁带材料如 Al_2O_3 取代如

2.2.1 基于介孔 TiO_2 的钙钛矿太阳能电池

2012 年 Grätzel 等首次报道了稳定的高效率 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 电池结构 [24]. 在亚微米厚的介孔 TiO_2 薄膜中沉积 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 并随后填充 spiro-OMeTAD 作为空穴传导层. 在标准光测试下, 可获取短路电流密度超过 17 mA cm^{-2} , 开路电压为 0.888 V, 填充因子为 0.62, 器件效率为 9.7%. 通

过界面动力学测试分析, 影响器件效率提高的主要原因是 TiO_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 间存在电荷注入问题, 同时界面复合较大、HTM 的功函影响了器件的开路电压. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 与 spiro-OMeTAD 界面接触不充分以及 HTM 电阻较大而降低了器件的填充因子. 随后 Burschka 等人通过改良钙钛矿沉积的条件, 改善 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 与介孔 TiO_2 之间、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 与 spiro-OMeTAD 之间的界面接触, 有效提高电荷注入和抑制复合过程, 将器件效率提高到 15% ($20.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 993 mV, 0.73)^[25].

为了进一步提高器件的效率, 将 HTM 对器件开路电压以及填充因子的影响降到最低, 很多 HTMs 材料以及改良方法得到报道, 如改变 spiro-OMeTAD 中一些官能团的位置或取代部分官能团的衍生化合物被应用到钙钛矿电池中^[45]. Jeon 等人通过改变 spiro-OMeTAD 中甲基的位置, 增加 HTM 的空穴传导性即减小器件的串联电阻 R_s , 同时抑制 HTM 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 界面间的复合, 有效地将器件效率提高到 16.7%. 除 spiro-OMeTAD 外, 一些新型空穴传输材料也被应用到 PSC 中. Jin 等人用聚三苯氨 poly-triarylamine (PTAA)(图 2 (d)) 作为空穴传输材料, 制备的钙钛矿电池器件串联阻抗为 $5.4 \Omega\cdot\text{cm}^2$, 较基于 spiro-OMeTAD 器件的串联阻抗 $12.7 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 小得多, 从而可以将填充因子提高到 0.73. 同时 PTAA 的高功函可提高器件开路电压^[46]. Nam 等人分别通过合成大分子如 pyrene-core arylamine 衍生物、共轭 quinolino acridine、以及 3, 4-ethylenedioxythiophene 等作为空穴传输层. 这些材料和 spiro-OMeTAD 比较, 表现出更良好的空穴传导特性^[46-49]. 此外, 一些空穴传导材料如 CuI^[50], tetrathiafulvalene 衍生物^[51], 基于 carbazole 的小分子^[52], PDPPDBTE^[53], S, N-heteroacene-based oligothiophenes^[54] 等也被应用到 PSC 中, 但器件效率相对较低.

有效的电荷传输以及抑制复合过程将极大提升 PSC 器件效率, 其中界面修饰、掺杂或形貌控制等相关手段被广泛应用. Kim 等人采用金红石 TiO_2 纳米棒和 001 面的 TiO_2 纳米片作为介孔膜, 有效减少了相对比表面积, 通过减少暗电流提高器件工作特性^[55,56]. Snaith 等人用自组装单层富勒烯修饰多孔 TiO_2 , 由于自组装单层的富勒烯是非常有效的电子接收材料, 因此可有效促进 TiO_2 与钙钛矿之间电子的注入, 同时抑制反向复合, 特别是减少界面处电压的损失, 从而提高器件效

率^[57]. 类似的, Yang 等人在 TiO_2 和钙钛矿之间插入一层超薄的氧化石墨烯量子点 (GQDs), 研究结果表明可有效促进电荷注入和传输收集效率^[58]. Seok 等人通过在钙钛矿沉积前体溶液中加入 butyrolactone 和 dimethylsulphoxide 来改善钙钛矿的沉积, 从而形成较好的薄膜, 可将器件效率提高到 16.2%^[59].

更进一步, Snaith 等人在低温条件制备 TiO_2 致密层和多孔层, 得到的致密层薄膜其导电性为常规高温处理得到的致密层导电性的百倍以上, 这极大的促进了电荷的收集, 其应用于钙钛矿电池效率高达 15.9%, 为现今介孔钙钛矿电池最高效率之一, 同时低温制备技术的实现也有效扩展的电池基底材料的选择, 可进一步推进钙钛矿电池的发展^[27].

针对开路电压较低问题, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{3-x}\text{Cl}_x$ 也被应用到介孔 TiO_2 钙钛矿电池中, 并将器件的开路电压提升到 1.4 V—1.5 V 范围^[60,61].

2.2.2 基于介孔 Al_2O_3 的钙钛矿太阳能电池

Snaith 于 2012 年报道了基于 Al_2O_3 介孔薄膜的钙钛矿太阳能电池, 光电转换效率为 10.9%. 由于 Al_2O_3 的超高导带位置与超低价低位置, 钙钛矿与其由于能级不匹配, 不能进行电子以及空穴的注入. 因此, 该研究首次证明在 DSSC 中不可缺少的半导体氧化物如 TiO_2 并不是 PSC 中不可或缺的重要组成部分^[21]. 深入研究表明, 由于钙钛矿本身良好的导电特性, 光生电子可通过钙钛矿材料本身传输并随后被电子收集层收集. 通过光诱导吸收光谱测试表明在器件中光生空穴可通过空穴传输材料有效导出. 微小扰动瞬态光电流衰减测试表明在基于 Al_2O_3 的器件比基于 TiO_2 器件具备更好的电荷收集速率^[21]. 不久之后, 通过低温工艺优化多孔膜的制备, Al_2O_3 的器件效率提高到 12.3%. 在致密层下沉积石墨烯纳米片, 再减少基底的串联阻抗同时抑制致密层界面处的电荷复合, 可进一步将器件效率提高到 15.6%^[62,63].

与 TiO_2 基 PSC 相似, 在 Al_2O_3 基 PSC 器件中采用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 也可有效提高器件开路电压^[64]. 而基于相同原理, 采用宽禁带多孔氧化锆 ZrO_2 作为支架层替代 Al_2O_3 , 亦可获得超过 10% 的效率^[65].

2.2.3 基于介孔NiO的钙钛矿太阳能电池

在OPV和DSSC中, NiO作为p型传导材料广泛使用. 而对于具备双向电荷传输特性的钙钛矿材料来说, 其敏化p型宽禁带半导体氧化物亦也成为可能. Chen等人在多孔NiO薄膜上沉积 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿作为光吸收材料, 再用 PC_{61}BM 作为电子传输层, 通过光致发光光谱测试可以证明在NiO与钙钛矿间存在着电荷的传输, 实现了效率为9.51%的p型钙钛矿电池^[30]. 采用低温溅射 NiO_x 作为致密层, 优化 NiO_x 中O的含量比例, 进一步将器件效率提高到11.6%, 其为现今为止基于多孔膜p型钙钛矿电池的最高效率^[32].

p型钙钛矿电池的成功制备进一步拓展了钙钛矿电池的研究, 并未将来的叠层钙钛矿电池的研究打下一定的基础.

2.3 平板型异质结钙钛矿太阳能电池

直接在含有致密层基底上沉积钙钛矿, 可形成平板异质结结构电池(图6(b)). 在该结构中, 厚度较小的致密层作为电子或者空穴收集层.

2.3.1 基于 TiO_2 致密层的平板异质结钙钛矿太阳能电池

为了证明钙钛矿电池中电子注入层的可取代性, Snaith等人首先制备了基于FTO/compact $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{spiro-OMeTAD}/\text{Ag}$ 结构的平板异质结PSC, 但是由于当时制备工艺的不成熟, 效率只有1.8%^[21]. 在平板异质结PSC中, 由于没有多孔膜介质, 沉积的钙钛矿覆盖率较低同时成膜性较差, 限制了器件的效率^[9]. Eperon等人通过对沉积条件的精确控制, 提高了钙钛矿的覆盖率, 很快将器件效率提高到11.4%^[66]. 随后一种被称为气相沉积的简单方法被应用到平板异质结钙钛矿电池制备中, 器件的效率进一步被提高到15.4%. 其短路电流密度为 $21.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 开路电压为1.07 V, 填充因子为0.67^[33]. Snaith等人用噻吩和吡啶处理钙钛矿膜, 有效抑制钙钛矿与电子收集层以及空穴传输层界面上的复合, 器件效率为16.5%^[67]. 而通过对器件制备条件精确控制, 如采用聚乙烯亚胺(PEIE)修饰的ITO作为基底, 掺杂金属钪的 TiO_2 作为致密层, 有效改善钙钛矿的成膜性同时提高电荷收集效率抑制复合, Yang等获得了PSC至今为止的最高效率19.3%^[34].

在平板异质结钙钛矿电池中, 除了采用spiro-OMeTAD作为空穴传输材料外, 其他的如P3HT、掺Li-TFSI的P3HT, 或者CuSCN都被应用于器件中. 基于掺Li-TFSI的P3HT作为空穴传输材料的器件其最高效率可达到12.4%^[68-71].

2.3.2 基于NiO致密层的平板异质结钙钛矿太阳能电池

Subbiah等人首先在FTO基底上电沉积NiO作为致密层, 再沉积钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 作为光吸收材料, 并用1-(3-甲氧基羰基)丙基-1-苯基[6, 6]C₆₁PCBM(图2(e))作为电子传输材料, 构建的反式p型平板异质结钙钛矿电池, 效率为7.3%^[72]. Tang等人将基底换为ITO同时采用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为光吸收材料也获得了7.6%光电转换效率, 开路电压为1.05 V^[73]. Chen等人用氧掺杂的 NiO_x 作为致密层, 也有效提高了器件的效率^[31]. 近期, Yang等人用溶胶凝胶法处理得到的NiO作为致密层, 将效率提高到9.11%, 是目前基于NiO的平板异质结PSC的最高效率之一^[29].

2.4 柔性钙钛矿太阳能电池

温度对柔性器件的制备工艺有极大的限制. 上文中提到的关于低温制备的钙钛矿电池技术使柔性PSC成为可能.

2.4.1 基于PEDOT:PSS的柔性钙钛矿电池

Chen等人在ITO上沉积PEDOT:PSS作为空穴收集材料, 用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为光吸收材料, PCBM为电子传输材料制备的p型钙钛矿电池效率为3.9%^[74]. 在该结构器件中, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 在PEDOT:PSS上的成膜质量是决定器件的工作特性的关键. Jen等人通过在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 前体溶液中加入1, 8-diiodooctane (DIO)来加强钙钛矿在PEDOT:PSS表面上的结晶, 同时形成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 薄膜与空穴传输层以及电子传输层都具备良好的接触, 有效促进界面处的电荷传输, 将基于该结构的器件效率提高到11.8%^[75]. 而Huang等人通过低温处理钙钛矿技术得到连续的一致性好的钙钛矿膜, 同时用双层的富勒烯薄膜去钝化钙钛矿表面缺陷态, 可进一步将器件效率提高到12.2%, 同时具备高达0.8的填充因子^[76]. 通过进一步的研究, Huang等人通过进一步改善钙钛矿的沉积过程, 得到一致连续性更好, 更致密的钙钛矿膜, 其应用在上述结构中, 可得到效率为

15.4%的钙钛矿器件^[77]. Sun 等人在电子传输材料PCBM与金属电极间插入ZnO纳米颗粒,防止金属电极与钙钛矿之间可能存在的直接接触,从而保护器件,其效率可进一步提高到15.9%^[78].相似的,Wu等人通过优化也得到了效率为16.3%的器件^[79].

2.4.2 其他结构的柔性钙钛矿太阳能电池

ZnO的电子传导特性优于TiO₂,可望在PSC中得到广泛应用. ZnO的低温处理环境以及更好的成膜性使其成为基于热敏感基板PSC的首选. Liu等人通过在甲醇溶液中水解醋酸锌在ITO表面制备ZnO纳米颗粒薄膜,再沉积CH₃NH₃PbI₃,得到了效率为15.7%的器件,其中短路电流密度为20.4 mA·cm⁻²,开路电压1.03 V,以及填充因子0.75^[80].除了ZnO纳米可以外,ZnO纳米棒也被应用到PSC中,并取得了高于11%的器件效率^[81,82].

碳材料也被作为基底应用到柔性钙钛矿电池中. Sun等人首次使用石墨烯氧化物的衍生物作为空穴传输层,应用于反式结构p型柔性钙钛矿电池中,CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x作为光吸收材料获得了12.4%的光电转换效率.在该器件中,氧化石墨烯作为空穴传输层可有效萃取并收集钙钛矿光吸收产生的空穴,同时有利于钙钛矿的成膜一致性以及覆盖率,从而有效提高器件效率^[83].

2.4.3 无空穴传输层的钙钛矿太阳能电池

由于钙钛矿材料本身良好的导电性,即钙钛矿吸收光产生的电子空穴对可通过自身传输,其中电子传导特性已经通过成功制备基于Al₂O₃的

钙钛矿电池证明,而其空穴传输特性可通过无空穴传输材料钙钛矿器件体系证明^[26,28]. Laban等人基于n型介孔钙钛矿电池结构的基础上,不采用空穴传输层,直接在碘化铅钙钛矿表面电镀金属Ag电极,电池效率为8.04%,其中短路电流密度为18.8 mA·cm⁻²,仅比有空穴传输层多孔钙钛矿电池稍低^[28].将碘化铅钙钛矿替换为溴碘化铅钙钛矿,也获得了效率为8.54%的器件效率^[84].更进一步的对器件的制备优化,最终得到了效率为10.85%的器件效率,同时短路电流密度提高到19 mA·cm⁻²^[85].

除开金属电极,碳材料也被应用到无空穴传输层钙钛矿电池中. Mhaisalkar等人在CH₃NH₃PbI₃钙钛矿器件中采用碳纳米管作为对电极与钙钛矿直接接触,器件效率为6.87%^[86]. Han等人用碳作为对电极,多孔TiO₂为基底,同时ZrO作为隔绝层防止对电极与TiO₂的直接接触,得到了效率为12.8%的无空穴传输层钙钛矿器件^[28].

3 总结与展望

如表1所示,基于不同结构的PSC大都获得了1 V左右开路电压,短路电流密度已超过20 mA·cm⁻²,填充因子处于0.6到0.8之间,最终效率超过15%.同时不管是n型器件还是反式p型器件,甚至柔性的器件都取得长足的发展.而伴随着PSC的快速发展,决定器件效率的几个关键因数愈加受到关注.

表1 基于不同结构的高效率钙钛矿电池相关参数集合

器件结构	短路电流密度 $J_{sc}/$ (mA·cm ⁻²)	开路电压 V_{oc}/V	填充 因子 FF	效率	文献
FTO/cm TiO ₂ /mp TiO ₂ /MAPbI ₃ /spiro-OMeTAD/Au	20.0	0.993	0.73	15.0	[25]
FTO/cm TiO ₂ /mp TiO ₂ /MAPbI ₃ /spiro-derivatives/Au	21.2	1.02	0.776	16.7	[45]
FTO/cm TiO ₂ /mp Al ₂ O ₃ /MAPbI _{3-x} Cl _x /spiro-OMeTAD/Ag	21.5	1.02	0.71	15.9	[27]
FTO/cm TiO ₂ /mp TiO ₂ /MAPbI _(3-x) Br _x /Triarylamine/Au	19.5	1.09	0.76	16.22	[59]
ITO/cm NiO _x /mp NiO/MAPbI ₃ /PCBM/BCEP/Al	19.8	0.96	0.61	11.6	[32]
FTO/cm Y:TiO ₂ / MAPbI _{3-x} Cl _x /spiro-OMeTAD/Au	22.75	1.13	0.75	19.3	[34]
FTO/cm NiO/ MAPbI ₃ /PCBM/Au	16.27	0.882	0.635	9.11	[29]
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI _{3-x} Cl _x /PCBM/Ca/Au	19.98	1.05	0.78	16.31	[79]
ITO/cm ZnO/MAPbI ₃ /spiro-OMeTAD/Ag	20.4	1.03	0.75	15.7	[80]
FTO/cm TiO ₂ /mp TiO ₂ /mp ZrO ₂ MAPbI ₃ /C	22.8	0.858	0.66	12.8	[28]

注: cm为compact layer(致密层), mp为mesoporous film(介孔薄膜), MA为CH₃NH₃(甲基胺离子).

如上文所述, 钙钛矿的沉积过程决定薄膜形貌的一致性以及覆盖率等, 影响器件的工作特性. 很多沉积以及界面修饰方法都被应用到PSC的制备过程中, 最终目的之一是加强界面电荷的传输和收集. 因此, 了解研究PSC器件中界面动力学过程, 如电荷的分离、注入、复合、传输等显得极其重要. 卤族混合钙钛矿较单卤素钙钛矿具有更好的光吸收特性以及结晶特性, 而且相关研究表明前者具备更长的扩散长度, 因此对卤族混合钙钛矿的研究也将受到更多的关注. 此外如果能够将钙钛矿材料的吸收光谱范围进一步提高到红外部分, 也必将使钙钛矿电池的效率达到新的高度.

虽然电荷传输层并不是PSC中必备的一部分, 但现有报道的电荷传输材料的存在可有效抑制电荷的反向传输-即抑制复合, 从而极大提高了器件的效率. 而电荷传输材料本身的导电特性极大影响器件的串联阻抗, 从而影响器件的填充因子以及效率. 因此制备具备良好传导性以及与钙钛矿间良好接触的电荷传输层, 或者合成新的导电性更好的材料也将收到广泛的关注. 现在高效率器件中应用最广泛的空穴传输材料如spiro-OMeTAD其价格昂贵, 寻找价格低廉的材料也将成为热点.

随着短时间内PSC的快速发展, 电池效率已经突破20%. 如何尽快商用化成为下一步的目标. 而商用化必须解决PSC的稳定性问题, 同时改善器件的制备过程. 更加简单技术, 如丝网印刷、低温处理等, 也是推动商用的重点.

总体说来, PSC如此快速的发展将使其效率的进一步提高变得越来越困难, 同时快速的发展使相关机理性的研究并没有赶上效率的提高速率. 作为第三代太阳能电池的延续与代表, 更深入的研究器件的工作机理以及寻找更好的材料将变得愈加重要.

参考文献

- [1] Nelson J 2003 *The Physics of Solar Cells* (London: Imperial College Press)
- [2] Wang X, Byrne J, Kurdgelashvili L, Barnett A 2012 *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment* **1** 132
- [3] Repins I, Contreras M, Egaas B, DeHart C, Scharf J, Perkins C, To B, Noufi R 2008 *Progress in Photovoltaics: Research and applications* **16** 235
- [4] Britt J, Ferekides C 1993 *Applied Physics Letters* **62** 2851
- [5] Green M, Emery K 1993 *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **1** 25
- [6] Yella A, Lee H, Tsao H, Yi C, Chandiran A, Nazeeruddin M, Diau E, Yeh C, S Zakeeruddin, M Grätzel 2011 *Science* **334** 629
- [7] O'Regan B, Grätzel M 1991 *Nature* **353** 737
- [8] Bach U, Lupo D, Comte P, Moser J, Weissörtel F, Salbeck J, Spreitzer H, Grätzel M 1998 *Nature* **395** 583
- [9] Krüger J, Plass R, Grätzel M, Cameron P, Peter L 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 7536
- [10] Burschka J, Dualeh A, Kessler F, Baranoff E, Ha N, Yi C, Nazeeruddin M, Grätzel M 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 18042
- [11] Kim H, Im S, Park N 2013 *J. Phys. Chem. C* **118** 5615
- [12] Beltran E, Prené P, Boscher C, Belleville P, Buvat P, Lambert S, Guillet F, Marcel C, Sanchez C 2008 *Eur. J. Inorg. Chem.* **6** 903
- [13] Xia J, Masaki N, Cantu M, Kim Y, Jiang K, Yanagida S 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 1258
- [14] O'Regan B, Lenzmann F 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 4342
- [15] Snaith H, Mende L 2007 *Adv. Mater.* **19** 3187
- [16] Chang J, Im S, Lee Y, Kim H, Lim C, Heo J, Seok S 2012 *Nano Lett.* **12** 1863
- [17] Im S, Lim C, Chang J, Lee Y, Maiti N, Kim H, Nazeeruddin M, Grätzel M, Seok S 2011 *Nano Lett.* **11** 4789
- [18] Grätzel M, Janssen R, Mitzi D, Sargent E 2012 *Nature* **488** 304
- [19] Barkhouse D, Debnath R, Kramer I, Zhitomirsky D, Abraham A, Levina L, Etgar L, Grätzel M, Sargent E 2011 *Adv. Mater.* **23** 3134
- [20] Chung I, Lee B, He J, Chang R, Kanatzidis M 2012 *Nature* **485** 486
- [21] Lee M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T, Snaith H 2012 *Science* **2** 643
- [22] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [23] Im J, Lee C, Lee J, Park S, Park N 2011 *Nanoscale* **3** 4088
- [24] Kim H, Lee C, Im J, Lee K, Moehl T, Marchioro A, Moon S, Baker R, Yum J, Moser J, Grätzel M, Park N 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [25] Burschka J, Pellet N, Moon S, Baker R, Gao P, Nazeeruddin M, Grätzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [26] Laban W, Etgar L 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 3249
- [27] Wojciechowski K, Saliba M, Leijtens T, Abate A, Snaith H 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1142
- [28] 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
- [29] Zhu Z, Bai Y, Zhang T, Liu Z, Long X, Wei Z, Wang Z, Zhang L, Wang J, Yan F, Yang S 2014 *Angew. Chem.* **26** 1
- [30] Wang K, Jeng J, Shen P, Chang Y, Diau E, Tsai C, Chao T, Hsu H, Lin P, Chen P, Guo T, Wen T 2014 *Sci. Rep.* **4** 04756
- [31] Jeng J, Chen K, Chiang T, Lin P, Tsai T, Chan Y, Guo T, Chen P, Wen T, Hsu Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 4107
- [32] Wang K, Shen P, Li M, Chen S, Lin M, Chen P, Guo T 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 11851
- [33] Liu M, Johnston M, Snaith H 2013 *Nature* **501** 395

- [34] Zhou H, Chen Q, Li G, Luo S, Song T, Duan H, Hong Z, You J, Liu Y, Yang Y 2014 *Science* **345** 542
- [35] Loi M, Hummelen J 2013 *Nature Materials* **12** 1087
- [36] Snaith H 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 3623
- [37] Wang Y, Gould T, Dobson J, Zhang H, Yang H, Yao X, Zhao H 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 1424
- [38] Baikie T, Fang Y, Kadro J, Schreyer M, Wei F, Mhaisalkar S, Grätzel M, White T 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 5628
- [39] Grätzel M 2014 *Nature Materials* **13** 838
- [40] Xing G, Mathews N, Sun S, Lim S, Lam Y, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T 2013 *Science* **342** 344
- [41] Stranks S, Eperon G, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M, Leijtens T, Herz L, Petrozza A, Snaith H 2013 *Science* **342** 341
- [42] Zhang W, Cai B 2013 *Chin. Sci. Bull.* **59** 2092
- [43] Zhang M, Yu H, Lyu M, Wang Q, Yun J, Wang L 2014 *Chem. Commun.*
- [44] Cai B, Xing Y, Yang Z, Zhang W, Qiu J 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1480
- [45] Jeon N, Lee H, Kim Y, Seo J, Noh J, Lee J, Seok S 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 7837
- [46] Heo J, Im S, Noh J, Mandal T, Lim C, Chang J, Lee Y, Kim H, Sarkar A, Nazeeruddin M, Grätzel M, Seok S 2013 *Nature Photonics.* **7** 486
- [47] Qin P, Paek S, Dar N, Pellet N, Ko J, Grätzel M, Nazeeruddin M 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8516
- [48] Li H, Fu K, Hagfeldt A, Grätzel M, Mhaisalkar S, Grimsdale A 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 4085
- [49] Choi H, Paek S, Lim N, Lee Y, Nazeeruddin M, Ko J 2014 *Chem. Eur. J.* **20** 10894
- [50] Christians J, Fung R, Kamat P 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 758
- [51] 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
- [52] Xu B, Sheibani E, Liu P, Zhang J, Tian H, Vlachopoulos N, Boschloo G, Klool L, Hagfeldt A, Sun L 2014 *Adv. Mater.* **26** 6629
- [53] Kwon Y, Lim J, Yun H, Kim Y, Park T 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1454
- [54] Qin P, Kast H, Nazeeruddin M, Zakeeruddin S, Ishra A, Bäuerle P, Grätzel M 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2981
- [55] Kim H, Lee J, Yantara N, Boix P, Kulkarni S, Mhaisalkar S, Grätzel M, Park N 2013 *Nano Lett.* **13** 2412
- [56] Dar M, Ramos F, Xue Z, Liu B, Ahmad S, Shivashankar S, Nazeeruddin M, Grätzel M 2014 *Chem. Mater.* **26** 4675
- [57] Abrusci A, Stranks S, Docampo P, Yip H, Jen A, Snaith H 2013 *Nano Lett.* **13** 3124
- [58] Zhu Z, Ma J, Wang Z, Mu C, Fan Z, Du L, Bai Y, Fan L, Yan H, Phillips D, Yang S 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 3760
- [59] Jeon N, Noh J, Kim Y, Yang W, Ryu S, Seok S 2014 *Nature Materials* **13** 897
- [60] Ryu S, Noh J, Jeon N, Kim Y, Yang W, Seo J, Seok S 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2614
- [61] Edri E, Kirmayer S, Kulbak M, Hodes G, Cahen D 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 429
- [62] Ball J, Lee M, Hey A, Snaith H 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1739
- [63] Wang J, Ball J, Barea E, Abate A, Webber J, Huang J, Saliba M, Sero M, Bisquert J, Snaith H, Nicholas R 2014 *Nano Lett.* **14** 724
- [64] Edri E, Kirmayer S, Cahen D, Hodes G 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 897
- [65] Bi D, Moon S, Haggman L, Boschloo G, Yang L, Johansson E, Nazeeruddin M, Grätzel M, Hagfeldt A 2013 *RSC Adv.* **3** 19762
- [66] Eperon G, Burlakov V, Docampo P, Goriely A, Snaith H 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 151
- [67] Noel N, Abate A, Stranks S, Parrott E, Burlakov V, Goriely A, Snaith H 2014 *ACS Nano* **8** 9815
- [68] Conings B, Baeten L, Dobbelaere C, Haen J, Manca J, Boyen H 2014 *Adv. Mater.* **26** 2041
- [69] Chavhan S, Miguel O, Grande H, Pedro V, Sanchez R, Barea E, Sero M, Zaera R 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 12754
- [70] Guo Y, Liu C, Inoue K, Harano K, Tanaka H, Nakamura E 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 13927
- [71] Zheng L, Chung Y, Ma Y, Zhang L, Xiao L, Chen Z, Wang S, Qu B, Gong Q 2014 *Chem. Commun.* **50** 11196
- [72] Subbiah A, Halder A, Ghosh S, Mahuli N, Hodes G, Sarkar S 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1748
- [73] Hu L, Peng J, Wang W, Xia Z, Yuan J, Lu J, Huang X, Ma W, Song H, Chen W, Cheng Y, Tang J 2014 *ACS Photonics* **1** 547
- [74] Jeng J, Chiang Y, Lee M, Peng S, Guo T, Chen P, Wen T 2013 *Adv. Mater.* **25** 3727
- [75] Liang P, Liao C, Chueh C, Zuo F, Williams S, Xin X, Lin J, Jen A 2014 *Adv. Mater.* **26** 3748
- [76] Wang Q, Shao Y, Dong Q, Xiao Z, Yuan Y, Huang J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2359
- [77] Xiao Z, Bi C, Shao Y, Dong Q, Wang Q, Yuan Y, Wang C, Gao Y, Huang J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2619
- [78] Bai S, Wu Z, Wu X, Jin Y, Zhao N, Chen Z, Mei Q, Wang X, Ye Z, Song T, Liu R, Lee S, Sun B 2014 *Nano Research* DOI 10.1007/s12274-014-0534-8
- [79] Chiang C, Tseng Z, Wu C 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 15987
- [80] Liu D, Kelly T 2014 *Nature Photonics.* **8** 133
- [81] Bi D, Boschloo G, Schwarzmuller S, Yang L, Johansson E, Hagfeldt A 2013 *Nanoscale* **5** 11686
- [82] Son D, Im J, Kim H, Park N 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 16567
- [83] Wu Z, Bai S, Xiang J, Yuan Z, Yang Y, Cui W, Gao X, Liu Z, Jin Y, Sun B 2014 *Nanoscale* **6** 10505
- [84] Aharon S, Cohen B, Etgar L 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 17160
- [85] Aharon S, Gamliel S, Cohen B, Etgar L 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 10512
- [86] Li Z, Kulkarni S, Boix P, Shi E, Cao A, Fu K, Batabyal S, Zhang J, Xiong Q, Wong L, Mathews N, Mhaisalkar S 2014 *ACS Nano* **8** 6797

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

Recent progress in research on solid organic-inorganic hybrid solar cells*

Yuan Huai-Liang¹⁾ Li Jun-Peng¹⁾²⁾ Wang Ming-Kui^{1)†}1) (*Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, HuaZhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)2) (*Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China*)

(Received 20 October 2014; revised manuscript received 2 December 2014)

Abstract

Recently solid-state organic-inorganic hybrid solar cells based on perovskite structured materials have evidenced a great breakthrough due to their perfect light absorption and charge transfer optoelectronic properties. The power conversion efficiencies have exceeded 20.1% during the last 5 years, since the first report on perovskite solar cells with an efficiency of 3.8% in 2009. Remarkably, perovskite solar cells with a planar-heterojunction structure have achieved an efficiency of 19.3%, and the perovskite solar cells with conventional mesoporous structure have achieved a certified efficiency above 16.7%. This review article first introduces the development of the third generation of solar cells from dye-sensitized solar cells to the perovskite solar cells, and then focuses on the optical and physical properties of the perovskite materials and their application in solid-state solar cells. We discuss the performance characteristics and advantages of the perovskite solar cells having mesoporous, planar heterojunction, flexibility, and hole-conductor-free structure respectively, and the charge collection layer which is applied in perovskite solar cells, such as semiconductor oxide (TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO and NiO) and PEDOT:PSS, etc. More over this review article introduces the charge transport materials, including P3HT, spiro-OMeTAD, PTAA, and PCBM, as well as different photoabsorption material, such as $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, etc. aiming to analyze their performance characteristic in the perovskite solar cells with different configurations; and the main factor related to the performance. Finally, this review elaborates the perspective and understanding of the perovskite solar cells and points out the critical point and expectation for improving the performance of perovskite solar cells further.

Keywords: perovskite, solar cells, power conversion efficiency**PACS:** 84.60.Jt, 88.40.hj, 88.40.jp, 88.40.Hj**DOI:** 10.7498/aps.64.038405

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2011CBA00703), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 201173091), the 2014 Renewable Energy Development Project of Yunnan Provincial Department of Finance and Industry & Information Technology Commission, and the CME with the Program of New Century Excellent Talents in University of China (Grant No. NCET-10-0416).

† Corresponding author. E-mail: mingkui.wang@mail.hust.edu.cn

新型硒化锑材料及其光伏器件研究进展

薛丁江 石杭杰 唐江

Recent progress in material study and photovoltaic device of Sb_2Se_3

Xue Ding-Jiang Shi Hang-Jie Tang Jiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038406 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038406

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038406>

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 organotinorganic 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 形状安特性研究

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>

平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳电池研究进展

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

物理学报.2015, 64(3): 038401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038401>

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>

专题: 新型太阳能电池专题

新型硒化锑材料及其光伏器件研究进展*

薛丁江 石杭杰 唐江†

(华中科技大学, 武汉光电国家实验室(筹), 武汉 430074)

(2014年10月20日收到; 2015年1月15日收到修改稿)

硒化锑(Sb_2Se_3)是一种二元单相化合物, 原料储量大、毒性低、价格便宜; 同时其禁带宽度合适(~ 1.15 eV), 吸光系数大($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$), 长晶温度低, 非常适合制作新型低成本低毒的薄膜太阳能电池, 理论光电转换效率可达30%以上. 目前文献报道的 Sb_2Se_3 薄膜太阳能电池效率已达3.7%, 初步证明了 Sb_2Se_3 材料在薄膜太阳能电池应用方面的巨大潜力. 本文综述了近年来 Sb_2Se_3 太阳能电池的研究进展, 着重介绍了 Sb_2Se_3 的材料特性和薄膜制备及相关理论研究, 阐述了不同结构电池器件的研究进展, 并对其发展趋势进行了展望.

关键词: 硒化锑, 薄膜太阳能电池

PACS: 84.60.Jt, 78.56.-a, 85.30.-z

DOI: 10.7498/aps.64.038406

1 引言

近年来, 化合物薄膜太阳能电池因具有材料用量少、制备能耗低、弱光和高温发电性能好、产品轻质可柔性等优势, 从而成为太阳能电池中的热点研究领域. 当前的化合物薄膜太阳能电池主要有碲化镉(CdTe)和铜铟镓硒(CIGS)太阳能电池. CdTe 太阳能电池实验室效率记录为21.0%, 并可实现 $\$0.55/\text{W}_\text{P}$ 的生产, 有很强的市场竞争力, 但 Cd 有剧毒且 Te 资源非常稀缺, 难以大范围应用. CIGS太阳能电池的光电转换效率达到21.7%, 超过多晶硅电池效率记录(20.4%); 但原材料 In 与 Ga 价格昂贵, 且其为四元体系, 生产工艺复杂, 产品良率有待提高.

近几年兴起的铜锌锡硫硒(CZTSSe)太阳能电池, 利用储量巨大、价格低廉的 Zn 和 Sn 代替CIGS中的 In , 并取得了12.7%的光电转换效率记录^[1]. 但CZTSSe为五元体系, 热力学稳定区间小, 薄膜组分和晶格缺陷的控制过于复杂, 导致材料中杂质和缺陷过多, 效率的进一步提升困难. 最近的研究热点钙钛矿太阳能电池, 利用简单的溶液旋涂方法

制作出光电转化效率超过17.9%的器件^[2], 是当前太阳能电池研究中的明星材料. 但是, 钙钛矿太阳能电池的吸光材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (包括其他 Pb 基有机-无机杂化钙钛矿材料)含有有毒元素 Pb 且能溶于水, 同时具有环境敏感性和较低的热力学稳定性^[3], 距离市场应用仍有一段距离.

除了上述热点研究的CZTSSe以外, 人们对其他绿色无毒, 储量丰富, 价格低廉的新材料也进行了积极的探索. 例如 Cu_2O 因原料丰富及低成本的薄膜制备工艺使其成为重点研究的吸收层材料之一, 然而 Cu_2O 高达2.17eV的禁带宽度使其不太适合于单结太阳能电池, 其理论光电转换效率只有20%^[4]. FeS_2 材料绿色无毒、具有合适的禁带宽度和高的吸收系数, 然而由于其表面易于形成 S 空位成为深缺陷能级^[5], 因此目前 FeS_2 电池器件的最高转换效率仅仅只有2.8% (为光化学电池). 另一种二元材料 SnS 虽然近期取得了认证效率达4.4%的薄膜电池器件, 但 SnS 在制备过程中易形成 Sn_2S_3 和 SnS_2 杂相^[6], 势必影响其效率的进一步提升及今后的工业化生产. 另外这三个材料都已经研究多年, 电池效率进展缓慢.

* 国家自然科学基金(批准号: 91433105, 61322401, 61274055, 21403078)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jtang@mail.hust.edu.cn

相比于上述热点研究的几种吸收层材料, Sb_2Se_3 材料具有禁带宽度合适、吸光系数大、物相简单、原材料便宜无毒、长晶温度低的优势, 非常有希望制备高效率低成本的薄膜太阳能电池. 本文将结合近几年来 Sb_2Se_3 的相关研究工作, 对 Sb_2Se_3 太阳能电池的研究进展进行综述, 包括 Sb_2Se_3 的光电和材料特性、薄膜制备和相关理论研究、器件研究和效率进展等几部分, 最后展望了其发展趋势.

2 硒化锑材料及光电特性介绍

Sb_2Se_3 是一种无机化合物半导体材料, 密度为 5.84 g/cm^3 , 可以在自然界以硒锑矿形式存在. 其晶体结构属于正交晶系, 空间群为 $Pnma$ 62, 晶格常数分别为 $a = 11.6330 \text{ \AA}$, $b = 11.7800 \text{ \AA}$, $c = 3.9850 \text{ \AA}$, 原胞体积为 0.524 nm^3 . 硒化锑是一种带状材料, 由许多一维的 $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$ 纳米带沿 x 和 y 方向通过范德华力堆积而成; 而一维 $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$ 纳米带内为强的共价键, 由 $\text{Sb}_1\text{Se}_2\text{Se}_3$ 三方锥将 $\text{Sb}_2\text{Se}_2\text{Se}_3$ 变形四方锥交替链接而成 (图 1).

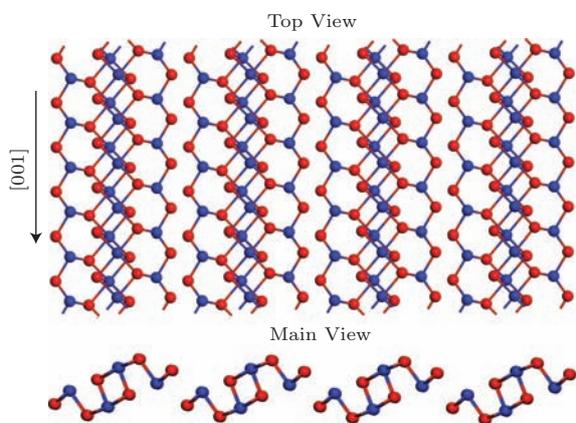


图 1 Sb_2Se_3 的晶体结构示意图

Sb_2Se_3 具有一系列特别优异的光电和材料性质 (表 1), 使其特别适合于制作薄膜太阳能电池, 具体如下.

1) 光学特性: 文献报道 Sb_2Se_3 为直接跃迁半导体材料, 其禁带宽度文献报道值为 $1.0\text{--}1.2 \text{ eV}$ [9], 本课题组测试值约为 1.15 eV , 与硅的 1.12 eV 禁带宽度非常靠近. 根据 Shockley-Queisser 理论计算, 其单结太阳能电池理论光电转换效率能达到 30% 以上 [11]. 由于 Sb_2Se_3 为直接跃迁半导体材料, 其对短波长可见光的吸收系数 $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 因此只

需要 500 nm 薄膜就可以对入射太阳光进行充分吸收, 减少材料用量, 同时缩短载流子需要迁移/扩散的距离, 提高载流子收集效率. 因此, Sb_2Se_3 的禁带宽度合适, 吸光系数大, 适合制作薄膜太阳能电池.

2) 电学特性: Sb_2Se_3 薄膜一般为 p 型, 电子和空穴的迁移率分别为 $15 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 和 $42 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [8], 空穴迁移率与 CdTe 相当 ($\mu_p = 60 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). 同时其相对介电常数较大, 达到 15, 高于 CIGS ($\epsilon = 13.6$) 和 CdTe ($\epsilon = 7.1$), 使得缺陷的结合能相对较小, 对自由电子或空穴的俘获能力低, 有望降低缺陷引起的复合损失, 制作高效太阳能电池.

表 1 Sb_2Se_3 的光电和物理化学性质

性质	数值	文献	
晶格常数	$a/\text{\AA}$	11.6330	
	$b/\text{\AA}$	11.7800	[7]
	$c/\text{\AA}$	3.9850	
空间群	$Pnma$ 62	[7]	
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	5.84	[8]	
熔点/K	885	[8]	
禁带宽度/eV	1.0—1.2	[9]	
吸收系数/ cm^{-1}	$> 10^5$	[10]	
相对介电常数	15	[8]	
迁移率	$\mu_e/\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	15	
	$\mu_p/\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	42	[8]

3) 材料特性: Sb_2Se_3 为简单的二元化合物, 在常温常压下只有正交一种相, 因此在制备和生产中可以避免复杂的组分和杂相控制难题. Sb_2Se_3 的熔点为 885 K , 远低于 CdTe 的 1366 K . 文献报道实验数据显示 $300\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结时就能得到微米尺寸的 Sb_2Se_3 晶粒 [12], 非常适合以聚酰亚胺 (PI) 为衬底构建柔性太阳能电池. 同时, Sb_2Se_3 的原材料绿色低毒, 储量丰富, 价格低廉. Sb 为有色金属, 毒性很小, 在日常生活中有着广泛的应用, 如锑白 (三氧化二锑) 是搪瓷、油漆白色颜料和阻燃剂的重要原料. Sb_2Se_3 在中国、美国和欧盟均未被列为剧毒或者致癌物质. Sb 和 Se 在地壳中的元素丰度分别为 0.2 ppm 和 0.05 ppm , 都高于 In 的 0.049 ppm 和 Te 的 0.005 ppm , 可实现几百 GW 的太阳能电池生产. 价格上, 据上海金属网的资料 (2014 年 2 月 10 日报价), Sb 和 Se 的价格分别为 6 和 39 万元/吨, 远低于 In 的 480 万元/吨和 Te 的 79 万元/吨. 初步估算 1 m^2 的太阳能电池 Sb_2Se_3 的原料成本约为 2.6

元(以2 μm膜厚计算), 成本低廉. 因此, Sb₂Se₃ 物相简单, 长晶温度低, 绿色低毒, 成本低廉, 特别适合制作低成本无毒薄膜太阳能电池.

3 硒化锑薄膜制备及电子结构研究进展

鉴于Sb₂Se₃在太阳能电池应用方面的巨大潜力, 国内国际都有关于Sb₂Se₃材料的研究报道. 前期工作主要集中在Sb₂Se₃不同形貌纳米材料的合成及薄膜的制备和表征上, 并未有太阳能电池器件方面的报道, 如Muscat课题组在2009年利用溶液热注法合成了Sb₂Se₃及Sb₂(S, Se)₃系列合金纳米管^[13], Golberg课题组在2010年通过水热法合成了Sb₂Se₃纳米线^[14]. 薄膜方面, Bhosale课题组在2000年报道了通过热喷涂工艺制备的Sb₂Se₃薄膜, 并探讨了不同Se源对薄膜形貌及光学性能的影响^[15]. El-Sayad课题组在2008年通过热蒸发工艺制备得到了Sb₂Se₃及Sb₂(S, Se)₃系列合金的非晶薄膜^[16]. 中南大学赖延清课题组在2012年利用电沉积制备了Sb₂Se₃薄膜, 紫外可见透光谱测试表明该薄膜为直接跃迁, 禁带宽度约为1.04 eV, 可见光区的吸收系数 > 10⁵ cm⁻¹, 并表现出一定

的光响应性能^[10]. 同年, Haque课题组以SbCl₃的丙酮溶液为锑源, Se和NaBH₄的乙醇溶液为硒源, 通过连续离子溶液沉积(SILAR)法在多孔TiO₂基底上制备出了Sb₂Se₃薄膜, 并通过瞬态吸收光谱研究了二者之间的电荷转移机制, 从而为Sb₂Se₃太阳能电池研究奠定了一定的理论基础^[17].

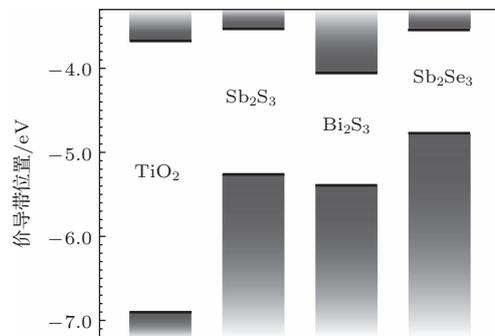


图2 基于第一性原理计算得到的Sb₂Se₃与TiO₂价带位置图(引自文献^[18])

除了上述Sb₂Se₃薄膜制备的文献报道以外, 关于Sb₂Se₃电子结构研究的工作也有诸多报道.

2011年, Giustino课题组基于第一性原理计算得到Sb₂Se₃与TiO₂可形成type II的能带结构, 通过异质结内置电场可以对光生载流子进行有效的分离(图2). 与Sb₂S₃电池相比, Sb₂Se₃的禁带宽度

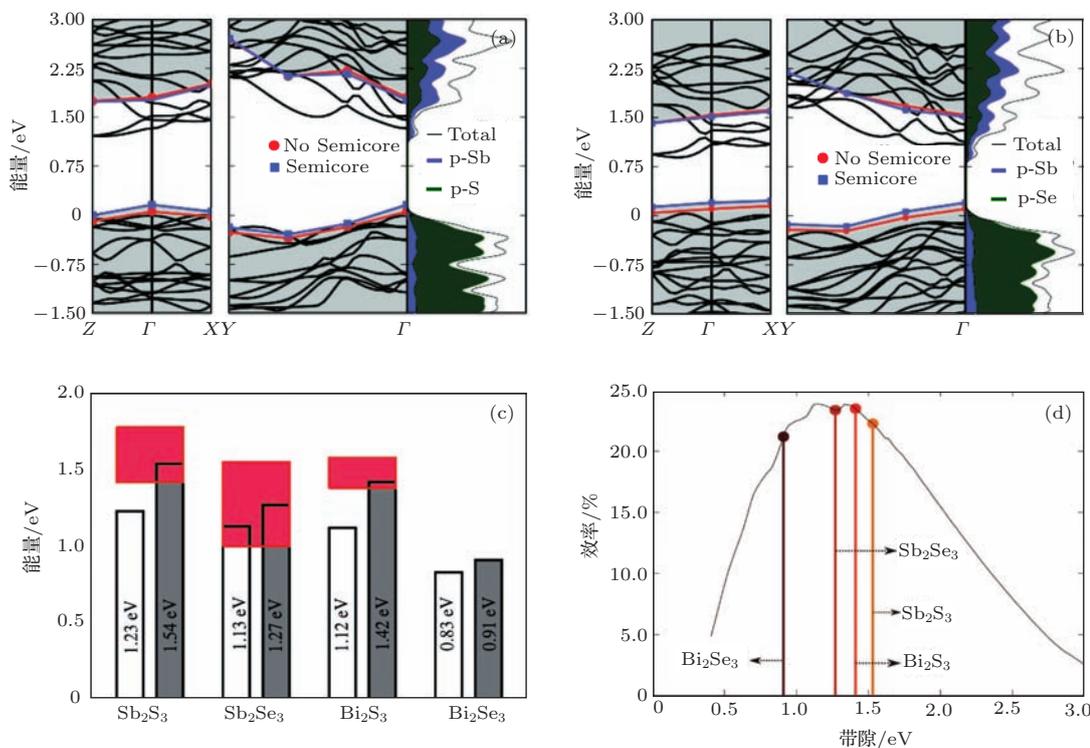


图3 Sb₂Se₃的能带结构图及敏化结构Sb₂Se₃电池理论转换效率图(引自文献^[9])

(1.2eV)更接近理论带隙,该工作还预测了 Sb_2Se_3 电池将会有更高的光电转换效率^[18].同年,Marin课题组探讨了 Sb_2Se_3 材料在纳米结构太阳能电池中的应用潜力,分别计算了 Sb_2Se_3 本体材料与纳米带材料(宽度为1.1 nm)的能带结构图,结果表明由于量子限域效应, Sb_2Se_3 纳米带的禁带宽度从本体材料的1.21 eV提高至1.66 eV^[19].同时分子动力学研究表明,该纳米带形貌的 Sb_2Se_3 材料在500 K时仍具有良好的稳定性.2013年,Giustino课题组利用第一性原理计算出 Sb_2Se_3 为直接跃迁半导体,禁带宽度为1.3 eV,适合于制作纳米结构太阳能电池,基于敏化结构的 Sb_2Se_3 太阳能电池

理论光电转换效率接近25%^[9](图3).

4 硒化锑太阳能电池研究进展

由于 Sb_2Se_3 在光电方面的优异特性,该材料已成为新型薄膜太阳能电池的研究热点(表2).2009年,墨西哥Nair等通过化学水浴方面制备了 $\text{Sb}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x:\text{Sb}_2\text{O}_3$ 吸光层并构建了TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x:\text{Sb}_2\text{O}_3$ /PbS太阳能电池,器件效率为0.66%^[12].由于其化学水浴得到的是硒化锑和氧化锑的混合物,器件结构比较复杂且效率较低,此工作发表后未引起领域内同行重视.

表2 Sb_2Se_3 太阳能电池研究进展

	电池结构	效率/%	文献	报道时间
薄膜结构	TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x:\text{Sb}_2\text{O}_3$ /PbS/C	0.66	[12]	2009
敏化结构	FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ / Sb_2Se_3 /HTM/HTL/Au	3.21	[20]	2013
	FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ / $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ /HTM/HTL/Au	6.6	[21]	2014
	FTO/TiO ₂ / Sb_2Se_3 /CuSCN/Au	2.1	[22]	2014
薄膜结构	FTO/CdS/ Sb_2Se_3 /Au	1.9	[25]	2014
	FTO/ Sb_2Se_3 /CdS/ZnO/ZnO:Al/Au	2.2	[27]	2014
	FTO/TiO ₂ / Sb_2Se_3 /Au	2.26	[7]	2014
	FTO/CdS/ Sb_2Se_3 /Au	3.7	[26]	2014

随后,在量子点敏化电池领域,受到 Sb_2S_3 敏化太阳能电池的影响,2014年韩国SangISeok课题组报道了利用有机单分子前驱体旋涂热分解制备 Sb_2Se_3 并以此敏化多孔TiO₂构建FTO/bl-TiO₂/mp-TiO₂/ Sb_2Se_3 /HTM/HTL/Au太阳能电池(如图4(a),(b)所示:bl-TiO₂为致密TiO₂,mp-TiO₂为介孔TiO₂,HTM为高分子空穴吸收层,HTL为空穴传导层PEDOT:PSS),取得了3.21%的器件效率^[20].随后,该课题组利用原有的敏化电池器件结构,在 Sb_2Se_3 上面进一步通过化学水浴沉积 Sb_2S_3 层,并在300 °C Ar气氛中退火5min形成 $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ 合金层,制备的器件效率达到6.6%, $V_{oc} = 474.8$ mV, $J_{sc} = 24.9$ mA/cm²,FF=55.6%^[21](如图4(c),(d)所示).同期,西班牙的R.Tena-Zaera课题组报道了通过电沉积制备 Sb_2Se_3 的办法并以此构建了FTO/TiO₂/ Sb_2Se_3 /CuSCN/Au敏化太阳能电池,取得了2.1%的器件效率^[22].

从以上 Sb_2Se_3 太阳能电池的相关文献可以看出,目前已取得较高器件效率的 Sb_2Se_3 电池都是基于染料敏化的概念,即利用超薄吸收层(ETA)敏化微米级厚度的介孔TiO₂,构建太阳能电池.其实,太阳能电池器件结构设计基本取决于材料中少子的扩散长度:如果少子扩散长度在10—20 nm,如导电高分子材料,则需采用体异质结结构,降低扩散长度,提高载流子分离和收集效率;如果少子扩散长度在100 nm以上,如最新的钙钛矿材料,采用简单的平面异质结结构就可实现充分的入射光吸收和载流子收集,实现高的器件效率.对于 Sb_2Se_3 而言,少子(电子)的迁移率为15 cm²/V·s,假定少子寿命为1 ns(参考铜锌锡硫硒CZTSSe为1.2 ns^[23],CH₃NH₃PbI₃为9.6 ns^[24]),则可以计算出电子的扩散长度为197 nm.因此, Sb_2Se_3 材料非常适合于构建平面异质结结构的薄膜太阳能电池.由于硒化锑太阳能电池最近才有报道,关于硒化锑薄膜太阳能电池研究可供借鉴的文献几乎

没有. 因此, 本课题组围绕着薄膜制备和器件结构两方面展开了广泛的研究工作, 探索了不同工艺的 Sb_2Se_3 薄膜制备路线, 尝试了不同结构的电池

器件, 旨在通过薄膜制备和器件结构的协同优化, 摸索出一条制备高效率 Sb_2Se_3 薄膜太阳能电池的有效途径.

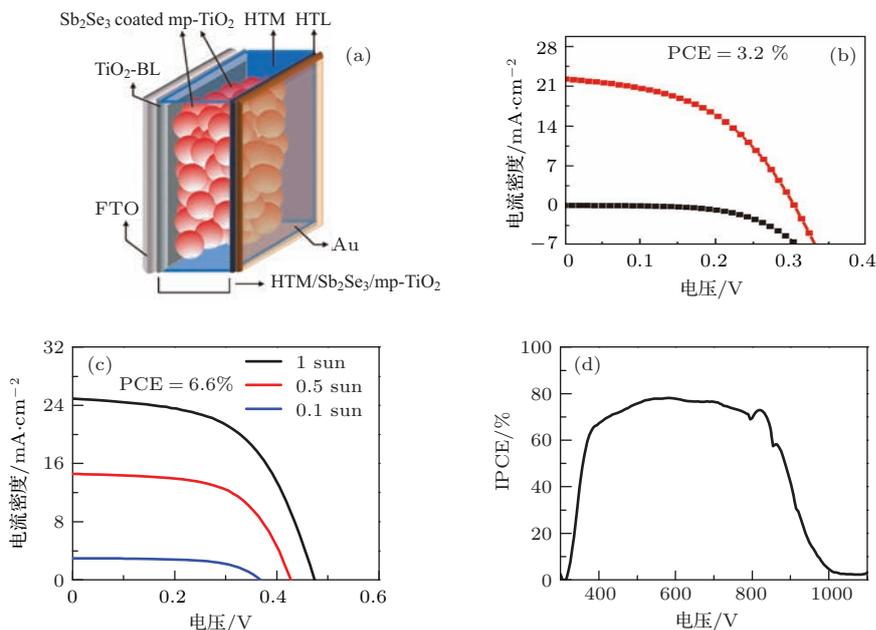


图4 敏化结构的 Sb_2Se_3 太阳能电池器件示意图及相关测试曲线(引自文献 [20] 和 [21])

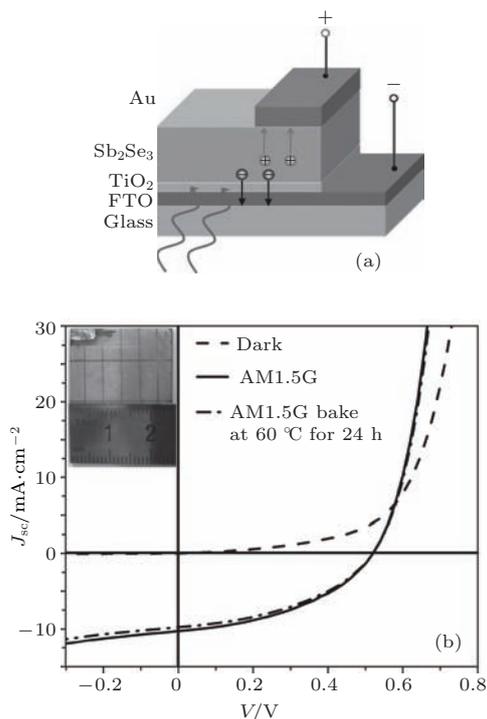


图5 肼溶液涂膜法制备的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{TiO}_2$ 薄膜太阳能电池器件结构示意图及 J - V 测试曲线(引自文献 [7])

薄膜制备工艺路线上首先选择了肼 (N_2H_4) 溶液法制备 Sb_2Se_3 薄膜. 选取肼溶液法是因为其工艺简单, 不会引入 C, O, N 等杂质污染, 易于对薄膜进行掺杂或者 S, Se 组分调节, 而且

肼溶液涂膜法已经成功制备出光电转换效率达 13.6% 的 CIGS 太阳能电池和 12.7% 的 CZTSSe 太阳能电池(当前 CZTSSe 电池效率的世界记录)^[1]. 2014年2月, 周英等^[7] 通过将锑、硒单质溶解于肼中得到前驱体溶液, 然后旋涂烧结制备得到纯相、大晶粒的致密 Sb_2Se_3 薄膜. 紫外可见透过光谱测试表明所制备的 Sb_2Se_3 薄膜为直接跃迁, 禁带宽度为 1.06 eV, 在 953 nm 处的吸收系数为 $6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. 循环伏安测试表明 Sb_2Se_3 的价导带位置分别为 -4.92 eV 和 -3.90 eV, 进而选择 TiO_2 与之形成 type II 的能带结构构建异质结. 由于溶胶凝胶法制备 TiO_2 薄膜需要高温热处理, 因此在器件结构上选择了经典的 CdTe 顶衬结构, 制备出了 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{TiO}_2$ 异质结顶衬结构的薄膜太阳能电池, 取得了 2.26% ($V_{oc} = 0.52 \text{ V}$, $J_{sc} = 10.3 \text{ mA/cm}^2$, $\text{FF} = 42.3\%$) 的光电转化效率(器件面积 0.45 cm^2), 同时器件稳定性良好, 未封装条件下在空气中 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热 24 h 效率无明显衰减(图 5).

除了上述肼溶液法, 还通过热蒸发法制备了 Sb_2Se_3 薄膜. 之所以选择热蒸发法, 是因为 Sb_2Se_3 的物相简单, 为简单的二元化合物且只有正交一种相; 熔点为 885K 且蒸气压非常大, 在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 其蒸气

压可达 3.54 kPa, 从而非常适合于热蒸发. 2014 年 5 月, 罗苗等 [25] 利用热蒸发制备了 Sb_2Se_3 薄膜, 与化学水浴法沉积的 CdS 层复合构建了 CdS/ Sb_2Se_3 顶衬结构太阳能电池, 器件效率达到了 1.9%, 并且器件具有良好的空气稳定性 (图 6). 通过测试可知长时间放置器件性能的改善主要体现为 V_{oc} 的增长, 主要是由于二极管理想因子 (A) 的降低以及反向饱和电流密度 (J_0) 的减小造成的. A 与 J_0 值的减小表明放置一段时间后, p-n 结界面质量提高, 复合损失减小, 可能原因是 CdS 与 Sb_2Se_3 层的相互扩散, 或者是界面应力得到释放. 然而与上述肼溶液法制备的 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 太阳能电池 0.52 V 的开路电压相比, 热蒸发法制备的 CdS/ Sb_2Se_3 电池开压仍比较低 (0.30 V), 其原因很可能是 CdS 的导带位置偏低. 进一步地器件物理分析揭示限制器件性能的主要因素是 Sb_2Se_3 薄膜的体缺陷和非理想的 p-n 结能带结构, 从而为进一步优化器件效率提供了研究思路.

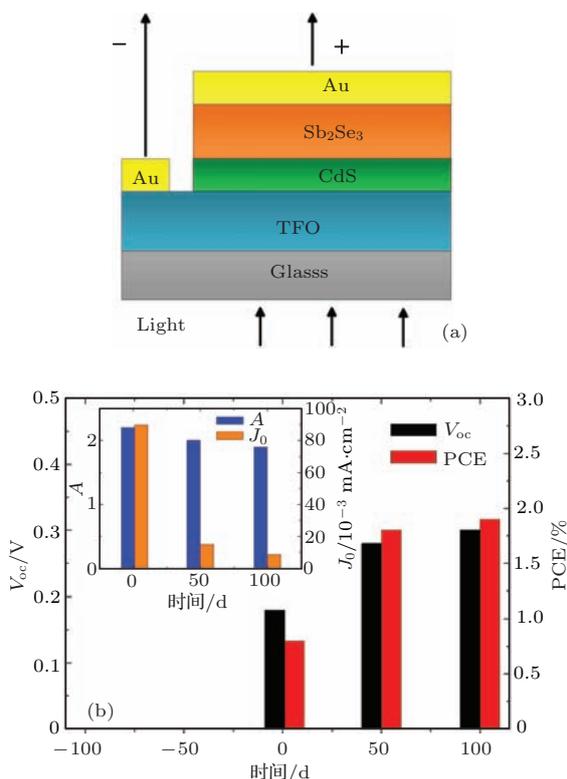


图 6 热蒸发制备的顶衬结构 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 薄膜太阳能电池示意图及 J-V 测试数据 (引自文献 [25])

在上述热蒸发法制备 Sb_2Se_3 薄膜的过程中, 由于 Se 的蒸气压远大于 Sb, 蒸发过程中由于 Se 的缺少易导致 n 型掺杂的深缺陷给体 Se 空位 (V_{Se}) 的产生, 增加了光生载流子的复合损失. 为了

降低深缺陷 V_{Se} 的浓度, 冷美英等 [26] 在前期热蒸发 Sb_2Se_3 顶衬结构太阳能电池的研究基础上, 通过对热蒸发的 Sb_2Se_3 薄膜进行硒化退火热处理, 降低了薄膜中的深缺陷 V_{Se} 浓度, 将顶衬结构的 CdS/ Sb_2Se_3 太阳能电池效率提高到 3.7% (图 7, $V_{oc} = 0.335 \text{ V}$, $J_{sc} = 24.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $\text{FF} = 46.8\%$). 通过相关材料表征发现硒化后的薄膜表面形貌、结晶性及禁带宽度都未发生明显变化. 为了深入理解硒化提高电池效率的机理, 对硒化后的器件进行了偏压外量子效率谱 (EQE) 测试, 结果表明硒化使其在长波方向上的外量子效率有所增强, 并且减小了器件的偏压依赖性, 从而导致了短路电流的增加. 光响应测试表明在光暗比和光衰减接近不变的情况下, 暗电流显著增大, 说明了薄膜掺杂浓度的提升, 进而提高了器件的开路电压. 进一步地通过对器件的 $C-f$ 和 $C-V$ 测试可知, 相比于未硒化的 Sb_2Se_3 薄膜, 硒化后的薄膜缺陷变少, 掺杂浓度变高, 表明硒化可以提高薄膜的 p 型掺杂, 减小复合损失, 从而提升了器件效率.

除了上述 Sb_2Se_3 顶衬结构太阳能电池的研究以外, 刘新胜等 [27] 同样利用热蒸发法制备了 Sb_2Se_3 薄膜, 再在其上化学水浴沉积 CdS 层, 然后磁控溅射 ZnO 和 ZnO:Al 层, 构建了 CIGS 结构的 Sb_2Se_3 底衬结构太阳能电池 (图 8). 在前期热蒸发工艺摸索中发现 FTO 基底为室温时制备的 Sb_2Se_3 薄膜晶粒较大且表面平整, 但与 FTO 基底表面存在明显的空隙, 从而导致制备电池的过程中出现脱膜、电池短路等问题; 当基底温度升高至 $290 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, Sb_2Se_3 薄膜晶粒变小且表面粗糙度增加, 但与 FTO 基底有更好的结合力, 所以最终确定使用该工艺进行 Sb_2Se_3 薄膜制备. 通过相关材料表征可知制备得到的为纯相 Sb_2Se_3 薄膜. XPS 表征显示 Sb_2Se_3 薄膜表面有略微的氧化, 这是由于 Se 的饱和蒸气压远大于 Sb 和 Sb_2Se_3 , 从而导致 Sb_2Se_3 在热蒸发过程中缺 Se 而富 Sb, 将该薄膜暴露在空气中时, 表面多余的 Sb 很容易被 O_2 氧化. 进一步地通过光响应测试可知, 制备得到的 Sb_2Se_3 薄膜具有非常快的光响应性能, 说明该薄膜的缺陷深度较浅. 最后将该 Sb_2Se_3 薄膜与 CBD 沉积的 CdS 层复合构建了 FTO/ $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{ZnO:Al}/\text{Au}$ 底衬结构的太阳能电池并取得了 2.1% ($V_{oc} = 0.354 \text{ V}$, $J_{sc} = 17.8 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $\text{FF} = 33.5\%$) 的转化效率.

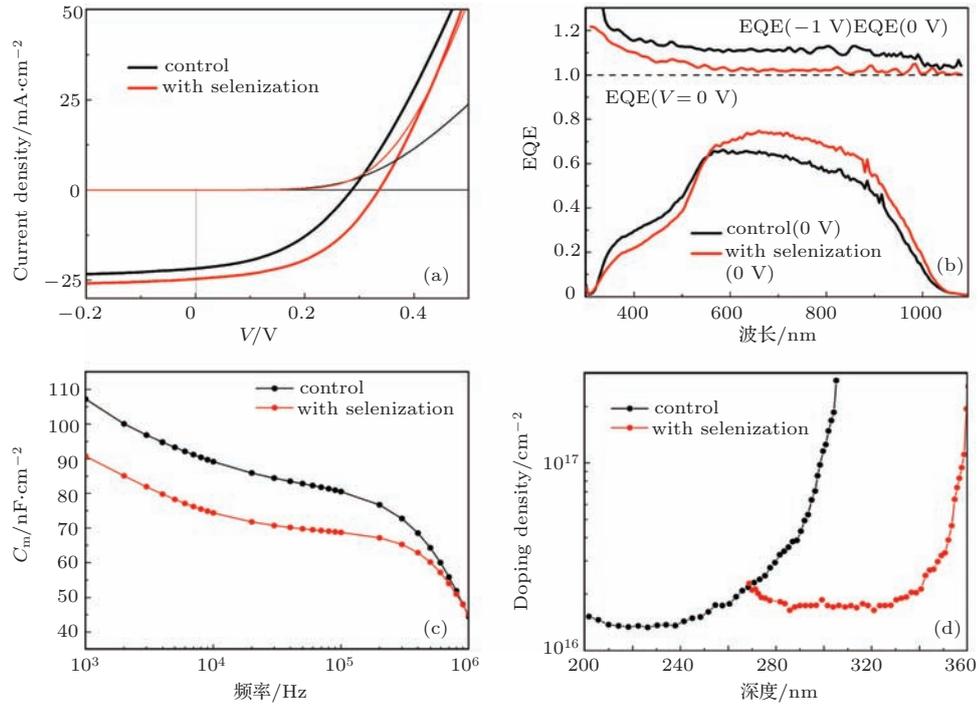


图7 后硒化处理的热蒸发制备的 $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ 异质结薄膜太阳能电池 (a) J - V 测试曲线; (b) EQE 测试曲线; (c) 导纳谱; (d) 掺杂浓度分布曲线 (引自文献 [26])

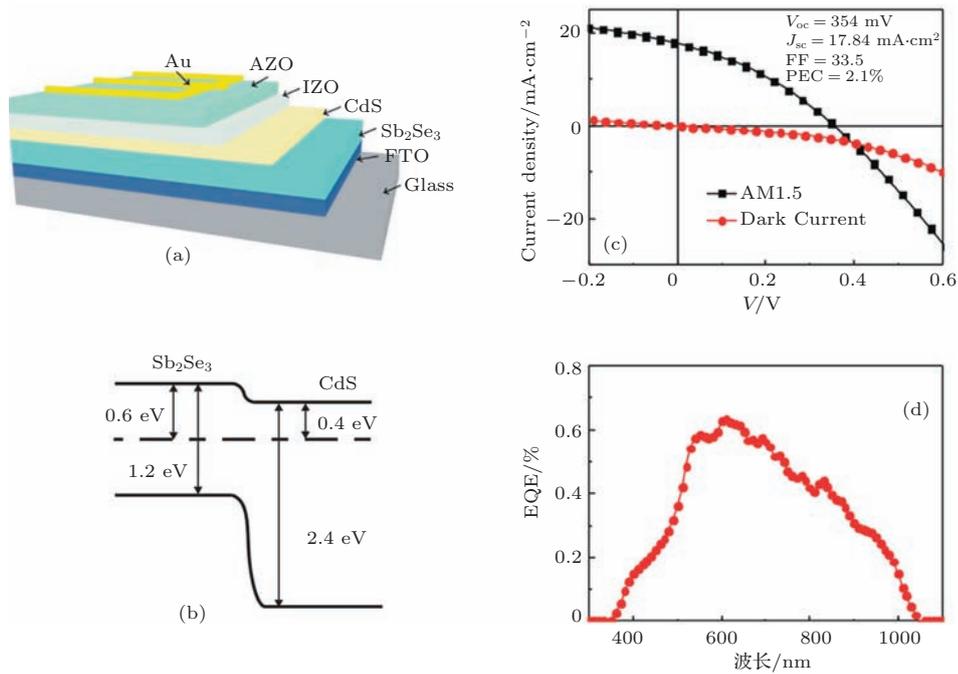


图8 热蒸发制备的底衬结构的硒化锑薄膜电池 (a) 器件结构示意图; (b) 能带图; (c) J - V 测试曲线; (d) EQE 测试曲线 (引自文献 [27])

从以上 Sb_2Se_3 太阳能电池的研究进展可以看出, 尽管 Sb_2Se_3 电池的研究才刚刚起步 (此类电池已报道的文献仅有上述 8 篇), 但器件效率进展迅速, 器件效率提高到 6.6%, 充分显示出了 Sb_2Se_3 材料在无机化合物薄膜太阳能电池领域的巨大发展潜力。

5 结论与展望

本文重点介绍的 Sb_2Se_3 材料成本低廉, 原料储量丰富, 绿色低毒; 物相简单, 在常温常压下只有一种正交相; 禁带宽度合适 (约 1.15 eV), 理论

光电转换效率可达30%以上;吸收系数大($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$),长晶温度低(300—400 °C),非常适合于制作新型低成本低毒的薄膜太阳能电池.目前已报道了通过溶液法和真空法制备的顶衬和底衬结构的 Sb_2Se_3 薄膜太阳能电池,其中热蒸发法制备的 $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 顶衬结构太阳能电池已达3.7%的转换效率,进展迅速.因此 Sb_2Se_3 的材料特性使其非常有希望制备高效率、低成本、无毒、稳定的新型太阳能电池,具有极好的应用前景.然而太阳能电池是一个复杂系统,存在对入射光的吸收与反射、载流子的产生与分离、电子与空穴的输运与收集等器件物理问题;存在异质界面的晶格匹配和离子扩散、器件各层之间的热力学和机械性能的兼容性等材料相关问题.因此,必须通过材料质量、器件结构和功能层间界面的系统研究和协同优化来进一步提高 Sb_2Se_3 薄膜太阳能电池光电转换效率.相信随着上述工作的深入开展, Sb_2Se_3 器件效率势必会得到进一步提升,成为一个新的研究热点,从而开辟一个全新的薄膜太阳能电池研究体系.

参考文献

- [1] Kim J, Hiroi H, Todorov T K, Gunawan O, Kuwahara M, Gokmen T, Nair D, Hopstaken M, Shin B, Lee Y S, Wang W, Sugimoto H, Mitzi D B 2014 *Adv. Mater.* DOI: 10.1002/adma.201402373
- [2] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J 2014 *Nature Photon.* **8** 506
- [3] Niu G, Li W, Meng F, Wang L, Dong H, Qiu Y 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 705
- [4] Lee Y S, Chua D, Brandt R E, Siah S C, Li J V, Mailoa J P, Lee S W, Gordon R G, Buonassisi T 2014 *Adv. Mater.* **26** 4704
- [5] Limpinsel M, Farhi N, Berry N, Lindemuth J, Perkins C L, Lin Q, Law M 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1974
- [6] Sinsersuksakul P, Sun L, Lee S W, Park H H, Kim S B, Yang C, Gordon R G 2014 *Adv. Eng. Mater.* DOI: 10.1002/aenm.201400496
- [7] Zhou Y, Leng M, Xia Z, Zhong J, Song H, Liu X, Yang B, Zhang J, Chen J, Zhou K, Han J, Cheng Y, Tang J 2014 *Adv. Eng. Mater.* DOI: 10.1002/aenm.201301846
- [8] Madelung O 2004 *Semiconductor: Data Handbook* (3rd Ed.) (New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg) DOI: 10.1007/10681727_1042
- [9] Filip M R, Patrick C E, Giustino F 2013 *Phys. Rev. B* **87** 205125
- [10] Lai Y, Chen Z, Han C, Jiang L, Liu F, Li J, Liu Y 2012 *Appl. Surf. Sci.* **261** 510
- [11] Shockley W, Queisser H J 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 510
- [12] Messina S, Nair M T S, Nair P K 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** H327
- [13] Deng Z, Mansuripur M, Muscat A J 2009 *Nano Lett.* **9** 2015
- [14] Zhai T, Ye M, Li L, Fang X, Liao M, Li Y, Koide Y, Bando Y, Golberg D 2010 *Adv. Mater.* **22** 4530
- [15] Rajpure K Y, Bhosale C H 2000 *Mater. Chem. Phys.* **62** 169
- [16] El-Sayad E A 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 3806
- [17] Guijarro N, Lutz T, Lana-Villarreal T, O'Mahony F, Gómez R, Haque S A 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 1351
- [18] Patrick C E, Giustino F 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 4663
- [19] Vadapoo R, Krishnan S, Yilmaz H, Marin C 2011 *Nanotechnology* **22** 175705
- [20] Choi Y C, Mandal T N, Yang W S, Lee Y H, Im S H, Noh J H, Seok S I 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **126** 1353
- [21] Choi Y C, Lee Y H, Im S H, Noh J H, Mandal T N, Yang W S, Seok S I 2014 *Adv. Eng. Mater.* **4** 1301680
- [22] Ngo T T, Chavhan S, Kosta I, Miguel O, Grande H J, Tena-Zaera R 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 2836
- [23] Gunawan O, Todorov T K, Mitzi D B 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 233506
- [24] 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
- [25] Luo M, Leng M, Liu X, Chen J, Chen C, Qin S, Tang J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 173904
- [26] Leng M, Luo M, Chen C, Qin S, Chen J, Zhong J, Tang J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 083905
- [27] Liu X, Chen J, Luo M, Leng M, Xia Z, Zhou Y, Qin S, Xue D J, Lv L, Huang H, Niu D, Tang J 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 10687

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

Recent progress in material study and photovoltaic device of Sb_2Se_3 *

Xue Ding-Jiang Shi Hang-Jie Tang Jiang[†]

(Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 20 October 2014; revised manuscript received 15 January 2015)

Abstract

Recently, antimony selenide (Sb_2Se_3) has been proposed as an alternative earth-abundant absorber material for thin film solar cells. Sb_2Se_3 is a simple $V_2\text{-VI}_3$ binary compound with an orthorhombic crystal structure and a space group of $\text{Pnma } 62$. It is a staggered, layered compound consisting of parallel 1D $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$ ribbons held together by weak van der Waals forces. Sb_2Se_3 has a direct band gap of approximately 1.15 eV with a large absorption coefficient ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$, at short wavelength) and a low grain growth temperature ($\sim 300^\circ\text{C}$), facilitating the fabrication of low-cost thin film solar cells. Moreover, it is a simple binary compound in single phase with a fixed composition, which provides a much simpler growth chemistry than the multicomponent $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$. In addition, it is stable upon exposure to the ambient air, thus having a better prospect for long-term stability than the organic-inorganic halide perovskite solar cells. Theoretical analysis indicates that the efficiency limit is $> 30\%$ for single junction Sb_2Se_3 solar cells. Various approaches, including vacuum evaporation, electrodeposition, spray pyrolysis, and chemical bath deposition (CBD), have been explored to produce Sb_2Se_3 thin films; however, it is only in these years that Sb_2Se_3 solar cells have been reported by our group as well as by others. Seok's group presented the deposition of Sb_2Se_3 on mesoporous TiO_2 films by thermal decomposition of Sb_2Se_3 single-source precursors, and fabricated Sb_2Se_3 -sensitized inorganic-organic heterojunction solar cells with a remarkable efficiency of 3.21%. Tena-Zaera's group fabricated the $\text{FTO/TiO}_2/\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CuSCN/Au}$ heterojunction device and achieved 2.1% device efficiency; their Sb_2Se_3 was obtained by an electrodeposition route and CuSCN served as a hole conducting layer. Different from the above Sb_2Se_3 -sensitized solar cells reported by other groups, our group is the first in the world working on Sb_2Se_3 thin film solar cells so far as we know. We have fabricated a hydrazine solution-processed $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ heterojunction solar cell, achieving 2.26% device efficiency ($V_{\text{oc}} = 0.52 \text{ V}$, $J_{\text{sc}} = 10.3 \text{ mA/cm}^2$ and $\text{FF} = 42.3\%$). In addition to the solution processing method, thermal-evaporated substrate and superstrate $\text{CdS/Sb}_2\text{Se}_3$ thin film solar cells with 2.1% and 1.9% efficiencies respectively were also demonstrated by our group. Recently, we have further improved the superstrate device performance to 3.7% ($V_{\text{oc}} = 0.335 \text{ V}$, $J_{\text{sc}} = 24.4 \text{ mA/cm}^2$, and $\text{FF} = 46.8\%$) by using a post selenization step. Selenization can compensate the Se loss during thermal evaporation, attenuate selenium vacancy-related recombination loss and hence improve the device performance. In summary, this paper summarizes the recent research progress in Sb_2Se_3 -related researches, including material properties of Sb_2Se_3 , synthesis of Sb_2Se_3 nanomaterials and thin films, theoretical studies on electrical properties, device configuration and efficiency improvement of Sb_2Se_3 sensitized and thin film solar cells. This review also presents a perspective on future development of Sb_2Se_3 solar cells.

Keywords: antimony selenide, thin-film solar cells**PACS:** 84.60.Jt, 78.56.-a, 85.30.-z**DOI:** 10.7498/aps.64.038406

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91433105, 61322401, 61274055, 21403078).

† Corresponding author. E-mail: jtang@mail.hust.edu.cn

钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展

丁雄傑 倪露 马圣博 马英壮 肖立新 陈志坚

progress in electron-transport materials in application of perovskite solar cells

Ting Hung-Kit Ni Lu Ma Sheng-Bo Ma Ying-Zhuang Xiao Li-Xin Chen Zhi-Jian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038802 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038802>

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>

钙钛矿太阳电池综述

A review of the perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038805>

预先合成量子点组装制备高效量子点太阳电池

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

钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展*

丁雄傑¹⁾ 倪露²⁾ 马圣博¹⁾ 马英壮¹⁾ 肖立新¹⁾ 陈志坚^{1)†}

1)(北京大学物理学院, 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

2)(烟台开发区高级中学, 烟台 264006)

(2014年10月21日收到; 2014年11月18日收到修改稿)

有机-无机杂化的卤素钙钛矿材料在2009年首次应用在光伏器件中, 而后有关此类型太阳能电池的报道数量呈井喷式增长. 至2014年5月钙钛矿电池光电转化效率已接近20%, 已超过有机及染料敏化太阳能电池的效率, 且有望达到单晶硅太阳能的水平, 成为光伏发电领域中的希望之星. 在钙钛矿电池中, 电子传输材料与吸收层的电子选择性接触对提高光电转化效率起到重要作用, 尤其在正置结构器件中, 电子传输层的介观结构直接影响钙钛矿的生长情况. 同时, 电子传输层的化学性质及其界面也会对电池的稳定性和寿命产生影响. 本文总结了电子传输材料在该类电池中的研究现状和热点, 并按材料的化学组分不同, 将电子传输材料分为三类: 金属氧化物、有机小分子和复合材料, 详细地介绍了电子传输材料在钙钛矿太阳能电池中的作用和近来的最新进展.

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 电子传输材料, 电子选择性接触

PACS: 88.40.H-, 73.23.-b

DOI: 10.7498/aps.64.038802

1 引言

面对化石能源的日渐枯竭以及其在使用中对环境的污染, 新型能源开发为人类文明可持续发展提供重要保障, 太阳能光伏是最具有前景的方案. 如何提高太阳能电池的光电转化效率来降低光伏发电成本, 是目前光伏领域的核心研究课题. 有机无机杂化的卤素钙钛矿材料在2009年首次被用于太阳能电池中, 当时其光电转化效率只有3.8%^[1]. 2011年后人们对该电池的研究取得一系列突破^[2, 3], 其光电转化效率于2013年超过15%^[4, 5], 在2014年5月已经实现19.3%^[6]. 短短两年内, 钙钛矿太阳能电池的效率先后超越有机太阳能电池(11%)和染料敏化电池(13%)^[7], 有望可达到单晶硅太阳能电池(25.6%, 松下公司日本2014.4.11)的水平^[8]. 随着钙钛矿太阳能电池效率纪录不断被刷新, 人们开始更加关注该电池的稳定

性、使用寿命、重金属元素铅的替代和大面积柔性器件的制备等方面的研究.

在固态钙钛矿太阳能电池中最典型的吸收层是有机金属三卤化物 ABX_3 (A: $CH_3NH_3^+$, $CH_3CH_2NH_3^+$ 或 $HN=CHNH_3^+$ 等; B: Pb^{2+} 或 Sn^{2+} ; X: I, Br 或 Cl), 其晶体结构如图1所示, 其中B与X形成正八面体对称结构, B位于八面体的中心, 形成 BX_6 的立方对称结构, A则分布在八面体组成的中心形成立方体, 从而形成三维的周期性结构^[9]. 钙钛矿的三维结构严格取决于三种离子的半径, 稳定的钙钛矿结构的容限因子(tolerance factor) t (其中 $t = (R_A + R_X)/[2^{1/2}(R_B + R_X)]$, R 为对应的离子半径)应该在(0.78—1.05)的范围内, 随着 t 值的偏离, 会导致晶体的立方结构转变为三斜晶系. $CH_3NH_3PbX_3$ 是直接带隙半导体 $CH_3NH_3PbI_3$ 和 $CH_3NH_3PbBr_3$ 的禁带宽度分别约1.5 eV和2.3 eV^[10, 11], 当入射光的能量大于其禁带宽度时, 光子被吸收而产生激子激发过程的

* 国家自然科学基金(批准号: 61177020, 11121091)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zjchen@pku.edu.cn

实质是处于价带顶的X阴离子2p轨道上电子跃迁到位于导带底的过渡金属B阳离子的d轨道上^[12]. X=I⁻和Br⁻时,激子的束缚能分别为50 meV和76 meV^[13]属于Wannier-Mott激子,不同于有机半导体材料中的Frenkel激子,其束缚能小于室温下的 kT ,所以光生电子空穴对可在室温分离,不需要

借助给体和受体界面的内建电场的诱导^[14,15]即激子能在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 材料内部实现分离.分离后电子通过和n型半导体连接的阴极进入电路,空穴被阳极收集,形成外电流,完成整个光伏效应的过程.

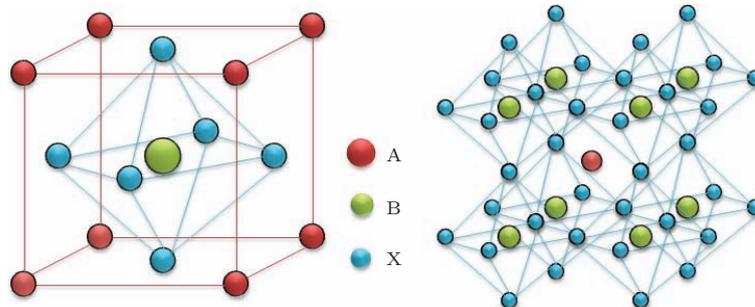


图1 钙钛矿材料的晶体结构^[11]

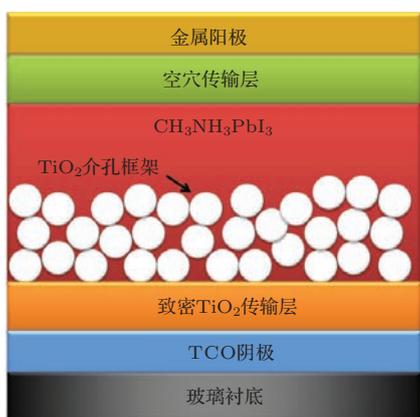


图2 介观结构钙钛矿太阳能电池结构图

钙钛矿太阳能电池的结构主要可以分为介观结构(meso-superstructured)和平面异质结结构(planer heterojunction)两类,每类都有对应的正置结构和倒置结构器件.需说明一点,与有机太阳能电池不同,我们一般把制备顺序为基底/阴极/电子传输层/钙钛矿吸收层/空穴传输层/阳极的钙钛矿太阳能电池称为正置结构器件,反之为倒置结构器件.如图2所示,最典型的介观结构钙钛矿太阳能电池是以致密 TiO_2 为电子传输材料,介孔 TiO_2 为框架,在其表面生长 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 后,沉积p型半导体材料作为空穴传输层^[16].在两步溶液法生长钙钛矿过程中,介孔 TiO_2 框架限制 PbI_2 晶体尺度在22 nm左右,避免其反应时间过长导致钙钛矿再次溶解^[4].平面异质结器件,结构相对更简单,能更加灵活地应用到柔性和叠层太阳能上.由于钙

钛矿材料中Wannier-Mott激子在界面和体内都能实现分离,并且材料本身可以同时传导空穴和电子^[17]所以将钙钛矿层置于p型和n型半导体材料之间组成pin结构,或者直接与n型半导体材料接触形成pn异质结,如图3所示,都能实现载流子的收集.平面异质结器件往往比较更高填充因子FF(70%—80%)^[18],目前报道的光电转化效率也达到15%以上^[19,20].然而,最近研究表明,平面异质结器件比介观结构有更明显的迟滞现象(hysteresis)^[21,22],较快的扫描电压会导致测试效率偏高,可能需要重新验证数据的准确性.

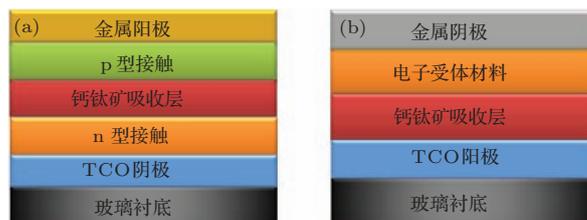


图3 平面异质结钙钛矿太阳能电池结构图 (a) pin结构; (b) pn异质结结构

为了提高钙钛矿太阳能电池的效率和寿命,通常会在钙钛矿吸收层与电极间引入各种辅助层:注入层(injection layer)提高载流子(空穴和电子)在金属与半导体界面的注入效率,传输层(transport layer)平衡载流子在各层之间的传输及阻挡层(blocking layer)防止激子在电极界面复合猝灭,一种优秀的电子传输材料往往也具备了提高电子注入和阻挡空穴的作用.在已报道的高效率钙钛矿太

太阳能电池中, 二氧化钛 TiO₂ 是使用率最高的电子传输层材料. 目前该领域研究所关注的焦点大致在三个方面: 1) 如何解决 TiO₂ 在紫外光照下, 其表面的氧分子解吸附所造成的器件不稳定性问题. 2) 如何低温下 (< 150°C) 制备 TiO₂ 或其他电子传输层, 以应用于柔性结构器件的生产. 3) 尝试使用有机或者复合材料来替代介孔 TiO₂ 纳米结构框架或致密 TiO₂ 电子传输层的研究. 为了全面了解该领域中电子传输材料的应用和研究现状, 本文将从钙钛矿太阳能电池的基本原理出发, 按材料的化学组分不同将电子传输材料分为金属氧化物、有机小分子和复合材料三类, 全面地总结和分析了它们在钙钛矿太阳能电池中的作用和近来的最新研究进展.

2 电子传输材料在钙钛矿太阳能电池中的应用

2.1 电子传输材料的电荷传输机理

电子传输材料是指能接受带负电荷的电子载流子并传输电子载流子的材料, 通常具有较高电子亲和能和离子势的半导体材料(即 n 型半导体)被用作电子传输材料.

电子在 n 型无机半导体内的传输由内建电场驱动的定向漂移和晶格的热振动造成的散射作用两个过程共同支配, 其迁移率可表示为 $\mu = e\tau/m_e^*$ (式中 e 为基本电量, τ 为平均自由时间, m_e^* 为电子的有效质量). 较小能隙的直接带隙半导体具有较小的电子有效质量, 从而有更高电子迁移率. 缺陷和杂质的对无机半导体的电学性质有强烈影响, 如在 TiO₂ 中引入氧空位能使电子有效质量

变小和减少电子的散射概率^[23], 使迁移率提高.

与无机半导体不同, 有机半导体(小分子和聚合物)中的分子是通过微弱的范德华力疏松地束缚在一起, 因此没有延续的能带, 它分子内的电荷传导主要依赖于由碳单键和双键交替形成的 π - π^* 共轭体系, π 键分子轨道被称为最高占有轨域(HOMO), π^* 反键分子轨道被称为最低未占有轨域(LUMO), 它们分别类似于无机半导体中的价带和导带. 这些共轭体系中存在比较自由去定域化(delocalized)的 π 电子, 但也被局限在分子内, 电子在分子间的传递则通过跳跃(hopping)的方式来实现^[24], 即在电场的驱动下, 电子从钙钛矿材料注入到有机分子的 LUMO 能级后, 经由跳跃至另一个分子的 LUMO 能级, 直至到达阴极. 由于电子的移动过程往往伴有核的运动, 因此有机电子传输材料的迁移率一般比无机电子传输材料的低.

2.2 电子传输材料在钙钛矿太阳能电池中的作用

电子传输材料的基本作用是与钙钛矿吸收层形成电子选择性接触(electron selective contact), 则要满足能级匹配(图 4 列举了一些常见电子传输材料的 LUMO 或者导带能级), 提高光生电子抽取效率, 并有效地阻挡空穴向阴极方向迁移, 通过分别控制电子传输层和空穴传输层的厚度, 能平衡载流子在各层的传输, 避免电荷积累对器件寿命的影响. 另外, 在钙钛矿太阳能电池中, 电子传输材料经常被用于形成介观框架, 除了有利于钙钛矿晶体的生长, 同时缩短光生电子从钙钛矿体内到 n 型半导体间的迁移距离, 能有效降低复合率. 鉴于钙钛

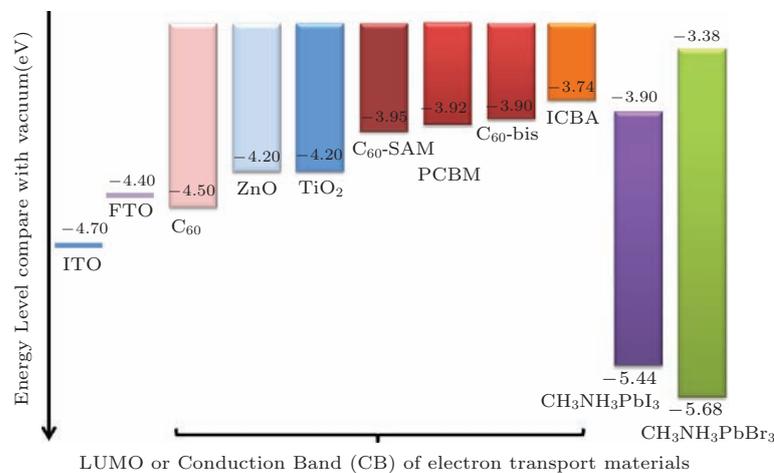


图 4 常见电子传输材料的 LUMO(导带) 能级示意图

矿吸收材料的优越载流子传输性能, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的电子和空穴迁移率达到 $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 量级^[25]并拥有大于 100 nm 的扩散长度(在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 中更高达 $1 \mu\text{m}$)^[26,27], 最近出现不少无空穴传输层(hole conductor free)的异质结钙钛矿太阳能电池取得高效率的报道^[28-31], 但并没有高效无电子传输层钙钛矿太阳能电池器件的相关报道, 曾经有学者直接在FTO制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 太阳能电池, 仅得到 1.8% 的效率和 0.33 的填充因子, 而相同制备工艺但以 TiO_2 为电子传输层的器件最高效率可达 13.7% ^[32]. 可见, 至少在目前电子传输层对于钙钛矿太阳能电池来说是不可或缺的.

2.3 电子传输层对钙钛矿电池稳定性的影响

尽管采用 TiO_2 作为电子传输层的钙钛矿太阳能电池能获得较高效率, 其存在一个不可避免缺点是介孔结构 TiO_2 在紫外光照下, 器件性能迅速衰减, 此不稳定性主要归咎于 TiO_2 表面分子氧的解吸附. 我们知道在 TiO_2 中, 特别在其表面上存在很多氧空位(或 Ti^{3+} 缺陷态)^[33], 这些深能级缺陷会吸附大气中氧分子^[34], 从而形成电荷转移络合物 $\text{O}_2\text{-Ti}^{4+}$ ^[35], 这种氧吸附并不稳定. Leijtens 等^[36] 提出了解吸附所引起的衰退机制(如图 5 所示), 在紫外光激发下 TiO_2 价带上的空穴与氧吸附点上的电子复合, 吸附的氧分子被释放^[37,38], 形成导带上的一个自由电子和一个带正电荷的氧空位, 自由电子很快与空穴传输材料上富余的空穴复合. 因为留下的氧空位所造成的缺陷态能级大约在导带底以下 1 eV 处^[39], 光生电子会通过分子的振动能级转移到这些深缺陷态中, 这部分电子无法再次跃迁到电子传输层的导带上, 最终结果只能与内部的空穴复合或被局域到这些表面缺陷中, 导致器件的短路电流显著下降. 除了上述原因外, 笔者认为这种带正电的氧空位容易从碘阴离子中获得电子, 使其变为碘分子, 破坏了 CH_3NH_3^+ 与 CH_3NH_2 和 H^+ 的化学平衡, 导致 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 降解为 CH_3NH_2 , HI 和 PbI_2 . 虽然此问题可以通过在器件前添加紫外线过滤器来改善, 这无疑增加了后期的工业加工成本. 目前的研究主要通过修饰多孔 TiO_2 、去掉多孔 TiO_2 层结构直接使用致密 TiO_2 层或用其他材料替代 TiO_2 等手段来改善这个问题,

具体的实验工作将会在下一章介绍和讨论.

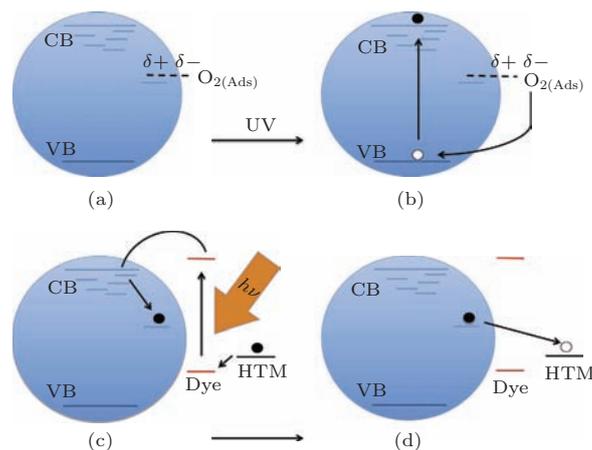


图5 TiO_2 型钙钛矿太阳能电池在紫外光下的衰退机制^[36]

3 电子传输材料在钙钛矿太阳能电池中的研究进展

随着钙钛矿薄膜的生长制备工艺的改善, 钙钛矿太阳能电池逐渐趋近于它的理论效率. 要使效能获得进一步提升, 必须精妙地控制整个器件内的载流子动力学过程. 下面本文将电子传输材料分为金属氧化物、有机小分子和复合材料三类, 通过总结国内外相关报道, 详细介绍其制备工艺和在钙钛矿太阳能电池中的作用, 给读者制备器件时提供参考.

3.1 金属氧化物电子传输材料

在钙钛矿太阳能电池中, 介孔(mesoporous) TiO_2 是最典型的纳米框架材料, 致密 TiO_2 则起到传输电子的作用. TiO_2 存在三种同质异形体: 锐钛矿(anatase), 金红石(rutile)与板钛矿(brookite). 其中只有金红石是热动力学稳定相, 锐钛矿会在 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 时不可逆地转变为金红石, 而板钛矿则只会稳定在有杂质的矿物中, 或者作为锐钛矿结晶过程中的一个中间相^[38]. 锐钛矿 TiO_2 在钙钛矿光伏器件中使用最多, 通常以气溶胶喷雾热解法(aerosol spray pyrolysis)^[4,39] 和旋涂^[40,41] 等手段制备, 在制备过程中往往需要 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温煅烧使无定形相转变为锐钛矿相以提高传输能力. 高温处理严重限制了锐钛矿 TiO_2 在柔性塑料基底上的应用, 由此产生对低温制备 TiO_2 技术的各种诉求. Wojciechowski 等^[42] 将直径小于 5 nm 的锐钛

矿相 TiO₂ 纳米颗粒分散在二异丙氧基双乙酰丙酮钛 (titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate), TiAcAc, 结构式见图 6 (a) 的乙醇溶液中, TiAcAc 的作用是作为分散的 TiO₂ 纳米颗粒的“导电黏合剂”, 旋涂后经过 150°C 退火所形成的稠密 TiO₂ 的电导率 ($8.32 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 明显大于高温烧结所得致密 TiO₂ 的 ($0.11 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 由此得到 15.9% 的光电转化效率. Conings 等 [43] 在 Wojciechowski 等 [42] 的类似方法上改变了 TiO₂ 纳米颗粒的制备, 他们用钛酸异丙酯 (titanium isopropoxide, TIP, 结构见图 6 (b)) 和硝酸混合, 经水解后得到平均 6nm 的锐钛矿相 TiO₂ 纳米颗粒, 这可以使致密 TiO₂ 的退火温度降低到 135°C.

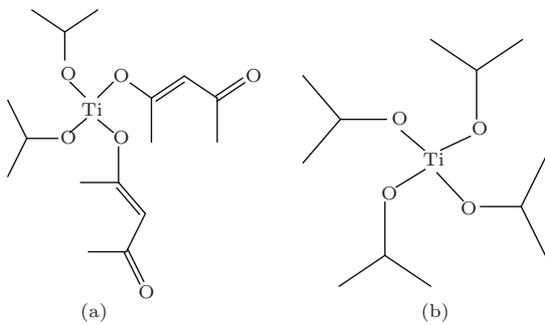


图 6 常用钛酸酯的分子结构式 (a) TiAcAc; (b) TIP

金红石相 TiO₂ 拥有温度更低的制备方法, Yella 等 [32] 使用化学浴沉积法 (chemical bath deposition), 在 70 °C 通过控制 TiCl₄ 的浓度在 FTO 上生成一层致密金红石相 TiO₂, 同时在其表面会长出星形的 TiO₂ 纳米颗粒, 总厚度可由 10 nm 变化至数微米. 从表 1 的器件性能对比可以看出, 基于金红石相 TiO₂ 的器件效率 (13.7%) 稍低于基于气溶胶喷雾热解法高温制备的锐钛矿相 TiO₂ 器件

(15.0%) [4], 但却短路电流相差无几, 尽管金红石相 TiO₂ 的电子迁移率低于锐钛矿相 TiO₂ 的 [44], 但这种低温制备的金红石相 TiO₂ 厚度只需 25—30 nm, 因此电导率不是器件性能的瓶颈, 效率较低主要由于 FF 因子, 这应该与钙钛矿吸收层的制备工艺或介孔结构的表面形貌有关.

另外, 值得一提的是, 低温制备的氧化钛也有用于倒置结构中. Docampo 等 [45] 在平面倒置结构 FTO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PC₆₀BM 上旋涂 TIP 和盐酸的异丙醇前驱液, 再经过 130°C 退火生成具有氧空位的致密 TiO_x 作为电子传输层, 得到 9.8% 的光电转化效率, 而且同样的结构在柔性高分子聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 上组装成的柔性太阳能电池的效率也达到 6.4%. 然而, 这种方法制备的 TiO_x 需要一个光浸润 (light soaking) 的过程 [46], 器件需要暴露在空气中持续光照 10 min 才能达到最大效率.

除了上述提及的研究, 使用 TiO₂ 作为电子传输层的高效太阳能电池多不胜数, 高电导率的 TiO₂ 已经不再需要高温烧结来获得. 除了 TiO₂ 纳米颗粒外, 低温制备的 TiO₂ 纳米棒 [43] 和静电纺丝制备的 TiO₂ 纳米纤维 [44] 等其他介观结构也被用作框架材料, 并得到效率近 10% 的固态钙钛矿太阳能电池和钙钛矿染料敏化电池. 尽管如此, 由 TiO₂ 内的氧空位给钙钛矿太阳能电池带来不稳定性问题尚未得到彻底解决, 因为完全去除氧空位会导致 TiO₂ 的传输性能下降. 无论在锐钛矿或金红石晶型中, 氧空位体系都比无氧空位体系有更高的电子迁移率 [49]. 笔者认为后更多的工作会针对 TiO₂ 中氧空位的浓度来展开, 以寻求器件性能和稳定性的最优化.

表 1 几种以 TiO₂ 作为电子传输层的典型钙钛矿太阳能电池的性能比较

钙钛矿材料	电子传输层	制备温度/°C	$J_{sc}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{oc}/V	FF/%	PCE/%	文献
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	anatase TiO ₂	500	20.0	0.99	0.73	15.0	[4]
CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	anatase TiO ₂	150	21.5	1.02	0.71	15.9	[42]
CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x	anatase TiO ₂	135	21.0	0.94	0.69	13.6	[43]
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	rutile TiO ₂	70	19.8	1.05	0.64	13.7	[32]
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	PC ₆₀ BM & TiO _x	130	15.8	0.94	0.66	9.8	[45]
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	rutile TiO ₂ (nanorod)	300	15.6	0.96	0.63	9.4	[47]
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	anatase TiO ₂ & TiO ₂ (nanofibers)	500	15.9	0.98	0.63	9.8	[48]

ZnO拥有无需高温烧结易于制备成大面积薄膜等优点且相比TiO₂具有更高的电子迁移率^[50]. ZnO薄膜可通过化学浴沉积^[51], 溶胶凝胶(SOL-GEL)^[52], 溅射或者电沉积(electrodeposition)^[53]等低温工艺获得. Kumar等^[54]以电沉积法制备致密ZnO和化学浴沉积的制备ZnO纳米棒, 在玻璃和PET柔性衬底上分别取得了光电转换效率为8.9%和2.6%的钙钛矿太阳能电池. Son等^[55]将纳米TiO₂框架替代为电子传输能力更高的ZnO纳米结构, 在此框架上生长的CH₃NH₃PbI₃太阳能电池效率达11%. Liu等^[56]直接以ZnO纳米颗粒作为电子传输层材料, 结合低温工艺(≤65 °C), 在玻璃和PET柔性衬底上分别制备出了光电转换效率高达15.7%和10%的平面异质结器件. ZnO不仅在性能上与TiO₂可比拟, 且拥有很好的稳定性. Hagfeldt等^[57]用ZnO纳米棒替代多孔TiO₂作为电子传输层, 所得到的钙钛矿太阳能电池在没有封装情况下, 暴露在空气中500 h后, 效率仅由原来的5.0%下降到4.35%.

使用其他金属氧化物作为电子传输层的报道并不多, 而且性能远不如TiO₂和ZnO. 例如, 三氧化钨WO₃ (LUMO ~ -4.15 eV, HOMO ~ -7.30 eV)有很好的稳定性, 甚至能耐强酸腐蚀, 且具有比TiO₂更高的迁移率^[58], 但单独使用WO₃纳米结构作为电子传输材料制备的钙钛矿太阳能电池效率只有2.1%—3.8%的转化效率^[59], 需要在其表面覆盖TiO₂纳米颗粒, 防止载流子在WO₃和钙钛矿界面复合^[60], 效率才能提升到11.2%^[61]. 而以二元氧化物Zn₂SnO₄作为的电子传输层的器件效率也只有6.6%的光电转化率^[62]. 另外, 如SnO₂, Nb₂O₅, In₂O₃, SrTiO₃等氧化物曾经被证实可作为染料敏化电池(DSSCs)的光电极^[58,62], 虽然它们在DSSCs中的性能不如TiO₂, 但也可以给钙钛矿光伏电池的电子传输材料研究提供参考.

3.2 有机小分子电子传输材料

有机电子传输材料应用在钙钛矿太阳能电池中的种类并不多, 由于溶解PbI₂一般使用 γ 羟基丁酸内酯(GBL)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜等(DMSO)等溶剂, 它们对很多有机物有不错的溶解性, 很容易破坏纳米级的电子传输层. 所以有机小分子型电子传输材料大多应用在倒置结构器件中, 沉积在钙钛矿吸收层的上面, 最常见的材料是富勒烯和它的衍生物(图7). 富勒烯及

其衍生物具有很好电子迁移率, 有报道在经胺基改性Si/SiO₂表面上生长的C₆₀制备出的OFET器件, 场效应迁移率达0.3 cm²·V⁻¹·s⁻¹^[63], 而利用分子束外延制备的C₆₀薄膜的迁移率更高达0.56 cm²·V⁻¹·s⁻¹^[64]. C₆₀的衍生物为改善溶解性和调整能级, 引入了一些取代基和取代烷基链, 会阻碍C₆₀本身的 π - π 堆叠, 使电子迁移率会降低一些, 但仍能满足太阳能电池的性能要求. 早在有机太阳能电池中, 富勒烯衍生物(如PCBM等)作为电子的受体材料(acceptor)与共轭聚合物组成的体相异质结就利用它们之间的内建电场帮助激子的分离. 而在钙钛矿太阳能电池中, 激子的束缚力较弱, 在分子热运动能的能量即可使其分离, 所以C₆₀衍生物只起电荷的提取和传输作用.

Jeng等^[65]首次以ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/Fullerene (derivatives)/BCP/Al这类结构制备被称为钙钛矿/富勒烯混合平面异质结太阳能电池. 他分别蒸镀了30 nm, 25 nm, 30 nm的C₆₀, PCBM和ICBA作为电子传输层, 仅得到3.0%, 3.9%, 3.4%的效率. 随着钙钛矿制备工艺的整体提高, Liang等^[66]在上述结构基础上PCBM与电极间插入一层表面活性剂Bis-C₆₀使能级对齐, 得到11.8%的光电转化效率. 与此同时, Wang等^[67]也使用了ICBA/C₆₀和PCBM/C₆₀双层结构电子传输层, 前者得到了最高12.2%的效率和80%的填充因子. Xiao等在ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PC₆₀BM/C₆₀/BCP/Al结构上改进了钙钛矿层的制备工艺, 使用分步旋涂法得到光电转化效率为15.3%的平面异质结钙钛矿太阳能电池^[19], 溶剂退火后可提高到15.6%^[20], 且器件效率更稳定.

笔者也是从事钙钛矿/富勒烯平面异质结太阳能电池体系的相关研究工作, 根据实验经验, 富勒烯(衍生物)结构的刚性较强, 与钙钛矿材料界面的接触不如Spiro-MeOTAD或P3HT等柔性结构小分子和聚合物紧密, 要获得高填充因子的器件, 需要把钙钛矿吸收层生长得很平整. 另外, 在有机太阳能电池中修饰PCBM与铝电极间能级匹配所引入的偶极层(LiF, NaBr和CaCl₂等^[68,69])或Na, Ca等低功函碱(土)金属, 并不适合钙钛矿/富勒烯体系的钙钛矿电池, 因为它们有很强吸潮性, 这对于并未被PCBM完全覆盖的钙钛矿界面有很大损害. 未封装的PCBM/LiF/Al结构钙钛矿电池暴露在50%左右湿度的大气下, 几分钟内就可以从肉

眼观察到电池与电极界面的损害, 如图8所示, 而由热蒸镀BCP覆盖界面的PC₆₀BM/C₆₀/BCP/Al结构的器件则没有观察到此现象. 这说明有

必要从成膜性的角度出发, 寻找有机电子传输材料来替代富勒烯(衍生物)在倒置结构钙钛矿电池的应用.

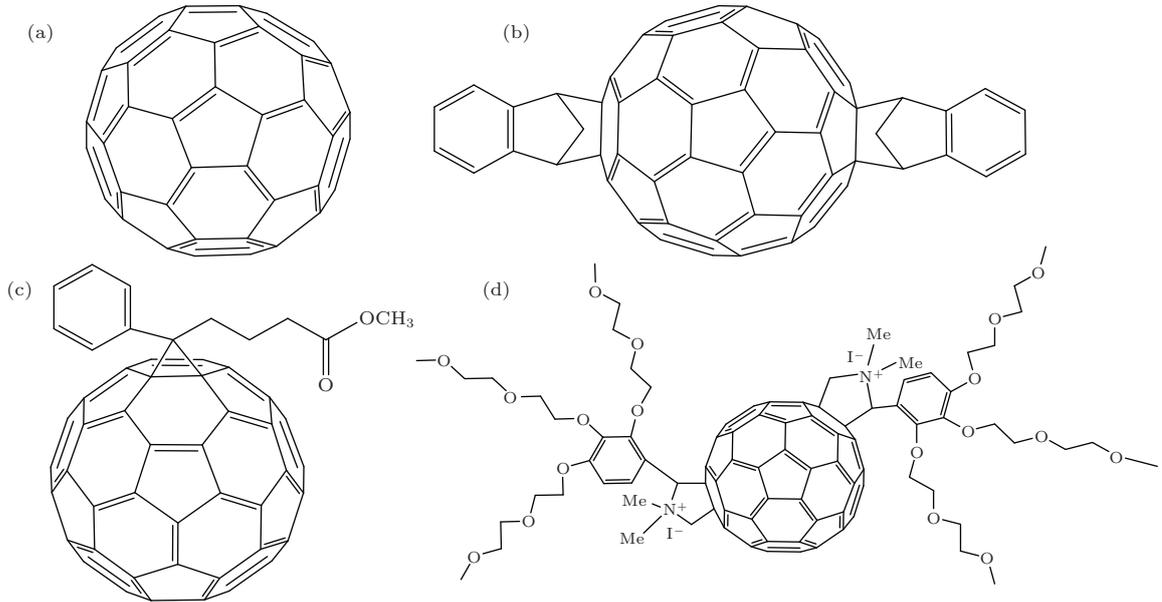


图7 富勒烯及其衍生物的化学结构式 (a) C₆₀; (b) ICBA; (c) PC₆₀BM; (d) Bis-C₆₀

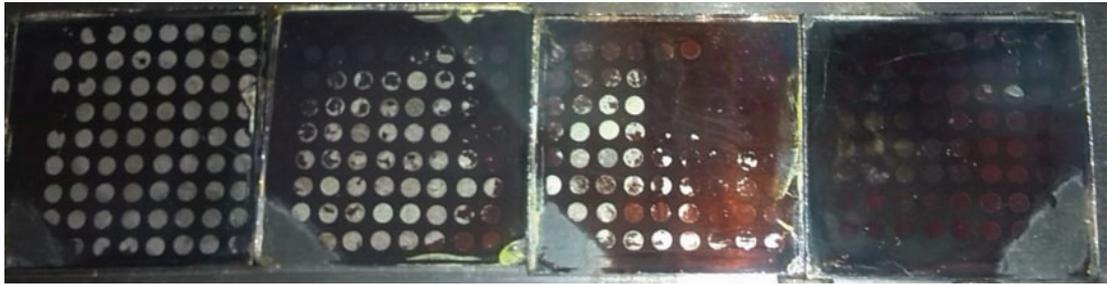


图8 未封装的ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/LiF/Al器件暴露在50%湿度大气下的变化, 从右往左暴露时间分别为1 min, 3 min, 4 min, 5 min

3.3 复合材料电子传输层

研究表明, 多孔TiO₂的电子迁移率($\ll 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[70-72]远低于CH₃NH₃PbX₃, 而在固体钙钛矿太阳能电池中, 纳米结构框架的厚度可达数百纳米甚至上微米, 光电子注入到TiO₂纳米框架后的传输远不如在钙钛矿材料体内直接迁移到电子传输层有效. 另外, TiO₂纳米结构的表面陷阱严重地阻碍电子的注入和破坏器件的稳定性, 因此近期出现很多研究, 他们通过使用绝缘材料来替代TiO₂纳米框架或在多孔TiO₂增加覆盖层来解决这些问题, 或者通过掺杂来提高TiO₂的电子传输性能. 这些手段种类繁多, 都是使用一种以上不同的材料作为电子传输层. 为了方便叙述, 本文

将它们归类为复合材料, 在下文中详细介绍其研究进展.

以TiO₂(compact)/Al₂O₃(mesoporous)电子传输层为例, 三卤化物钙钛矿材料渗入到400 nm厚的Al₂O₃纳米颗粒框架中, 其作用是改善钙钛矿薄膜的均匀性, 抑制针孔(pin-hole)的出现导致的漏电. 与多孔TiO₂不同的是, Al₂O₃不允许电子注入因为它的高LUMO能级, 只是作为钙钛矿材料中的一个插入框架. 电子沿着Al₂O₃纳米框架的表面, 在钙钛矿体内传输到致密TiO₂电子传输层如图9所示^[9]. 用Al₂O₃替代TiO₂作为纳米框架可以使烧结温度降低到150 °C, 并获得效率为10.9%的器件^[9], 特别是其开路电压为1.1 V, 相对于TiO₂框架的对比器件有所提高. 另外, 绝缘纳

米框架的优势是没有TiO₂在紫外光在的氧分子解吸附效应(见2.3节), Al₂O₃体系器件在全光谱太阳光下照射1000 h后, 仍有稳定的光电流输出^[36], 这是TiO₂体系器件不能相比的. 典型采用绝缘材料作为纳米框架的还有Han小组^[73]使用的厚达2 μm的ZrO纳米框架, 将碘化铅溶液, 碘化甲基铵和5-戊酸碘化铵涂布在多孔膜上, 通过氨基酸的配位使钙钛矿晶体沿着多孔膜的法线生长, 拥有12.8%的转化效率和超过1000 h的稳定性器件.

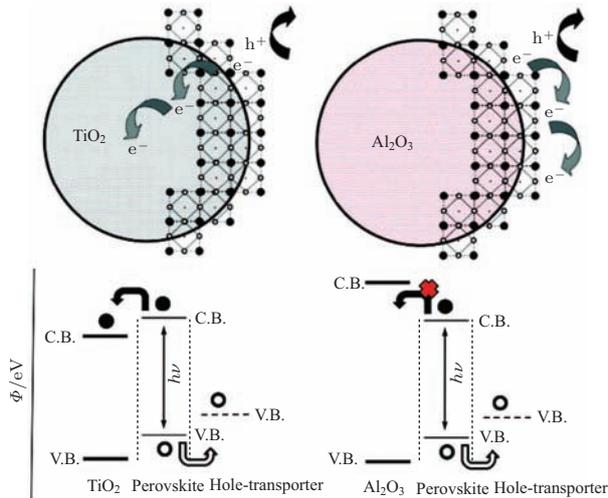


图9 介孔结构钙钛矿太阳能电池的电荷转移和传输示意图(左为TiO₂纳米框架, 右为Al₂O₃绝缘纳米框架, 电子以实心圆表示, 空穴以空心圆表示^[9])

类似的原理除了使用绝缘材料作为纳米框架外, 也可以通过增加一层覆盖层(capping layer)钝化多孔TiO₂的表面. 覆盖层材料的LUMO能级只要稍高于钙钛矿材料的, 就能阻碍电子往多孔TiO₂的注入, 迫使电子在钙钛矿材料中传递. Ogomi等^[74]在钙钛矿材料和TiO₂框架界面处插入一层Y₂O₃, 有效地增加了短路电流使器件效率由6.5%提高到7.5%. Abrusci等^[75]在TiO₂框架表面引入苯甲酸取代的C₆₀自组装单分子膜(C₆₀SAM)作为修饰层, 显著提高了电子的收集效率, 电池光电转换效率达到11.7%. 覆盖层能起到阻挡的作用, 可以减少激子复合, 同时降低钙钛矿材料在多孔TiO₂表面的降解, 使器件更加稳定. Ito等^[76]用化学沉积法在TiO₂上生长了一层Sb₂S₃作为覆盖层后, 器件的光稳定性有很大提高. 没有Sb₂S₃的器件在持续全光谱光照下, 光电转化率在5 h内迅速衰减, 12 h后基本为零, 而相同条件下, 覆盖Sb₂S₃的器件在12 h候仍能保持原来效率的65%.

与上述不同, 也有研究是通过掺杂来提高TiO₂的电子迁移率, 如Wang等^[77]使用石墨烯/TiO₂纳米颗粒复合材料作为电子传输层, 因为石墨烯具有高电导率及其功函数介于FTO和TiO₂之间的特性, 因此大大改善了电子的输运性能, 使电池的短路电流和填充因子有明显的提高, 光电转换效率高达15.6%, 且能在低于150 °C的下制备. 此外, Zhou等^[2]在TiO₂中掺杂钇元素, 来提高电子传输能力, 并在TiO₂与ITO界面插入一层PEIE使能级匹配, 通过控制水汽含量使生长好的钙钛矿溶解-再结晶, 最终获得了19.3%的平面异质结钙钛矿太阳能电池, 此效率为目前所报道的最高值.

4 结论与展望

有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池得益于其优良的吸光及电荷传输性能, 有望成为新一代的高效薄膜太阳能电池. 随着钙钛矿薄膜生长工艺的完善, 目前钙钛矿太阳能电池的光电转换效率已经接近20%, 逐步逼近其理论效率. 要使效能获得进一步提升, 必须控制器件中各层载流子的动力学过程, 电子传输层的优化因此变得越加重要. 本文中总结并列举了国内外优秀钙钛矿太阳能电池课题组所普遍采用的电子传输层材料, 但并不意味着最适合钙钛矿太阳能电池的电子传输材料就在所列举材料中. 我可以从以下几方面着手, 寻找钙钛矿太阳能电池的最佳电子传输材料: 1) 借鉴聚合物太阳能和OLED所使用的有机小分子电子传输材料, 因为无论是金属氧化物或者富勒烯都和钙钛矿一样具有很强的刚性结构, 它们之间相互接触难免会出现空隙或者孔洞, 导致漏电流. 存在很多具有柔性侧链同时能传到电子的有机小分子, 它们能与钙钛矿晶体形成紧密接触. 2) 使用钙钛矿材料作为电子传输材料, 很多钙钛矿材料具有很好的载流子传输性能的, 而且能成长出纳米结构, 如SrTiO₃^[78]. 3) 可通过掺杂或者设计一些配位体来与金属或金属化合物配位成电子传输材料, 从而大大增加电子传输材料的选择范围. 最后, 判定电子传输材料是否合适, 需从能级匹配、电子注入和电子的传输性能三个方面进行考虑.

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050

- [2] Im J H, Lee C R, Lee J W, Park S W, Park N G 2011 *Nanoscale* **3** 4088
- [3] 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, Grätzel M, Park N G 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [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 Z, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [6] Zhou H P, Chen Q, Li G, Luo S, Song T B, Duan H S, Hong Z R, You J B, Liu Y S, Yang Y 2014 *Science* **345** 542
- [7] National Renewable Energy Laboratory (NREL), *Research Cell Efficiency Records*, http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- [8] Service R F 2014 *Science* **344** 458
- [9] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [10] 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
- [11] Ma Y Z, Wang S F, Zheng L L, Lu Z L, Zhang D F, Bian Z Q, Huang C H, Xiao L X 2014 *Chin. J. Chem.* **32** 957
- [12] Grinberg I, West D V, Torres M, Goul G, Stein D M, Wu L, Chen G, Gallo E M, Akbashev A R, Davies P K, Spanier J E, Rappe A M 2013 *Nature* **503** 509
- [13] Tanaka K, Takahashi T, Ban T, Kondo T, Uchida K 2003 *Solid State Commun.* **127** 619
- [14] Wu S K, Wang P F 2010 *Organic Electronics* (Beijing: Chemical industry press) pp32–36 (in Chinese) [吴世康, 汪鹏飞 2010 有机电子学概论 (北京: 化学工业出版社) 第32—35页]
- [15] Kim H S, Im S H, Park N G 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 5615
- [16] Loi M A, Hummelen J C 2013 *Nat. Mater.* **12** 1087
- [17] Ball J M, Lee M M, Hey A, Snaith H J 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1739
- [18] Wang Q, Shao Y C, Dong Q F, Xiao Z G, Yuan Y B, Huang J S 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2359
- [19] Xiao Z G, Bi C, Shao Y C, Dong Q F, Wang Q, Yuan Y B, Wang C G, Gao Y L, Huang JS 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2619
- [20] Xiao Z G, Dong Q F, Bi C, Shao Y C, Yuan Y B, Huang JS 2014 *Adv. Mater.* **26** 6503
- [21] Snaith H J, Abate A, Ball J M, Eperon G E, Leijtens T, Noel N K, Stranks S D, Wang J T-W, Wojciechowski K, Zhang W 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1511
- [22] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, Yang W S, Ryu S, Seok I S 2014 *Nat. Mater.* **13** 897
- [23] Hou Q Y, Wu Y, Zhao C W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 237101 (in Chinese) [侯清玉, 乌云, 赵春旺 2013 物理学报 **62** 237101]
- [24] Gill W D 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 5033
- [25] Wehrenfennig C, Eperon G E, Johnston M B, Snaith H J, Herz L M 2014 *Adv. Mater.* **26** 1584
- [26] 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
- [27] Xing G, Mathews N, Sun S, Lim S S, Lam Y M, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344
- [28] Etgar L, Gao P, Xue Z S, Peng Q, Chandiran A K, Liu B, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 17396
- [29] Abu Laban W, Etgar L 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 3249
- [30] Aharon S, Gamliel S, El Cohen B, Etgar L 2014 *PCCP* **16** 10512
- [31] Aharon S, El Cohen B, Etgar L 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 17160
- [32] Yella A, Heiniger L P, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2014 *Nano Lett.* **14** 2591
- [33] Schwanitz K, Weiler U, Hunger R, Mayer T, Jaegermann W 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 849
- [34] Bisquert J, Fabregat-Santiago F, Mora-Sero I, Garcia-Belmonte G, Barea E M, Palomares E 2008 *Inorg. Chim. Acta* **361** 684
- [35] Henderson M A, Epling W S, Perkins C L, Peden C H F, Diebold U 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 5328
- [36] Leijtens T, Eperon G E, Pathak S, Abate A, Lee M M, Snaith H J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2885
- [37] Bach U, Lupo D, Comte P, Moser J E, Weissortel F, Salbeck J, Spreitzer H, Grätzel M 1998 *Nature* **395** 583
- [38] Apgar B A, Martin L W 2014 *Cryst. Growth Des.* **14** 1981
- [39] Nakamura I, Negishi N, Kutsuna S, Ihara T, Sugihara S, Takeuchi E 2000 *J. Mol. Catal. A-Chem.* **161** 205
- [40] Eperon G E, Burlakov V M, Goriely A, Snaith H J 2014 *ACS Nano* **8** 591
- [41] 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
- [42] Wojciechowski K, Saliba M, Leijtens T, Abate A, Snaith H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1142
- [43] Conings B, Baeten L, Jacobs T, Dera R, D'Haen J, Manca J, Boyen H G 2014 *APL Mater.* **2** 081505
- [44] Pournami P V, Marykutty T, George K C 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 104308
- [45] Docampo P, Ball J M, Darwich M, Eperon G E, Snaith H J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2761
- [46] Small C E, Chen S, Subbiah J, Amb C M, Tsang S W, Lai T H, Reynolds J R, So F 2012 *Nat. Photonics* **6** 115
- [47] Kim H S, Lee J W, Yantara N, Boix P P, Kulkarni S A, Mhaisalkar S, Grätzel M, Park N G 2013 *Nano Lett.* **13** 2412
- [48] Dharani S, Mulmudi H K, Yantara N, Trang P T T, Park N G, Graetzel M, Mhaisalkar S, Mathews N, Boix P P 2014 *Nanoscale* **6** 1675
- [49] Tang H, Prasad K, Sanjines R, Schmid P E, Levy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2042
- [50] Zhang Q F, Dandeneau C S, Zhou X Y, Cao G Z 2009 *Adv. Mater.* **21** 4087
- [51] Ariyanto N P, Abdullah H, Syarif J, Yulianto B, Shaari S 2010 *Funct. Mater. Lett.* **3** 303

- [52] Keis K, Magnusson E, Lindström H, Lindquist S, Hagfeldt A A 2002 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **73** 51
- [53] Goncalves A S, Goes M S, Fabregat-Santiago F, Moehl T, Davolos M R, Bisquert J, Yanagidad S, Nogueirac A F, Bueno P R 2011 *Electrochim. Acta* **56** 6503
- [54] Son D Y, Im J H, Kim H S, Park N G 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 16567
- [55] Kumar M H, Yantara N, Dharani S, Grätzel M, Mhaisalkar S, Boix P P, Mathews N 2013 *Chem. Commun.* **49** 11089
- [56] Liu D, Kelly T L 2014 *Nat. Photonics* **8** 133
- [57] Bi D Q, Boschloo G, Schwarzmu"ller S, Yang L, Johansson E, Hagfeldt A 2013 *Nanoscale* **5** 11686
- [58] Zheng H D, Tachibana Y, Kalantar-zadeh K 2010 *Langmuir* **26** 19148
- [59] Mahmood K, Swain BS, Kirmania A R, Amassian A 2014 *J. Mater. Chem. A* DOI: 10.1039/C4TA04883K
- [60] Sakai N, Miyasaka T, Murakami T N 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 10949
- [61] Oh L S, Kim D H, Lee J A, Shin S S, Lee J W, Park I J, Ko M J, Park N G, Pyo S G, Hong K S, Kim J Y 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 22991
- [62] Yong S M, Nikolay T, Ahn B T, Kim D K 2013 *J. Alloys Compd.* **547** 113
- [63] Haddon R C, Perel A S, Morris R C, Palstra T T M, Hebard A F, Fleming R M 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 121
- [64] Kobayashi S, Takenobu T, Mori S, Fujiwara A, Iwasa Y 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4581
- [65] 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
- [66] Liang P W, Liao C Y, Chueh C C, Zuo F, Williams S T, Xin X K, Lin J J, Jen A K Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 3748
- [67] Wang Q, Shao Y C, Dong Q F, Xiao Z G, Yuan Y B, Huang J S 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2359
- [68] Gao Z, Qu B, Xiao L X, Chen Z J, Zhang L P, Gong Q H 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 103301
- [69] Qu B, Gao Z, Yang H S, Xiao L X, Chen Z J, Gong Q H 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 043305
- [70] 2006 *Nano Lett* **6** 755
- [71] Savenije T J, Huijser A, Vermeulen M J W, Katoh R 2008 *Chem. Phys. Lett.* **461** 93
- [72] Fravventura M C, Deligiannis D, Schins J M, Siebbeles L D A, Savenije T J 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 8032.
- [73] Mei A Y, Li X, Liu L F, Ku Z L, Liu T F, Rong Y G, Xu M, Hu M, Chen J Z, Yang Y, Grätzel M, Han H W 2014 *Science* **345** 295
- [74] Ogomi Y, Kukihara K, Qing S, Toyoda T, Yoshino K, Pandey S, Momose H, Hayase S 2014 *ChemPhysChem* **15** 1062
- [75] Abrusci A, Stranks S D, Docampo P, Yip H L, Jen A K-Y, Snaith H J 2013 *Nano Lett.* **1** 3
- [76] Ito S, Tanaka S, Manabe K, Nishino H 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 16995
- [77] Wang J T-W, Ball J M, Barea E M, Abate A, Alexander-Webber J A, Huang J, Saliba M, Mora-Sero I, Bisquert J, Snaith H J 2014 *Nano Lett.* **14** 724
- [78] Miyauchi M 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 12440

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

progress in electron-transport materials in application of perovskite solar cells*

Ting Hung-Kit¹⁾ Ni Lu²⁾ Ma Sheng-Bo¹⁾ Ma Ying-Zhuang¹⁾ Xiao Li-Xin¹⁾
Chen Zhi-Jian^{1)†}

1) (*Laboratory for Mesoscopic Physics and Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

2) (*Advanced high school of Yantai Economic development zone, Yantai 264006, China*)

(Received 21 October 2014; revised manuscript received 18 November 2014)

Abstract

Ever since the first organic-inorganic hybrid halogen perovskite solar cell was first used as a photo-voltaic material in 2009, reports on this type of solar cell have grown exponentially over the years. Up till May 2014, the photo-energy conversion efficiency of the perovskite solar cell have already achieved an efficiency approaching 20%. Surpassing the efficiency achieved by organic and dye synthesized solar cell, the perovskite solar cell is in good hope of reaching the efficiency compatible with that of mono-crystalline silicon solar cell, thus it is going to be the star in photo-voltaic industry. In a perovskite solar cell, the film-formation and electron-mobility in the electron transfer layer can dramatically affect its efficiency and life-span. Especially in the up-right structured device, the mesoscopic structures of the electron-transfer layer will directly influence the growth of the perovskite layer. The present researches of electron transport materials mainly focus on three aspects: (1) How to improve the instability in mesoporous TiO₂-mesosuperstructured solar cells, that arises from light-induced desorption of surface-adsorbed oxygen. (2) How to obtain TiO₂ or other electron transport materials at low temperature (sub 150 °C) in order to be applicatable in flexible devices. (3) How to substitute the mesoporous TiO₂ or compact TiO₂ transport layer by organic or composite materials. This article divides the materials that are used to make the electron-transfer layer into three distinct groups according to their chemical composition: i.e. metal oxides, organic small molecules, and composite materials, and introduces about the role they play and the recent development of them in constructing the perovskite solar cell.

Keywords: perovskite solar cells, electron transport materials, electron selective contact

PACS: 88.40.H-, 73.23.-b

DOI: [10.7498/aps.64.038802](https://doi.org/10.7498/aps.64.038802)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61177020, 11121091).

† Corresponding author. E-mail: zjchen@pku.edu.cn

影响杂化钙钛矿太阳能电池稳定性的因素探讨

张丹霏 郑灵灵 马英壮 王树峰 卞祖强 黄春辉 龚旗煌 肖立新

Factors influencing the stability of perovskite solar cells

Zhang Dan-Fei Zheng Ling-Ling Ma Ying-Zhuang Wang Shu-Feng Bian Zu-Qiang Huang Chun-Hui Gong Qi-Huang Xiao Li-Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038803 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038803

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038803>

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>

钙钛矿太阳能电池综述

[A review of the perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038805>

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>

专题: 新型太阳能电池专题

影响杂化钙钛矿太阳能电池稳定性的因素探讨*

张丹霏¹⁾ 郑灵灵¹⁾ 马英壮¹⁾ 王树峰¹⁾ 卞祖强²⁾
黄春辉²⁾ 龚旗煌¹⁾ 肖立新^{1)†}

1)(北京大学物理学院, 北京 100871)

2)(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

(2014年10月20日收到; 2014年11月17日收到修改稿)

自从2009年首次报道采用有机-无机杂化钙钛矿作为吸光材料用于太阳能电池以来, 钙钛矿太阳能电池效率的快速提升引起了人们广泛的关注, 这类电池同时具有制备工艺简单、成本低廉等优点, 引发了钙钛矿电池的研究热潮. 目前研究工作大多数集中在如何提高电池的光电转化效率, 但钙钛矿电池要真正实现产业化应用, 急需解决材料及器件的稳定性问题. 本文探讨影响钙钛矿材料及器件的稳定性因素, 从温度及湿度等方面分析了材料的稳定性, 从传输材料及其界面问题讨论了器件的稳定性.

关键词: 杂化钙钛矿, 太阳能电池, 稳定性

PACS: 88.40.H-, 73.50.Pz

DOI: 10.7498/aps.64.038803

1 引言

随着人类社会的高速发展, 人们对于能源的需求也迅速增加, 而有限的传统化石能源的大量消耗引起了环境污染及全球气温变暖等一系列问题, 引发了人们对可持续能源的迫切需求. 太阳能作为一种清洁的、取之不尽的能源恰好可以很好地解决目前日益尖锐的环境与能源之间的矛盾. 如何充分利用太阳能, 已成为世界各国科学家关注的焦点. 太阳能电池可以直接将太阳能转换成电能, 目前研究和开发的太阳电池主要有无机半导体硅, 半导体化合物如GaAs, CuInGaSn等, 以及TiO₂/有机染料敏化和有机太阳能电池等. 目前市场上以硅基太阳能电池为主, 然而其制造工艺复杂, 生产能耗大, 成本高, 严重制约了其大规模推广应用.

有机-无机杂化钙钛矿在2009年第一次被Miyasaka等人应用于光伏领域, 其中应用CH₃NH₃PbI₃作为吸光层的电池达到了3.8%的光电转化效率^[1]. 此后短短几年中, 钙钛矿太阳能

电池在光电转化效率上取得了巨大的进展. 尤其是在2012年, 钙钛矿作为敏化剂应用在固态染料敏化太阳能电池中, 并用TiO₂薄膜作为染料载体, 这一组合实现了突破性的进展, 光电转化效率达到10%^[2]. 这一突破, 更是引发了钙钛矿电池的研究热潮, 这不仅体现在太阳能电池的光电转化效率的迅速提升^[3-8], 跟据美国科技信息所(ISI-Institute for Scientific Information)的科学引文索引数据库(SCI: Science Citation Index)网路版(Web of Science, Thomson Reuters公司), 采用“perovskite solar cell”关键词搜索, 得到的文献报道的趋势来看也有如井喷之态(图1). 经过两年的研究, 现在最高效率已经达到19.3%^[9]. 此外有机-无机杂化钙钛矿材料的原料成本很低, 且器件可以通过溶液法进行制备, 可实现低成本的器件制备.

要实现钙钛矿太阳能电池的商业化, 真正的挑战在于电池的稳定性. 在早期的液态钙钛矿太阳能电池中, 由于钙钛矿材料在液态电解液中的稳定性

* 国家自然科学基金(批准号: 61177020, 11121091)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lxxiao@pku.edu.cn

较差,使得电池性能迅速退化,而固态钙钛矿太阳能电池能够取得较高的光电转换效率,得益于其在固态环境下相对稳定.从材料角度来看,钙钛矿太阳能电池的稳定性主要受制于无机-有机杂化钙钛矿材料的结构稳定性.研究表明,钙钛矿结构在温度或湿度较高的环境下,其晶格易被破坏而导致材料的分解.目前,经过封装之后的钙钛矿太阳能电池的寿命可以达到1000 h以上,经过元素工程(材料改性)及界面工程有望得到进一步改善.因此,本文将从材料结构与器件设计两方面对钙钛矿太阳能电池的稳定性进行讨论.

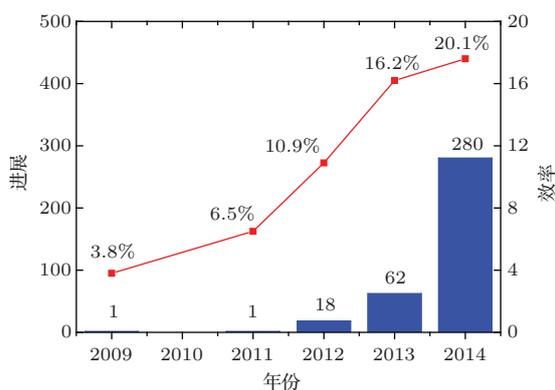
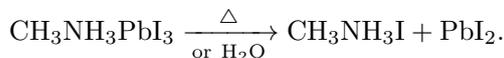


图1 杂化钙钛矿电池研究进展(2009—2014.10.11)

2 钙钛矿材料的稳定性

由于杂化钙钛矿结构在温度或湿度较高的环境下,其晶格易被破坏而导致材料的分解.有关钙钛矿材料本身的稳定性主要关注的是其热稳定性及与水的反应敏感性即湿度稳定性,这也是杂化钙钛矿作为光伏材料能否最终实用化的关键因素,下面就分别就这两个方面进行叙述.



2.1 钙钛矿材料的热稳定性

钙钛矿(perovskite)材料是指具有与 CaTiO_3 相同晶体结构的一类有机-无机杂化材料,其化学通式为 AMX_3 ,其中A一般为有机阳离子 CH_3NH_3^+ 及 $\text{HN}=\text{CH}(\text{NH}_3)^+$ 等,M为二价金属离子 Pb^{2+} 或 Sn^{2+} 等,X为 Cl^- , Br^- 或 I^- 等卤素离子.其中M与X形成正八面体对称结构,M位于八面体的中心,形成 MX_6 的立方对称结构;A分布在八面体组成的中心形成立方体,从而形成三维

的周期性结构(图2)^[10].此类结构对于离子的大小有着严格的要求,非常小的晶格膨胀或畸变都会使得材料的对称性和结构稳定性大幅降低.材料能否形成稳定的钙钛矿结构可以通过容忍因子 t 进行初步判断, $t = (r_A + r_X) / [2^{1/2}(r_M + r_X)]$,其中 r_A 和 r_M 分别是正八面体结构中阳离子A和M的有效离子半径, r_X 是阴离子有效半径^[11].一般来说,若要形成稳定的钙钛矿结构, t 的取值需要在0.78—1.05之间.目前最广泛用于太阳能电池的钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的 t 为0.834($r_A = 180$ pm, $r_M = 119$ pm, $r_X = 220$ pm),在室温下是扭曲的三维结构.通过更换或部分引入不同大小的离子,可以实现对 t 的调节,进而获得具有更稳定晶体结构的钙钛矿材料,其对于环境的稳定性也会因此受到影响.表1列出了部分钙钛矿晶体的相变温度.

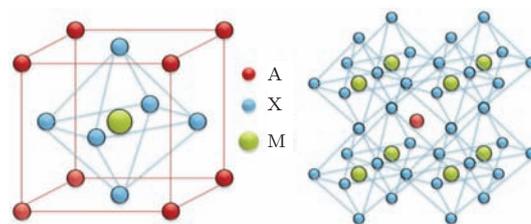


图2 杂化钙钛矿材料的晶体结构^[10]

表1 钙钛矿晶体的相变温度^[12]

材料	相转变温度/K	晶体结构
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	400	四方晶系
$\text{HN}=\text{CH}(\text{NH}_3)\text{PbI}_3$	293	三方晶系
CsPbI_3	293	斜方晶系
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$	293	四方晶系
$\text{HN}=\text{CH}(\text{NH}_3)\text{SnI}_3$	293	四方晶系

通过改变钙钛矿中阳离子A,材料的稳定性会发生改变.Park等用 $\text{HN}=\text{CH}(\text{NH}_3)^+$ 替代 CH_3NH_3^+ ,分别用 $\text{HN}=\text{CH}(\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ (FAPbI₃)和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作吸光层制备器件^[13].在相同条件下每隔5 s对两种不同的器件进行一次测试,结果显示基于FAPbI₃的器件在经过10次测试之后仍然相对稳定,而基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的器件则效率明显降低,说明FAPbI₃的稳定性优于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.Snaith等将FAPbI₃和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的薄膜置于150 °C 60 min, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 降解为黄色的 PbI_2

而 FAPbI_3 依然保有之前的深色, 显示出更好的热稳定性^[14]. Docampo 等也印证了上述结论, 其对含不同 A 的钙钛矿热分解稳定进行更准确的测量表明, 含有 FA 的钙钛矿均比起含有 MA 的钙钛矿热分解温度要高 50°C 以上^[15]. 由于太阳能电池在实际应用中很可能持续在 60°C 以上工作, 因此采用具有较好热稳定性的 FA 类钙钛矿材料对于电池的长程稳定性是非常有利的.

由于 Pb 元素有一定的毒性, 用无毒或低毒的元素进行替代, 对环境更有利. 但是目前在金属 M 的替换研究中, 得到的结果不甚理想^[16,17]. 已经报道的有用 Sn^{2+} 进行部分取代, 由于 Sn^{2+} 比 Pb^{2+} 体积小, 从而引起晶格稳定性的下降. 而且由于 Sn^{4+} 比 Sn^{2+} 更加稳定, Sn^{2+} 容易被氧化变成 Sn^{4+} , 故含 Sn 的钙钛矿对氧气很敏感, 得到的器件无论从效率还是稳定性都要比含 Pb 的略逊一筹. 因此需要寻求其他更稳定、更高效、更环保的替代元素.

2.2 钙钛矿材料的湿度稳定性

Karunadasa 等用 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$ (PEA) 部分取代 CH_3NH_3^+ 得到用 $(\text{PEA})_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ 作吸光层的器件^[18], 制得的膜对湿度的稳定性更好. 为了比较 $(\text{PEA})_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 对湿度的稳定性, 他们将两种材料旋涂, 得到的膜暴露在湿度约为 52% 的空气中, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 经过大约 4—5 d, 降解产生 PbI_2 , 而 $(\text{PEA})_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ 经过 46 d, 基本没有降解, XRD 图中的特征峰基本没有变动. 说明二维钙钛矿结构的 $(\text{PEA})_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Pb}_3\text{I}_{10}]$ 比三维钙钛矿结构的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 对湿度的稳定性更好.

虽然 FA 类的钙钛矿材料在热稳定性上比起 CH_3NH_3^+ 类的具有优势, 然而在一些报道中却认为其对于湿度的稳定性处于劣势^[19].

对卤素 X 的研究表明^[20–24], Br^- 离子的引入, 不但可以提升器件的开路电压, 还可以改善钙钛矿对于湿度的敏感性. 随着半径较小的溴离子比重的增加, 钙钛矿晶体的晶格常数下降, 晶型从 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的三维扭曲结构向 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的规整立方体结构转变. 钙钛矿结构堆积得更为紧密, 一定程度上阻止了 CH_3NH_3^+ 所造成的降解. Noh 等研究了一系列混合卤素钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 器件的稳定性^[25], 晶型为

四方结构的钙钛矿器件 ($x = 0, 0.06$) 在较低湿度 ($< 50\%$) 下放置 4 d, 并未显示出明显的衰减, 而在 55% 的湿度下放置一天后, 器件的效率明显降低. 晶型为立方体的钙钛矿器件 ($x = 0.20, 0.29$) 在测试湿度为 35% 和 55% 下 20 d 内均未表现出明显的效率衰减 (图 3). 且晶型为四面体的钙钛矿器件 ($x = 0, 0.06$), 在其降解之后的 XRD 测试结果中出现了 PbI_2 的峰; 而晶型为立方体的钙钛矿器件 ($x = 0.20$) 则没有出现. 将 Br 引入到具有二元卤素的钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 中形成含有三元卤素的钙钛矿也能对器件的稳定性起到积极的作用. 对于 Cl 的掺杂, 有研究表明, Cl^- 并没有进入到钙钛矿晶体中去, 但是界面的 Cl 原子可以增加与 TiO_2 表面的结合能, 从而增加器件的稳定性^[26].

综上所述, 通过元素替代可以得到不同结构的钙钛矿材料, 其光学特性与电荷传输性能有较大差异, 同时也显示出不同的温度及湿度稳定性, 可以通过调节钙钛矿材料的组成成分, 在尽量不影响电池效率的前提下, 寻找合适的组合来提高杂化钙钛矿材料的热稳定性及湿度稳定性.

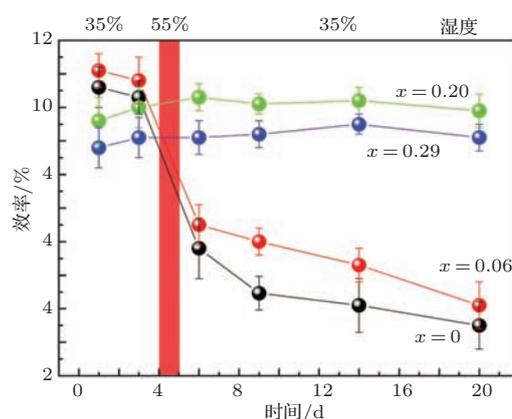


图3 溴元素掺杂对杂化钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 湿度敏感性的影响^[25]

3 器件结构的稳定性

在早期的液态钙钛矿太阳能电池中, 由于钙钛矿材料在液态电解液中的稳定性较差, 使得电池性能迅速退化, 而固态钙钛矿太阳能电池能够取得较高的光电转换效率, 也得益于其在固态环境下较为稳定, 从而保证了器件较长的工作寿命. 器件的稳定性除了与吸光材料本身的稳定性有关以外, 还可以通过界面工程改善器件的稳定性. 下面就从电子传输层界面及空穴传输层界面来介绍器件的稳定性.

3.1 电子传输层及其界面对电池稳定性的影响

目前研究的钙钛矿太阳能电池的电子传输层大多沿用染料敏化太阳能电池中常用的TiO₂^[27,28]. 为了提高钙钛矿材料的生长反应速度, 一般采用TiO₂纳米颗粒来制备具有较高比表面积的多孔薄膜, 这样既有利于提高电池内部的光吸收, 又能够改善电子的传导特性. 但是多孔TiO₂容易受到紫外光的影响, 在紫外光长时间照射之后, 电子将会被局限在很深的TiO₂缺陷态中, 很难自由移动, 降低了电子的扩散距离, 从而与电池内部空穴复合, 导致短路电流的显著衰减, 造成电池效率的下降^[29]. 为了避免多孔TiO₂这个固有的缺陷, 可以用其他材料替代多孔TiO₂, 修饰多孔TiO₂或者直接不用多孔层而采用平面层状结构的太阳能电池.

Snaith等用多孔Al₂O₃替代, 避免了多孔TiO₂的固有不稳定性, 在全太阳光谱照射超过1000 h下仍有稳定的光电流(图4). Hagfeldt等用ZnO纳米棒替代多孔TiO₂作为电子传输层, 再在其上制备钙钛矿, 得到的电池具有较好的稳定性, 在没有封装、暴露在空气中500 h后, 还能保持原来将近90%的效率^[30].

Ito等在TiO₂层上用化学沉积法生长了一层Sb₂S₃作为界面阻挡层, 并采用CuSCN作为空穴传输材料^[31]. 利用Sb₂S₃作为界面阻挡层, 不仅可以减少激子复合提高了电池的效率, 还提升了电池稳定性. 没有Sb₂S₃层结构的电池经过700 h的老化过程, 器件效率基本降为0, 而有Sb₂S₃作为界面阻挡层的电池相对稳定许多, 作者认为这与钙钛矿材料在多孔TiO₂表面的降解过程有关. 多孔TiO₂容易从碘阴离子获得电子, 从而使得碘离子失去电子变成碘分子; 甲铵阳离子又存在与甲胺和氢离子的化学平衡; 最终反应结果就是CH₃NH₃PbI₃降解成CH₃NH₂, HI, 与PbI₂. 而Sb₂S₃的存在可以阻断这种降解过程, 使得CH₃NH₃PbI₃能够长时间稳定存在.

Wang等用Al₂O₃对TiO₂/CH₃NH₃PbI₃薄膜进行了后处理, 比较了处理前后薄膜稳定性的区别^[32,33]. 将薄膜暴露于湿度60%, 35 °C光照环境下18 h. 其吸收光谱显示TiO₂/CH₃NH₃PbI₃薄膜在530—800 nm的吸收明显减弱了, 剩下的吸收多

来自PbI₂, 而TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/Al₂O₃薄膜还依然保有CH₃NH₃PbI₃的吸收. 器件方面, 经过Al₂O₃后处理的器件衰减也明显低于未处理的, 这说明Al₂O₃层一定程度上起到了物理隔绝水汽的作用.

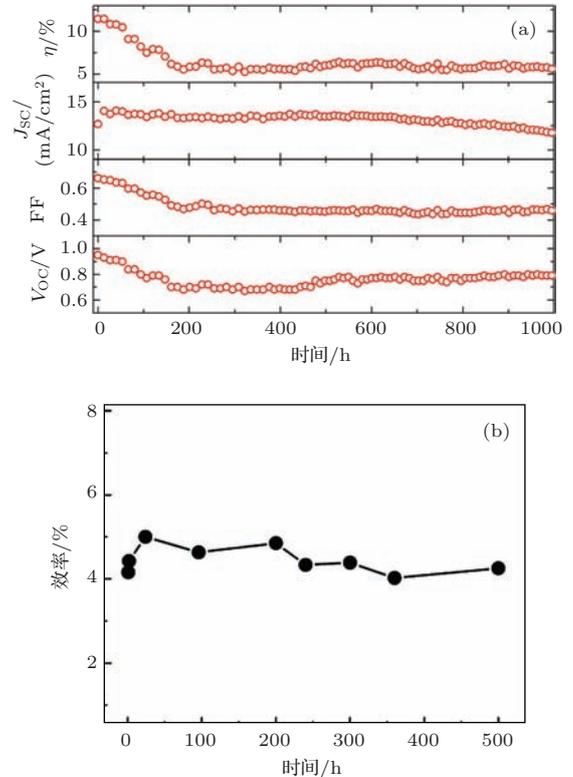


图4 基于Al₂O₃(a)和ZnO(b)的钙钛矿太阳能电池的稳定性^[29,30]

3.2 空穴传输层及其界面对电池稳定性的影响

目前, 钙钛矿太阳能电池的空穴传输材料一般采用spiro-MeOTAD(2, 2', 7, 7'-四[N, N'-二(4-甲氨基苯基)氨基]-9, 9'-螺二芴), 但是实际上其原始空穴传输能力只有10⁻⁴ cm²/V·s, 必须进行掺杂才能达到使用的要求, 一般采用Li-TFSI(双三氟甲烷磺酰亚胺锂). Li-TFSI可以显著提升spiro-MeOTAD的空穴传输能力, 且可以提升器件的开路电压. 这种材料组合需要氧化, 且在氧化过程中Li⁺可能被消耗掉, 且锂盐极易吸潮, 从而影响电池的效率与稳定^[34-37]. 研究人员一直在努力寻找更为有效的空穴传输材料希望能够替代spiro-MeOTAD.

一般来说, 有机材料不仅具有良好的成膜性, 还具有优异的疏水性能, 可有效阻隔水汽对钙钛矿材料的侵蚀, 因此开发非锂盐添加剂的空穴传

输体系将有助于改善器件的稳定性. 可以使用 PDPPDBTE 聚合物材料作为空穴传输层, 制得的器件在没有封装、暴露在空气中 1000 h 后, 仍几乎能够维持最初的效率 [38]. 类似的其他有机材料, 如 P3HT, PTAA, PCBTDP 等 [39], 同样能

有效隔绝水汽渗入, 从而提高器件的稳定性. 如图 5, 我们新近设计了疏水性小分子空穴传输材料 DR3TBDTT, 同时在没有锂盐等离子型添加的存在下, 器件效率能够达到与 spiro-MeOTAD 添加锂盐相当的水平 [40].

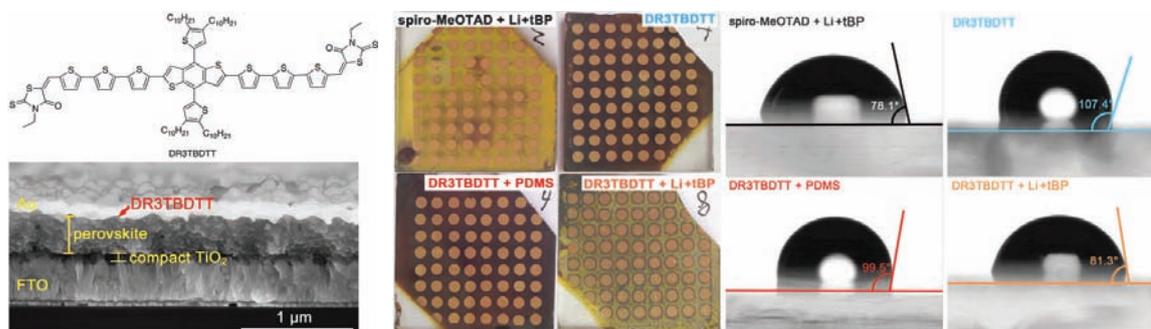


图5 空穴传输材料对器件稳定性的影响 [40]

研究表明使用无机化合物 CuI 作为空穴传输层制得的器件在没有封装, 暴露在空气中连续光照 2 h, 电流基本保持不变, 而相同条件下用 spiro-MeOTAD 的器件则电流降低了大约 10% [41]. 且用 CuI 作空穴传输层, 其效率降低具有可恢复性, 在黑暗中放置一段时间之后, 其效率可以基本恢复到初值.

其实钙钛矿本身的电荷传输能力就很强, 最新研究结果显示, 不采用其他的空穴传输材料, 其能量转换效率也能达到 12.8%, 且有寿命也能超过 1000 h [42-44].

虽然各种新型空穴传输材料层出不穷, 但是真正能够在器件效率上媲美 spiro-MeOTAD 还没有出现. 往后, 需要进一步开发传输效率更高, 更有利于器件稳定性的空穴传输材料.

4 结 论

钙钛矿太阳能电池是一类新兴的太阳能电池, 得益于其优良的光电特性, 其效率不断攀升, 有关于材料设计与制备、器件结构优化和机理分析的研究也在不断完善, 但稳定性是关系到钙钛矿太阳能电池是否能够真正实现商业化应用的关键因素. 目前的初步研究表明, 关系到稳定性的因素主要有以下两点: 一是钙钛矿材料的稳定性, 主要包括热稳定性及湿度稳定性; 二是太阳能器件稳定性, 主要涉及器件结构的设计与优化. 要解决钙钛矿材料的稳定性最重要的还是从材料设计角度出发, 根

据容忍因子来选择更加合适的元素材料组合, 使得最终形成的钙钛矿晶格结构更加稳固, 从而提高钙钛矿材料自身的稳定性. 而在器件结构设计方面, 也要尽量地选择疏水性材料, 从而避免钙钛矿材料受到周围环境的影响而导致器件寿命降低. 根据目前为止的研究表明, 通过元素工程设计晶体结构稳定的钙钛矿材料, 并结合界面工程实现太阳能电池结构设计的优化, 杂化钙钛矿太阳能电池的稳定性问题是完全有希望解决的, 这将决定杂化钙钛矿光伏材料的实用化进程.

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima k, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Lee M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T, Snaith H 2012 *Science* **338** 643
- [3] Burschka J, Pellet N, Moon S, Humphry-Bake R, Gao P, Nazeeruddin M, Gratzel 2013 *Nature* **499** 316
- [4] Liu M, Johnston M, Snaith H 2013 *Nature* **501** 395
- [5] Wang J M, Ball J, Barea E M, Abate A, Alexander-Webber, Huang J, Saliba M, Mora-Sero I, Bisquert J, Snaith H, Nicholas R J 2014 *Nano Lett.* **14** 724
- [6] Liu D, Kelly T L 2013 *Nat. Photonics* **8** 133
- [7] Wojciechowski K, Saliba M, Leijtens L, Abate A, Snaith H 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1142
- [8] Jeon N J, Lee J, Noh J H, Nazeeruddin M K, Gratzel M, Seok S I 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 19087
- [9] Service R F 2014 *Science* **344** 458
- [10] Ma Y Z, Wang S F, Zheng L L, Lu Z L, Zhang D F, Bian Z Q, Huang C H, Xiao L X 2014 *Chin. J. Chem.* **32** 957

- [11] David B M 2001 *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1** 1
- [12] Stoumpos C C, Malliakas C D, Kanatzidis M G 2013 *Inorg. Chem.* **52** 9019
- [13] Lee J W, Seol D J, Cho A N, Park N G 2014 *Adv. Mater.* **26** 4991
- [14] Eperon G E, Stranks S D, Menelaou C, Johnston M B, Herz L M, Snaith H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 982
- [15] Hanusch F C, Wiesenmayer E, Mankel E, Binek E, Angloher P, Fraunhofer C, Giesbrecht N, Feckl J M, Jaegermann W, Johrendt D, Bein T, Docampo P 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2791
- [16] Smith I C, Hoke E T, Solis-Ibarra D, McGehee M D, Hemamala I. K 2014 *Angew. Chem.* **126** 1
- [17] Kumar M H, Dharani S, Leong W L, Boix P P, Prabhakar R, Baikie T, Shi C, Ding H, Ramesh R, Asta M, Grätzel M, Mhaisalkar S G, Mathews N 2014 *Adv. Mater.* **26** 7122
- [18] Choi H, Jeong J, Kim H B, Kim S, Walker B, Kim G H, Kim J Y 2014 *Nano Energy* **7** 80
- [19] Koh T K, Fu K, Fang Y N, Chen S, Sum T C, Mathews N, Mhaisalkar S G, Boix P P, Baikie T 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 16458
- [20] Kitazawa N, Watanabe Y, Nakamura Y 2002 *J. Mater. Sci.* **37** 3585
- [21] Huang L Y, Lambrecht W R L 2013 *Physical Review B* **88** 165203
- [22] Colella S, Mosconi E, Fedeli P, Listorti A, Gazza F, Orlandi F, Ferro P, Besagni T, Rizzo A, Calestani G, Gigli G, De Angelis D, Mosca R 2013 *Chem. Mater.* **25** 4613
- [23] Xing G, Mathews N, Sun S, Lim S S, Lam Y M, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344
- [24] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J, Leijtens T, Herz J M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [25] Noh J H, Im S H, Heo J H, Mandal T N, Seok S I 2013 *Nano Lett.* **13** 1764
- [26] Mosconi E, Ronca E, Angelis F D 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2619
- [27] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [28] Liu M, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [29] Leijtens T, Eperon G E, Pathak S, Abate A, Lee M M, Snaith H J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2885
- [30] Bi D Q, Boschloo G, Schwarzmüller S, Yang L, Johansson E, Hagfeldt A 2013 *Nanoscale* **5** 11686
- [31] Ito S, Tanaka S, Manabe K, Nishino H 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 16995
- [32] Niu G D, Li W Z, Meng F Q, Wang L D, Dong H P, Qiu Y 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 705
- [33] Li W Z, Li J L, Wang L D, Niu G D, Gao R, Qiu Y 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 11735
- [34] Abate A, Leijtens T, Pathak S, Teuscher J, Avolio R, Errico E, Kirkpatrick J, Ball J M, Docampo P, McPherson I, Snaith H J 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 2572
- [35] Furube A, Katoh R, Hara K, Sato T, Murata S, Arakawa H, Tachiya M 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 16406
- [36] Cappel U B, Daeneke T 2012 *Nano Lett.* **12** 4925
- [37] Snaith H J, Grätzel M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262114
- [38] Kwon Y S, Lim G C, Yun H J, Kim Y H, Park T 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1454
- [39] Cai B, Xing Y D, Yang Z, Zhang W H, Qiu J S 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1480
- [40] Zheng L L, Chung Y H, Ma Y Z, Zhang L P, Xiao L X, Chen Z J, Wang S F, Qu B, Gong Q H 2014 *Chem. Commun.* **50** 11196
- [41] Christians J A, Fung R C M, Kamat P V 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 758
- [42] Mei A Y, Li X, Liu L F, Ku Z L, Liu T F, Rong Y G, Xu M, Hu M, Chen J Z, Yang Y, Grätzel M, Han H W 2014 *Science* **345** 295
- [43] Laban W A, Etgar L 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 3249
- [44] Aharon S, Cohen B E, Etgar L 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 17160

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

Factors influencing the stability of perovskite solar cells*

Zhang Dan-Fei¹⁾ Zheng Ling-Ling¹⁾ Ma Ying-Zhuang¹⁾ Wang Shu-Feng¹⁾
Bian Zu-Qiang²⁾ Huang Chun-Hui²⁾ Gong Qi-Huang¹⁾ Xiao Li-Xin^{1)†}

1) (School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

2) (College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

(Received 20 October 2014; revised manuscript received 17 November 2014)

Abstract

In 2009, organic-inorganic hybrid perovskite was first used as the light-absorbing material for solar cells. The rapidly increased efficiency, simple preparation process, and low cost have aroused widespread concern. The last five years have witnessed the increase of the power conversion efficiency in the organic-inorganic hybrid perovskite solar cells from 3.8% to 19.3%. At present, most researches focus on how to improve the photoelectric conversion efficiency rather than the stability. With the improvement of the power conversion efficiency, people have realized that the long-term stability is also one of the key issues in practical applications.

The present preliminary researches indicate that there are two main factors connected with the stability. One is the stability of the perovskite materials, including thermal stability and humidity stability; the other is the stability of solar devices, mainly related to the design and optimization of devices' structure. To solve the problems of stability of perovskite materials, the main point is its crystal structure. Based on the tolerance factor related to the stability of the perovskite lattice structure, choosing a more suitable size of the moiety can reduce its sensitivity to humidity and improve its stability. To design the device structure, we should try to select a hydrophobic material to protect the perovskite materials from being affected by the surrounding environment. Researches have so far showed that by optimizing the design of the solar cell structure via combining the elements utilized and the bonding interface work, the stability of the hybrid perovskites solar cell is supposed to be entirely solved, and this will determine the practical process of hybrid perovskite photovoltaic materials. However, by the moment, the study on stability of perovskite solar cells is far from being sufficient.

Keywords: Hybrid perovskite, solar cell, stability

PACS: 88.40.H-, 73.50.Pz

DOI: 10.7498/aps.64.038803

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61177020, 11121091).

† Corresponding author. E-mail: lxiao@pku.edu.cn

金属氧化物基杂化型聚合物太阳电池研究

刘长文 周讯 岳文瑾 王命泰 邱泽亮 孟维利 陈俊伟 齐娟娟 董超

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

Liu Chang-Wen Zhou Xun Yue Wen-Jin Wang Ming-Tai Qiu Ze-Liang Meng Wei-Li Chen Jun-Wei Qi Juan-Juan Dong Chao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038804 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038804

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038804>

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

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>

钙钛矿太阳能电池综述

[A review of the perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038805>

预先合成量子点组装制备高效量子点太阳电池

[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>

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>

铁电半导体耦合光伏器件的历史与最新进展

[History and latest development of ferroelectric-semiconductor coupled photovoltaic devices](#)

物理学报.2015, 64(3): 038807 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038807>

专题: 新型太阳能电池专题

金属氧化物基杂化型聚合物太阳能电池研究*

刘长文¹⁾ 周讯¹⁾ 岳文瑾²⁾ 王命泰^{1)†} 邱泽亮¹⁾ 孟维利¹⁾ 陈俊伟¹⁾
齐娟娟¹⁾ 董超¹⁾

1)(中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)

2)(安徽工程大学生物与化学工程学院, 芜湖 241000)

(2014年10月22日收到; 2014年11月27日收到修改稿)

以有机共轭聚合物为电子给体和无机纳米结构为电子受体组成的杂化型聚合物太阳能电池 (HPSC), 是一类新型的光伏器件. HPSC 将有机物和无机物的光学、电学和力学等性能集成在一起, 其最显著的优点体现在材料来源丰富、性能互补且可调控、易实现低成本组装及轻便等方面. 金属氧化物纳米结构具有环境友好、可见光区透明且易合成等特点, 是很有发展前景的电子受体材料. 本文首先简要介绍了 HPSC 电池的研究现状、工作原理、器件结构、和稳态及动态表征方法, 然后重点综述了在基于 ZnO 和 TiO₂ 纳米结构的 HPSC 方面的研究进展, 包括载流子传输动力学理论模型、高效电池材料与器件的设计和制备、及纳米结构特性相关的器件性能等. 最后, 对我们的研究成果进行了总结, 并展望了电池的后续研究方向和发展前景.

关键词: 太阳能电池, 金属氧化物, 共轭聚合物, 传输动力学

PACS: 88.40.H-, 81.05.Je, 73.61.Ph, 87.15.hj

DOI: 10.7498/aps.64.038804

1 引言

将太阳能转化成电能, 实现光伏发电, 已成为全球利用再生能源的一种重要方式. 光伏发电系统中最关键的是俘获太阳光子并实现光电转换的装置, 即太阳能电池. 虽然传统的单晶硅和其他半导体太阳能电池效率已超过 20%^[1], 但是存在材料纯度要求高、原材料供应有限、电池制作成本高等缺点. 发展新型的低价、高效光电转换材料, 降低电池器件成本, 认识其光电转换机理, 已成为太阳能电池研究和光伏产业发展面临的挑战性问题. 纳米科技的发展为低价、高效太阳能电池的研发带来了机遇^[2]. 由纳米结构材料为电子受体 (A) 和有机共轭聚合物为电子给体 (D) 组成的聚合物太阳能电池 (简称, PSC) 是一种新型的低价、全固态光伏器件, 具有其他电池很难具备的优点, 例如, 易用溶

液法实现大面积薄膜化制备、轻便、柔韧等, 为大面积生产、运输及多种场合的使用提供了重要的保证.

聚合物太阳能电池主要有两类. 第一类是有机型聚合物太阳能电池 (简称, OPSC), 主要是由作为受体的 C₆₀ 或 C₇₀ 衍生物 (如, PC₆₁BM, PC₇₁BM) 与有机共轭聚合物形成的共混物组成电池的光活性层. OPSC 是国内外研究较多且深入的电池, 在电池材料、凝聚态结构与器件性能等基础研究^[3-8] 以及大规模制备技术等应用研究^[9] 方面取得了显著的进展. 目前, OPSC 的最高能量转换效率 (η) 已达到 8%—9%^[10]. 然而, 材料凝聚态结构和器件性能的稳定性是 OPSC 在应用中需要克服的难题. 第二类是杂化型聚合物太阳能电池 (简称, HPSC), 主要是以作为受体的无机纳米结构和有机共轭聚合物的共混物组成电池的光

* 国家自然科学基金 (批准号: 11274307, 11474286)、国家自然科学基金重大研究计划 (批准号: 91333121)、国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 51202002) 和安徽省自然科学基金 (批准号: 1308085ME70) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mtwang@ipp.ac.cn

活性层. 2002年Huynh等^[11]首次报道了以共轭聚合物P3HT和CdSe纳米棒复合物组成的太阳能电池, 获得了 $\eta = 1.7\%$ 的转换效率; 2009年Mor等^[12]用TiO₂纳米管阵列与P3HT制备的太阳能电池效率达到3.8%; 2010年Dayal等^[13]用新型的窄带隙共轭聚合物PCPDTBT和CdSe四足体纳米颗粒构筑的太阳能电池效率达到3.13%; 2010—2012年Seok等^[14-16]在Sb₂S₃敏化的TiO₂介孔膜中沉积P3HT, PCPDTBT或PCPDTBT/PC₆₁BM共混物, 分别得到了5.06%, 6.18%和6.3%的能量转换效率; 最近我们利用多组分互补性能的协同作用, 在MEH-PPV与多元无机纳米棒阵列组成的电池中, 获得了5.01%的能量转换效率^[17]. 虽然HPSC与OPSC在工作原理和器件结构方面十分相似, 但HPSC的效率和研究深入程度还远不及OPSC. 相对于OPSC, HPSC具有其独特的优点. 首先, 无机纳米结构的形状、大小、晶体学特点及物理性能等可在合成中得到有效调控, 尤其是通过纳米结构的控制性生长可实现具有良好稳定性的电池材料凝聚态结构; 其次, 无机纳米结构材料来源丰富, 可低成本组装; 再者, HPSC中可实现有机物和无机物性能(如电学、光学和力学性能)的互补和集成. 二元(如PbS, CdSe)和三元(如CuInSe₂, CuInS₂)硫族化合物及金属氧化物(如TiO₂, ZnO, SnO₂)纳米结构, 是常用的HPSC电子受体材料. 关于HPSC中应用的受体和给体材料, 在很多综述性文章^[18-28]已有充分的阐述, 读者可参阅这些文章.

目前, HPSC的研究还集中于材料和电池结构的探求阶段, 许多基础问题仍有待深入研究. 如果能通过材料设计和器件结构的优化, 使HPSC的效率能得到突破性进展, 其将有很大的应用前景. 由于性质稳定、环境友好、可见光区透明且容易制备, ZnO和TiO₂纳米结构是很有发展前景的受体材料. 近年来, 我们以ZnO和TiO₂为基本的受体材料, 系统地开展了HPSC材料和器件性能的研究工作. 本文将在介绍HPSC的器件结构、工作原理和表征方法的基础上, 重点介绍我们在基于ZnO和TiO₂纳米结构HPSC方面的研究进展, 包括载流子传输动力学理论模型、高效电池材料和器件的设计和制备、纳米结构相关的器件性能等, 并就电池的后续研究和发展提出了建议.

2 HPSC的工作原理、器件结构及表征

2.1 工作原理

HPSC是一种激子行为主导的太阳能电池, 其光电转换过程涉及的关键步骤有(图1): 聚合物吸收光子产生激子(以库仑引力紧密束缚在一起的电子-空穴对)、激子扩散至D/A界面、激子在D/A界面分离成自由载流子(电子和空穴)、载流子在A和D材料中分别传输到相应电极. 有机共轭聚合物中激子的结合能较大(0.4—0.5 eV), 室温下的热能($k_B T \sim 26$ meV, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度)难以克服此结合能^[4,5]. 据估计, 只有约10%的光激发才能在聚合物中产生自由载流子^[29]. 再者, 因电极功函数差产生的内建电场(E_{bi})通常很弱, 还不足以引起聚合物中激子的分离^[30,31]. 因此, 通常情况下HPSC中光激发不能在共轭聚合物中直接产生自由载流子, 光生激子需要扩散到D/A界面并在此界面处分离成自由载流子; 分离后光生电子被注入到受体中, 而空穴则留在聚合物中.

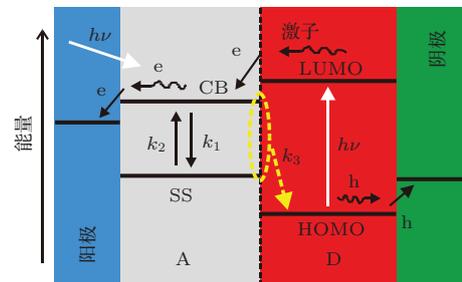


图1 HPSC中的电荷转移过程. k_1 , k_2 和 k_3 分别表示电子的俘获、去俘获和复合过程, CB和SS分别是纳米结构的导带和表面态, LUMO和HOMO分别是聚合物的最低未占分子轨道和最高已占分子轨道

光生电子向受体注入是一个发生在皮秒级的超快过程^[6,7]. 为了产生光电流, 光生载流子必须传输到电极上. 通常, 由于聚合物中的空穴扩散很慢, 其对电流的贡献忽略不计, 光电流主要来自于光生电子的贡献^[32]. 光生电子在受体相中向收集电极传输, 传输过程主要是由浓度梯度控制的扩散过程. 我们的结果表明^[33], 内建电场 E_{bi} 对电子的扩散过程影响很小, 但能帮助电子向正确的电极方向扩散. 纳米结构含有许多表面态或缺陷态(SS),

它们的能级通常低于导带(CB)位置(图1). 注入到A导带中的电子,可以向收集电极扩散或被表面态俘获(k_1),而被俘获的电子在热作用下会发生去俘获(k_2)过程而返回导带,进而产生存在于CB和SS状态之间的热平衡过程[34];再者,CB和SS状态的电子均可在D/A界面处与共轭聚合物中的空穴复合(k_3) [35,36]. 表面态对电子的俘获和去俘获过程,将影响光生电子的传输和复合动力学,以及与电子状态相关的器件性能,这一点将在后文作进一步描述. 最后,器件中光生载流子被电极抽取和收集. 常用共轭聚合物(如, MEH-PPV和P3HT)的吸收峰在350—650 nm范围内,而AM 1.5的太阳光谱最大光子流量在600—800 nm(图2),光谱的不匹配制约着电池对太阳光的吸收和器件的性能,成为聚合物太阳电池研究中的一个共性问题.

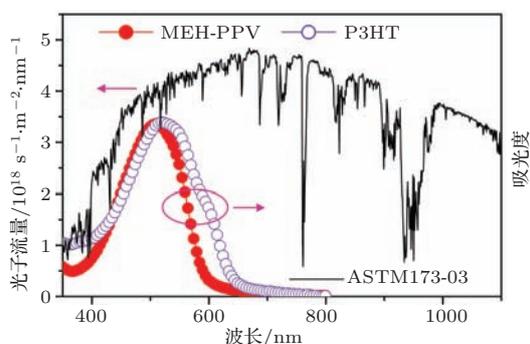


图2 常用聚合物薄膜的吸收光谱和AM1.5太阳光谱的比较

2.2 器件结构

构筑高效的材料体系和器件结构,是当前HPSC研究中的前沿性课题,也是HPSC发展中的挑战性问题. 依据D/A界面的空间分布方式,HPSC有两种结构形式,即平板型异质结和体异质结电池(图3). 在平板器件中(图3(a)),D和A半导体膜叠加在一起,得到的器件中含有一个二维分布的D/A界面. 平板电池制备简单,其中光生电子和空穴的传输通道在空间上是独立的,这既有利于降低载流子复合程度,也有利于减少电荷向错误电极传输所导致的能量损失. 然而,共轭聚合物中的激子扩散长度(L_D)通常较短(大约5—20 nm) [3,4],平板电池的效率受到D/A界面面积小以及在有效激子扩散长度范围内被吸收的光子数少等缺点的限制. 为了克服平板器件的缺点,人们将纳米结构A组分分散在聚合物D组分的基质中,D和A相

区在光活性层中形成三维互穿网络结构,光生电子和空穴分别由A和D相区传输到不同的电极上(图3(b),(c));体异质结结构的使用,使得D/A界面增多,同时聚合物激子扩散长度短的缺点也因纳米相区的形成得到很好的克服,大大提高了激子分离效率和电池性能,是一种很有希望的高效电池构筑方式.

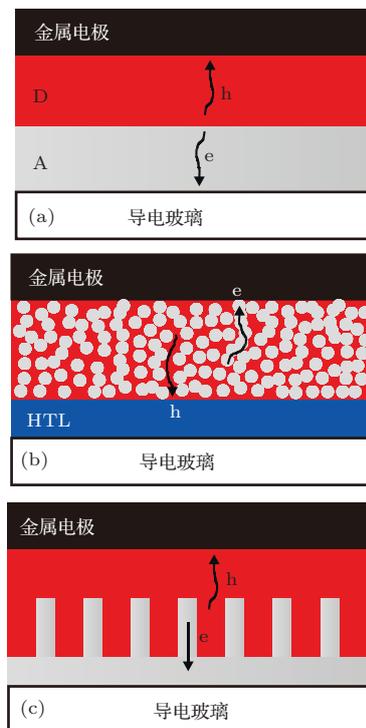


图3 平板型(a)和体型(b,c)HPSC电池的结构示意图(其中体型电池包括无序共混型(b)和有序阵列型(c)结构. 灰色表示纳米结构受体A,红色表示聚合物给体D)

人们通常是将聚合物和纳米结构在一定溶剂中共混,然后旋涂成膜来制备无序体异质结电池(图3(b));但是,这种简单共混方法得到的光活性层凝聚态结构处于介稳态,应用过程中会产生后续相分离,不利于D/A界面和电荷传输通道的长久稳定,从而影响电池的效率 and 寿命. 用定向生长的一维纳米结构阵列取代无规分散的纳米颗粒作为电子受体,得到的是一种理想的有序体异质结电池结构形式(图3(c)). 一方面,由于在与聚合物复合之前这些阵列已完成生长并实现稳定的排列,在形成电池的光活性层后能保持D/A界面和电子通道在三维空间分布的稳定性,避免了因纳米颗粒团聚导致的相分离和D/A界面分布不均匀的现象;另一方面,这些阵列作为电子受体材料,可为光生电子的传输提供直接通道,降低了D/A界面处电荷

复合所造成的能量损失.

简单共混体异质结电池中, 活性层凝聚态结构和有关材料界面的分布是无规的, 不易用微结构实验方法来得到清晰和准确的表征, 而阵列电池中活性层凝聚态结构和相关界面的分布是非常明确的, 并容易被实验方法表征; 由无规分散的纳米颗粒堆积形成的电子传输通道, 在理论上可看成是取向排列的一维纳米阵列^[37,38]; 在开展材料界面修饰和作用机理的研究时, 采用阵列电池可以避免因界面性能变化而导致的活性层凝聚态结构的改变, 从而避免由此带来的器件性能的变化. 因此, 在开展体型HPSC器件的理论模型研究和与结构特性相关的器件性能研究方面, 阵列电池是一种很好的模型器件.

在制备电池时, 需要使聚合物相区与激子的扩散长度相当; 否则, 太大的聚合物相区中的激子在到达D/A界面前将会通过辐射或非辐射途径衰变, 失去能量. 常用的聚合物的吸光系数较大(10^5 cm^{-1}), 我们的计算表明^[39], 当不考虑受体材料对吸收的影响时, 100—400 nm厚的聚合物膜可吸收67%—98%的入射光子. 在体型电池中, 相分离产生的聚合物相区可以控制在激子扩散长度范围内, 要充分吸收入射光子, 较理想的共混物活性层厚度可控制在300—400 nm. 而在平板电池中, 仅在聚合物激子扩散范围内的激子才能被界面分离, 这使得聚合物膜层的厚度不宜太厚, 但是太薄的聚合物膜层既不利于光吸收又易造成电池短路, 需要根据 L_D 和器件性能进行优化来制备适当厚度的聚合物膜.

2.3 电池性能表征

2.3.1 稳态 J - V 曲线

表征电池光电转换性能的一个重要实验是测试光照条件下的稳态电流密度-电压(J - V)曲线(图4(a)). 从 J - V 曲线上可获得电池的开路电压(V_{oc})、短路电流密度(J_{sc})及填充因子(FF), 并由这三个参数计算出电池器件的能量转换效率(η). 太阳电池的 J - V 性能可以近似地用由一个反向饱和电流为 J_0 (即, 反向偏压下的暗态电流)和理想因子为 n 的二极管、一个光生电流源(J_{ph})、一个串联电阻(R_s)和一个并联电阻(R_{sh})组成的等效电路来模拟和理解(图4(b))^[40,41]. 其中, 在暗态

情况下($J_{ph} = 0$), 二极管表达了pn结的整流行为; R_s 由半导体材料的电阻、各材料界面的接触电阻及电极的电阻决定, 而 R_{sh} 与活性层薄膜中载流子复合和材料结构缺陷(例如, 膜中的针孔缺陷)等造成的漏电流有关^[40,41]. 理想电池中, $R_s = 0$ 且 $R_{sh} = \infty$, 此时 $FF = 1$; 在实际电池中, 减小 R_s 和增大 R_{sh} 有利于提高电池的FF. 依据等效电路模型, 面积为 A 的太阳电池的 J - V 关系式可表达如下^[42]:

$$J = J_0 \left\{ \exp \left[\frac{e(V - JR_s A)}{nk_B T} \right] - 1 \right\} + \frac{V - JR_s A}{R_{sh} A} - J_{ph}, \quad (1)$$

式中的 e 为电子的基本电荷. 通常太阳电池的标准测试条件为: AM1.5模拟太阳光照、光强 100 mW/cm^2 、温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$. J - V 曲线可由商品化的 J - V 测试工作站测得, 计算机软件自动给出器件的 V_{oc} , J_{sc} , FF, η , R_s 和 R_{sh} 等参数.

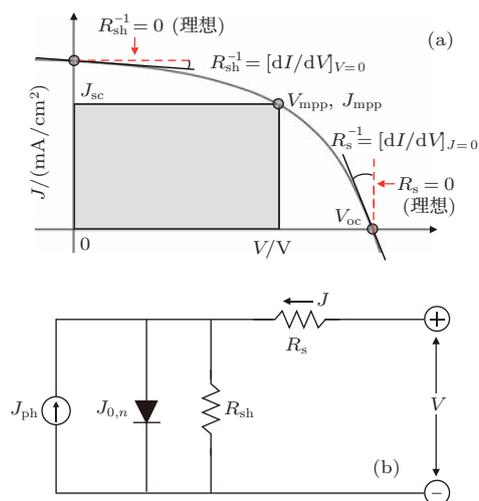


图4 (a) 太阳电池的 J - V 曲线; (b) 等效电路模型

短路电流 J_{sc} 是太阳电池在短路条件下的最大输出电流, 反映了电池中最终被电极收集的载流子数量. J_{sc} 测量过程中要用电池的有效面积(S_{CEL})来计算电流密度, 通常人们将两个收集电极重叠区域的活性层面积定义为 S_{CEL} . 在一定的材料体系中, J_{sc} 会因测试过程中电池的 S_{CEL} 、电极面积、活性层面积(S_{ACT})、及光照面积(S_{ILL})等的差别而有很大的变化. 我们的结果表明^[43], 当 $S_{ACT} = S_{ILL} = S_{CEL}$ 时, 得到的 J_{sc} 数值最精确; 当 $S_{ACT} > S_{CEL}$ 时, 用遮光的方法使测量过程中 $S_{ILL} = S_{CEL}$, 同样可实现 J_{sc} 数值的精确测量; 若

$S_{ACT} > S_{CEL}$ 且 $S_{ILL} > S_{CEL}$, 那么测得的 J_{sc} 数值通常要大于精确测量值. 在精确测量 J_{sc} 时, 应注意这几个面积的大小.

此外, 还常用外量子效率 (简称, EQE) 来描述电池的光电流产生性能. EQE 是指短路情况下被收集的电子数与入射光子数之比, 是各光电转换步骤效率的乘积,

$$EQE = \eta_a \times \eta_{diff} \times \eta_{tc} \times \eta_{tr} \times \eta_{cc}, \quad (2)$$

其中, η_a 是入射光子中被吸收的百分数, η_{diff} 是光生激子中向 D/A 界面扩散的百分数, η_{tc} 是 D/A 界面处激子的分离百分数, η_{tr} 是分离电荷中向电极传输的百分数, η_{cc} 是传输电荷中被电极收集的百分数. EQE 又称入射光子转换为电流的效率 (简称, IPCE), 可简单计算如下 [4]:

$$EQE(\lambda) = IPCE(\lambda) = \frac{1240J_{sc}}{\lambda P_{in}}, \quad (3)$$

其中, $\lambda(\text{nm})$ 是入射光子的波长, $J_{sc}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ 是电池的光电流密度, $P_{in}(\text{W}/\text{m}^2)$ 是入射单色光的强度.

开路电压 V_{oc} 是太阳电池在开路条件下输出的最大电压. 目前, 对于 HPSC 电池 V_{oc} 的认识还不是十分清楚, 但人们普遍认为其与 OPSC 的 V_{oc} 类似 [40], 即 V_{oc} 主要由纳米结构受体的导带与聚合物的最高已占轨道 (HOMO) 之间的能级差所决定 [18–28]. 由于纳米结构及其性能的多样性, 影响 HPSC 电池 V_{oc} 的因素较复杂. 例如, 我们的结果表明, 在一定的 D-A 材料体系中, V_{oc} 取决于电子在导带和表面态之间的分布 [44,45], D/A 界面处偶极的存在 [46]; 且电池结构和测试条件 (如, 电极、活性层和光照面积大小) 也会在一定程度上影响电池的 V_{oc} [43]. 另外, 导带中的电子浓度 [47] 及 D/A 界面处的 e-h 偶合作用 [40,48–50], 也是影响电池 V_{oc} 的因素.

填充因子 电池的 FF 是其最大输出功率与理论输出功率之比, 是 J - V 曲线“方形”程度的度量, 其表达式为

$$FF = \frac{P_{mpp}}{J_{sc} \times V_{oc}} = \frac{J_{mpp} \times V_{mpp}}{J_{sc} \times V_{oc}}, \quad (4)$$

其中, J_{mpp} 与 V_{mpp} 分别是 J - V 曲线上最大输出功率 (P_{mpp}) 处所对应的电流密度与电压 (图 4 (a)). FF 反映了载流子向收集电极传输的情况. 当电池的活性层面积 S_{ACT} 较大时, 载流子在电极上的

收集效率不足, 会导致 FF 的下降 [41,51,52]. 依据等效电路模型, FF 受电池串联电阻 (R_s) 和并联电阻 (R_{sh}) 的影响很大 [40,41,53]. 空穴传输材料中较低的空穴传输能力是导致较低 FF 的一个重要原因, 通过掺杂等方法提高空穴传输能力, 有利于提高 FF [17,54]. 此外, 我们的 [43] 及他人的 [53,55] 结果均表明, 增大电子收集电极的面积将增大串联电阻 R_s , 从而减小 FF; 然而, 光照面积 S_{ILL} 对 FF 影响不大 [43].

能量转换效率 η 是太阳电池单位受光面积的最大输出功率 (P_{mpp}) 与入射的太阳光功率 (P_{in}) 的比值, 即

$$\eta = \frac{P_{mpp}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}}. \quad (5)$$

2.3.2 动态 IMPS 和 IMVS 谱

太阳电池的性能是光电转换过程中所有步骤动力学行为的综合结果. 深入认识与结构特性相关的光电转换过程动力学行为, 有助于光电转换机理的深入认识、电池材料的设计和器件结构的优化. 强度调制光电流谱 (IMPS) 和强度调制光电压谱 (IMVS) 是研究载流子输运动力学的动态光电化学频响技术, 最先应用于研究染料敏化纳米薄膜太阳电池 (DSCs), 在 DSC 电池的机理性认识和结构优化方面得到了广泛的应用 [32,56]. 近年来, 我们成功将 IMPS 和 IMVS 技术应用到 HPSC 电池的研究之中 [33,39,43–46,57–61]. IMPS 和 IMVS 的工作原理是, 在稳态单色背景光强 (I_0) 上附加正弦微扰 ($I_{ac} = I_0 \delta e^{i\omega t}$) ($\delta \ll 1$) 形成调制光照条件, 即 $I = I_0(1 + \delta e^{i\omega t})$, IMPS 测量短路条件下电池的光电流 (J_{ph}) 对微扰的周期性响应, 而 IMVS 测量开路条件下电池的光电压 (V_{ph}) 对微扰的周期性响应. 典型的 IMPS 和 IMVS 谱见图 5. 由于光电流和光电压的产生滞后于光照, IMPS 和 IMVS 谱均在由正实部和负虚部组成的复平面第四象限呈现半圆或变形的半圆 [62]. IMPS 和 IMVS 谱在低频处与实轴的交点 (P_{low}) 可分别用于表征电池的光电流 J_{ph} 和光电压 V_{ph} . 用 J_{ph} 除以光子流量, 可得到电池的 IPCE 数值. IMPS 谱在高频处与实轴的交点 (P_{high}) 不经过原点, 而 IMVS 的 P_{high} 点经过原点. 我们的理论结果表明 [57,60], IMPS 中的 P_{high} 点可用于表征聚合物中激子的扩散效应对电子传输过程的影响, 且激子扩散效应越显著, P_{high} 点越偏离原点. IMPS 谱主要反映了光伏过程中

电子的传输动力学信息, 其虚部最低点对应的频率 (f_{\min}) 与电子在受体相中的扩散有关, 可直接用于表征光生电子向收集电极的传输时间 (τ_D), 即 $\tau_D = (2\pi f_{\min})^{-1}$. 在开路情况下, 光生电子最终在 D/A 界面处发生复合, IMVS 谱主要反映了载流子界面复合动力学方面的信息, 可用其虚部最低点对应的频率 (f_{\min}) 直接计算出电池中光生电子的寿命 (τ_e), 即 $\tau_e = (2\pi f_{\min})^{-1}$. 我们的实验结果表明 [43], 与稳态 $J-V$ 测试一样, IMPS 和 IMVS 数据与电池结构和测试条件 (如电极、活性层和光照面积大小) 息息相关.

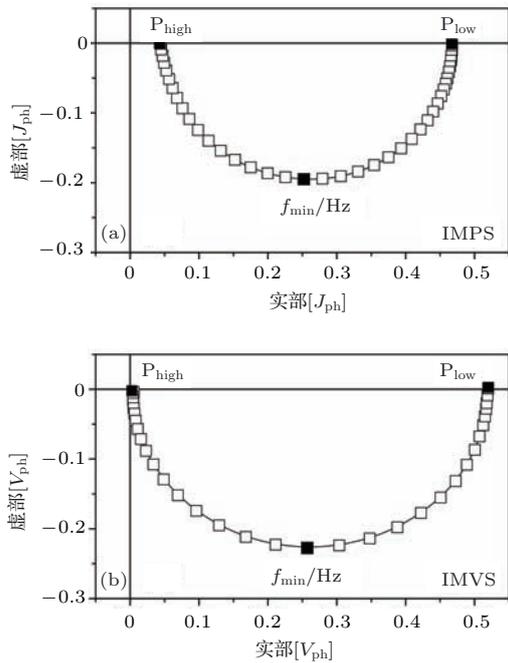


图5 HPSC的典型IMPS (a)和IMVS (b)谱

IMPS是目前能较好地综合评价太阳电池光电转换过程动力学行为的实验技术. 虽然IMPS很难评价基本的光激发和激子分离这些超快过程, 但可提供反映光电转换过程中所有步骤动力学行为综合结果的动态信息, 尤其是载流子的产生、注入、传输、复合和收集等过程. 然而, 为了能利用IMPS来深入剖析载流子输运动力学行为, 需用正确的载流子输运理论模型来对IMPS实验数据进行拟合, 才能获得相关动力学参数.

3 HPSC的载流子输运理论模型

1997年Peter等 [32]建立了适合DSC电池的载流子输运理论模型, 但因DSC和HPSC在激子传

输过程和材料界面的空间分布等方面有本质的差别, 使得DSC电池中的载流子传输模型不适合于HPSC电池. 近年来, 我们为平板型 [57]和体型 [60]结构HPSC器件建立了载流子输运理论模型, 我们的模型能综合性地定量描述光电转换过程中关键步骤的动力学行为, 为IMPS技术在HPSC的机理性认识和器件结构优化等研究中的应用提供了一种理论基础.

3.1 一维载流子输运理论模型

通过引入描述激子扩散过程的相位差因子 (ϕ_n) 和用激子平均分离速率 (S) 来简化D/A界面处激子分离过程的动力学细节, 我们建立了适合平板型HPSC器件的一维载流子输运理论模型. 这里仅对模型作简要介绍, 如需详细了解模型的建立思想和微分方程的求解过程, 可参阅我们的文章 [57]. 图6示意了平板电池的几何结构, 其中激子和电子的有效扩散过程发生在同一方向上, 可在一维坐标系中得到描述. 正弦调制光照表达为 $I(x, t) = I_0(1 + \delta e^{i\omega t})$, 其中 I_0 为稳态背景光强度, $\omega = 2\pi f$ 为调制频率, $\delta \ll 1$ 为系统呈线性响应的调制强度. 在光照条件下, 聚合物相区中距离D/A界面 x 的位置处光生激子密度 $p(x, t)$ 可用下列连续方程表达,

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \theta I(x, t) \alpha_p e^{-\alpha_p x} + D_p \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} - \frac{p(x, t)}{\tau_p}, \quad (6)$$

式中 θ 是激子产生的量子效率, α_p 是聚合物的吸光系数, D_p 是激子扩散系数, τ_p 是激子寿命. (6)式中, 调制光照下, 激子密度可表达为 $p(x, t) = p_0(x) + \Delta p(x) e^{i\omega t}$, 其中 $p_0(x)$ 为与时间无关的稳态激子密度, $p_{ac}(x, t) = \Delta p(x) e^{i\omega t}$ 为交流组分激子密度, 将 $I(x, t)$ 与 $p(x, t)$ 代入 (6) 式, 则

$$\frac{\partial^2 \Delta p(x)}{\partial x^2} = \gamma^2 \Delta p(x) - \frac{\theta \alpha_p I_0 \delta}{D_p} e^{-\alpha_p x}, \quad (7)$$

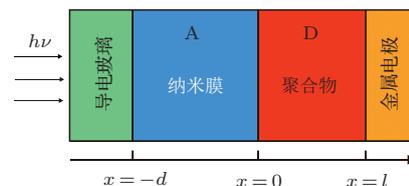


图6 平板型HPSC的几何结构及光照方向; 其中纳米膜和聚合物膜层的厚度分别为 d 和 l nm, 设定D/A界面位于 $x = 0$ 的位置

其中,

$$\gamma = \sqrt{\frac{1}{D_p \tau_p} + \frac{i\omega}{D_p}}.$$

忽略激子分离的动力学细节, 并假设激子在 D/A 界面处以类似于淬灭的平均速率 $S(\text{cm/s})$ 进行分离, (7) 式求解的边界条件是

$$D_p \frac{\partial \Delta p(x)}{\partial x} \Big|_{x=0} = S \Delta p(0), \quad (8)$$

$$\Delta p(l) = 0. \quad (9)$$

另一方面, 纳米膜导带和表面态中的剩余电子密度分别为 $n(x, t)$ 和 $N(x, t)$, 则二者可用下列连续方程表达,

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} - k_1 n(x, t) + k_2 N(x, t) - \frac{n(x, t)}{\tau_e}, \quad (10)$$

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = -k_2 N(x, t) + k_1 n(x, t). \quad (11)$$

(10) 式中, τ_e 是电子寿命, D_e 为有效电子扩散系数, k_1 和 k_2 分别为表面态俘获和去俘获的一级速率常数. 由于激子在聚合物中的扩散, 使得激子在 D/A 界面处的分离滞后于其产生, 这种时间滞后在 IMPS 响应中将表现为与频率相关的相位差. 导带和表面态中的电子密度均可表达为稳态和交流两部分, 即 $n(x, t) = n_0(x) + \Delta n(x) \exp[i\omega t - \phi_n(\omega)]$ 和 $N(x, t) = N_0(x) + \Delta N(x) \exp[i\omega t - \phi_N(\omega)]$, 其中, $\phi_n(\omega)$ 和 $\phi_N(\omega)$ 是由于激子产生和分离之间的时间差造成的相位差, $\omega t - \phi_n(\omega)$ 表示光生激子密度和位置 $(-d \leq x \leq 0)$ 处电子密度之间的总相位差. 为简便起见, 定义 $\phi_n(\omega) = \pi\omega/\omega_0$, 其中 ω_0 (rad/s) 是与聚合物中激子扩散性质有关的常数, 将 $n(x, t)$ 与 $N(x, t)$ 代入 (10) 与 (11) 式, 则

$$\frac{\partial^2 \Delta n(x)}{\partial x^2} = \beta^2 \Delta n(x), \quad (12)$$

其中,

$$\beta = \sqrt{\frac{-\omega^2 + i(k_1 + k_2)\omega}{D_e(k_2 + i\omega)} + \frac{1}{D_e \tau_e}}. \quad (13)$$

由于 D/A 界面处电子的密度取决于激子的分离速率 S 并与相位差 $\phi_n(\omega)$ 有关, 并假设收集电极从纳米膜中抽取电子的速率常数为 k_{ext} , 则 (12) 式的求解边界条件为

$$D_e \frac{\partial \Delta n(x)}{\partial x} \Big|_{x=0} = S \Delta p(0) e^{i\phi_n(\omega)}, \quad (14)$$

$$D_e \frac{\partial \Delta n(x)}{\partial x} \Big|_{x=-d} = k_{\text{ext}} \Delta n(-d). \quad (15)$$

利用上述边界条件, 当 k_{ext} 足够大时, 光电流的交流组分可由 (12) 式的解获得, 即

$$\Delta j(\omega) = e D_e \frac{\partial \Delta n(x)}{\partial x} \Big|_{x=-d}, \quad (16)$$

其中, e 为基本电荷. 交流电流的转换效率 $\varphi(\omega)$ 可由 $\varphi(\omega) = \Delta j(\omega)/e\delta\theta I_0$ 表达. 电子的收集电极具有电阻 R 和电容 C . 实验测得的 IMPS 响应 Φ_m 常受到电极的 RC 衰减效应的影响, 尤其在高频区更加显著. 通常, 为了包含 RC 衰减效应, 实验 IMPS 响应 Φ_m 为 $\varphi(\omega)$ 与衰减函数 $F(\omega) = (1 + i\omega RC)^{-1}$ 的乘积, 即

$$\Phi_m(\omega) = \frac{\Delta j(\omega)}{e\delta\theta I_0} \cdot \frac{1}{1 + i\omega RC}. \quad (17)$$

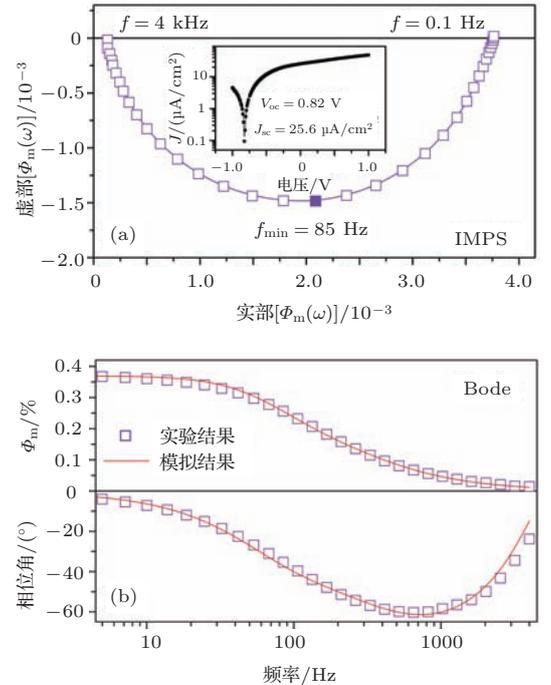


图7 (a) 实验 IMPS 复平面谱; (b) 实验 IMPS 的 Bode 谱及理论拟合谱 (电池中聚合物和 TiO_2 膜层厚度分别为 120 和 220 nm; (a) 中的插图为电池的稳态 J - V 曲线. 拟合参数为 $k_1 = 3.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 8.5 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$, $D_e = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $R = 30 \Omega$, $C = 18 \mu\text{F}$, $S = 141 \text{ cm/s}$ 及 $\omega_0 = 6 \times 10^4 \text{ rad/s}$; 其他计算参数为 $\theta = 1$, $k_{\text{ext}} = \infty$, $\tau_p = 300 \text{ ps}$, $\alpha_p = 10^5 \text{ cm}^{-1}$, $D_p = 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ 及 $\tau_e = 0.01 \text{ s}$)

上述模型充分考虑到了实际光伏过程中的激子产生、扩散、衰减和载流子的产生、注入、传输、复合和收集等关键光伏过程, 使理论分析结果更接近于真正物理过程和条件. 在对实验 IMPS

数据进行拟合时, 通常采用Bode图形式. 图7是MEH-PPV/TiO₂平板电池(图3(a))的实验IMPS谱和拟合结果. 可见在整个频率范围内, 实验IMPS响应能很好地由模型(17)式来描述. 通过模型对IMPS实验数据进行拟合, 获得了细致的载流子输运动力学参数, 例如, 激子扩散效应因子(ϕ_n)、D/A界面激子分离速率(S)、有效电子扩散系数(D_e)以及这些参数与电池结构之间的相关性; 揭示了平板电池效率不高的一个重要原因是界面激子分离速率太低(或分离效率不高^[63]). 此外, 理论模型和IMPS实验相结合, 我们在平板电池中揭示了外加偏压和内建电场等对电池性能和电荷输运动力学的影响规律^[30], 其中电子通过扩散方式向收集电极传输, 电场对电子的传输动力学几乎没有影响, 内建电场的存在可帮助电荷向正确的电极移动; 在p-n结上增加反向偏压可提高D/A界面处激子的分离速率, 进而提高电池的电流和效率.

3.2 二维载流子输运理论模型简介

体型电池的载流子输运理论模型较平板型器件要复杂的多. 为了能在实验上方便地获得电池的结构参数, 以验证模型的正确性, 我们采用阵列结构电池为模型电池(图3(c)). 在平板电池一维模型的基础之上, 应用单元电池和次级电池的概念, 我们建立了适合体型HPSC器件的二维载流子输运理论模型. 如图8(a)所示, 假设体型HPSC电池中, 受体相组成的电子传输通道为半径为 r 的规则六棱柱纳米棒, 这些纳米棒在收集电极上有序且垂直地排列形成间距为 l 的阵列, 整个HPSC电池可认为是由许多单元电池组成的, 单元电池由两根纳米棒决定并占据 ΔPNQ 覆盖的面积; 设纳米棒侧面、底部间隙处和顶部与聚合物形成的界面分别为U1, U2和U3, 依据这些界面将每个单元电池分成三个次级电池, 即次级电池U1, U2和U3(图8(b)). 单元电池的总电流密度 $\Delta J(\omega)$ 由次级电池电流密度 $\Delta j_1(\omega)$, $\Delta j_2(\omega)$ 和 $\Delta j_3(\omega)$ 加权平均求得.

假设单元电池中的两个U1界面是相互平行的并且间距为 l , 且纳米棒是在厚度为 L_1 的同质致密层上生长, 次级电池U1的二维坐标系见图9. 我们将垂直于U1界面的有效激子传输方向定义为 x 轴方向, 和U1界面平行的电子传输方向定义为 y 轴方向. 次级电池U2和U3是传统的平板电池, 其中有效激子和电子的传输方向一致(如, 均沿 y 方向), 它们的电流密度 $\Delta j_2(\omega)$ 和 $\Delta j_3(\omega)$ 可依据平板

模型直接给出^[57]. 然而, 次级电池U1实际上是一个非传统的双层器件, 其中激子的有效传输方向(如沿 x 轴方向)和电子的有效传输方向(如沿 y 轴方向)是相互垂直的, 常规平板模型已不适用. 因此, 建立次级电池U1的电流密度 $\Delta j_1(\omega)$ 的解析表达式是建立体型器件电荷输运理论模型的关键所在. 下面简介U1次级电池电流密度的解析表达式和整个体型电池载流子输运模型. 如需详细了解模型的建立思想和微分方程的求解过程, 可参阅我们的文章^[60].

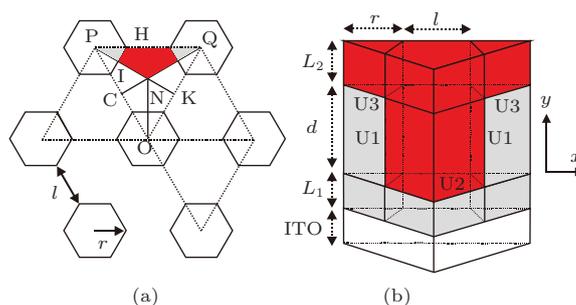


图8 (a) 纳米阵列的俯视图; (b) 单元电池结构

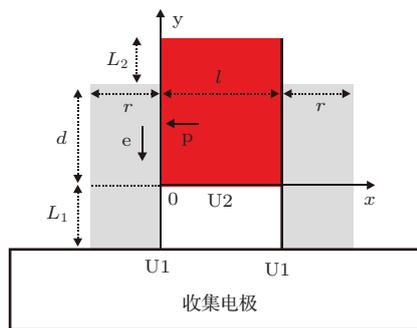


图9 次级电池U1的二维坐标体系(图中箭头代表激子(p)和电子(e)相对于U1界面($x=0$)的有效传输方向, 光从收集电极一侧照射)

在次级电池U1中, 聚合物激子产生的范围为 $0 \leq x \leq l$ 和 $0 \leq y \leq (d + L_2)$, d 是纳米棒的长度, L_2 是聚合物覆盖于纳米棒顶端的膜层厚度. 显然, U1界面和U2界面对光生激子的分离有着竞争作用. 当 $d \gg l/2$ 时, 可通过 d 和 l 确定的常数 F 来描述能够扩散到U1界面的激子百分数^[60],

$$F = \frac{\frac{1}{\alpha_p} e^{-\alpha_p l/2} - \frac{l}{2} e^{-\alpha_p (d+L_2)} + \frac{1}{\alpha_p}}{\frac{l}{2} [1 - e^{-\alpha_p (d+L_2)}]} \quad (18)$$

3.2.1 激子的产生

当从ITO一侧入射时, 次级电池U1中聚合物相区位置(x, y)处产生的激子密度 $p(x, y, t)$ 可用

下列连续方程表达,

$$\frac{\partial p(x, y, t)}{\partial t} = F\theta I\alpha_p e^{-\alpha_p y} + D_p \frac{\partial^2 p(x, y, t)}{\partial x^2} - \frac{p(x, y, t)}{\tau_p}. \quad (19)$$

激子密度可转换成稳态和交流两部分, 即 $p(x, y, t) = p_0(x, y) + \Delta p(x, y) e^{i\omega t}$. (19) 式的求解边界条件为

$$D_p \left. \frac{\partial \Delta p(x, y)}{\partial x} \right|_{x=0} = S\Delta p(0, y), \quad (20)$$

$$D_p \left. \frac{\partial \Delta p(x, y)}{\partial x} \right|_{x=l} = -S\Delta p(l, y), \quad (21)$$

其中, $S\Delta p(0, y)$ 和 $S\Delta p(l, y)$ 分别代表两界面U1处的激子湮没流密度.

3.2.2 电子的产生

激子在聚合物 (x, y) 位置产生, 扩散到 $(0, y)$ 处分离 (图9). 假设电子的注入效率为100%, 用符号 $n'(x, y, t)$ ($-r \leq x \leq 0$ 和 $0 \leq y \leq d$) 代表纳米棒中由激子分离得到的电子密度, 那么在纳米棒 $(0, y)$ 位置处的电子密度可以表示为

$$n'(0, y, t) = D_p \left. \frac{\partial^2 \Delta p(x, y, t)}{\partial x^2} \right|_{x=0}. \quad (22)$$

激子在聚合物 (x, y) 位置产生后需要一定的时间才能扩散到U1界面 $(0, y)$ 位置处, 这里用 $\phi_n(\omega)' = \pi(\omega/\omega_0)^N$ 来描述次级电池U1中由聚合物扩散形成的相位差, 其中 N 是与器件结构相关的理想因子. 忽略纳米棒中电子沿 x 方向的扩散效应, 因此由激子分离注入到ZnO纳米棒导带中的电子密度只与变量 y 有关. 考虑到相位差 $\phi_n(\omega)'$ 对后续电子传输过程的影响, 由激子分离而注入到纳米棒导带中的电子密度可以表达为^[57]

$$n'(x, y, t) = D_p e^{i\phi_n(\omega)'} \left. \frac{\partial^2 \Delta p(x, y) e^{i\omega t}}{\partial x^2} \right|_{x=0}. \quad (23)$$

3.2.3 电子的传输

次级电池U1中, 光生电子在达到ITO收集电极之前, 需经历两个连续区域的扩散过程, 即 $0 \leq y \leq d$ 和 $-L_1 \leq y \leq 0$ (图9). 考虑到纳米结构表面态对电子的俘获与去俘获过程, 在纳米结构导带中的剩余电子密度 [即, $n(x, y, t)$] 和表面态中的剩余电子密度 [即, $N(x, y, t)$] 可用以下连续方程描述:

$$\frac{\partial n(x, y, t)}{\partial t} = n'(x, y, t) + D_e \frac{\partial^2 n(x, y, t)}{\partial y^2} - k_1 n(x, y, t) + k_2 N(x, y, t)$$

$$- \frac{n(x, y, t) - n_0}{\tau_e}, \quad (24)$$

$$\frac{\partial N(x, y, t)}{\partial t} = -k_2 N(x, y, t) + k_1 n(x, y, t). \quad (25)$$

将导带和表面态中的电子密度均变换成稳态和交流两部分, 即

$$n(x, y, t) = n_0(x, y) + \Delta n(x, y) \exp(i\omega t),$$

$$N(x, y, t) = N_0(x, y) + \Delta N(x, y) \exp(i\omega t).$$

则

$$\frac{\partial^2 \Delta n(x, y)}{\partial y^2} = \beta^2 \Delta n(x, y) - \frac{n'(x, y, t)}{D_e} e^{-i\omega t}, \quad (26)$$

其中,

$$\beta = \sqrt{\frac{-\omega^2 + i(k_1 + k_2)\omega}{D_e(k_2 + i\omega)} + \frac{1}{D_e\tau_e}}. \quad (27)$$

设纳米棒中电子的扩散速率为 v_{th} (cm/s), 则(26)式的求解边界条件为

$$\left. \frac{\partial \Delta n(x, y)}{\partial y} \right|_{y=d} = 0, \quad (28)$$

$$D_e \left. \frac{\partial \Delta n(x, y)}{\partial y} \right|_{y=0} = v_{th} \Delta n(x, 0). \quad (29)$$

另一方面, 在区域 $-L_1 \leq y \leq 0$ 中, 设致密膜导带和表面态中的剩余电子密度分别为 $n_1(x, y, t)$ 和 $N_1(x, y, t)$. 由于该区域中不存在激子分离对电子密度的影响, 致密膜中的电子密度是由纳米棒中电子以扩散方式注入. 这些剩余电子密度可用下列连续方程表达:

$$\frac{\partial n_1(x, y, t)}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 n_1(x, y, t)}{\partial y^2} - k_1 n_1(x, y, t) + k_2 N_1(x, y, t) - \frac{n_1(x, y, t)}{\tau_e}, \quad (30)$$

$$\frac{\partial N_1(x, y, t)}{\partial t} = -k_2 N_1(x, y, t) + k_1 n_1(x, y, t). \quad (31)$$

将导带和表面态中的电子密度均变换成稳态和交流两部分, 即

$$n_1(x, y, t) = n_{10}(x, y) + \Delta n_1(x, y) \exp(i\omega t),$$

$$N_1(x, y, t) = N_{10}(x, y) + \Delta N_1(x, y) \exp(i\omega t).$$

则

$$\frac{\partial^2 \Delta n_1(x, y)}{\partial y^2} = \beta^2 \Delta n_1(x, y). \quad (32)$$

由于纳米棒/致密膜界面 ($y = 0$) 处电子密度取决于电子扩散速率 v_{th} , 再假设收集电极从致密膜中抽取电子的速率常数为 k_{ext} , (32) 式的求解边界条件为

$$D_e \frac{\partial \Delta n_1(x, y)}{\partial y} \Big|_{y=0} = v_{th} \Delta n(x, 0), \quad (33)$$

$$D_e \frac{\partial \Delta n_1(x, y)}{\partial y} \Big|_{y=-L_1} = k_{ext} \Delta n_1(x, -L_1). \quad (34)$$

利用上述边界条件, 当 k_{ext} 足够大时, 次级电池 U1 产生的光电流的交流组分可由 (19), (26) 和 (32) 式的解获得, 即

$$\Delta j_1(\omega) = eD_e \frac{\partial \Delta n_1(x, y)}{\partial y} \Big|_{y=-L_1}. \quad (35)$$

3.2.4 单元电池的总电流密度和体型模型

如图 8 所示, 每个单元电池含一个次级电池 U1, 一个次级电池 U2 和两个次级电池 U3; 其中, 两个次级电池 U3 和一个次级电池 U1 占据的收集电极面积相同. 依据这些次级电池和单元电池占据的收集电极的面积, 单元电池的总电流密度 $\Delta J(\omega)$ 可由次级电池的电流密度 $\Delta j_1(\omega)$, $\Delta j_2(\omega)$ 和 $\Delta j_3(\omega)$ 加权平均求得 [60]. 与平板电池一样, 交流电流的转换效率 $\varphi(\omega)$ 可由 $\varphi(\omega) = \Delta J(\omega) / e\delta\theta I_0$

表达. 考虑到电极的 RC 衰减效应, 实验 IMPS 响应 Φ_m 为 $\varphi(\omega)$ 与衰减函数 $F(\omega) = (1 + i\omega RC)^{-1}$ 的乘积, 即

$$\Phi_m(\omega) = \frac{\Delta J(\omega)}{e\delta\theta I_0} \cdot \frac{1}{1 + i\omega RC}. \quad (36)$$

我们的模型能定量地描述聚合物激子寿命 (τ_p)、激子扩散性能 (ω_0)、电池理想因子 (N)、界面激子分离速率 (S)、有效电子扩散系数 (D_e)、电子寿命 (τ_e) 及电池的结构参数 (棒子长度 d 和间距 l) 等对电池性能的影响. 用具有不同长度 (d) 的 ZnO 纳米棒阵列 (ZnO-NA) 和聚合物 MEH-PPV, 我们构筑了模型电池 (MEH-PPV/ZnO-NA) (图 3(c)). 理论模型的主要结论由实验结果充分地证实. IMPS 实验测得的光生电子传输到收集电极的时间 (τ_D) 和 IPCE 在 $d = 500$ nm 时达到峰值, 与模型的预测完全一致 [60]. 图 10 是 $d = 350$ 和 650 nm 的 MEH-PPV/ZnO-NA 电池的实验 IMPS 谱和拟合结果. 在整个频率范围内, 实验 IMPS 响应能很好地由模型 (36) 式拟合. 实验中观察到 IMPS 谱在调制频率大于 6.1 kHz 时出现跳动, 理论分析表明这主要是由于电子的去俘获过程速率常数 k_2 接近调制频率所致.

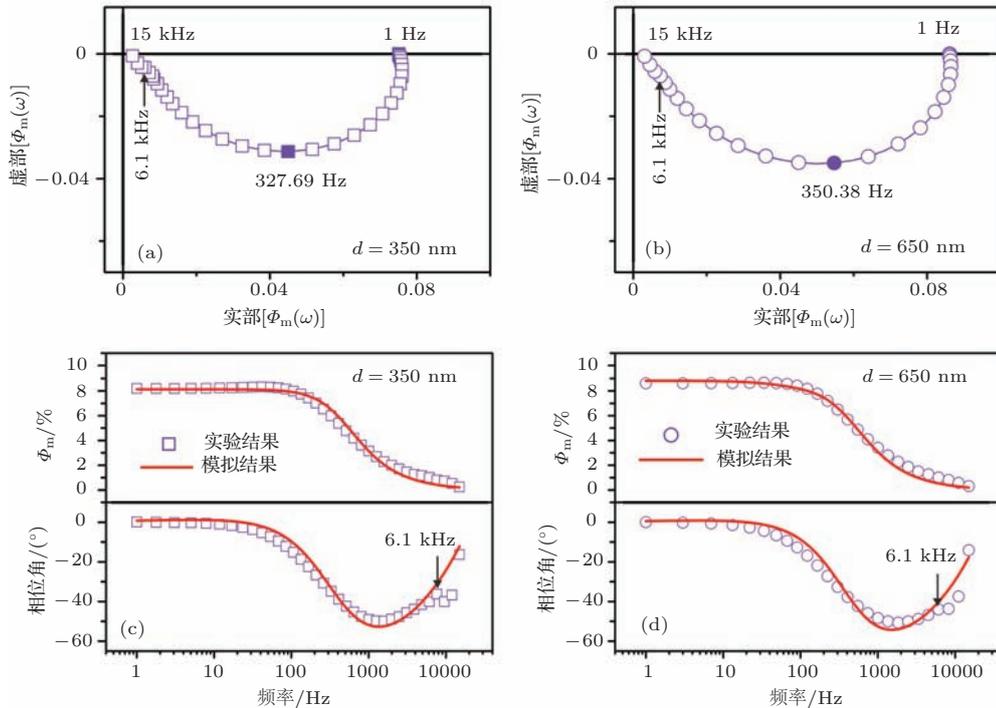


图 10 纳米棒长度分别为 350 nm 和 650 nm 的 MEH-PPV/ZnO-NA 电池的实验 IMPS 复平面谱 (a, b) 和实验 IMPS 的 Bode 谱及理论拟合谱 (c, d) (拟合参数为 $r = 18$ nm, $l = 15$ nm, $L_1 = 40$ nm, $L_2 = 220$ nm, $D_p = 3 \times 10^{-3}$ cm²/s, $\alpha_p = 10^5$ cm⁻¹, $\tau_p = 300 \times 10^{-12}$ s, $v_{th} = 10^4$ cm/s, $k_{ext} = 10^6$ cm/s, $k_1 = 1 \times 10^5$ s⁻¹, $k_2 = 6.0 \times 10^3$ s⁻¹, $\omega_0 = 2.25 \times 10^6$ rad/s, $D_e = 3 \times 10^{-4}$ cm²/s, $R = 30 \Omega$ 及 $C = 18 \mu\text{F}$; 另外, $\tau_e = 2.35$ ms (c) 和 $\tau_e = 1.30$ ms (d). 箭头表示 6.1 kHz 对应的数据点)

理论模型计算表明,在阵列电池中存在下列结论: 1) 造成体型电池效率低的一个重要原因是D/A界面激子的分离速率有限(或分离效率不高^[63]); 2) 优化的电池结构具有约500 nm长的纳米棒和5—10 nm宽的纳米棒间隔; 3) 体型电池的光电流产生能力远高于平板电池, 主要原因是具有显著增大的D/A界面面积和激子分离效率; 4) 体型电池中存在两种电子扩散过程(图11): 快速的电子直接向收集电极扩散(DD)和慢速的电子先向对电极方向的纳米棒阵列顶端扩散然后返回向收集电极扩散(DF), 它们对应的传输时间分别为 τ_{D1} 和 τ_{D2} . 当 $d < 500$ nm时, DD和DF过程混合在一起, IMPS谱表现出一个随 d 增加而增大的总传输时间 τ_D ; 当 500 nm $< d < 800$ nm, DD和DF过程逐渐分离开来, 但两个时间常数还不能明确区分, IMPS谱主要表现出一个随 d 增加而减小的总传输时间; 当 $d > 1000$ nm时, DD和DF过程完全分离开来, IMPS谱表现出 τ_{D1} 和 τ_{D2} 两个传输时间, 其中 τ_{D1} 不随 d 增加而发生变化且数值相当于 $d = 250$ nm时的 τ_D , 而 τ_{D2} 随 d 增加而增大. 由此, 电池中的 τ_{D1} 当 $d = 250$ nm时达到最大; 当 $d < 500$ nm时, τ_D 随 d 增加而增大的原因是由于 τ_{D2} 增大的干扰所致; 当 500 nm $< d < 800$ nm时, τ_D 随 d 增加而减小是DF过程分离的结果. 上述理论结果可为优化体型电池设计提供理论指导.

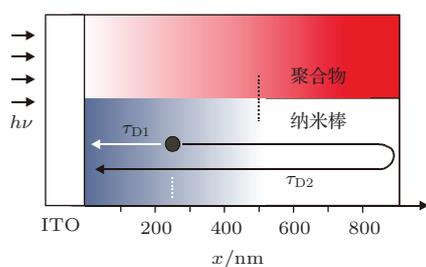


图11 由光强在聚合物相中呈指数衰减而造成的沿 x 方向生长的纳米棒中电子密度分布示意图(聚合物相中红色越深表示激子产生越少, 而纳米棒中蓝色越深表示电子密度越大; 传输时间 τ_{D1} 和 τ_{D2} 分别对应DD和DF电子扩散过程; 两个点竖线分别指示250和500 nm处的光照深度)

4 纳米结构材料制备与光伏性能

虽然有研究人员通过添加其他辅助材料(如PC₆₁BM), 在P3HT/ZnO^[64]和P3HT/TiO₂^[65,66]电池中获得了约3%的效率, 但是文献报道的聚合

物/氧化物太阳电池效率大都为 $\eta < 3\%$. 主要原因在于: 1) 聚合物的吸收光谱范围窄以及由分子链凝聚态造成的聚合物载流子迁移率低, 这是聚合物太阳电池研究中的共性问题; 2) 亲水性氧化物表面与憎水性有机聚合物之间的相容性差, 电池材料中存在严重的相分离, 不利于D/A界面和载流子传输通道的形成, 导致D/A界面接触性能不好、有效D/A电荷分离界面面积小、及电荷分离和注入效率低; 3) 氧化物纳米结构表面有大量的缺陷态, 导致界面电荷复合造成的能量损失严重及电池开路电压(V_{oc})不高(大都 < 0.5 V). 针对HPSC存在的问题, 我们开展了高效电池吸收和载流子传导材料的控制性制备研究; 尤其是, 在理论模型的指导下, 利用氧化物纳米阵列模型器件, 系统地开展了纳米结构特性相关的光伏机理的研究.

4.1 纳米结构控制性合成及光伏性能

我们利用简单的无机盐和有机分子在乙醇中反应, 得到可溶性的前驱物, 并通过前驱物的溶剂热分解过程, 制备出尺寸为2—4 nm的CuInS₂量子点; CuInS₂量子点的价带和导带能级分别为-5.8 eV和-4.0 eV^[67]. 当CuInS₂量子点与聚合物MEH-PPV共混时, 形成了II型异质结, 能分离产生于聚合物MEH-PPV和量子点上的激子, 使得MEH-PPV/CuInS₂电池具有300—900 nm的宽光谱吸收特点. 然而, 量子点表面存在的表面活性剂大大限制了电池的 V_{oc} ; 在去除量子点表面活性剂后, 单色光照($\lambda = 470$ nm)条件下 V_{oc} 达到0.62 V(图12).

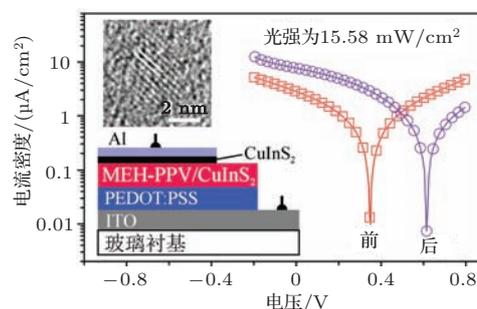


图12 MEH-PPV/CuInS₂量子点太阳电池的结构和去除表面活性剂前后的器件性能

在溶剂和温度退火的诱导下, 利用CuInS₂量子点可在聚合物MEH-PPV基质中发生团聚这一现象, 我们制备了具有稳定三维互穿网络结构的

纳米复合宽光谱吸收材料 (MEH-PPV-CuInS₂), 互穿网络中量子点之间很好地接触在一起形成了连续的 CuInS₂ 通道 (图 13). 用 TiO₂ 纳米阵列 (简称, TiO₂-NA) 作为电子的传输通道和复合吸收材料制备的 MEH-PPV-CuInS₂/TiO₂-NA 三元太阳能电池与相应的 MEH-PPV/TiO₂-NA 二元电池相比, 具有更宽的光谱响应性能和显著提高的 J_{sc} 及效率 η [68]. 在活性层中, TiO₂, CuInS₂ 和 MEH-PPV 三组分形成了具有交错能级结构的 II 型异质结, CuInS₂ 量子点既是受体又是给体. 三元电池具有较大的光电流, 主要归功于 CuInS₂ 量子点对可见光有较好的补充吸收、增加的聚合物/CuInS₂ 界面使得原本远离聚合物/TiO₂ 界面的聚合物激子得到有效利用、及增加了能向收集电极传输由聚合物和 CuInS₂ 吸收产生的光生电子的 CuInS₂ 通道; 然而, 三元电池的 V_{oc} 仍由聚合物的 HOMO 和 TiO₂ 的导带能级决定, 而处于中间位置的 CuInS₂ 量子点能级对 V_{oc} 不具有决定性作用.

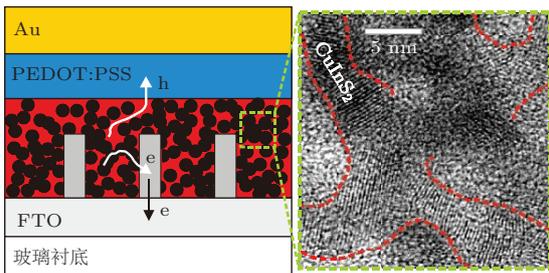


图 13 MEH-PPV-CuInS₂/TiO₂-NA 三元电池结构及复合光吸收材料的高分辨透射电镜照片 (红色虚线表示 MEH-PPV/CuInS₂ 界面和 CuInS₂ 量子点通道)

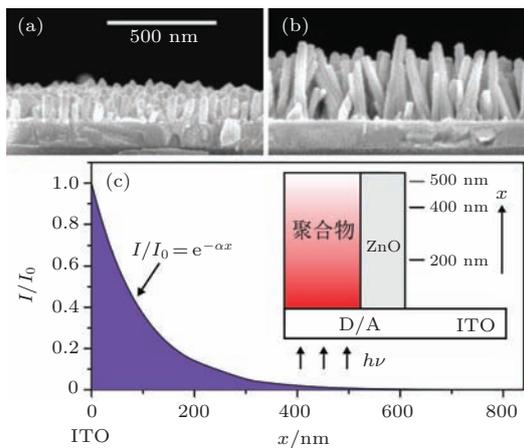


图 14 纳米棒长度为 170 nm (a) 和 320 nm (b) 的 ZnO-NA 的扫描电镜照片; (c) 为光强在聚合物相中的指数衰减模型, 其中 I_0 是入射光强, I 是照射深度 x nm 处的光强, $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 是聚合物吸光系数; 纳米阵列沿 x 方向生长, 聚合物相中红色越深表示产生的激子浓度越大

我们在 ITO 导电玻璃上可控性地用电化学沉积的方法制备了不同长度的定向生长的 ZnO 纳米棒阵列 (简称, ZnO-NA). 随着沉积时间的增加, 纳米棒长度 ($d = 110\text{--}500 \text{ nm}$) 呈线性增加, 而直径 (30—60 nm) 几乎不受沉积时间的影响. 系统的研究表明 [39], MEH-PPV/ZnO-NA 太阳电池 (图 3 (c)) 中的电子寿命和光电流主要取决于纳米棒的长度, 在纳米棒长度为 500 nm 时获得了最大的光电流, 这与理论模型 [60] 的预测是一致的. 因为电池中存在入射光强在聚合物相区呈指数衰减 (图 14), 使得电池中激子的产生、电荷的分离及载流子界面复合等主要受纳米棒长度的影响; 一般来说, 在 $d \leq 500 \text{ nm}$ 范围内, 较长的纳米棒形成较大的 D/A 界面面积, 从而提高电荷分离效率和光电流; 此外, 电池中载流子复合速率主要受棒子长度而不是 ZnO 的缺陷态浓度的影响, 而电池的 V_{oc} 主要取决于 ZnO 表面缺陷的浓度而不是载流子的复合速率 [39].

4.2 D/A 界面的有机修饰及光伏性能

人们曾试图用有机小分子 [12,65,69,70] 或聚合物 [71] 对氧化物纳米颗粒表面进行有机修饰来提高太阳电池的性能; 我们也开展了有机小分子后续修饰 [72] 和聚合物原位修饰 [58,59] TiO₂ 和 ZnO 纳米颗粒及其太阳电池性能的研究. 结果表明, 有机修饰可改善聚合物与无机纳米颗粒之间的相容性, 提高 J_{sc} 并抑制 D/A 界面处的载流子复合, 但对电池的 V_{oc} 起到增加或减小的作用. 然而, 在讨论修饰作用的机理时, 人们通常忽略了因 D/A 界面性能变化而导致的凝聚态结构的改变对器件性能的影响.

为了克服凝聚态结构变化的影响, 我们以 ZnO-NA 为模型受体材料, 系统研究了有机修饰对电池性能的影响 [44]. 通过 ZnO-NA 在羧基化双亲有机小分子溶液中的浸泡时间 (T_s) 来控制阵列上修饰剂的量, 将不同修饰量的阵列组装成 MEH-PPV/ZnO-NA 电池 (图 3 (c)). 利用材料和电池性能参数与改性时间之间的关系 (图 15), 结合有机修饰前后阵列材料光物理性能的变化, 我们在有机改性对太阳电池性能的作用方面获得了下列新的机理性认识: 双亲有机修饰可改善受体和给体之间的相容性和 D/A 界面电接触性能, 增强电荷

转移需要的电偶合性能, 进而提高电荷分离效率 (PL-QE) 和光电流 J_{sc} ; 有机修饰对 V_{oc} 的改善程度有限, 甚至会减小 V_{oc} ; 表面有机修饰剂的含量可以控制 ZnO 表面缺陷态浓度 (I_{DLE}/I_{NBE}), 缺陷态浓度的变化改变了电子在导带和缺陷态之间的分布, 而电池 V_{oc} 和电子寿命 (τ_e) 取决于这种电子分布; 当大量的光生电子被 D/A 界面处的 ZnO 缺陷态俘获时, 电子和空穴之间的准费米能级差将减小从而导致 V_{oc} 降低, 同时处于缺陷态中的电子在 D/A 界面处与空穴的复合概率会大大增加, 从而增强载流子复合并减小电子寿命 τ_e ; 在一定的修饰剂含量范围内, ZnO 表面的缺陷态会因修饰剂分子的化学作用得到钝化, 使 V_{oc} 和 τ_e 增加, 但过多的修饰剂会因羧基基团的存在而出现更多的界面缺陷态来俘获电子, 使 V_{oc} 和 τ_e 减小; 虽 V_{oc} 与 τ_e 之间没有直接的依存关系, 但二者可因相同的影响因素而呈现类似的变化趋势. 总体来说, 有机修饰能在一定程度上提高 J_{sc} , 但对 V_{oc} 的改善作用有限, 仅通过有机物修饰还很难实现电池效率的大幅提升.

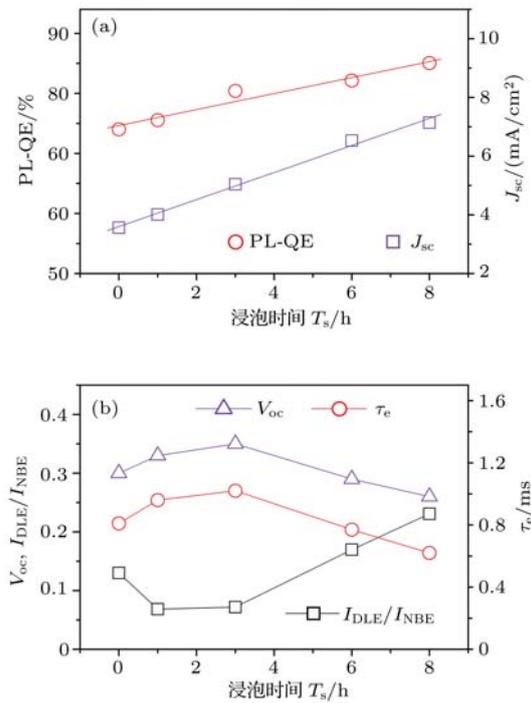


图 15 浸泡时间 T_s 对 PL-QE 和 J_{sc} (a) 以及 I_{DLE}/I_{NBE} , τ_e 和 V_{oc} (b) 的影响

4.3 D/A 界面的无机修饰及光伏性能

除有机修饰外, 人们还通过无机物来修饰氧化物纳米结构, 以提高 HPSC 电池的性能 [73-75]. 无

机修饰能显著地提高电池的 V_{oc} , 使其达到 0.8 V 以上; 依据无机修饰物的不同, 器件的 J_{sc} 可得到一定程度的提高, 但也有呈指数形式衰减到很小的数值. 然而, 人们对无机修饰产生的结构与性能之间的相关性仍然认识不清楚, 例如, 基于二极管方程的计算结果, 有作者认为无机修饰减小了反向饱和电流从而导致 V_{oc} 提高 [74], 也有作者认为是修饰物和氧化物导带的能级差导致了 V_{oc} 提高 [75]. 我们开展了异质和同质量点修饰 ZnO-NA 和 TiO₂-NA 及电池性能的研究, 并揭示了无机修饰所致材料和结构性能的变化及其对电池性能的作用机理.

在 ZnO-NA 模板上沉积 CdS 量子点, 得到以单晶 ZnO 纳米棒为核、CdS 量子点多晶膜为壳的异质 ZnO/CdS-核/壳纳米棒阵列 (ZC-NA)(图 16 (a)). 将 ZC-NA 与 MEH-PPV 复合, 制成 MEH-PPV/ZC-NA 三元太阳电池, 其活性层中 MEH-PPV, CdS 和 ZnO 三组分形成了具有交错能级结构的 II 型异质结 (图 16 (b)), CdS 量子壳层既是受体又是给体, 而 ZnO 核是主要的电子传输通道. 与 MEH-PPV/ZnO-NA 二元参比电池相比, MEH-PPV/ZC-NA 三元电池的光电转换性能得到显著提高; 通过对 CdS 壳层厚度 (L) 的优化, 使器件效率提高了 7 倍, 由原来的 0.15% 提高到 1.23% [45]. CdS 壳层的形成可钝化 ZnO 纳米棒的表面缺陷、改变电池中激子和载流子的产生、增加光生 e-h 空间分离、减弱 e-h 偶合等, 这些均是影响电池性能的重要因素. 在这些核壳阵列电池中,

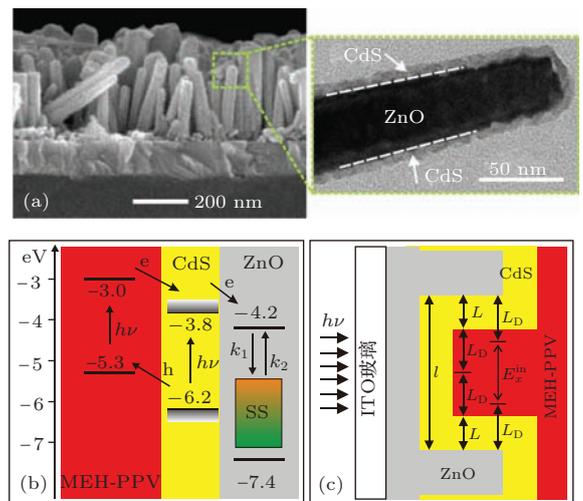


图 16 (a) 阵列 ZC-NA 的扫描电镜和透射电镜照片; (b) MEH-PPV/ZC-NA 电池中能带结构和电荷传输过程; (c) 无效聚合物区间模型

壳层形成改变了激子的产生行为, 进而影响载流子的产生和光电流, 其中CdS提供补充吸收而聚合物是主要的吸收材料; 光电流 J_{sc} 是CdS和聚合物吸收贡献相互竞争的结果; 由于ZnO核纳米棒间距 (l) 远大于聚合物激子扩散长度 L_D , 导致阵列电池中存在无效聚合物区间 (E_x^{in}), 其中的聚合物激子对光电流不能产生有效贡献(图 16 (c)). 当 $L = (l - 2L_D)/2 \approx 6$ nm时, E_x^{in} 相区消失, ZnO 导带中的电子密度达到峰值, 电流 J_{sc} 和 ZnO 纳米棒中的电子扩散系数达到最大, 而电子向收集电极的传输时间 τ_D 最小. 然而, MEH-PPV/ZC-NA 三元电池的 V_{oc} 仍然由聚合物的 HOMO 和 ZnO 的导带能级决定, 而处于中间位置的 CdS 的能级对 V_{oc} 不具有决定性作用, 与其他三元体系结论一致 [68]; 在这些能级的决定下, V_{oc} 与光生电子和空穴的准费米能级息息相关, CdS 主要是通过对 ZnO 表面缺陷态的钝化来增加光生电子和空穴间的准费米能级差来提高电池的 V_{oc} . 再者, 当 CdS 壳层较薄时 ($L \leq 3$ nm), 其主要是通过钝化 ZnO 表面缺陷态来减小载流子复合, 而较厚的 CdS 壳层 ($L > 3$ nm) 主要是通过增加 e-h 的空间分离和减弱 e-h 偶合来减小载流子复合. 在 MEH-PPV/ZC-NA 三元电池

中, 进一步证实了 V_{oc} 与电子寿命 τ_e 之间没有直接依存关系这一现象, 它们有不同的决定因素 [43,44].

在 ZnO-NA 模板阵列中沉积 ZnO 量子点, 得到以单晶 ZnO 纳米棒为核、外延生长的 ZnO 量子点膜层为壳的同质 ZnO/ZnO-核/壳纳米棒阵列 (ZnO-NR-QD-NA); 在 TiO₂-NA 模板阵列中沉积 TiO₂ 量子点, 则得到以单晶 TiO₂ 纳米棒为核、TiO₂ 量子点多晶膜为壳的同质 TiO₂/TiO₂-核/壳纳米棒阵列 (TiO₂-NR-QD-NA)(图 17 (a)). 与 MEH-PPV/ZnO-NA 和 MEH-PPV/TiO₂-NA 电池相比, 相应的同质核壳结构电池的 V_{oc} 由原来的 0.36—0.4 V 提高到 0.7—0.8 V, 且因量子点壳层的存在使得电荷分离和 J_{sc} 得到一定程度的提高 [46]. 量子点的沉积在 D/A 界面处引入了大量的缺陷态, 使电子寿命 τ_e 大大减小; 虽然缺陷态增多使 τ_e 减小与其他体系中的结论是一致的 [44,45], 但 V_{oc} 的增加却不能用 D/A 界面处的缺陷态变化的观点来解释. 计算表明, 量子点的导带能级 (E_C) 因量子限域作用要高于纳米棒, 但核壳之间 E_C 的偏差不是 V_{oc} 提高的原因; 否则, 可预测壳层越薄 V_{oc} 应该越大, 但这与实验结果不符. 空间电荷限制电流模型 (SCLC) 分析结果表明, 量

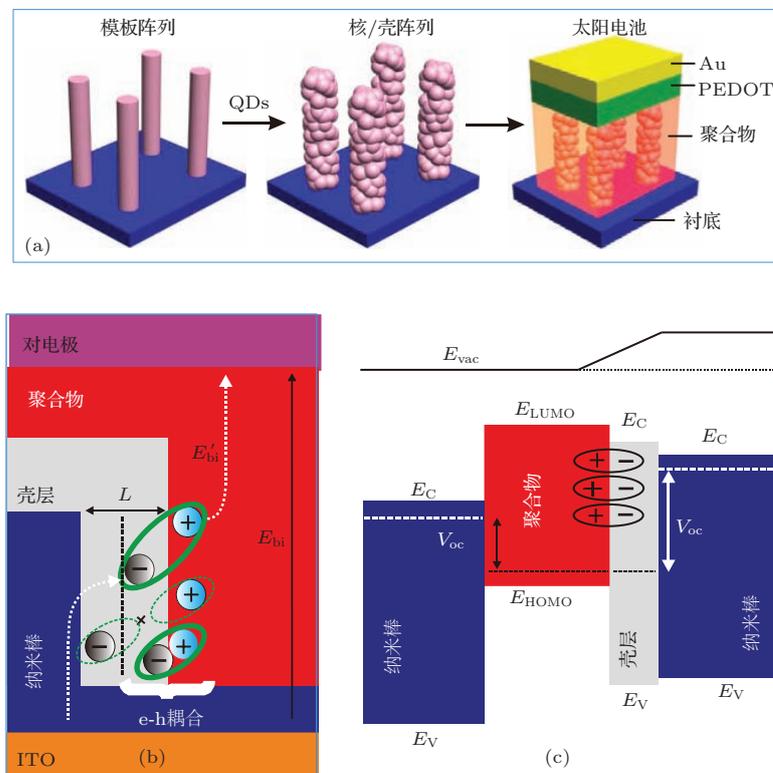


图 17 (a) 氧化物同质核/壳结构阵列的形成和电池结构; (b) 界面偶极的形成, 其中叉号表示电荷不能耦合; (c) 核/壳结构形成导致的电池中能带结构的变化, 其中虚线表示准费米能级

子点亮层的生成减小了器件中光生电子和空穴之间的迁移能力差别, 结果使得核和聚合物之间存在偶极层(图 17 (b)). 随着方向指向聚合物的界面偶极的形成, 纳米棒核的 E_c 在界面偶极电场的作用下向聚合物真空能级移动, 纳米棒核的真空能级随即提高, 但核中电子的准费米能级和 E_c 之间的相对位置不变^[76,77], 使核中的电子与聚合物中的空穴之间的准费米能级差增大, 从而导致 V_{oc} 增大以及电池中的内建电场 E_{bi} 增强; 当界面偶极浓度达到饱和时, V_{oc} 达到最大值. 结果表明, 在同质核壳结构电池中 V_{oc} 是由界面偶极决定的, 而 τ_e 则取决于界面缺陷对电子的俘获程度, 因控制因素不同使得 V_{oc} 和 τ_e 对壳厚度的依存性呈现相反的变化趋势, 进一步证实了 V_{oc} 与 τ_e 之间没有直接的依存关系^[43-45].

4.4 高效电池制备及光伏性能

文献中性能较好的 HPSC 电池材料组成通常有下列优点和不足: 1) 有直接的电荷传输通道, 但光谱吸收范围仍然较窄(400—650 nm)^[12,64]; 2) 电池材料的光谱吸收范围较宽(300—800 nm), 但电荷传输通道不理想^[13,14-16,78]. 对氧化物纳米结构的有机修饰, 能改善 D/A 界面相容性能, 在一定程度上能提高 J_{sc} 但对 V_{oc} 的改善有限^[12,44,65,69]; 而用光吸收能力较弱的无机物来修饰氧化物纳米结构, 虽能显著提高 V_{oc} , 但 J_{sc} 仍然不令人满意^[45,46,73-75]; 在不改变聚合物种类的情况下, 有机^[44,65,70] 或无机^[45,46,75] 界面修饰, 通常很难大幅度提高电池的 FF. 由于在一定的光照条件下, 电池的效率 η 是 J_{sc} , V_{oc} 和 FF 的综合结果, 因此要获得高效的 HPSC 电池效率, 需要同时提高电池的 V_{oc} , J_{sc} 和 FF.

核壳结构纳米棒阵列是一种较理想的光电极材料. 一方面, 可以获得直接的电子传输通道, 同时传输通道表面的缺陷可以被壳层充分钝化而提高 V_{oc} ; 另一方面, 可以利用壳层获得补充吸收来提高 J_{sc} , 并且壳层能在核传输通道和聚合物之间形成空间阻挡层从而减少光生载流子的复合. 最近, 我们提出多组分性能协同和集成来设计和制备高效 HPSC 电池的方案, 包括: 1) 由 ZnO-NA 一元阵列为模板, 沉积 CdS 量子点后得到二元 ZnO/CdS-核/壳结构纳米阵列(ZC-NA), 进一步沉积 Sb_2S_3

纳米颗粒后得到三元 ZnO/CdS/ Sb_2S_3 -核/壳/壳结构纳米阵列(ZCS-NA), CdS 和 Sb_2S_3 壳层厚度可由沉积次数或时间控制, 由此在纳米阵列中将多种无机物性能(如, ZnO 直接传输通道的高电子迁移率、CdS 对 ZnO 表面缺陷的良好钝化能力、 Sb_2S_3 的宽光谱吸收能力和高吸光系数)结合在一起, 以获得较高的 V_{oc} 和 J_{sc} ; 2) 用锂盐(LiTFSI)作为掺杂剂对聚合物 MEH-PPV 进行纳米级掺杂, 提高空穴传输能力, 以获得较高的 FF. 依据该方案制备的 MEH-PPV/ZCS-NA 多组分电池的效率达到 5.01%^[17], 这是目前聚合物/纳米阵列型 HPSC 的最好效率. 图 18 示意了三元纳米阵列的合成、电池结构及组分的交错能级排列结构; 其中 ZnO 是电子受体和电子向收集电极传输的通道, 而 CdS 和 Sb_2S_3 既是电子受体又是电子给体且还是电子和空穴的传输材料, MEH-PPV 是给体和空穴向收集电极的传输层.

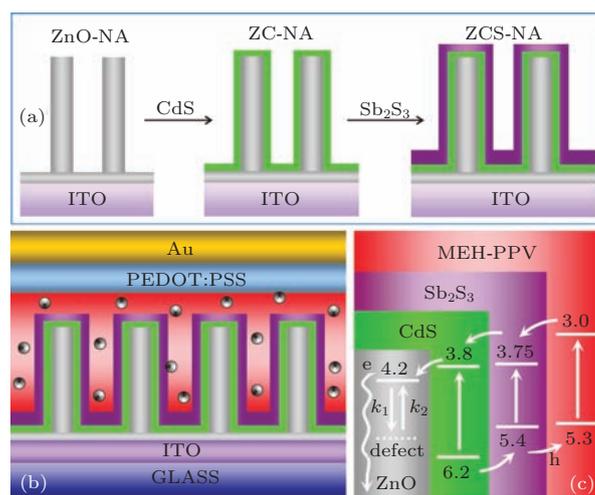


图 18 (a) 三元纳米阵列的合成; (b) 多元电池的结构示意图, 圆点表示掺杂剂形成的纳米颗粒; (c) 电池活性层中主要材料的能级结构, 箭头表示载流子的传输, 及表面态对电子的俘获 (k_1) 和去俘获 (k_2) 过程

实验结果(图 19)表明, 多组分电池中 LiTFSI 纳米掺杂显著增加了 MEH-PPV 的空穴迁移率和 FF, 而对聚合物的吸光性能、分子链的有序状态和能级、及光电流的产生方式没有影响^[17]; J_{sc} 主要来自于 CdS, Sb_2S_3 和 MEH-PPV 的互补性吸收; 电池的 V_{oc} 主要由聚合物的 HOMO 和 ZnO 的 E_c 能级决定, 而处于中间位置的 CdS 和 Sb_2S_3 的能级对 V_{oc} 不具有决定性作用, 与其他三元体系结论一致^[45,46,68]. 除提高电荷的产生和传输性能外, CdS 壳层的重要作用还体现在两个方面: 一是钝

化 ZnO 表面缺陷从而增加注入到 ZnO 中的电子与聚合物中空穴之间的准费米能级差, 使电池具有高的 V_{oc} ; 另一方面, 保护 ZnO 在沉积 Sb_2S_3 的溶液中不被化学腐蚀. Sb_2S_3 壳层的主要作用是赋予电池在 300—750 nm 内的宽光谱响应性能, 提高电池的载流子浓度和 J_{sc} . 有机共轭聚合物在本征状态的导电率很低, 而光激发是增加其导电率的重要过程 [79]. 随着壳层的形成, 在纳米棒底部会沉积相应的无机纳米膜层, 入射光强在通过这些无机层时会呈指数衰减; 要使多组分电池具有高效率, 材料设计中需要保证聚合物 MEH-PPV 可被约大于 30% 的入射光激发, 以获得足够的导电能力.

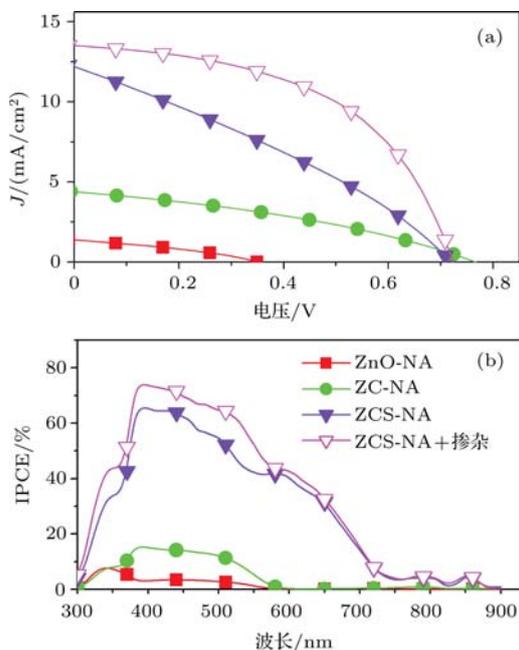


图 19 电池的 J - V 曲线 (a) 和 IPCE 谱 (b) (实心符号表示电池由 MEH-PPV 和 ZnO-NA, ZC-NA 或 ZCS-NA 阵列组成; 而空心符号表示电池由 LiTFSI 锂盐掺杂的 MEH-PPV 与 ZCS-NA 组成; 电池中 CdS, Sb_2S_3 及锂盐采用的是优化量)

5 纳米结构特性相关的电流和电压性能

目前, 对 HPSC 的研究大都集中在新型纳米结构和聚合物材料的合成及相关器件结构的研究 [18—28], 而纳米结构特性与器件光伏性能之间的相关性报道较少. 电流和电压是太阳电池的二个重要性能, 与器件的效率直接相关. 因此, 深入认识电池电流和电压参数与纳米结构特性之间的依存

关系, 可为高效电池材料的设计提供指导. 下面分别就这些参数进行讨论.

5.1 J_{sc} 和 J_{ph}

J_{sc} 是电池中最终被电极收集的载流子数量的反映. 如我们的结果所揭示的, 纳米结构材料体系的光吸收性能、D/A 界面的相容性和激子分离能力、材料对载流子的传输能力、表面缺陷对电子的俘获和去俘获过程、D/A 界面处 e-h 偶合、传输过程中的载流子复合产生的能量损失、以及电荷在电极上的收集效率等是影响 J_{sc} 的重要因素. 在电池材料设计时, 利用材料体系的互补光吸收性能、提高聚合物激子的利用效率、和改善电荷传输通道以减小传输过程中的能量损失, 是提高 J_{sc} 的有效途径.

短路电流 (J_{sc}) 和光电流 (photocurrent, J_{ph}), 是常用于表征电流产生能力的重要参数. J_{ph} 是指电池在光照情况下产生的载流子所形成的电流; 而 J_{sc} 是指在短路的情况下流过电池器件的电流. J_{ph} 可用动态 IMPS 技术测得, 而 J_{sc} 由稳态 J - V 曲线获得. 严格来说, 二者在概念上是有差别的. 在电池 J - V 性能测试过程中, 光照情况下测得电流 (J_i) 是光电流 (J_{ph}) 和外加偏压 (V_a) 注入的暗电流 (J_d) 的总和 [80—82], 即 $J_i = J_{ph} + J_d$. 因此, 当 $V_a = 0$, 电池处于短路条件, 此时测得的电流即 J_{sc} , 即 $J_i = J_{sc} \approx J_{ph}$. 人们在描述器件的电流时并不对二者加以严格区分, 可以说 J_{sc} 是 J_{ph} 的稳态测量形式. 在改变电池材料组成和结构时, 较大的 J_{ph} 伴随着较大的 J_{sc} [33,45,57,60]. 在一定的材料体系中, 电极面积、电池有效面积 S_{CEL} 、光活性层面积 S_{ACT} 、及它们的形状决定了电池器件的布局 (图 20). 随电池布局和光照面积 (S_{ILL}) 的变化, 我们观察到 J_{sc} 和 J_{ph} 有相同的变化趋势 [43]; 当电池的布局不同时, 用遮光的方法使 $S_{ILL} = S_{CEL}$, 可实现 J_{sc} 和 J_{ph} 数值的精确测量且 $J_{sc} \approx J_{ph}$. 另外, 当 $S_{ILL} > S_{CEL}$ 且 $S_{ACT} > S_{CEL}$ 时, J_{ph} 与精确值差别较小, 而 J_{sc} 与精确值差别较大. 这些结果表明, IMPS 主要反映的是电池有效面积内的光电流, 而 J - V 测试主要反映了电池光照面积内的光电流情况. 因此, 在电池研究过程中, 如果 $S_{ACT} > S_{CEL}$, 应当控制 $S_{ILL} = S_{CEL}$, 方可用 J_{sc} 来近似表征电池的 J_{ph} .

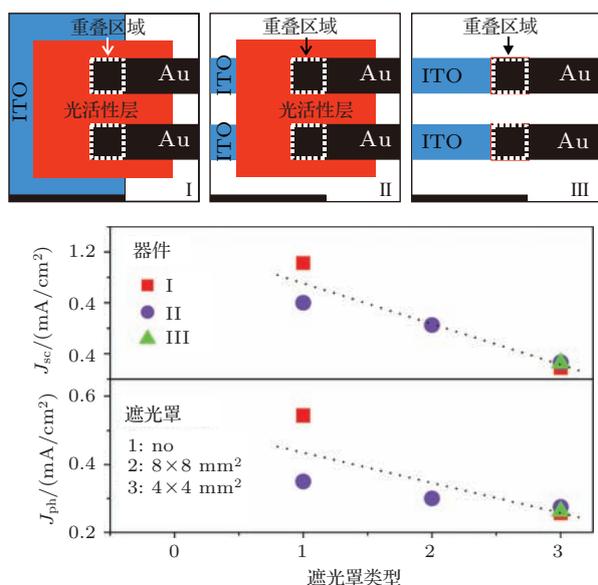


图20 电池的布局(I—III)及光照面积对电池 J_{sc} 和 J_{ph} 的影响(电池的有效面积($S_{CEL} = 4 \times 4 \text{ mm}^2$)由两电极的重叠部分的光活性层面积决定;光照面积由遮光罩(1—3)的大小控制,“no”表示电池光照不加任何限制)

5.2 V_{oc} 和 V_{ph}

普遍认为二元 HPSC 电池的理论最大 V_{oc} 主要由纳米结构受体的导带(CB)与聚合物的最高已占轨道(HOMO)之间的能级差所决定^[18–28,83]. 在 MEH-PPV/ZnO-NA 二元电池中,当受体和给体材料不变时,我们发现实际 V_{oc} 由受体表面的缺陷浓度控制,高缺陷浓度将导致 V_{oc} 的减小^[39]. 在 HPSC 电池中,活性层各组分之间需要形成 II 型异质结的交错能级排列方式,以保证有效的电荷传输和收集. 不论是在二元^[39,67] 还是在多元^[17,44,45,68] 活性层材料体系中,我们的实验结果初步揭示了下列规律: HPSC 电池 V_{oc} 的最大值由聚合物的 HOMO 能级和充当主要电子受体和传输材料的导带能级决定,而处于中间位置的组分能级对 V_{oc} 不具有决定性作用;但在实际电池中, V_{oc} 与聚合物中空穴和主要受体中的光生电子的准费米能级差息息相关(图 21). 例如,被表面态(SS)俘获时电子的准费米能级将降低 $e\delta V$, 进而减小电子与空穴之间的准费米能级差和器件的 V_{oc} . 除表面态外,导带中的电子密度^[47]、或 D/A 界面处 e-h 偶合作用^[40,46,48–50] 均是影响 V_{oc} 的重要因素. 在纳米结构电池材料和结构设计时,钝化纳米结构受体的表面态、增加 e-h 空间分离、提高导带中的电子密度等,有利于提高器件的 V_{oc} . 至于 e-h 偶合作用对

V_{oc} 的影响,若 e-h 偶合作用以使载流子复合而产生能量损失为主导,则将使 V_{oc} 减小^[45,49];如若 e-h 偶合作用以使界面产生偶极层来提高电子的准费米能级,则将有利于 V_{oc} 的提高^[46,50]. 另外,对于一定的材料体系,电池布局结构和测试条件(如电极、活性层和光照面积大小)也会在一定程度上影响电池的 V_{oc} ^[43], 较大的光照面积 S_{ILL} 在一定程度上有利于提高 V_{oc} .

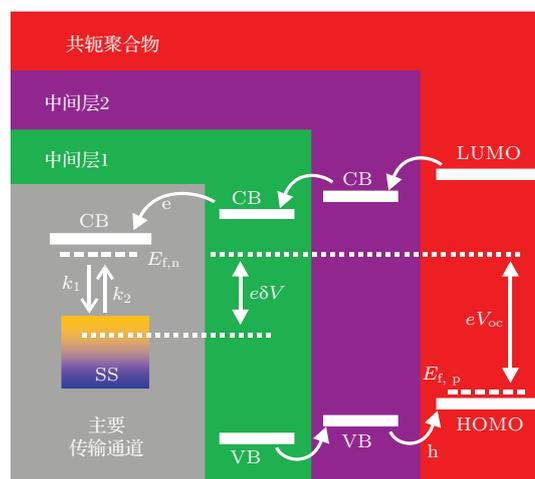


图21 多组分活性层中的交错能级排列及电荷转移,其中 $E_{f,n}$ 和 $E_{f,p}$ 表示电子和空穴的准费米能级

开路电压 (V_{oc}) 和光电压 (photovoltage, V_{ph}) 是描述电池性能的重要参数. V_{ph} 可用动态 IMVS 技术测得,而 V_{oc} 由稳态 $J-V$ 曲线获得. 开路电压 V_{oc} 不同于光生电压 V_{ph} . 在电池稳态 $J-V$ 性能测试过程中,当 $J_i = J_{ph} + J_d = 0$ 时,方向相反的 J_{ph} 和 J_d 达到平衡,电路处于开路状态,此时外加偏压 $V_a = V_{oc}$ ^[80–82];而 V_{ph} 本质上是由 D/A 界面处激子分离产生的载流子密度决定的^[84]. 我们的结果表明,在材料的基本性能发生变化时,增大的 V_{oc} 可伴随着 V_{ph} 的增加^[39,44,45]. 然而,当材料性能不变而电池的布局或光照面积 S_{ILL} 变化时,减小 V_{oc} 却伴随着增加的 V_{ph} (图 22),这是由于此时控制 V_{oc} 和 V_{ph} 的因素不同造成的^[43]. 因此,由于 V_{oc} 与 V_{ph} 各自的决定因素不同,它们之间并没有直接的相关性,但二者在受相同的因素影响时(例如,材料的基本性质变化)可呈类似的变化趋势. 另外,与在其他材料体系中的发现一样^[44–46,74], τ_e 与 V_{oc} 并没有直接的相关性. 虽然因为较长的电子寿命 τ_e 将极可能导致 D/A 界面处载流子密度的增大,有利于产生较大的 V_{ph} , 但还不能说明 τ_e 与 V_{ph} 是具有直接相关性的;例如,当有界面偶极层存在

时, V_{ph} 随偶极增多所导致的界面电荷密度增大而增大, 但 τ_e 却随偶极层中缺陷浓度增大而减小 [46]. 因此, 在讨论 V_{oc} , V_{ph} 和 τ_e 之间的相关性时, 需要认识纳米结构特性对它们产生影响的内在因素.

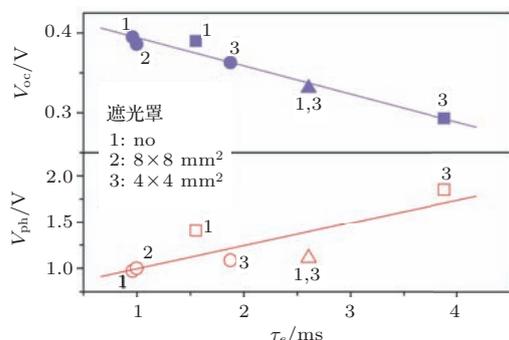


图 22 电池布局 I (□, ■)、II (○, ●) 和 III (△, ▲) 中的 V_{oc} 和 V_{ph} 与 τ_e 之间的关系 (电池布局同图 20; 电池的有效面积 ($S_{CEL} = 4 \times 4 \text{ mm}^2$) 由两电极的重叠部分的光活性层面积决定; 光照面积由遮光罩 (1—3) 的大小控制, “no” 表示电池光照不加任何限制)

6 结论与展望

本文简介了 HPSC 电池的研究现状、工作原理、器件结构和表征方法, 重点介绍了我们近年来在基于 ZnO 和 TiO_2 纳米结构 HPSC 方面的研究进展, 包括载流子传输动力学理论模型、高效电池材料与器件的设计和制备、纳米结构特性相关的器件性能等. 我们的主要结论如下: 1) IMPS 与 IMVS 动态实验技术, 能够很好地揭示 HPSC 电池中载流子输运动力学特点, 我们的载流子理论模型为使用 IMPS 来定量地描述光电转换过程中关键步骤的动力学行为和电池结构的优化提供了基础. 2) 多组分互补性能集成是设计和制备高效 HPSC 电池的有效方案. 3) 利用材料体系的互补光吸收性能、提高聚合物激子的利用效率、和改善电荷传输通道以减小传输过程中的能量损失, 是提高 J_{sc} 的有效途径. 4) HPSC 电池 V_{oc} 的最大值理论上由聚合物的 HOMO 能级和充当主要电子受体和传输材料的导带能级决定, 而处于中间位置的组分能级对 V_{oc} 不具有决定性作用; 但在实际电池中, V_{oc} 与聚合物中空穴和主要受体中的光生电子的准费米能级差息息相关; 钝化纳米结构受体表面的表面态、增加 e-h 空间分离、提高受体导带中的电子密度等, 有利于提高器件的 V_{oc} . 5) HPSC 电池中, 因为控制因素的不同, V_{oc} , V_{ph} 和 τ_e 三者之间无直接的相关性,

在受相同或不同因素影响时, 它们可呈类似或不同的变化趋势; 在讨论 V_{oc} , V_{ph} 和 τ_e 之间的相关性时, 需要认识纳米结构特性对它们产生影响的内在因素.

从材料的性质来看, 无机纳米结构的化学及物理特性可在合成中得到有效调控和集成. 从材料的来源来看, 无机纳米材料来源丰富, 并可实现低成本组装. 然而, HPSC 研究中仍有许多基本问题有待深入认识. 多组分电池中, 载流子传输动力学的特点及与中间界面层结构特性的相关性, 仍有待深入理解, 这对高效多组分电池的设计将有重要的指导意义; 需要系统地开展电池辅助材料 (如空穴或电子阻挡层、电极材料、柔性化基底材料) 对器件性能影响的研究, 这有助于更深入地理解影响电池 J_{sc} , V_{oc} 及 FF 参数的材料和结构因素, 为电池材料和结构设计提供实验依据; 在 HPSC 电池中进行串联形成多层结构 [85,86], 将是获得高效电池的重要方式 [87]; 另外, 开发新型宽光谱吸收及高空穴迁移率的有机共轭聚合物 [88-90], 将促进 HPSC 的发展. 近年来 HPSC 电池发展非常迅速, 通过构筑优化的具有高效吸收、传输和收集性能的纳米结构材料体系、建立新电池结构概念和原理, 有望获得 $\eta > 10\%$ 的 HPSC 器件.

附录

- (1) ASTM: American Society for Testing and Materials
- (2) CB: conduction band
- (3) EQE: external quantum efficiency
- (4) FTO: fluorine doped tin oxide
- (5) HOMO: highest occupied molecular orbital
- (6) HPSC: hybrid polymer-based solar cell
- (7) HTL: hole transporting layer
- (8) IMPS: Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy
- (9) IMVS: Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy
- (10) IPCE: incident photon-to-current efficiency
- (11) ITO: indium tin oxide
- (12) LiTFSI: lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide
- (13) LUMO: lowest unoccupied molecular orbital
- (14) MEH-PPV: poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene)
- (15) OPSC: organic polymer-based solar cell
- (16) PCPDTBT: poly(2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-

- cyclopenta [2,1-b;3,4-b'] dithiophene)-alt-4,7 (2,1,3-benzothiadiazole))
- (17) PC₆₁BM: [6,6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester
- (18) PC₇₁BM: [6,6]-phenyl C₇₁ butyric acid methyl ester
- (19) P3HT: poly(3-hexylthiophene) (P3HT)
- (20) PSC: polymer-based solar cell
- (21) SEM: scanning electron microscope
- (22) SS: surface state
- (23) TEM: transmission electron microscopy
- (24) VB: valence band

参考文献

- [1] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, Warta W, Dunlop E D 2013 *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **21** 827
- [2] Lewis N S 2007 *Science* **315** 798
- [3] Coakley K M, McGehee M D 2004 *Chem. Mater.* **16** 4533
- [4] Günes S, Neugebauer H, Sariciftci N S 2007 *Chem. Rev.* **107** 1324
- [5] Thompson B C, Fréchet J M J 2008 *Angew. Chem.-Int. Edit.* **47** 58
- [6] Huang Y, Kramer E J, Heeger A J, Bazan G C 2014 *Chem. Rev.* **114** 7006
- [7] Heeger A J 2014 *Adv. Mater.* **26** 10
- [8] Dou L, You J, Hong Z, Xu Z, Li G, Street R A, Yang Y 2013 *Adv. Mater.* **25** 6642
- [9] Krebs F C, Fyenbo J, Tanenbaum D M, Gevorgyan S A, Andriessen R, van Remoortere B, Galagan Y, Jorgensen M 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 4116
- [10] Service R F 2011 *Science* **332** 293
- [11] Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P 2002 *Science* **295** 2425
- [12] Mor G K, Kim S, Paulose M, Varghese O K, Shankar K, Basham J, Grimes C A 2009 *Nano Lett.* **9** 4250
- [13] Dayal S, Kopidakis N, Olson D C, Ginley D S, Rumbles G 2009 *Nano Lett.* **10** 239
- [14] Chang J A, Rhee J H, Im S H, Lee Y H, Kim H J, Seok S I, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2010 *Nano Lett.* **10** 2609
- [15] Im S H, Lim C-S, Chang J A, Lee Y H, Maiti N, Kim H-J, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Seok S I 2011 *Nano Lett.* **11** 4789
- [16] Chang J A, Im S H, Lee Y H, Kim H J, Lim C S, Heo J H, Seok S I 2012 *Nano Lett.* **12** 1863
- [17] Liu C, Qiu Z, Li F, Meng W, Yue W, Zhang F, Qiao Q, Wang, M 2014 *Nano Energy* DOI: 10.1016/j.nanoen.2014.09.028
- [18] Zhou Y, Eck M, Krüger M 2010 *Energy Environ. Sci.* **3** 1851
- [19] Reiss P, Couderc E, De Girolamo J, Pron A 2011 *Nanoscale* **3** 446
- [20] Xu T, Qiao Q 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 2700
- [21] Moule A J, Chang L, Thambidurai C, Vidu R, Stroevé P 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 2351
- [22] Wright M, Uddin A 2012 *Sol Energy Mater. Sol. Cells* **107** 87
- [23] Fan X, Zhang M, Wang X, Yang F, Meng X 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 8694
- [24] He M, Qiu F, Lin Z 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 1788
- [25] Gao F, Ren S, Wang J 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 2020
- [26] Li S S, Chen C W 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 10574
- [27] Patel J, Mighri F, Ajji A, Chaudhuri T K 2014 *Nano Energy* **5** 36
- [28] Freitas J N, Goncalves A S, Nogueira A F 2014 *Nanoscale* **6** 6371
- [29] Miranda P B, Moses D, Heeger A J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 081201
- [30] Gregg B A, Hanna M C 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3605
- [31] Gregg B A 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 4688
- [32] Dloczik L, Ileperuma O, Laueremann I, Peter L M, Ponomarev E A, Redmond G, Shaw N J, Uhlendorf I 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 10281
- [33] Chen C, Peng R, Wu H, Wang M 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 12608
- [34] de Jongh P E, Vanmaekelbergh D 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3427
- [35] Haque S A, Tachibana Y, Klug D R, Durrant J R 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 1745
- [36] Bisquert J, Zaban A, Salvador P 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 8774
- [37] Kannan B, Castelino K, Majumdar A 2003 *Nano Lett.* **3** 1729
- [38] Kirchartz T, Mattheis J, Rau U 2008 *Phys. Rev. B* **78** 235320
- [39] Bi D, Wu F, Yue W, Guo Y, Shen W, Peng R, Wu H, Wang X, Wang M 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 13846
- [40] Potscavage W J Jr, Sharma A, Kippelen B 2009 *Acc. Chem. Res.* **42** 1758
- [41] Qi B, Wang J 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 8972
- [42] Schilinsky P, Waldauf C, Hauch J, Brabec C J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 2816
- [43] Wu F, Yue W, Cui Q, Liu C, Qiu Z, Shen W, Zhang H, Wang M 2012 *Sol. Energy* **86** 1459
- [44] Bi D, Wu F, Qu Q, Yue W, Cui Q, Shen W, Chen R, Liu C, Qiu Z, Wang M 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 3745
- [45] Cui Q, Liu C, Wu F, Yue W, Qiu Z, Zhang H, Gao F, Shen W, Wang M 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 5626
- [46] Wu F, Cui Q, Qiu Z, Liu C, Zhang H, Shen W, Wang M 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 3246
- [47] Rauh D, Wagenpfahl A, Deibel C, Dyakonov V 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 133301
- [48] Potscavage W J Jr, Yoo S, Kippelen B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 193308
- [49] Vandewal K, Tvingstedt K, Gadisa A, Inganäs O, Manca J V 2010 *Phys. Rev. B* **81** 125204
- [50] Ruankham P, Macaraig L, Sagawa T, Nakazumi H, Yoshikawa S 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 23809
- [51] Gupta D, Bag M, Narayan K S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 163301

- [52] Jeong W I, Lee J, Park S Y, Kang J W, Kim J J 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 343
- [53] Liao K S, Yambem S D, Haldar A, Alley N J, Curran S A 2010 *Energies* **3** 1212
- [54] Burschka J, Dualah A, Kessler F, Baranoff E, Cevey-Ha N L, Yi C Y, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 18042
- [55] Choi S, Potsavage W J, Kippelen B 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 054507
- [56] Dunn H K, Peter L M 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 4726
- [57] Chen C, Wang M, Wang K 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 1624
- [58] Geng H, Wang M, Han S, Peng R 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 547
- [59] Geng H, Guo Y, Peng R, Han S, Wang M 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 1293
- [60] Wu F, Shen W, Cui Q, Bi D, Yue W, Qu Q, Wang M 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 20225
- [61] Peng R, Chen C, Shen W, Wang M, Guo Y, Geng H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6582 (in Chinese) [彭瑞祥, 陈冲, 沈薇, 王命泰, 郭颖, 耿宏伟 2009 物理学报 **58** 6582]
- [62] Krüger J, Plass R, Grätzel M, Cameron P J, Peter L M 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 7536
- [63] Chen C, Wu F, Geng H, Shen W, Wang M 2011 *Nanoscale Res. Lett.* **6** 350
- [64] Takanezawa K, Hirota K, Wei Q S, Tajima K, Hashimoto K 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 7218
- [65] Lin Y Y, Chu T H, Li S S, Chuang C H, Chang C H, Su W F, Chang C P, Chu M W, Chen C W 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 3644
- [66] Xi J, Wiranwetchayan O, Zhang Q, Liang Z, Sun Y, Cao G 2012 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **23** 1657
- [67] Yue W, Han S, Peng R, Shen W, Geng H, Wu F, Tao S, Wang M 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 7570
- [68] Yue W, Wu F, Liu C, Qiu Z, Cui Q, Zhang H, Gao F, Shen W, Qiao Q, Wang M 2013 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **114** 43
- [69] Ravirajan P, Peiró A M, Nazeeruddin M K, Graetzel M, Bradley D D C, Durrant J R, Nelson J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 7635
- [70] Lin Y Y, Lee Y Y, Chang L, Wu J J, Chen C W 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 063308
- [71] Liu Y, Scully S R, McGehee M D, Liu J, Luscombe C K, Fréchet J M J, Shaheen S E, Ginley D S 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 3257
- [72] Qu Q, Geng H, Peng R, Cui Q, Gu X, Li F, Wang M 2010 *Langmuir* **26** 9539
- [73] Greene L E, Law M, Yuhas B D, Yang P 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 18451
- [74] Lee Y J, Davis R J, Lloyd M T, Provencio P P, Prasankumar R P, Hsu J W P 2010 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **16** 1587
- [75] Wang L, Zhao D, Su Z, Li B, Zhang Z, Shen D 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** H804
- [76] Krüger J, Bach U, Grätzel M 2000 *Adv. Mater.* **12** 447
- [77] Goh C, Scully S R, McGehee M D 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 114503
- [78] Chen Z L, Zhang H, Du X H, Cheng X, Chen X G, Jiang Y Y, Yang B 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1597
- [79] Heeger H J, Sariciftci N S, Namdas E B (translated by Shuai Z G, Cao Y et al.) 2010 *Semiconducting and Metallic Polymers* (Beijing: Science Press) p17–28 (in Chinese) [Heeger H J, Sariciftci N S, Namdas E B (帅志刚, 曹铺等译) 2010 半导体和金属性聚合物 (北京: 科学出版社) 第17—28页]
- [80] Mihailitchi V D, Koster L J A, Hummelen J C, Blom P W M 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 216601
- [81] Yin C, Pieper B, Stiller B, Kietzke T, Neher D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 133502
- [82] Marsh R A, McNeill C R, Abrusci A, Campbell A R, Friend R H 2008 *Nano Lett.* **8** 1393
- [83] Olson C, Shaheen S E, White M S, Mitchell W J, van Hest M F A M, Collins R T, Ginley D S 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 264
- [84] Schlichthörl G, Huang S Y, Sprague J, Frank A J 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 8141
- [85] Adebajo O, Maharjan P P, Adhikary P, Wang M, Yang S, Qiao Q 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 3150
- [86] Ameri T, Li N, Brabec C J 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 2390
- [87] Chen C C, Chang W H, Yoshimura K, Ohya K, You J, Gao J, Hong Z, Yang Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 5670
- [88] Winder C, Sariciftci N S 2004 *J. Mater. Chem.* **14** 1077
- [89] Bundgaard E, Krebs F C 2007 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91** 954
- [90] Li Y 2012 *Acc. Chem. Res.* **45** 723

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

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

Liu Chang-Wen¹⁾ Zhou Xun¹⁾ Yue Wen-Jin²⁾ Wang Ming-Tai^{1)†} Qiu Ze-Liang¹⁾
Meng Wei-Li¹⁾ Chen Jun-Wei¹⁾ Qi Juan-Juan¹⁾ Dong Chao¹⁾

1) (*Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

2) (*School of Biochemical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China*)

(Received 22 October 2014; revised manuscript received 27 November 2014)

Abstract

Hybrid polymer-based solar cells (HPSCs) that use conjugate polymers as electron donor (D) and inorganic semiconductor nanocrystals as electron acceptor (A) are novel photovoltaic devices. HPSCs integrate the properties of organic polymer (flexibility, ease of film formation, high absorption coefficient) and inorganic nanostructures (high electron mobility, high electron affinity, and good stability), and have the extra advantages, such as the rich sources of synthesized nanostructures by wet chemistry, tunable and complementary properties of assembled components, solution-processibility on a large scale at low cost and light-weight, etc. Amongst various inorganic semiconductor materials, the nanostructured metal oxides are the promising electron acceptors for HPSCs, because they are environment-friendly, transparent in visible spectrum and easy to be synthesized. After a brief introduction to the current research status, working principles, device architecture, steady-state and dynamic characterizations of HPSCs, this paper mainly reviews our recent research advances in the HPSCs using ZnO and TiO₂ nanostructures as main electron acceptor and transporter, with emphasis on the theoretical models for charge carrier transport dynamics, design and preparation of efficient materials and devices, and the device performance related with nanostructural characteristics. Finally, the main challenges in the development of efficient HPSCs in basic researches and practical applications are also discussed. The main conclusions from our studies are summarized as follows: (i) IMPS and IMVS are powerful dynamic photoelectrochemical methods for studying the charge transport dynamics in HPSCs, and our theoretical models enable the IMPS to serve as an effective tool for the mechanistic characterization and optimization of HPSC devices. (ii) Using a multicomponent photoactive layer with complementary properties is an effective strategy to achieve efficient HPSCs. (iii) Using the complementary property of components, enhancing the dissociation efficiency of excitons, and improving the transport properties of the acceptor channels with reduced energy loss to increase collection efficiency all are the effective measures to access a high photocurrent generation in HPSCs. (iv) The band levels of components in the photoactive layer of HPSCs are aligned into type II heterojunctions, in which the nanostructured component with the lowest conduction band edge acts as the main acceptor/transporter; the maximum open-circuit voltage (V_{oc}) in HPSCs is determined by the energy difference between the highest occupied molecular orbital (HOMO) level of conjugated polymer and the conduction band edge of the main acceptor, but the V_{oc} in practical devices correlates strongly with the quasi-Fermi levels of the electrons in the main acceptor and the holes in the polymer. While passivating the surface defects on the main acceptor, increasing

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11274307, 11474286), the Major Research Plan of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 91333121), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51202002), and the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 1308085ME70).

† Corresponding author. E-mail: mtwang@ipp.ac.cn

spatial e-h separation, and enhancing the electron density in conduction band of the main acceptor will facilitate the increase in V_{oc} . (v) There is no direct correlation among V_{oc} , photogenerated voltage (V_{ph}) and electron lifetime (τ_e), and they may change in the same or the opposite trend when the same or different factors affect them, therefore one should get insight into the intrinsic factors that influence them when discussing the changes in V_{oc} , V_{ph} and τ_e that are subject to nanostructural characteristics.

Keywords: solar cell, metal oxide, conjugated polymer, transport dynamics

PACS: 88.40.H-, 81.05.Je, 73.61.Ph, 87.15.hj

DOI: [10.7498/aps.64.038804](https://doi.org/10.7498/aps.64.038804)

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[†] 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^[1], 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^[2]和电池的颜色, 制备彩色电池^[3]. 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^[4]、透明^[5]及叠层电池^[6]等一系列优点, 而且其独特的缺陷特性^[7,8], 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^[1]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^[9]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.

[†] 通信作者. E-mail: 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^[10]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^[11]首次将Cl元素引入钙钛矿中, 并使用Al₂O₃替代TiO₂, 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^[12]在CH₃NH₃PbI₃后直接沉积Au电极, 形成CH₃NH₃PbI₃/TiO₂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^[13]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^[14]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^[15]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%.

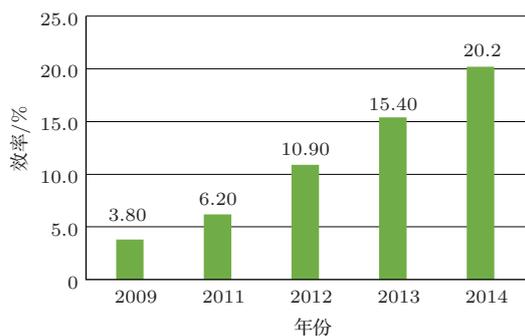


图1 钙钛矿太阳电池效率发展图

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%^[16]. 到5月份, Yang等更是通过掺Y修饰TiO₂层, 将转换效率提升到19.3%^[17]. 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ABX₃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.

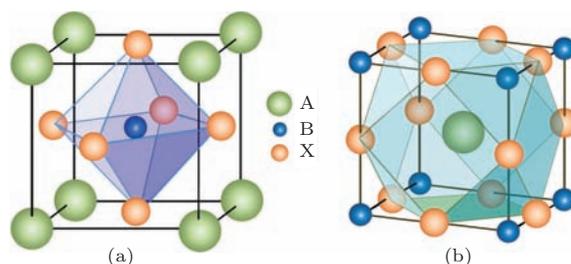


图2 钙钛矿晶体结构^[18] (a) BX₆八面体; (b) AX₁₂立方八面体

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(μ)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, ABX₃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^[19].

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CH₃NH₃⁺ ($R_A = 0.18$ nm^[20]), 其他诸如NH₂CH=NH₂⁺ ($R_A = 0.23$ nm^[21]), CH₃CH₂NH₃⁺ ($R_A = 0.19$ — 0.22 nm)也有一定的应用. B离子指的是金属阳离子, 主要有Pb²⁺ ($R_B = 0.119$ nm)和Sn²⁺ ($R_B = 0.110$ nm). X离子为卤族阴离子, 即I⁻ ($R_X = 0.220$ nm)、Cl⁻ ($R_X = 0.181$ nm)和Br⁻ ($R_X = 0.196$ 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、TiO₂致密层、TiO₂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TiO₂换成绝缘材料

Al₂O₃, 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^[11]. 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^[14]. Gratzel 等还在介孔结构基础上将 HTM 层直接去掉, 形成 CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ 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^[12]. 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^[22]. 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^[23]. 此外, Malinkiewicz 等人^[24] 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.

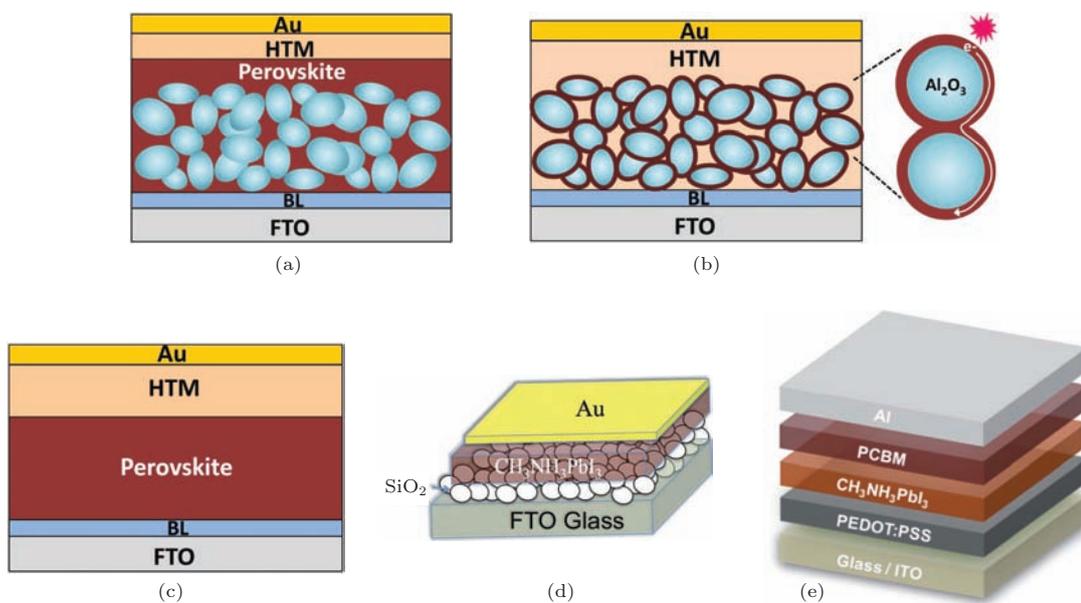


图 3 钙钛矿太阳能电池结构^[25] (a) 介孔结构; (b) 介观超结构; (c) 平面结构; (d) 无 HTM 结构; (e) 有机结构^[26] (BL: 致密 TiO₂; Perovskite: 钙钛矿)

在钙钛矿太阳能电池中致密 TiO₂ 作为阻挡层, 在 FTO 与 TiO₂ 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^[27] 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 TiO₂ 作为 ETM. 介孔 TiO₂ 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^[28]. 但是 TiO₂ 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^[29] 采用溶胶-凝胶的方法制备 ZnO 来代替 TiO₂ 作为电子传输层, 迁移率要明显高于 TiO₂, 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 Al₂O₃ 代替 TiO₂, Al₂O₃ 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 TiO₂ 相比电子在钙钛矿中的传输更快. Bi 等人^[30] 采用 ZrO₂ 纳米颗粒代替 TiO₂ 充当电极, ZrO₂ 与 Al₂O₃ 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

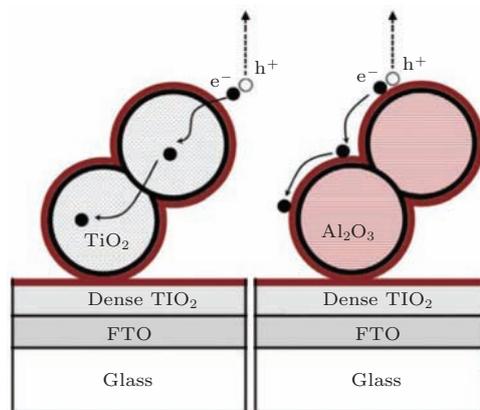


图 4 介孔 TiO₂(左图) 和 Al₂O₃(右图) 中的电子传输机理^[28]

高于TiO₂衬底. Wang等人^[31]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CH₃NH₃PbI₃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10⁻³ S/m³, 载流子迁移率为50 cm²/(V·s), 吸收系数10⁵, 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ABX₃中, A离子用于晶格内的电荷补偿^[32], 而且改变粒子的大小可影响材料的光学性质^[33]和禁带宽度. B离子可影响半导体的禁带宽度, 满足ASnX₃ < APbX₃. 采用Sn²⁺代替Pb²⁺, 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^[34]. 随X⁻半径的增加, 吸收光谱向长波段方向移动. 研究还发现, CH₃NH₃PbI₃中掺Cl, 材料的载流子扩散长度由100 nm增长到1 μm^[35], 进而使所制备钙钛矿电池的V_{oc}, J_{sc}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^[36], 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^[37], 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^[38]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^[39]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^[40], NiO^[41]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.

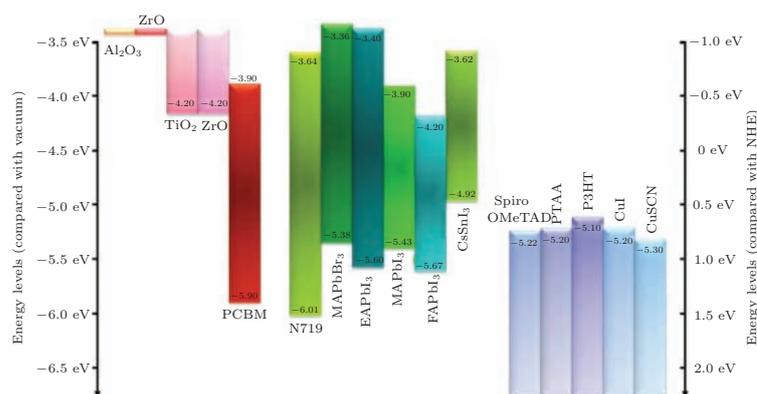


图5 不同材料的能带结构图^[18]

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^[42], 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^[43]认为电子-空穴对在 TiO₂/Perovskite 和 Spiro-OMeTAD/Perovskite 两异质结处同时分离, 随后电子注入到 TiO₂(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 TiO₂/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).

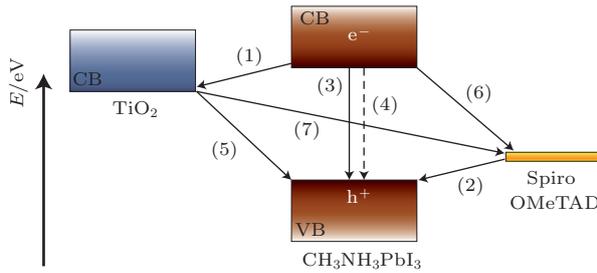


图 6 钙钛矿太阳能电池中的电子传输机制^[43] (CB: 导带最小值, VB: 价带最大值)

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 CH₃NH₃PbX₃ 为例, 将 PbX₂ 与 CH₃NH₃I 以一定的摩尔比例混合 (PbCl₂: CH₃NH₃I=1:3^[44], PbI₂: CH₃NH₃I=1:1^[37]) 溶于 DMF(γ-丁内酯) 溶液中,

搅拌溶液至澄清, 以旋涂^[45]或是滴涂^[46]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%^[17].

Gratzel 等人^[13]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 PbI₂ 粉末溶于 DMF 溶液中, 70 °C 加热搅拌至澄清后旋涂到介孔 TiO₂ 上; 晾干后, 将衬底浸入含 CH₃NH₃I 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^[14]首次采用双源共蒸发的方法来制备钙钛矿薄膜, 通过控制 PbI₂ 和 CH₃NH₃I 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^[15]来制备钙钛矿薄膜. 该方法先以旋涂的方式将含 PbI₂ 的 DMF 溶液涂到 TiO₂ 上, 再将其在 150 °C 的 CH₃NH₃I 蒸汽 (N₂ 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.

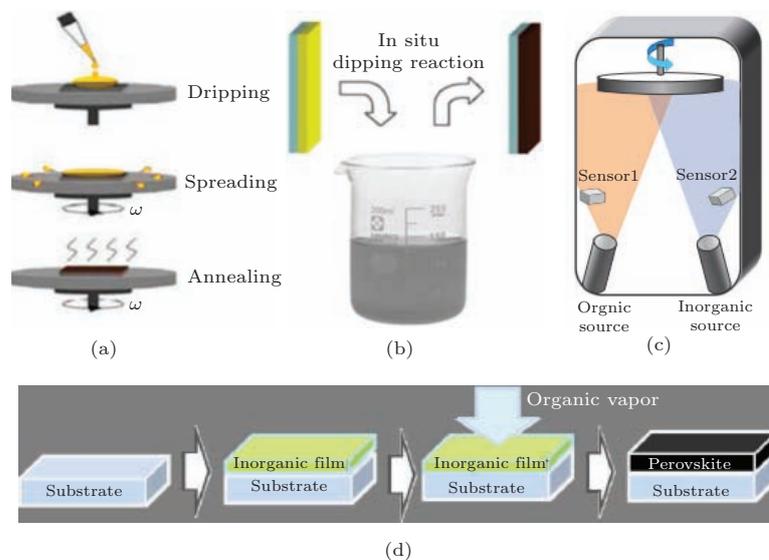
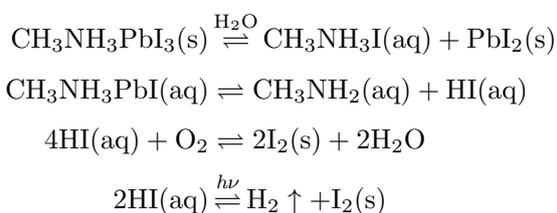


图 7 钙钛矿的不同制备方法^[18] (a) 一步溶液法; (b) 两步溶液法; (c) 蒸发法; (d) 溶液-气相沉积法

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^[47]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 Al_2O_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 TiO_2 与 spiro-OMeTAD 之间的直接接触, 抑制了界面间的复合. Snaith 小组^[48]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^[48]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 ZnO , Al_2O_3 , ZrO_2 等代替 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.

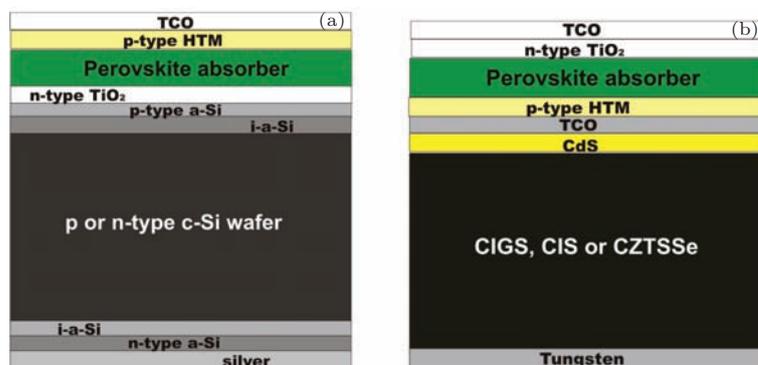


图8 钙钛矿与硅电池 (a)、CIGS, CIS, CZTSSe(b) 组成叠层电池的设想图^[6]

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
- [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[†] 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).

[†] Corresponding author. E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn

预先合成量子点组装制备高效量子点太阳能电池

李文杰 钟新华

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

Li Wen-Jie Zhong Xin-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038806 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038806

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038806>

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

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>

钙钛矿太阳电池综述

[A review of the perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038805>

金属氧化物基杂化型聚合物太阳电池研究

[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>

铁电半导体耦合光伏器件的历史与最新进展

[History and latest development of ferroelectric-semiconductor coupled photovoltaic devices](#)

物理学报.2015, 64(3): 038807 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038807>

专题: 新型太阳能电池专题

预先合成量子点组装制备高效量子点太阳能电池*

李文杰 钟新华†

(结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室, 华东理工大学应用化学研究所, 上海 200237)

(2014年10月22日收到; 2014年12月4日收到修改稿)

量子点太阳能电池现已成为极具潜力的“第三代”光伏器件, 其优点体现在材料成本低廉, 制备工艺简便, 以及其敏化剂特有的多激子效应(MEG)潜能和吸光范围可方便调节等方面. 但是与染料分子敏化剂相比, 量子点敏化剂粒径更大、表面缺乏具有与TiO₂结合的官能团, 这导致其在TiO₂介孔中渗透阻力大、难以在TiO₂表面吸附沉积, 所以量子点沉积手段在电池组装过程中尤为重要. 本文综述了电池组装过程中量子点的沉积方法, 分类阐述了直接生长量子点方法: 化学浴沉积(CBD)和连续离子层吸附生长(SILAR), 以及采用预先合成量子点的沉积方法: 连接分子辅助法(LA)、直接吸附法(DA)和电泳沉积(EPD)方法, 陈述了各沉积方法的发展过程及相应电池性能的改善, 对比了这些沉积方法的优缺点. 突出介绍了预先合成量子点的沉积方法, 特别是近年来不断优化而凸显优势的连接分子辅助法(LA). 总结了此方法快速、均匀沉积以及实现器件高性能的特点, 介绍了此方法沉积表面缺陷更少、结构更完善、材料更“绿色化”的量子点敏化剂的最新研究成果.

关键词: 量子点敏化太阳能电池, 沉积方法, 预先合成量子点, 连接分子辅助法

PACS: 88.40.H-, 81.07.Ta, 78.67.Hc, 72.40.+w

DOI: 10.7498/aps.64.038806

1 引言

随着能源匮乏和全球变暖等问题的出现, 寻找更清洁高效的可再生能源已成为全球科学研究的重要课题. 太阳能作为清洁的可再生能源一直是大家研究的热点, 而通过光伏器件将太阳能直接转换为电能是一条非常便捷、有效的途径. 现已实现市场化的“第一代”、“第二代”硅基太阳能电池发展趋于成熟, 但其对单晶或多晶硅高纯度的要求导致电力生产成本仍难以具有市场竞争力. 作为材料价格和制作成本都比较低廉的“第三代”太阳能电池, 染料敏化太阳能电池、体相异质结太阳能电池和量子点太阳能电池等, 在近年来得到快速发展, 以不断提高的光电转换效率迎接它们时代的到来. 其中, 量子点太阳能电池主要分为半导体异质结太阳能电池、量子点-聚合物杂化太阳能电池以及量子点敏化太阳能电池^[1-6].

尤其是基于可溶液处理的量子点太阳能电池, 其低廉的原材料价格和更少制作能源消耗使得其商业发展潜力越来越突出^[7-10]. 相比较于结构类似的染料敏化太阳能电池, 量子点敏化太阳能电池的敏化剂具有更高的消光系数和稳定性, 还可以通过改变量子点尺寸、以及掺杂或者合金的方法调节光吸收范围, 将吸光范围拓展至近红外(NIR)区域^[11-13]. 量子点特有的热电子提取和多激子效应(MEG), 使其敏化电池器件具有超越Shockley-Queisser极限(31%)的潜力, 而获得高达44%的理论热力学效率^[1]. Semonin等^[14]报道了PbSe量子点敏化太阳能电池的外量子效率达到~114%, 并通过瞬态吸收光谱等表征结果证明了量子点敏化太阳能电池中通过MEG产生的激子能够被收集利用.

虽然量子点敏化太阳能电池具有诸多优势, 但是其光电转换效率一直落后于同类型的染料敏化太阳能电池, 而制约其发展的一个重要影响因素就是

* 国家自然科学基金(批准号: 21175043)和上海市科委(批准号: 11JC1403100, 12ZR1407700)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhongxh@ecust.edu.cn

量子点敏化剂在TiO₂介孔膜上的负载沉积. 发展较早的染料敏化太阳能电池效率已突破12%^[15], 其染料分子敏化剂表面自带的官能团, 能够实现与TiO₂等金属氧化物的亲和, 从而在金属氧化物介孔薄膜上沉积. 但是量子点在沉积的过程中存在以下问题: 1) 量子点尺寸一般为1—10 nm, 远大于染料分子的尺寸, 使量子点不易在TiO₂介孔中渗透; 2) 一般量子点表面包覆长链有机配体, 如三辛基膦(TOP)、油酸(OA)、油胺(OAm)等, 这些配体增加了量子点在TiO₂中的渗透的阻力; 3) 量子点表面没有与TiO₂亲和的官能团, 从而难以实现高的量子点负载量. 由于以上这些弊端, 改善量子点敏化剂在金属氧化物基底上的沉积显得尤为重要, 这直接影响其组装的电池对光吸收的能力, 以及产生的光电流和最终的光电转换效率. 本文将针对量子点敏化太阳能电池组装中量子点的沉积方法进行综述, 分类阐述各种沉积方法, 并从量子点负载量及其晶体质量、粒径分布、表面缺陷, 以及电池的电子注入效率、电子寿命等方面进行比较. 重点阐述预先合成量子点沉积方法在电池组装过程中的优势, 尤其是最为突出的连接分子辅助法(Linker-assisted, LA), 利用这种沉积方法组装的电池效率取得了不断的突破, 现在已经达到1个模拟太阳光照下7.04%的效率^[16].

2 量子点敏化太阳能电池组成及原理

量子点敏化太阳能电池与染料敏化太阳能电池具有类似的组成和结构, 而主要将量子点取代染料分子作为敏化剂. 量子点敏化太阳能电池一般由光阳极、电解质和对电极组成, 是一种“三明治”结构电池, 如图1所示, 本文主要讨论液结类型. 其中, 光阳极一般通过在导电玻璃基底上制备厚度在5—20 μm范围内的介孔半导体金属氧化物薄膜来获得, 例如TiO₂, SnO₂以及ZnO, 然后在介孔薄膜上吸附量子点, 将其作为吸光剂和光敏化剂. 而常用的对电极一般为Cu₂S电极, 或者是Pt电极、碳材料电极. 存在于阴极和阳极之间的电解质常使用S²⁻/S_n²⁻水溶液, 也有报道使用I⁻/I₃⁻和Co²⁺/Co³⁺等电解质. 量子点太阳能电池的量子点敏化剂吸收光子后被激发, 产生的电子迅速注入TiO₂(又称电子受体), 然后氧化态的量子点被电解质中的S²⁻还原, 从而获得再生, 继续吸收光子激发. 同时, 激发电子通过导电玻璃传送至外电路,

流经负载后到达对电极, 而电解质中的S_n²⁻在对电极处被还原, 从而形成循环^[12,17,18]. 要获得优异的电池性能、高的电池光电转换效率, 必须采用更加高效的量子点沉积方法, 同时提高电子注入效率, 减少光生电子与电解质、空穴以及其他接触面复合.

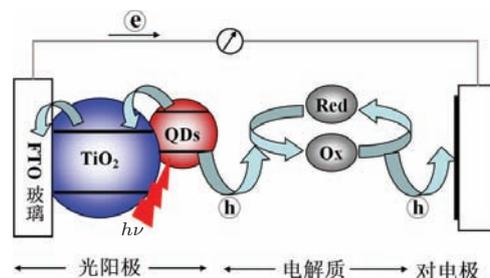


图1 量子点敏化太阳能电池组成结构及工作原理图

3 量子点敏化太阳能电池中量子点的沉积方法

对于量子点敏化太阳能电池器件而言, 在金属氧化物基底上获得高覆盖率的高质量量子点无疑是提高电池光电性能的重要部分. 从沉积途径来划分, 目前量子点的沉积方法主要可分为两大类(示意于图2): 在TiO₂介孔膜上直接生长量子点和采用预先合成量子点吸附组装. 前者又可分为: 化学浴沉积(chemical bath deposition, CBD)和连续离子层吸附生长(successive ionic layer adsorption and reaction, SILAR); 后者分为: 连接分子辅助法、直接吸附和电泳沉积. 这些沉积方法在研究者的不断发展和优化中逐渐完善, 促使量子点敏化太阳能电池的效率不断提升. 其中, 连接分子辅助法在近几年的研究中表现更为突出, 使用该沉积方法组装的电池器件取得了领先的光电转换效率. 以下将详细分类介绍各种沉积方法及对应的优缺点.

3.1 直接生长方法

直接生长量子点方法主要有化学浴沉积(CBD)法和连续离子层吸附生长(SILAR)法. 化学浴沉积(CBD)法通常是在常温或低温条件下, 将TiO₂光阳极膜浸入溶解有阴离子和阳离子前置物的溶液中, 通过缓慢释放活性阴、阳离子而在TiO₂膜上原位成核、生长量子点; 而连续离子层吸附生长(SILAR)法是将TiO₂电极交替浸入阳离子和阴离子前置物溶液中生长量子点. CBD法和SILAR

法属于原位沉积方法的范畴, 是一种简单、易操作的沉积量子点的方法. 通过这两种方法组装的电池器件, 可以获得负载量较高的敏化阳极, 而且量子点和金属氧化物连接紧密, 从而提高电子注入效率.



图2 量子点在TiO₂上沉积方法

3.1.1 化学浴沉积(CBD)

早在90年代, Hodes及其合作者^[19,20]就报道了使用CBD法在玻璃基底上生长CdSe, PbSe, CdS量子点, Kamat及其合作者^[21-23]报道了用CBD法在TiO₂, SnO₂, ZnO上沉积CdS, CdSe量子点, 并探索他们的光电性质. 在早期关于CBD法沉积量子点组装电池器件探索中, 量子点覆盖率不高和表面缺陷较多等问题使得器件性能不够理想, 后来研究者们通过沉积多种量子点, 利用种子方法或者双功能分子辅助, 以及使用TiO₂纳米管阵列等多种途径对CBD方法进行改进^[24-30].

在2006年, Niitsoo等^[24]使用CBD法成功地将CdS和CdSe量子点沉积在TiO₂介孔薄膜上, 通过调控反应条件, 他们得到两种不同生长机理(ion-by-ion机理和cluster机理)的量子点沉积方法. 在沉积过程中, 他们通过光照提高量子点的沉积速率, 组装成电池器件后的光电转换效率(PCE)得到明显提高, 达到2.8%. 在2009年, Lee等^[25]同样使用CBD方法在TiO₂上吸附CdS和CdSe量子点, 并比较了不同CBD周期和量子点沉积顺序, 最后得到最优化的组装器件. 当先沉积CdS再沉积CdSe量子点时, 光电转换效率达到4.22%.

在2007年, Lin等^[26]将传统CBD沉积方法进行了改进, 通过先直接吸附CdS量子点, 再继续使

用CBD法生长量子点, 从而提高量子点负载量. 这种沉积预先合成的量子点后再进行CBD生长的方法称为种子-CBD法. 在2009年, Fan等^[27]将种子-CBD法同样用于CdSe量子点太阳能电池. 除了使用“种子”量子点促进晶体生长, 研究者们还通过引入双功能分子改善晶体质量. 在2011年, Yu等^[28]将TiO₂膜放入含有NaHTe, Cd(CH₃COO)₂, NaOH, 巯基乙酸(TGA)的水溶液中, 进行水热反应生长CdTe量子点. 在加入了TGA的情况下, 通过调节CBD的反应温度能方便地控制量子点的尺寸和表面态, 并获得3.8%的光电转换效率. 2013年, Yan等^[29]首先在双功能分子修饰的TiO₂上吸附Cd²⁺, 将其作为种子用CBD方法生长量子点. 通过这种方法, 量子点在TiO₂膜上沉积更均匀, 且覆盖率更高, 电池效率高达4.23%, 并通过电化学阻抗(EIS)和IMPS/IMVS表征, 得出这种改进后的CBD沉积方法不仅能提高电荷传输效率, 还能减少界面间的电子复合.

相比较于TiO₂纳米颗粒, 使用TiO₂纳米管阵列进行量子点沉积被认为可以实现更高负载量和更高电子注入效率. 在2008年, Sun等^[30]将TiO₂纳米管阵列应用于量子点敏化太阳能电池, 结合CBD方法在TiO₂上沉积CdS量子点, 通过这种TiO₂纳米管阵列结构更快速、有效地将光生电子注入TiO₂, 从而减少电子与空穴复合, 将电池效率提高到4.15%.

3.1.2 连续离子层吸附生长(SILAR)

根据CBD方法类似的生长机理, 使用SILAR方法在金属氧化物薄膜上沉积量子点也得到了广泛的应用和研究. 在1994年, Vogel等^[31]通过SILAR方法在TiO₂, SnO₂等多种金属氧化物上沉积了PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃和Bi₂S₃量子点. 在2002年, Plass等^[32,33]用SILAR方法在TiO₂上沉积了PbS量子点, 并组装成固态电池器件. 早期SILAR方法沉积量子点组装器件同样存在光生电子复合等问题, 所以研究者们从各方面对SILAR法沉积量子点以及器件的组装进行改进.

在2009年, Lee等^[34]利用SILAR方法在TiO₂上分别沉积PbS和CdS量子点, 并在此基础上首次使用钴配合物氧化还原电对([Co(*o*-phen)₃]^{2+/3+})组装成可再生的太阳能电池器件. 由于钴配合物电解液可有效地传输空穴, PbS量子点敏化太阳能电池的外量子效率(incident photon to cur-

rent efficiency, IPCE)超过了50%, CdS电池的也达到40%, 光电转换效率分别为2.01%和1.13% (在94 W/m²光照下). 而且, Lee等^[35]还克服了Se²⁻和Te²⁻前驱体不稳定的难点, 首次使用SILAR方法在TiO₂上吸附CdSe和CdTe量子点, 并利用[Co(*o*-phen)₃]^{2+/3+}作为电解液得到与(Z907Na)染料电池相当的效率. 2011年, Li等^[36]使用TGA处理TiO₂表面, 然后用SILAR法生长CdS量子点, 并利用一种新型有机硫电解质([(CH₃)₄N]₂S/[(CH₃)₄N]₂S_n)组装电池, 得到了3.2%的效率以及历史最高的填充因子(FF: 0.89)和开路电压(V_{oc}: 1.2 V). Baker和Kamat^[37]利用SILAR方法将CdS量子点沉积在TiO₂纳米管阵列上, 通过IPCE的表征, 发现TiO₂纳米管阵列的IPCE值(55%)明显高于TiO₂纳米颗粒(26%)的敏化阳极. 尽管研究者在电解液和TiO₂形貌上做出改善, 但是仍不能有效地抑制电子复合, 因此, 通过SILAR进一步生长钝化层的多层吸附方法得到了发展.

SILAR方法可以通过分别对阴、阳离子生长时间等条件的控制来实现多层不同量子点的均匀沉积. 2010年, Lee等^[38]通过SILAR方法组装了多层吸附的CdS/CdSe/ZnS量子点电池器件. 这种多层吸附的手段不仅能提高量子点的负载量、增加电池的光电流, 还能利用外层宽禁带量子点的钝化作用减少电子复合. González-Pedron等^[39]通过SILAR方法沉积CdSe量子点, 再继续生长CdS和ZnS, 利用聚硫电解液和Cu₂S对电极组装电池, 获得了1个模拟太阳光照下3.84%的效率, IPCE达到了82%的记录值, 并使用电化学阻抗、开路电压衰减等多种表征方法研究了器件中电子复合情况, 为研究者们使用电化学表征手段研究量子点敏化太阳电池提供了借鉴. 在2012年, Santra和Kamat^[40]使用SILAR方法沉积了Mn掺杂CdS/CdSe量子点, 电池效率突破5%. 作者在SILAR的过程中加入Mn²⁺后, 生长的量子点中产生了Mn d-d过渡态能级(⁴T₁-⁶A₁), 这个过渡态能限制光生电子的传输路径, 减少其与空穴和电解液的复合, 使得电池效率得到提升.

3.2 预先合成量子点方法

虽然直接生长量子点方法能简单、直接地进行量子点沉积, 但是其生长的量子点存在晶体质

量不佳、粒径分布不均、表面缺陷多等问题, 导致直接生长方法组装的太阳电池器件性能难以继续得到突破性发展. 而使用预先合成量子点方法, 尤其是连接分子辅助法(LA), 可以实现高覆盖率, 并获得高质量、表面缺陷少的量子点敏化剂^[41,42]. 进行预先合成量子点沉积的方法主要分为: 直接吸附(direct absorption, DA)、电泳沉积(electrophoretic deposition, EPD)和连接分子辅助法(linker-assisted deposition, LA).

3.2.1 直接吸附(DA)和电泳沉积(EPD)

采用DA法对量子点进行沉积是最简便的方法, 即将TiO₂膜放入预先合成并纯化后的量子点溶液中进行长时间吸附. 在1998年, Zaban等^[43]已经报道了利用DA法将InP量子点吸附在TiO₂膜上. 之后, Gimenez等^[44]报道了TOP修饰的CdSe, 通过纯化后溶解在CH₂Cl₂溶液中, 然后直接吸附在TiO₂膜上, 从而电池性能得到了改善. 虽然DA法操作简便, 但是纯化后量子点容易在溶液中团聚或者出现在TiO₂膜上吸附不均等问题.

电泳沉积在早期被用于在导电基底或者聚合物上沉积半导体、金属或者绝缘纳米颗粒, 后来, 研究者们尝试将这种方法用于太阳电池的组装, 进行预先合成量子点的沉积. 电泳沉积主要利用电场对量子点的驱动力, 加速其在电极上沉积. Herman及其合作者^[45,46]报道了使用EPD法将CdSe量子点同时吸附在阳极和阴极上. 之后, Rosenthal等^[47]使用电泳沉积方法将CdSe沉积在TiO₂上, Brown和Kamat^[48]也将CdSe-C60和SCCNT-CdSe纳米颗粒沉积在导电基底上, 得到了理想的吸附情况. 2010年, Salant等^[49]利用EPD法将CdSe量子点沉积在TiO₂膜上, 他们发现电泳沉积方法能将沉积时间缩短至2 h, 量子点负载量提高非常明显, 电池效率达到1.7%. Santra等^[50]还报道了用EPD法沉积CuInS₂(CIS)量子点的工作, 组装电池器件后效率达到3.91%. 2011年, Yu等^[51]利用EPD法在分等级TiO₂微米球上沉积CdS和CdSe量子点, 利用TiO₂微米球中的外延纳米棒的形貌特点和电场的驱动力获得高量子点覆盖率, 而且这种特殊形貌的TiO₂微米球具有光散射性质, 能够提高量子点对光的利用率以及促进光生电子的传输, 使得CdS, CdSe量子点共敏化电池获得98%的电子收集效率和4.8%的光电转换效率.

3.2.2 连接分子辅助法(LA)

利用双功能连接分子, 使得其一端(如巯基)作为配体与量子点紧密连接, 另外一端(如羧基)通过共价键或非共价键与金属氧化物薄膜基底连接, 通过这种方法将量子点敏化剂沉积在TiO₂等金属氧化物薄膜上的方法称为连接分子辅助法(LA). 这种方法相比于CBD和SILAR方法, 能更好的控制量子点晶体质量和粒径分布, 减少量子点表面缺陷态, 还可以实现核壳结构、多元合金等多种结构更优化的量子点敏化剂沉积到TiO₂上. 在早期, 使用LA法沉积敏化剂的电池效率只有1%—2%, 近年来不断发展, 电池效率突破性地达到了6%—7%, 使得这种量子点沉积方法被更多研究者关注与使用. 通常, 进行LA法沉积量子点有两种形式: 原位交换和离位交换, 如图3所示.

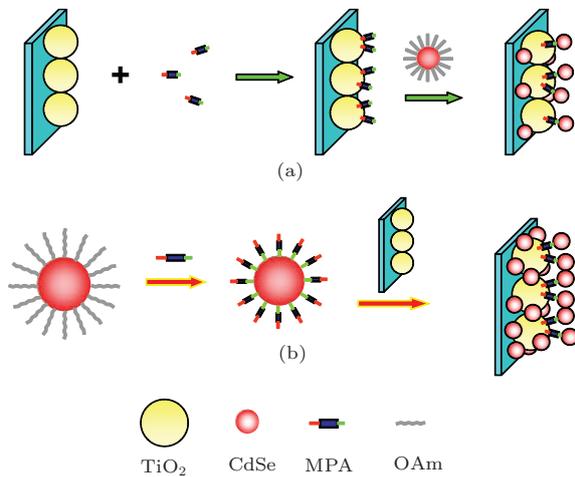


图3 原位交换(a)和离位交换(b)过程示意图

原位交换连接分子辅助法, 是首先用双功能连接分子修饰TiO₂介孔膜结合, 然后将其浸入预先合成量子点溶液, 从而实现量子点沉积的方法. 在2007年, Mann和Watson^[52]使用十六酸(HDA)和巯基十六酸(MHDA)浸泡TiO₂薄膜基底, 然后吸附TOP, TOPO包覆的CdSe量子点, 并在10%—14%的MHDA(90%—86% HDA)条件下得到了高量子点负载量. 基于早年的研究成果, 研究者们继而将这种原位交换的LA法应用于光伏器件的组装. 在2008年, Lee等^[53]使用3-巯基丙基三甲氧基硅烷交换TiO₂表面配体, 然后吸附CdSe量子点组装成太阳能电池器件. Kongkanand等^[54]进一步利用原位交换方法, 将不同尺寸CdSe量子点吸附在TiO₂纳米颗粒和TiO₂纳米管上, 对比了

量子点粒径以及TiO₂形貌对电池性能的影响, 基于这种电子传输更具优势的CdSe-TiO₂纳米管结构的研究. 原位交换方法不仅被成功用于CdSe量子点沉积中, 还用在禁带更窄的CdTe量子点沉积中, 解决了CBD和SILAR直接生长方法难以稳定生长CdTe量子点的困难. 2009年, Kamat及其合作者^[55]用原位交换的LA法, 将CdTe量子点沉积在TiO₂上, 组装成量子点敏化太阳能电池, 比较了CdSe和CdTe电池光电转换效率和IPCE等各方面的性质, 并通过瞬态荧光衰减表征了CdTe电池具有更高电子注入效率, 与CdTe的导带位置更接近TiO₂导带位置的理论结果一致.

Guijarro等^[56]对比了直接吸附和原位交换的方法, 通过原子力显微镜表征得出直接吸附的CdSe量子点容易在TiO₂表面团聚, 而且其量子点负载量到达一定值后电池效率明显下降, 但使用巯基丙酸(MPA)原位交换的组装电池的效率随负载量增加而增加. Mora-Seró等^[57]使用半胱氨酸作为连接分子进行原位交换量子点沉积, 并将其与MPA, TGA比较, 通过IPCE等表征对比各连接分子的作用, 为研究者们增加了一种性能突出的连接分子类别.

离位交换连接分子辅助法, 是首先使量子点表面包覆MPA等双功能连接分子, 其一端的巯基可以与量子点产生强的配位能力, 而另一端的羧基能与TiO₂键合, 因此量子点能通过连接分子桥梁与TiO₂牢固地连接. 早在1992年和1994年, Alivisatos及其合作者^[58,59]报道了双功能分子包覆的CdS, CdSe量子点吸附在金、铝薄膜表面. 1995年, Lawless等^[60]报道了将CdS吸附在TiO₂表面. 双功能分子包覆的量子点可以通过水相直接合成, 但这种方法仍存在粒径分布、表面缺陷方面的问题. 为将高质量的量子点沉积在金属氧化物表面, 研究者们发展了离位配体交换方法, 首先合成高晶体质量的有机相量子点, 再将表面包覆的三辛基膦(TOP)、三辛基氧膦(TOPO)、油酸(OA)、油胺(OAm)等有机配体与双功能分子交换, 使其具有与TiO₂亲和能力. 在2001年, Aldana等^[61]使用巯基十一酸(MUA)对CdSe量子点进行配体交换, 用双功能分子替换TOP, TOPO配体, 使得量子点实现水溶性. 之后, 研究者们使用离位配体交换的LA法, 将CdS, CdSe, PbS等量子点沉积在TiO₂, ZnO上, 组装成光伏器件^[62-65].

为提高电池效率, 研究者们对配体交换过程和

沉积条件进行不断优化. 在2009年, Lee等^[66]使用MPA对两种粒径的CdSe量子点进行配体交换, 然后沉积在TiO₂纳米管基底上, 首次组装了不同尺寸量子点共敏化太阳电池. 通过离位配体交换, 他们成功地在2.6 nm和3.0 nm的油相CdSe量子点表面包覆双功能分子, 组装电池的电流密度以及IPCE值都显示出共敏化电池器件高于单独的CdSe电池. 2011年, Chen等^[67]用相同的沉积方法, 制备了2.5 nm和3.5 nm的CdSe量子点共敏化的TiO₂光阳极, 并通过电化学阻抗等证明这种共敏化方法能有效减少电子复合, 提高电池效率, 而原因是较窄带隙3.5 nm CdSe量子点与后吸附的较宽带隙2.5 nm量子点可以形成类似反转type-I的结构, 从而防止电子与空穴或电解液复合. 此外, Chen等^[68]研究了离位配体交换得到的量子点溶液的性质对吸附的影响, 他们将OA包覆的CdSe量子点通过配体交换制备成MPA包覆量子点水相溶液, 并通过调节溶液的pH值来获得最佳的吸附量. 他们发现水相量子点溶液的pH为7时, CdSe量子点吸附最佳且没有团聚, 电池效率值达到1.19%. Sambur等^[69]对比了原位交换方法和离位交换方法沉积CdSe量子点, 通过原子力显微镜表征比较发现离位方法沉积的量子点重复性更好、覆盖率更高, 所组装的电池性能更好.

虽然连接分子辅助法被视为实现高质量、低缺陷量子点沉积的有效途径, 但是所组装的电池光电转换效率在早期仍处于较低水平. 在2012年, 本课题组报道了利用LA法快速、高效地沉积CdSe量子点的工作^[70], 突破了以往LA法沉积量子点覆盖率较低以及组装的电池性能差等缺点, 将这种量

子点沉积手段在太阳电池的应用方面推入一个新的高度. 通过我们对连接分子辅助法的优化, 可以实现快速、均匀的量子点沉积以及器件的高性能.

1) 快速沉积: 基于本课题组早期关于量子点配体交换研究成果^[71], 我们成功将高质量有机相CdSe量子点转入水相, 并且获得稳定的、分散性良好的MPA包覆的量子点水溶液. 通过探讨不同吸附时间量子点敏化光阳极膜的吸收情况(图4), 我们发现CdSe量子点的吸收随时间逐步增加, 并在2 h达到饱和, 覆盖率高达34%, 远超过CBD, SILAR及其他沉积方法所报道的吸附覆盖率. 这种快速、有效的沉积方法不仅成功用于CdSe量子点沉积, 还在CdS/CdSe, CdSe_xTe_{1-x}, CdTe/CdSe和CuInS₂(CIS)量子点的沉积中得到验证, 并实现了器件性能的突破^[16,72-74].

2) 均匀吸附: 我们在快速沉积CdSe量子点的同时, 可以实现高质量量子点在TiO₂介孔膜中的均匀吸附, 从而提高量子点负载量, 增加光电流密度, 使光电转换效率达到5.4%. 通过EDS表征, Cd/Ti元素比随膜厚增加而保持不变, 说明了CdSe量子点均匀沉积在TiO₂介孔膜中. 而且, 在此方法沉积CdTe/CdSe量子点的研究中, 通过TEM和SEM图可以形象地看出量子点在TiO₂中均匀分布(如图5), 而且用EDX进行元素分析得到Ti, Cd, Te和Se的比列分别为14.53% ± 0.25%, 1.56% ± 0.06%, 0.58% ± 0.04%和1.12% ± 0.19%, Cd/Ti比例高于其他连接分子辅助法的报道结果0.05%, 有力地证明了这种连接分子辅助法得到的均匀沉积效果.

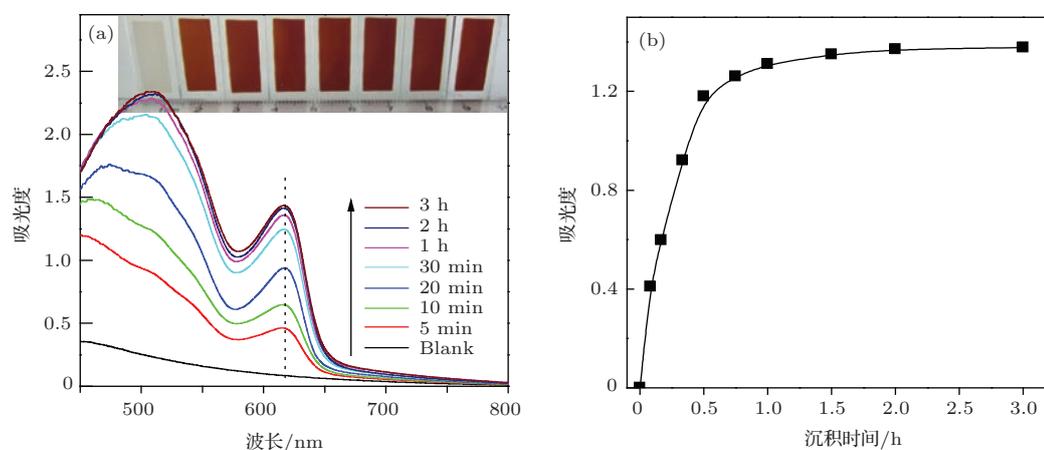


图4 (a) 量子点敏化TiO₂膜吸收光谱随吸附时间变化; (b) 膜吸光度随沉积时间变化^[70]

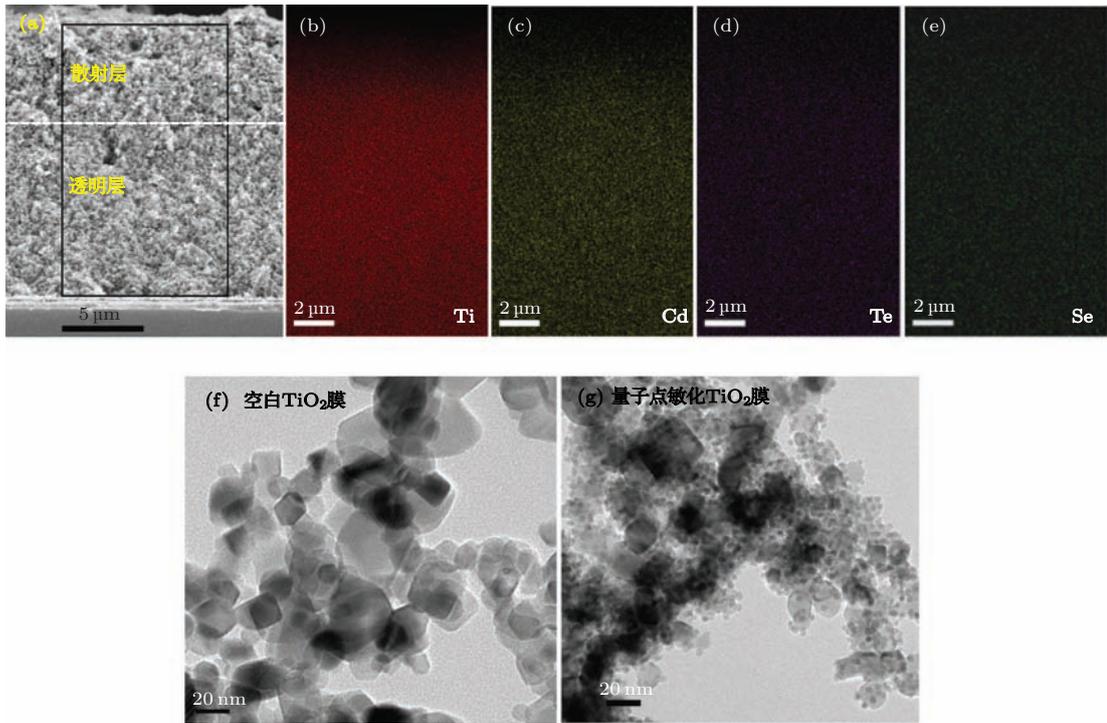


图5 (a) CdTe/CdSe量子点敏化TiO₂膜切面SEM图; EDX光谱中(b) Ti, (c) Cd, (d) Te, (e) Se元素成像图谱; (f) 空白TiO₂膜和(g)量子点敏化TiO₂膜TEM图^[74]

3) 实现电池器件高性能: 长期以来, 研究者们一直在寻找吸光性能更好、光利用效率更高的量子点敏化剂, CdS, CdSe, CdTe, PbS, Bi₂S₃等量子点都被用于研究^[30,75-78]. 但是其中CdS等量子点因禁带宽度太大而损失了对长波长范围光的吸收, 而CdSe等量子点存在电子注入效率不高的问题. 2012年, 本课题组用预先合成量子点方法成功将反转type-I CdS/CdSe核/壳结构量子点应用于电池器件^[72], 解决了同时获得窄禁带宽度和高电子注入效率的难题. 之前Ning等^[79]已经通过SILAR方法在TiO₂阳极上生长CdSe/CdS反转type-I结构量子点和CBD方法生长ZnSe/CdS type-II提高电池电子注入效率, 但所沉积的量子点存在表面缺陷多等缺点. 而我们通过连接分子辅助离位交换

手段, 可以在TiO₂介孔膜上沉积高质量、粒径分布均一(4%—6%)、宽范围吸收(620 nm)的核壳结构量子点, 并借助CdS与CdSe导带位置的梯度分布使光生电子高效地注入TiO₂(图6(a)). 此外, 通过烧结处理光阳极, 量子点表面的连接分子被去除, 而与TiO₂的接触更加紧密, 使得电池的 J_{sc} 和IPCE等各方面性能得到提高, 光电转换效率达到5.32%. 2013年, 本课题组又报道了此沉积方法组装的CdSe_xTe_{1-x}合金量子点敏化太阳电池^[73]. 由于“Optical Bowing”效应, CdSe_xTe_{1-x}合金量子点的禁带宽度达到1.55 eV, 吸收范围能够扩展至NIR范围, 大幅度提高了电池的性能, 获得6.36%的光电转换效率, 并且利用电镀Cu₂S对电极实现电池稳定性的提高.

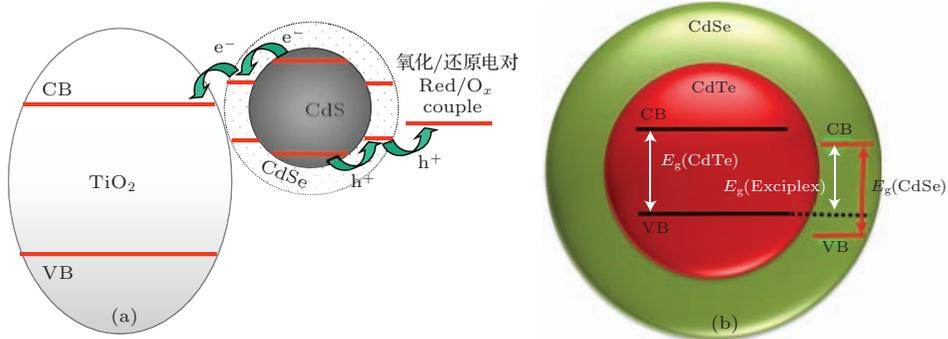


图6 (a) 反转type-I结构CdS/CdSe量子点和(b) type-II结构CdTe/CdSe敏化TiO₂能级分布图^[72,74]

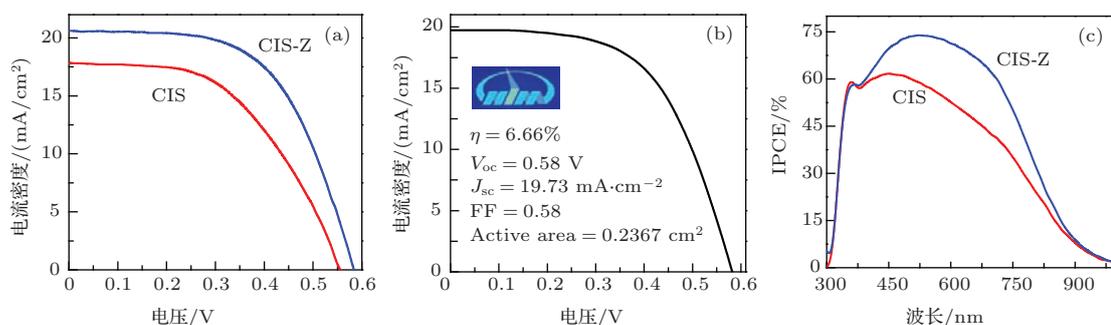


图7 (a) CIS-ZnS量子点(蓝)和CIS量子点(红)敏化太阳能电池 J - V 曲线; (b) CIS-Zn敏化太阳能电池认证效率; (c) IPCE曲线^[16]

在拓宽敏化剂吸光范围、提高电子注入效率的同时,利用各种方法减少电子复合同样是研究的重点.2013年,本课题组报道了CdTe/CdSe type-II结构量子点作为敏化剂的研究(图6(b)),使用LA法组装电池的光电转换效率突破性地达到6.76%^[74].这种CdTe/CdSe type-II结构量子点敏化TiO₂膜吸收和电池的IPCE都到达900 nm的近红外范围,同时这种type-II结构电池的电子注入常数(k_{et}) ($1.91 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$)明显高于CdSe电池 ($0.52 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$),电化学阻抗表征结果也显示这种type-II结构电池能降低电子复合概率.

一直以来,研究者们致力于探索材料更加环保的电池器件,并且已经通过CIS量子点太阳能电池的研究达到了效率5.5%的飞跃^[80-85].2014年,本课题组利用以上预先合成量子点方法的优势,使用不含Cd²⁺和Pb²⁺的“绿色”CIS量子点,用Zn²⁺替换量子点表面的离子形成保护层,然后进行配体交换,使用LA法进行量子点沉积,组装的太阳能电池器件再次刷新了液结量子点太阳能电池效率的记录(图7),达到7.04%^[16].电池效率的突破不仅得益于这种LA法带来的量子点覆盖率的提高,而且源于窄禁带宽的CIS量子点和Zn²⁺交换处理的CIS-ZnS量子点.通过电化学阻抗(EIS)和瞬态吸收(TA)等表征分析可以看出使用Zn²⁺交换处理后,CIS表面生长的ZnS层能够提高电子注入效率和电荷收集效率,从而进一步提高效率.

4 结论与展望

在量子点敏化太阳能电池组装过程中,量子点的沉积过程是直接影响电池对光吸收效率的重要环节,长期以来研究者们不断努力提高沉积过程中量子点的晶体质量、粒径分布,减少量子点表面缺陷,从而减少电子复合.本文分类阐述了直接生长量

子点和预先合成量子点这两类敏化剂沉积手段的发展,对比各种方法的优势和不足.直接生长方法(CBD和SILAR法)虽然能方便、快速地在TiO₂上生长量子点,但是所吸附的量子点由于晶体质量和表面缺陷方面的问题使得其电池光电转换效率难以进一步提高.而预先合成量子点的沉积方法可以利用高质量的有机相量子点,通过直接吸附(DA)、电泳沉积(EPD)和连接分子辅助(LA)的方式进行沉积.其中,连接分子辅助(LA)沉积法能更高效地解决量子点在TiO₂中快速渗透和均匀吸附的问题,以及实现高晶体质量和结构优化的量子点负载,使得这种沉积方法得到更广泛的关注.通过近几年的研究发展,连接分子辅助法已经成为量子点敏化剂吸附覆盖率最高的方法,所报道的电池器件光电转换效率也不断突破最高纪录值,现在已经达到1个模拟太阳光照下7.04%.

在优化沉积方法而获得更高的敏化剂覆盖率的基础上,研究者们需要在更多方面提高电池性能.对于敏化剂本身的优化有待研究者们继续探索,例如利用type-II结构量子点提高电子注入效率、减少电子复合.为提高量子点敏化太阳能电池的商业应用价值,着力于探究更加环保的量子点敏化剂材料同样非常重要.作为禁带宽度窄、消光系数高,而且“绿色”低毒的I-III-VI族量子点是非常理想的敏化剂材料^[86-90].此外,以下方面也是进行量子点敏化太阳能电池优化的发展方向:1)通过使用渗透性更好、还原电位更低、更稳定的电解液,使电池的开路电压和电池稳定性提高;2)通过合适的方法更高效地清除光生空穴,解决残余空穴累积而导致阳极腐蚀、电子空穴复合等问题;3)优化对电极,制备催化活性更高的电极表面材料,从而获得更高的电池填充因子.相信在研究者的共同努力下,量子点敏化太阳能电池的研究将不断深入,其光电转换效率将不断提高.

参考文献

- [1] Kamat P V 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 908
- [2] Kamat P V, Tvrđy K, Baker D R, Radich J G 2010 *Chem. Rev.* **110** 6664
- [3] Bai Y, Mora-Sero I, De Angelis F, Bisquert J, Wang P 2014 *Chem. Rev.* **114** 10095
- [4] Kramer I J, Sargent E H 2014 *Chem. Rev.* **114** 863
- [5] Hodes G 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 17778
- [6] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, Yang W S, Ryu S, Seok S I 2014 *Nat. Mater.* **13** 897
- [7] Hetsch F, Xu X Q, Wang H K, Kershaw S V, Rogach A L 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 1879
- [8] Kamat P V 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 18737
- [9] Kramer I J, Sargent E H 2011 *ACS Nano* **5** 8506
- [10] Tada H, Fujishima M, Kobayashi H 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 4232
- [11] Kershaw S V, Susha A S, Rogach A L 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 3033
- [12] Ruhle S, Shalom M, Zaban A 2010 *Chem. Phys. Chem.* **11** 2290
- [13] Tang J, Sargent E H 2011 *Adv. Mater.* **23** 12
- [14] Semonin O E, Luther J M, Choi S, Chen H Y, Gao J, Nozik A J, Beard M C 2011 *Science* **334** 1530
- [15] 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, Gratzel M 2011 *Science* **334** 629
- [16] Pan Z, Mora-Sero I, Shen Q, Zhang H, Li Y, Zhao K, Wang J, Zhong X, Bisquert J 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 9203
- [17] Hod I, Zaban A 2014 *Langmuir* **30** 7264
- [18] Kamat P V, Christians J A, Radich J G 2014 *Langmuir* **30** 5716
- [19] Corer S, Hodes G 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 5338
- [20] Yochelis S, Hodes G 2004 *Chem. Mater.* **16** 2740
- [21] Hotchandani S, Kamat P V 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 6834
- [22] Liu D, Kamat P V 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 10769
- [23] Nasr C, Kamat P V, Hotchandani S 1997 *J. Electroanal. Chem.* **420** 201
- [24] Niitsoo O, Sarkar S K, Pejoux C, Ruhle S, Cahen D, Hodes G 2006 *J. Photoch. Photobio. A* **181** 306
- [25] Lee Y L, Lo Y S 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 604
- [26] Lin S C, Lee Y L, Chang C H, Shen Y J, Yang Y M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 143517
- [27] Fan S Q, Kim D, Kim J J, Jung D W, Kang S O, Ko J 2009 *Electrochem. Commun.* **11** 1337
- [28] Yu X Y, Lei B X, Kuang D B, Su C Y 2011 *Chem. Sci.* **2** 1396
- [29] Yan K Y, Chen W, Yang S H 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 92
- [30] Sun W T, Yu Y, Pan H Y, Gao X F, Chen Q, Peng L M 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 1124
- [31] Vogel R, Hoyer P, Weller H 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 3183
- [32] Park S, Clark B L, Keszler D A, Bender J P, Wager J F, Reynolds T A, Herman G S 2002 *Science* **297** 65
- [33] Plass R, Pelet S, Krueger J, Gratzel M, Bach U 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 7578
- [34] Lee H J, Chen P, Moon S J, Sauvage F, Sivula K, Bessho T, Gamelin D R, Comte P, Zakeeruddin S M, Seok S I, Gratzel M, Nazeeruddin M K 2009 *Langmuir* **25** 602
- [35] Lee H, Wang M, Chen P, Gamelin D R, Zakeeruddin S M, Gratzel M, Nazeeruddin M K 2009 *Nano Lett.* **9** 4221
- [36] Li L, Yang X, Gao J, Tian H, Zhao J, Hagfeldt A, Sun L 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 8458
- [37] Baker D R, Kamat P V 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 805
- [38] Lee H J, Bang J, Park J, Kim S, Park S M 2010 *Chem. Mater.* **22** 5636
- [39] Gonzalez-Pedro V, Xu X, Mora-Sero I, Bisquert J 2010 *ACS Nano* **4** 5783
- [40] Santra P K, Kamat P V 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 2508
- [41] Watson D F 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 2299
- [42] Alberoa J, Clifforda J N, Palomaresa E 2014 *Coordin. Chem. Rev.* **263** 53
- [43] Zaban A, Micic O I, Gregg B A, Nozik A J 1998 *Langmuir* **14** 3153
- [44] Gimenez S, Mora-Sero I, Macor L, Guijarro N, Lana-Villarreal T, Gomez R, Diguna L J, Shen Q, Toyoda T, Bisquert J 2009 *Nanotechnology* **20** 295204
- [45] Islam M A, Xia Y, Telesca D A, Steigerwald M L, Herman I P 2004 *Chem. Mater.* **16** 49
- [46] Islam M A, Herman I P 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3823
- [47] Smith N J, Emmett K J, Rosenthal S J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 043504
- [48] Brown P, Kamat P V 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 8890
- [49] Salant A, Shalom M, Hod I, Faust A, Zaban A, Banin U 2010 *ACS Nano* **4** 5962
- [50] Santra P K, Nair P V, George Thomas K, Kamat P V 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 722
- [51] Yu X Y, Liao J Y, Qiu K Q, Kuang D B, Su C Y 2011 *ACS Nano* **5** 9494
- [52] Mann J R, Watson D F 2007 *Langmuir* **23** 10924
- [53] Lee Y L, Huang B M, Chien H T 2008 *Chem. Mater.* **20** 6903
- [54] Kongkanand A, Tvrđy K, Takechi K, Kuno M, Kamat P V 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 4007
- [55] Bang J H, Kamat P V 2009 *ACS Nano* **3** 1467
- [56] Guijarro N, Lana-Villarreal T, Mora-Sero I, Bisquert J, Gomez R 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 4208
- [57] Mora-Sero I, Gimenez S, Moehl T, Fabregat-Santiago F, Lana-Villarreal T, Gomez R, Bisquert J 2008 *Nanotechnology* **19** 424007
- [58] Colvin V L, Goldstein A N, Alivisatos A P 1992 *J. Am. Chem. Soc.* **114** 5221
- [59] Bowen Katari J E, Colvin V L, Alivisatos A P 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 4109
- [60] Lawless D, Kapoor S, Meisel D 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 10329
- [61] Aldana J, Wang Y A, Peng X 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 8844
- [62] Lee H J, Yum J H, Leventis H C, Zakeeruddin S M, Haque S A, Chen P, Seok S I, Gratzel M, Nazeeruddin M K 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 11600

- [63] Lee W, Kang S H, Min S K, Sung Y E, Han S H 2008 *Electrochem. Commun.* **10** 1579
- [64] Leschkes K S, Divakar R, Basu J, Enache-Pommer E, Boercker J E, Carter C B, Kortshagen U R, Norris D J, Aydil E S 2007 *Nano Lett.* **7** 1793
- [65] Hyun B R, Zhong Y W, Bartnik A C, Sun L, Abruna H D, Wise F W, Goodreau J D, Matthews J R, Leslie T M, Borrelli N F 2008 *ACS Nano* **2** 2206
- [66] Lee W, Kang S H, Min S K, Sung Y E, Han S H 2008 *Electrochem. Commun.* **10** 1579
- [67] Chen J, Lei W, Deng W Q 2011 *Nanoscale* **3** 674
- [68] Chen J, Zhao D W, Song J L, Sun X W, Deng W Q, Liu X W, Lei W 2009 *Electrochem. Commun.* **11** 2265
- [69] Sambur J B, Riha S C, Choi D, Parkinson B A 2010 *Langmuir* **26** 4839
- [70] Zhang H, Cheng K, Hou Y M, Fang Z, Pan Z X, Wu W J, Hua J L, Zhong X H 2012 *Chem. Commun.* **48** 11235
- [71] Liu L, Guo X, Li Y, Zhong X 2010 *Inorg. Chem.* **49** 3768
- [72] Pan Z, Zhang H, Cheng K, Hou Y, Hua J, Zhong X 2012 *ACS Nano* **6** 3982
- [73] Pan Z, Zhao K, Wang J, Zhang H, Feng Y, Zhong X 2013 *ACS Nano* **7** 5215
- [74] Wang J, Mora-Sero I, Pan Z, Zhao K, Zhang H, Feng Y, Yang G, Zhong X, Bisquert J 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 15913
- [75] Ma W, Luther J M, Zheng H, Wu Y, Alivisatos A P 2009 *Nano Lett.* **9** 1699
- [76] Gonzalez-Pedro V, Sima C, Marzari G, Boix P P, Gimenez S, Shen Q, Dittrich T, Mora-Sero I 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 13835
- [77] Santra P K, Kamat P V 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 877
- [78] Peter L M, Wijayantha K G U, Riley D J, Waggett J P 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 8378
- [79] Ning Z J, Tian H N, Qin H Y, Zhang Q O, Agren H, Sun L C, Fu Y 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 15184
- [80] Chang J Y, Su L F, Li C H, Chang C C, Lin J M 2012 *Chem. Commun.* **48** 4848
- [81] Li T L, Lee Y L, Teng H 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 5315
- [82] Hu X, Zhang Q, Huang X, Li D, Luo Y, Meng Q 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 15903
- [83] Luo J, Wei H, Huang Q, Hu X, Zhao H, Yu R, Li D, Luo Y, Meng Q 2013 *Chem. Commun.* **49** 3881
- [84] McDaniel H, Fuke N, Makarov N S, Pietryga J M, Klimov V I 2013 *Nat. Commun.* **4** 2887
- [85] McDaniel H, Fuke N, Pietryga J M, Klimov V I 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 355
- [86] Aldakov D, Lefrançois A, Reiss P 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 3756
- [87] Allen P M, Bawendi M G 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 9240
- [88] Booth M, Brown A P, Evans S D, Critchley K 2012 *Chem. Mater.* **24** 2064
- [89] Qin L, Li D, Zhang Z, Wang K, Ding H, Xie R, Yang W 2012 *Nanoscale* **4** 6360
- [90] Li T L, Lee Y L, Teng H S 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 5089

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

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

Li Wen-Jie Zhong Xin-Hua[†]

(Key Laboratory for Advanced Materials, Institute of Applied Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

(Received 22 October 2014; revised manuscript received 4 December 2014)

Abstract

Quantum dot sensitized solar cells (QDSCs) appear to be one of the promising photovoltaic candidates, due to the lower cost of obtaining materials and assembling processes, as well as the advantages of their QD sensitizers which exhibit properties of tailoring the absorbance spectrum to near-infrared (NIR) regions, the multiple exciton generation (MEG), hot electron extraction, etc. However, the difficulty of QDs penetrating into TiO₂ mesoporous film remains to be an obstacle for the development of QDSCs, which comes from (1) their larger size (1–10 nm) compared with dye molecules, (2) steric hindrance from the long chain organic ligands on the surface, and (3) the lack of terminal functional group of the ligand with affinity to TiO₂. These issues imply the importance of implementing an efficient QD deposition method in the fabrication process. Based on summarizing the advantages and shortcomings, this review demonstrates the development of the QD deposition approaches in direct growth deposition methods: the chemical bath deposition (CBD) method, the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, and the pre-synthesized QD deposition methods: linker-assisted deposition (LA), direct absorption (DA) and electrophoretic deposition (EPD). As an overall comparison to be taken for all these deposition approaches, the pre-synthesized QD deposition method has outperformed the direct growth deposition method due to the use of pre-synthesized high quality QD sensitizers for better performance in surface chemistry. Especially, the LA approach in this method exhibits its excellence of fast and uniform QD deposition with high coverage, as well as in building high efficiency QDSC devices. Specifically, the improved structure of the sensitizers such as the inverted type-I, type-II core/shell structures and alloyed configuration through surface ion-exchange, has been employed to boost the charge injection and depress the charge recombination, benefited from LA pre-synthesized QDs deposition method. The advantages of the LA method are fully illustrated by the examples of the most recent work in the achievement of reaching the record efficiency of QDSCs. Finally, outlooks have been given on possible approaches to realize further improvement of fabricating the QDSCs with excellent performance at higher levels.

Keywords: quantum dot sensitized solar cells, deposition approach, pre-synthesized quantum dot, linker-assisted deposition

PACS: 88.40.H-, 81.07.Ta, 78.67.Hc, 72.40.+w

DOI: 10.7498/aps.64.038806

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21175043), and the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality of China (Grant Nos. 11JC1403100, 12ZR1407700).

† Corresponding author. E-mail: zhongxh@ecust.edu.cn

铁电半导体耦合光伏器件的历史与最新进展

杨彪 刘向鑫 李辉

History and latest development of ferroelectric-semiconductor coupled photovoltaic devices

Yang Biao Liu Xiang-Xin Li Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038807 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038807

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038807>

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>

钙钛矿太阳能电池综述

A review of the perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038805>

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>

专题: 新型太阳能电池专题

铁电半导体耦合光伏器件的历史与最新进展*

杨彪 刘向鑫[†] 李辉

(中国科学院电工研究所中国科学院太阳能热利用及光伏系统重点实验室, 北京 100190)

(2014年10月20日收到; 2014年12月13日收到修改稿)

本文介绍了新型铁电-半导体耦合光伏器件的发展历史和现状, 阐述了所观察到的非经典行为, 即开路电压在直流偏置电场控制下的迟滞的现象. 将之与含有光诱导偶极子场的有机光伏器件和量子点电池、压电光电子器件、铁电光伏器件、钙钛矿电池等进行比较, 发现偶极子极化电场在多种光伏器件中均存在, 甚至可能起到主导作用. 因此, 提出了偶极子场半导体器件的概念, 期望从更广义的范围涵盖结场型器件和非结场型偶极子器件, 为促进光伏发电领域更多的创新提供思路.

关键词: 铁电-半导体耦合太阳能电池, 纳米偶极子太阳能电池, 偶极子场半导体器件

PACS: 88.40.H-, 73.40.Lq, 71.55.Gs, 77.90.+k

DOI: 10.7498/aps.64.038807

1 引言

由于可以将能量来源巨大的太阳辐射光能直接转换为清洁的电能, 光伏发电技术受到了世界各国的高度重视. 然而, 目前光伏技术的主要研究思路是围绕着如何通过提高传统p-n结光伏器件的能量转换效率和选择合适的工艺技术路线、吸收层半导体材料、扩大产业规模等途径来降低成本, 对光伏效应机理本身却少有关注. 本文阐述了铁电-半导体耦合光伏器件的研究历史和最新进展, 并与压电光电子器件、光诱导偶极子场、铁电光伏器件、钙钛矿电池等近年来人类在光伏研究中观察到的新现象进行比较和联系, 描述了偶极子极化电场对光生伏特效应的贡献. 本文试图通过引入偶极子场半导体器件的概念, 跳出p-n结器件模型的束缚, 进一步开拓光伏领域的创新范围.

光生伏特(简称光伏)效应依赖于两个基本过程来实现, 首先是光生载流子的产生; 其次是在内建电场的作用下光生电子和空穴分离和收集, 形成向特定方向流动的净电流. 实现光伏效应的器件称

为光伏器件. 不同于一般的光电器件, 光伏器件是一种功率器件, 对输出电流和输出电压同时具有较高的要求, 因为电功率是电流和电压的乘积. 好的光伏器件不仅要求具备良好的可见光吸收率和量子效率(输出电流), 同时要求具有足够强的内建电场(输出电压). 而内建电场的产生通常是依靠光伏器件结构中材料之间的显著差别在界面及其附近实现的, 如传统光伏器件中的p-n结(或肖特基结)内建电场就是在p型层和n型层之间的空间电荷区内形成的. 硅基和化合物薄膜(亦称为第一代和第二代)光伏器件的工作原理都是基于半导体技术, 利用结电场将光生载流子分离并运输到两极. 到了第三代光伏器件中的聚合物太阳能电池, 结电场的存在仍然是不可或缺的^[1].

结场结构器件不仅需要显著不同的成份来产生足够强的电场, 且同时要求它们之间有良好的电接触, 对器件的界面态控制提出了较高的要求, 这也是限制其性能的关键因素. 图1以传统CdS/CdTe薄膜电池为例给出p-n结光伏器件(结场结构)的结构示意图. 为了避免上述缺陷、获得更高的能量转换效率、促进光伏技术的突破性发展,

* 国家自然科学基金(批准号: 61274060, 51472239)、中国科学院电工研究所所科研基金(批准号: Y110471CSB)、中国科学院百人计划择优支持项目(批准号: Y210431C41)和中国科学院创新交叉团队项目资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: shinelu@mail.iee.ac.cn

人们对无结场结构光伏器件进行了不断地探索, 例如对染料敏化电池的研究^[2].

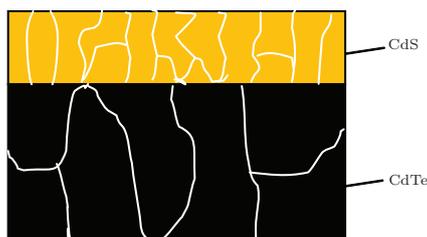


图1 传统 p-n 结结构的 CdS/CdTe 光伏器件结构示意图

2 铁电半导体耦合光伏器件的历史

2.1 理论模型的出现

2008年美国 Toledo 大学的 Shvydka 和 Karpov 首先提出了一种新型的光伏器件模型: 光伏器件内建电场产生机理, 这种模型在以往光伏技术研究中一直没有得到关注^[3-5]. 与结场型器件不同, 这种新型光伏器件的内建电场由纳米电偶极子矩阵宏观极化时所形成的极化电场来提供(图2), 利用包覆偶极子颗粒的半导体光伏吸收材料吸收光产生光生载流子提供电流, 因此最初被命名为“纳米偶极子太阳能电池”(nano-dipole solar cell). 在这种电池中, 偶极子的作用是提供分离载流子的电场, 而不必参与光吸收, 也不必为载流子运输提供通道, 而是在半导体光伏吸收材料中实现载流子的运输. 因此纳米偶极子和光伏效应介质之间不需要良好的电接触. 图3给出了 CdS 纳米偶极子光伏器件的理论结构示意图, 这种结构不需要 CdS 和 CdTe 之间形成良好的电接触. 由于两种材料的界面不是光生载流子必须流经的通道, 有望降低对界面态控制的需要, 在维持与结场器件同等强度的内建电场的情况下, 有望显著降低工艺难度与成本.

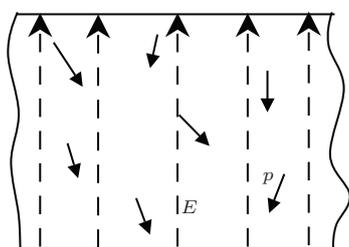


图2 偶极子极化产生的电场示意图

Diana 和 Victor 建议使用 CdTe, CIGS、染料敏化聚乙烯吡唑高分子薄膜等作为光伏吸收材料, CdS 或 CdSe 等纳米颗粒作为铁电效应电偶极

子, 采用粉末喷涂印刷的方法来制备具有这种内建电场产生机理的器件. CdS 是一种众所周知的压电材料, 常温常压下的稳定结构为六方相纤锌矿晶体结构. 六方相纤锌矿晶体结构具有非镜面对称性(图4), 在外力作用下发生晶格挤压或拉伸时、或者在外电场作用下都会出现明显的正负电荷中心不重叠现象, 因而产生电偶极矩. 因此, 从物理原理来看, 我们认为这种新型电池更适合被称为铁电-半导体耦合 (ferroelectric-semiconductor couple, FSC) 电池.

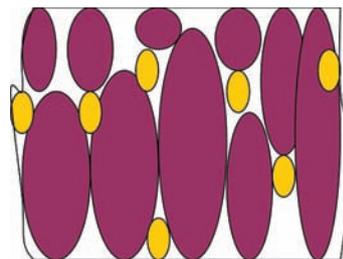


图3 CdS 纳米偶极子光伏器件结构示意图

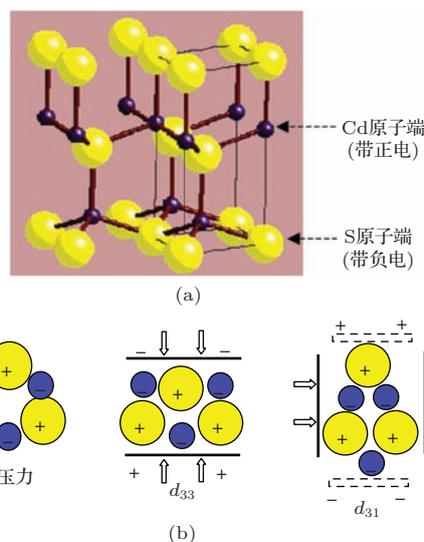


图4 (a) 纤锌矿结构 CdS 的三维晶体结构图; (b) CdS 晶体压电效应示意图

Diana 等人通过理论计算发现, 合理浓度的 CdS 纳米颗粒 (~10% 体积浓度) 可以产生均匀且足够强的宏观电场, 电场达到 3×10^4 V/cm^[3], 与理想 p-n 结电场相当, 因此可以为光伏器件提供足够强的内建电场和工作电压. 为了避免偶极子颗粒团聚、保持光伏器件的稳定性, CdS 偶极子颗粒最佳尺寸为 10 nm 量级. 虽然 Diana 等人最早提出了这种新结构、新原理的光伏器件理论, 但是他们提出的非真空粉末印刷方法到目前也未被尝试过, 因此可行性还有待于进一步去研究.

2.2 铁电-半导体耦合光伏器件的实现

为了验证这种新型光伏器件机制的可行性,同时又避免非真空制备方法带来的诸多不确定因素对器件性能的影响,2009年Liu与Wieland共同设计了一套沿用传统真空镀膜的技术路线来实现这种新型电池,并首次获得了最高8.3%的转换效率^[6].与Victor的常压印刷方法不同,这套技术路线的创新之处在于使用真空沉积的CdSTe膜二元合金薄膜,制备出与传统CdS/CdTe薄膜p-n结电池结构类似(图5)、但是结构和工艺更简单的电池^[6].图5给出了第一批CdS铁电-半导体耦合电池器件的假想结构示意图,器件的结构为“玻璃/TCO/CdTe-CdS混合薄膜/金属电极”.设计依靠后续的退火再结晶处理,可以使膜二元合金在特定温度下发生相分离(图6)^[7],在薄膜中形成富硫的六方相结构CdS_{1-y}Te_y微小颗粒,在TCO与CdS_xTe_{1-x}之间的肖特基结电场的作用下,自然沿表面的法线方向极化,形成内建电场.这里所利用的CdSTe膜二元相位关系在CdTe薄膜光伏领域已经研究得非常清楚,如图6所示,在400 °C时允许存在的CdS_xTe_{1-x}相分别为 $x < 5\%$ 和 $x > 97.5\%$ ^[7].因此,在高温环境中,CdTe-CdS体系将分离成富硫($x > 97.5\%$)的六方相纤锌矿(Wurtzite)结构和富碲($x < 5\%$)的立方相闪锌矿(Zinc blend)结构.这种技术路线仍然与传统CdTe薄膜光伏器件相似,使用真空沉积,可以直接在已有生产线上实现,技术路线既具有连续性,又可以验证新概念的可行性.

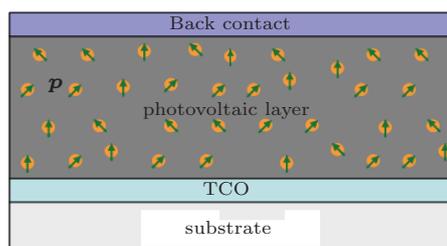


图5 CdS铁电-半导体耦合电池器件的假想结构示意图

采用这种技术路线制备的首批电池成品率高,最高效率达到了8.3%,平均效率在6%以上,开路电压(V_{oc})大于0.6 V且.而使用同样工艺过程和装备制备的纯CdTe肖特基结薄膜器件(玻璃/TCO/CdTe/金属电极)开路电压平均值小于0.46 V,最高开路电压小于0.6 V.两种电池唯一的区别是在于是否含有CdS,可见薄膜中CdS的存在对电池性能起到了十分明显的改进作用.虽然

EDX测试表明CdSTe薄膜中S的原子百分比含量只有2.2%,但是对电池性能、一致性和成品率的影响都已经十分显著,最主要的是明显提高了电池的 V_{oc} ,说明器件内建电场品质得到了明显改善.虽然并未能直接证明偶极子矩阵的极化电场对器件性能的贡献,但是,该工作提出了一种铁电-半导体耦合光伏器件可行的制备方法,为后续研究奠定了基础.

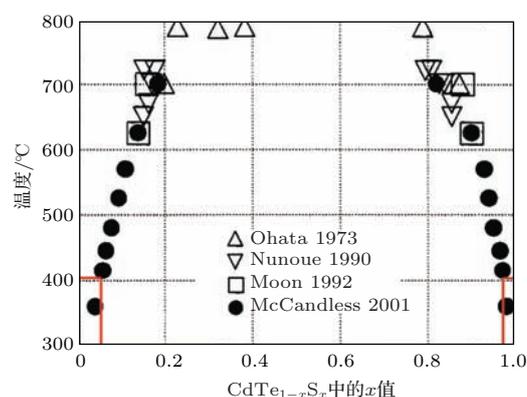


图6 CdTe-CdS膜二元相图

2.3 铁电-半导体耦合光伏机制的验证

2013年,中科院电工研究所化合物薄膜太阳能电池组继续沿用这条技术路线不仅将CdS铁电-半导体耦合电池的效率提高到了8.81% ($\phi = 3$ mm),而且通过多种表征手段得到了铁电-半导体耦合光伏器件运行机理的微观和宏观证据^[8,9],并且发现了一些有趣的新现象.

在微观方面,首先,对退火后的CdSTe薄膜进行压电力显微镜扫描,发现薄膜存在明显的压电响应畴壁结构,且薄膜晶界处具有确定的铁电性质,即电滞回线现象.图7给出了同样退火工艺后的CdSTe薄膜和纯CdTe薄膜的压电力显微镜扫描振幅.图8给出了退火处理后CdSTe薄膜晶界位置(图7C点)的局域偶极矩与AC驱动信号之间的相位差(Phase)和DC偏转电压(V)之间的关系^[9],即偶极矩与薄膜表面法线方向之间的夹角随偏压的变化关系,证明确实具有明显的电滞回线特征.其次,通过XRD, SEM, EDS, STEM等数据的对比分析,观察到了薄膜在退火后出现了明显的相分离,证明了富硫的六方相纤锌矿结构CdS_{0.956}Te_{0.044}颗粒和富碲的立方闪锌矿结构CdS_{0.04}Te_{0.96}晶粒同时存在.证明了当初设想的通过高温相分离方法在膜二元CdS-CdTe薄膜中形成六方相铁电-半导体耦合颗粒确实得以实现.

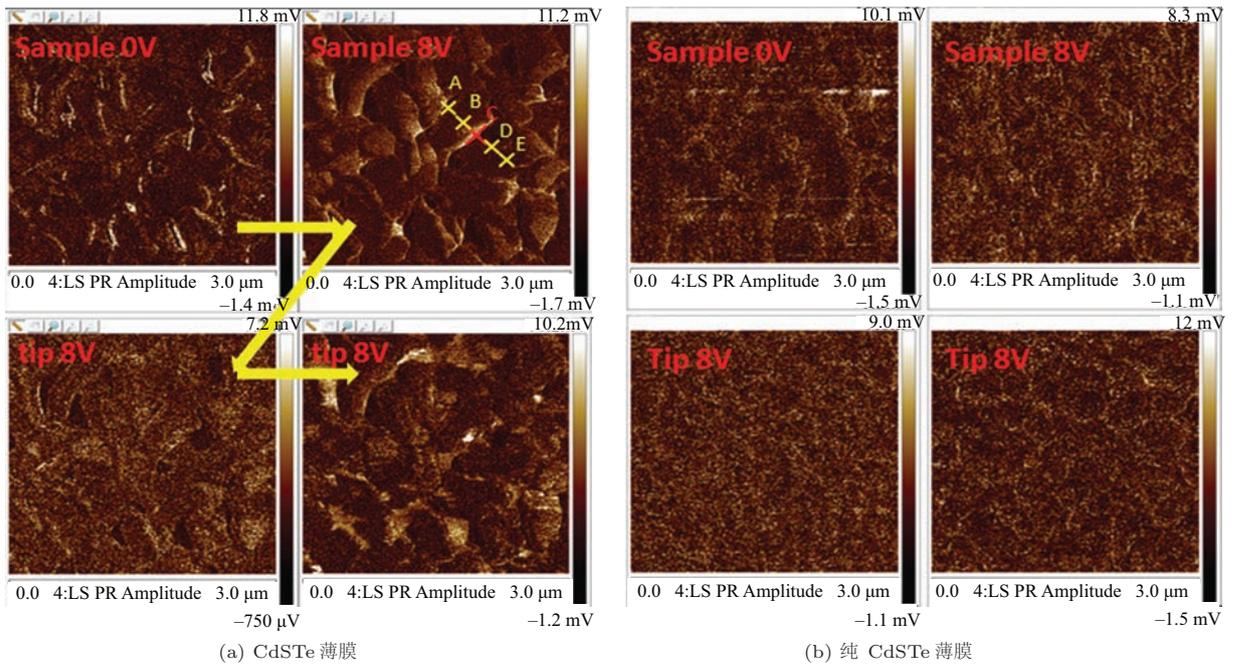


图7 (a) CdS 薄膜退火处理后薄膜压电力显微镜扫描振幅图; (b) 纯 CdTe 薄膜退火处理后薄膜压电力显微镜扫描振幅图

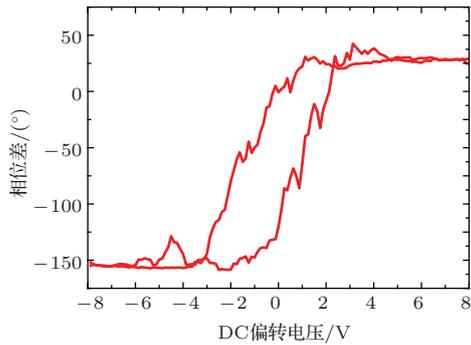


图8 局域偶极矩与 AC 驱动信号之间的相位差和 DC 偏转电压之间的关系

在宏观方面, 观察到这种器件具有类似电滞回线的特征, 即电池的开路电压可以受 DC 外电场调制. 图 9 给出了 CdS 纳米偶极子铁电-半导体耦合光伏器件与传统 CdS/CdTe p-n 结光伏器件的开路电压 V_{oc} 与外偏压电场 $E_{external}$ 之间的关系 [9]. 采用“ITO/CdS nanopole-CdTe/ITO”对称结构的器件, 其初始 V_{oc} 虽然只有 -150 mV, 但是当所施加的 DC 外偏压电场强度在 $+7 \times 10^4$ V/cm 至 -7×10^4 V/cm 之间变化过程中, 发现 V_{oc} 可以被分别减小和增大到 -100 mV 和 -270 mV. V_{oc} 为负值代表电池在光照下迎光面出现高电势, 背光面出现低电势; 正值则相反. 这里的 V_{oc} 都是在撤去外偏压并将电池两极短路 5 s 后, 在 1 个太阳光强的光照下测得的, 因此不存在外偏压与电池 V_{oc} 叠加的可能性. 对“FTO/CdS/CdTe/金属”结构的传统 p-n 结器件施加同样的直流电场, 却发现 V_{oc} 只有

10 mV 的变化. 这种现象在 CdS-CdTe 材料体系中是首次被报道. 因而不仅证明铁电-半导体耦合的极化对这种电池的输出电压起到了关键贡献, 而且由于输出电压可以被外电场调制, 为进一步提高这种电池的效率提供一种新的技术途径. 这种技术无法在 p-n 结光伏器件中实现, 因为传统 p-n 结光伏器件的 V_{oc} , 取决于 p 型和 n 型层在光照条件下的准费米能级差. 对 p-n 结器件施加外偏压, 既不能改变两层材料中的掺杂载流子浓度, 也不能改变光生过剩载流子浓度, 因此器件的静电势差不受外偏压

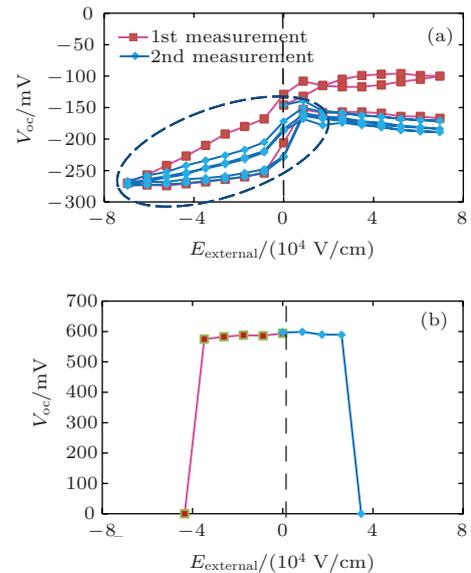


图9 光伏器件开路电压 (V_{oc}) 与外偏压电场强度 ($E_{external}$) 的关系 (a) CdS 铁电-半导体耦合光伏器件; (b) 传统 CdS/CdTe p-n 结光伏器件

的影响. 该工作采用相同的材料、设备和相近的工艺, 仅仅通过改变器件的结构就得到了这种完全不同的内建电场特性, 可知极化电场的作用是很明显的.

实际上, 基于人类过去十几年积累的观察结果^[10-12], 多种无机材料(如CdS, CdSe, ZnO等)的纳米颗粒都具有很强的偶极矩, 可用于构建铁电-半导体耦合光伏器件.

2.4 铁电-半导体耦合光伏器件研究的最新进展

2014年, 中国科学院电工研究所再次将CdS铁电-半导体耦合光伏器件的性能提高到11.3% ($\phi = 3 \text{ nm}$) (见图10). 同时测量的一组电池的平均效率也达到了11%. 特别是这次电池性能的提高是通过在电池制备过程中对CdS-CdTe膜二元化合物薄膜施加DC偏压实现的. 通过在高温退火过程中, 对薄膜不同位置施加不等的DC偏压, 电场强度在 $(1-5) \times 10^4 \text{ V/cm}$ 之间, 发现电池的 V_{oc} 和效率均有明显增大. 其中 V_{oc} 在0.55—0.65 V的范围, 而作为同样薄膜没有施加偏压制备出的参考电池 V_{oc} 只有0.45—0.5 V.

3 类似原理在光伏器件中的出现

3.1 偶极子场作为结场的辅助

3.1.1 在其他光伏器件中的应用

类似的偶极子场对有机太阳能电池^[14-16]和量子点敏化太阳能电池^[17]的贡献也在近几年内被相继发现. 例如, CdS/ZnSe核壳结构量子点敏化电池^[17], 在光照条件下空穴由于无法传导出而在ZnSe核中积累, 与 TiO_2 之间形成光诱导偶极子; 这个光诱导偶极子场将 TiO_2 的能带提高了100 meV, 导致了电池 V_{oc} 的提高, 如图11所示. 而在有机太阳能电池中^[14,15], 通过导入铁电聚合物层来获得高达 10^5 V/cm 的内建电场强度并提高 V_{oc} . 其物理机制与铁电-半导体耦合电池相同, 均是采用具有偶极性的铁电材料来形成内建电场来分离光生电子-空穴对, 而依靠其他光吸收介质实现光电转换获得电流, 从而实现功率输出的功能. 与铁电-半导体耦合电池的区别在于, 目前仅使用了有机铁电材料.

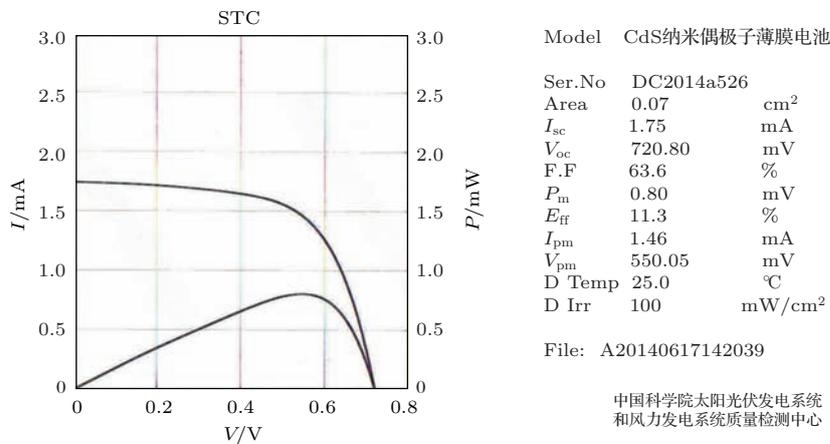


图10 转换效率为11.3%的CdS铁电-半导体耦合光伏器件的I-V和P-V曲线

表1 铁电-半导体耦合光伏器件研究历史简表

年份	机构	主要进展	文献
2008	美国 Toledo University	提出纳米偶极子电池原理	[3,5]
2009	美国 Toledo University	8.3%	[6]
2012	中国科学院电工研究所	8.81%	[8]
2013	中国科学院电工研究所	原理验证	[9]
2014	中国科学院电工研究所	11.3%	http://www.pv-tech.cn/news/

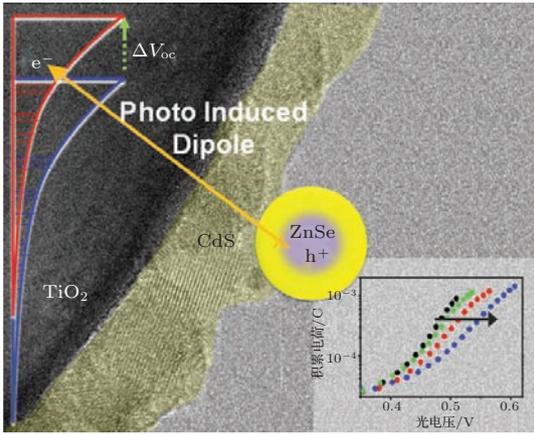


图 11 CdS/ZnSe 核壳结构量子点敏化电池的光诱导偶极子提高 V_{oc} 的原理图 [17]

3.1.2 在压电光电子器件中的应用

近年来, 纤锌矿结构的压电半导体材料引起了许多关注和研究兴趣, 其中包括了 ZnO, GaN, InN 及 CdS 等 [18–23]. 这些材料由于具有压电和半导体耦合的特性, 其纳米和微米导线已用于构建纳米发电机 [24–26]、压电场效应晶体管 [27]、压电二极管 [28]、压电化学传感器 [29] 等多种新型器件, 形成了压电电子学. 以美国王中林教授为代表的团队在该领域进行了大量深入的研究, 并取得了许多新颖的成果. 这个新领域利用晶格中产生的压电势来控制电荷的运输方式, 用于制备电子机械器件, 例如微电子机械系统、纳米机器人、人机界面及传感器等.

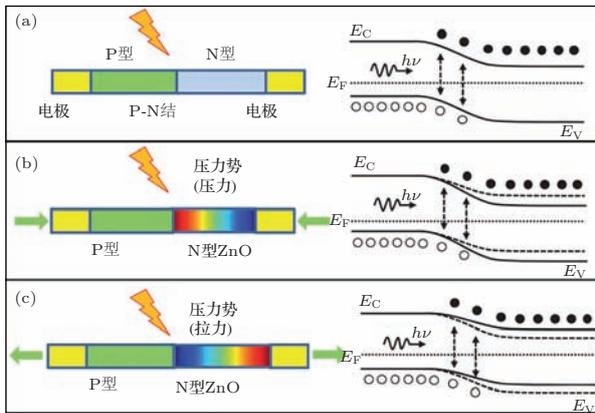


图 12 ZnO 压电光电子器件的原理示意图 [30]

ZnO 是一种常见的宽带隙 II-VI 族化合物, 是非常重要的光电子器件半导体之一, 在常温、常压下其稳定结构和 CdS 相同, 是六方相纤锌矿晶体结构, 具有明显的压电特性. ZnO 的压电特性也有被应用于光伏、光电子器件 [30,31], 但仅限于利用 ZnO 纳米线或纳米带作为二极管的 n 型层 (p 型 ZnO 较难获得). 如图 12 所示, 这种器件依靠 ZnO 纳米线

或纳米带中由内应力产生的偶极子场调节二极管结场的强度, 以获得更高的输出电压和更好的器件性能. 基本上仍然是二极管器件结构, 偶极子场仅作为补充形式, 并未触及器件结构和光伏效应机理的本质改变.

3.2 偶极子场替代结场

3.2.1 铁电光伏器件应用

早在 20 世纪 70 年代, 人们就先后发现 $SbSi_{0.35}Br_{0.65}$ 固溶体 [32] 和 $BaTiO_3$ 单晶体 [33], 这些铁电材料在光照条件下会出现异常的光伏效应, 其光电压远大于材料本身的光学带隙 ($V_{oc} \gg E_g$). 由于铁电材料薄膜内电极化的存在, 可以在其内部形成内建电场, 因此这种材料的光伏效应并不局限于界面附近, 不需要在器件中构建复杂的多层结构. 虽然在 20 世纪 70 和 80 年代铁电材料光伏效应曾一度引起了许多研究者的兴趣 [34–38], 但是始终无法获得合理的转换效率. 21 世纪以来, 随着光伏生产和应用规模的扩大, 铁电材料光伏效应再次成为研究关注点. $Sn_2P_2S_6$ [39]、 $(Pb_{0.97}La_{0.03})(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ [40,41], $BiFeO_3$ [42] 等铁电材料先后成为研究关注的对象. 如图 13 所示的 2011 年由 Seidel 等人报道的 $BiFeO_3$ 铁电畴壁薄膜, 在薄膜表面形成连续多层的铁电畴壁, 这种结构在光照下能够提供高达几十伏的输出电压 [43], 曾受到广泛的关注. 然而, 由于铁电材料的光吸收性能和光生载流子的输运性能没有明显提高, 以致器件的量子效率极低 ($\sim 10^{-5}$) [43], 远低于常规 p-n 结光伏器件的量子效率 ($\sim 10^{-1}$). 这主要是因为: 1) 铁电材料通常是宽带隙材料, 只能吸收紫外波段的光线 [44, 45], 而对于可见光和近红外的吸收都很弱; 2) 本质上铁电材料的电导率都很低, 阻碍了光生载流子在电场中的漂移, 而提高电导率又可能导致材料内部漏电, 致使无法维持足够强的电极化 [46]. 因此, 如何在保持铁电材料的强极化电场的同时, 又能获得合理的可见光吸收率、光电导就成为获得理想的无结光伏器件研究的关键问题. 虽然铁电-半导体耦合光伏器件和铁电光伏器件都利用了铁电材料实现光伏效应, 但是却有本质的区别. 因为铁电光伏器件是试图将产生内建电场和光生载流子的双重功能同时赋予一种材料, 而铁电-半导体耦合光伏器件则将两种功能分别赋予两种材料, 同时又将两种材料巧妙的耦合起来实现光伏器件功率输出的功能. 因此, 铁电-半导体耦合光伏器件更应该称为“铁电-半导体耦合光伏器件”.

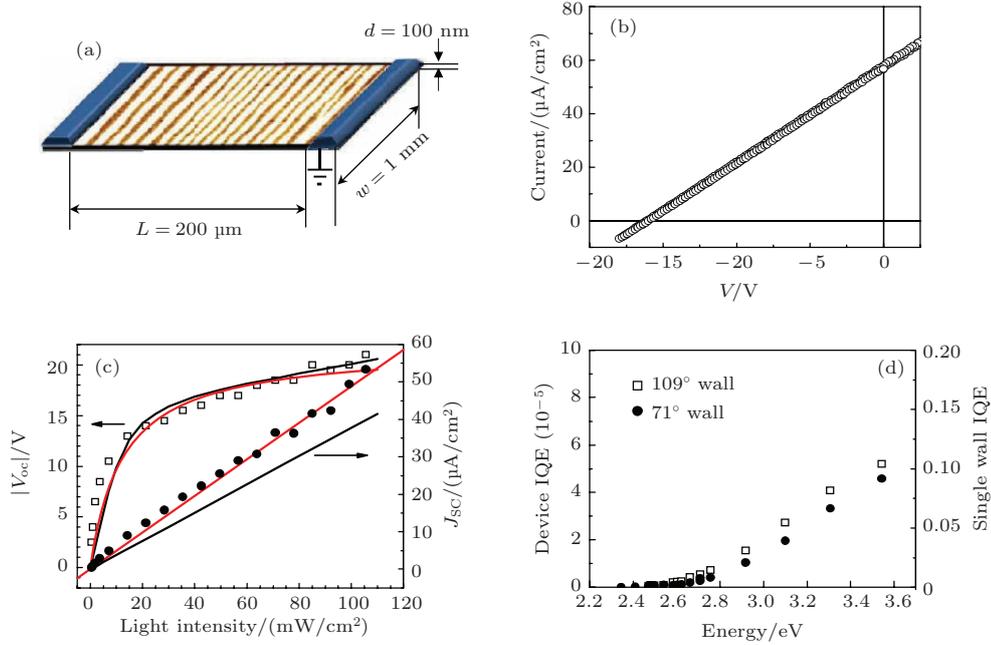


图 13 BiFeO₃ 铁电畴壁光伏效应 [43]

3.2.2 钙钛矿太阳能电池

最近几年来, 以钙钛矿结构有机金属卤化物 [CH₃NH₃PbX₃ (X=Cl, Br, I)](或 MAPbX₃) 作为吸光材料的薄膜太阳电池(即钙钛矿太阳电池)转换效率迅速得到提高, 已经成为太阳能技术研究

前沿, 受到全世界的关注与重视. 然而, 由于这种电池最初使用了与染料敏化电池类似的材料和结构, 随后还采用了与异质结薄膜类似的结构, 其高性能光伏效应的机理仍存在不少争论. 既有认为是基于敏化原理的 [47], 也有认为是 p-n 结原理的 [48].

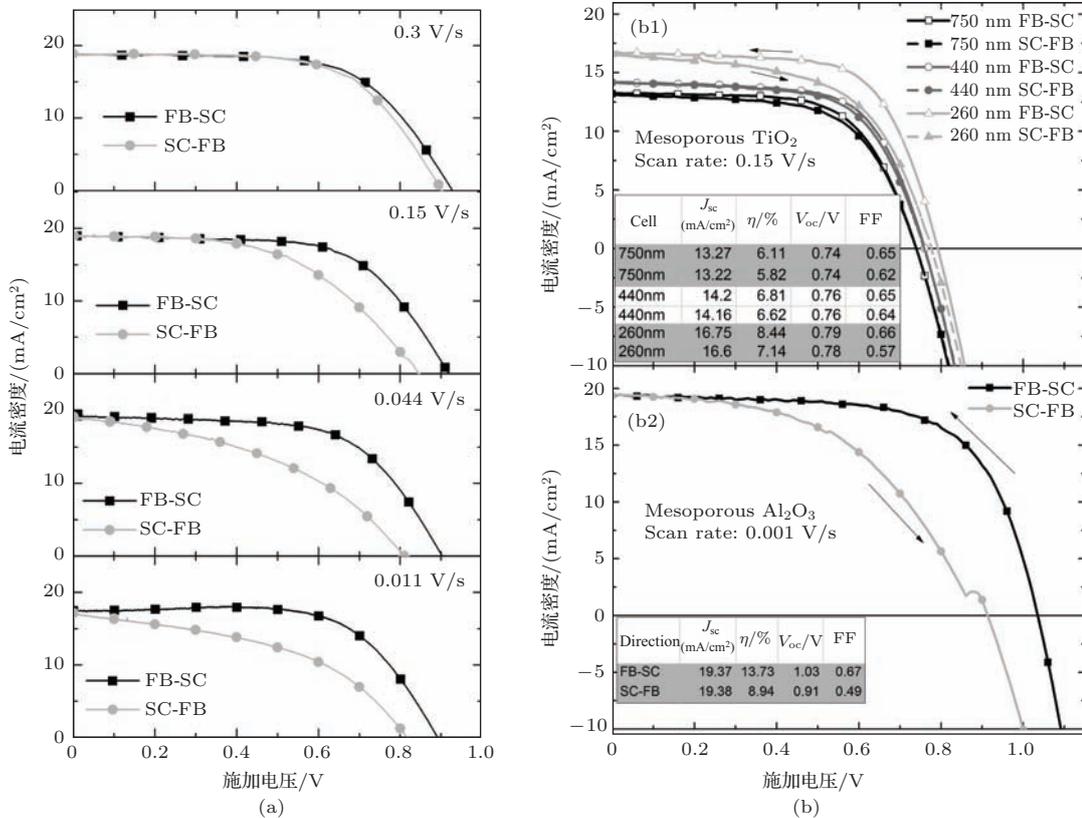


图 14 无多孔层平面结构 (a) 和采用 TiO₂ 多孔层 (b1)、Al₂O₃ 多孔层 (b2) 的 CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x 混合有机金属卤化物钙钛矿电池不同扫描方向的 I-V 曲线 [49]

2014年初Snaith等人^[49]在钙钛矿电池中发现了反常迟滞现象,为钙钛矿具有大于1 V的开路电压提供了新的研究思路和物理机理.他们发现,无多孔层平面结构的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 混合有机金属卤化物钙钛矿电池的 $J-V$ 曲线,根据偏压扫描的方向不同有显著的不同;从正偏压向短路方向(FB-SC)扫描时的 V_{oc} 和FF均比反向扫描时大, J_{sc} 却没有明显区别(图14(a)).而且电压扫描速度越小,这种差别就越大.而当采用 TiO_2 多孔层(图14(b1))和 Al_2O_3 多孔层(图14(b2))时,只要钙钛矿层没有完全浸润在多孔层中,存在固态钙钛矿覆盖层,电池就存在同样的迟滞现象.Snaith等人还研究了两种结构的电池:1)去掉n型 TiO_2 只留下FTO作为导电电极;2)去掉p型空穴传输层,留下Au背金属电极.正反向 $J-V$ 扫描结果如图15所示,可见电滞回线更加明显.他们认为迟滞现象主要是由钙钛矿材料本身的性质引起的,接触材料(p型和n型)、 TiO_2 和 Al_2O_3 多孔结构、和所谓的平板异质结结构对电滞回线影响不大.Snaith等人提出了三种物理机理对钙钛矿电池的迟滞现象进行解释:1)钙钛矿层在界面处或靠近界面处有很多缺陷,产生界面态;2)过量的离子作为间隙缺陷,在电场下向两极运动;3)钙钛矿材料本身的铁电性.

Gottesman等人^[50]也利用这三种物理机制对 MAPbI_3 材料的光电导缓慢响应现象进行了分析.

如图16所示,他们对两块金电极之间的 MAPbI_3 薄膜施加直流偏压,同时测量薄膜的光暗电流区别,发现在光照开始后的光电流有两种瞬态表现:1)尖峰→衰减→稳定;2)单调上升→稳定.两种瞬态变化的时间常数都随暗态维持时间的增加而增大,但是偏压的大小和方向不能决定瞬态变化情况出现的类型.他们提出了与Snaith等人^[49]类似的三种可能物理机制:1)光照在 MAPbI_3 内部诱导出载流子缺陷;2)在电场和光照条件下,MA离子在薄膜内部迁移;3)在光照和电场作用下, MAPbI_3 内部偶极子发生对齐运动,即极化过程.然而经分析,他们认为前两种可能性均不能解释在

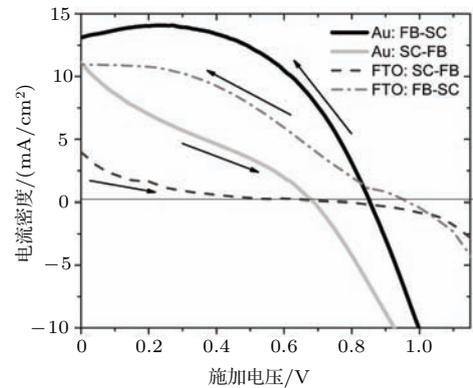


图15 没有spiro-OMeTAD(仅Au电极)和没有 TiO_2 (仅FTO)的钙钛矿电池不同扫描方向的 $J-V$ 曲线^[49]

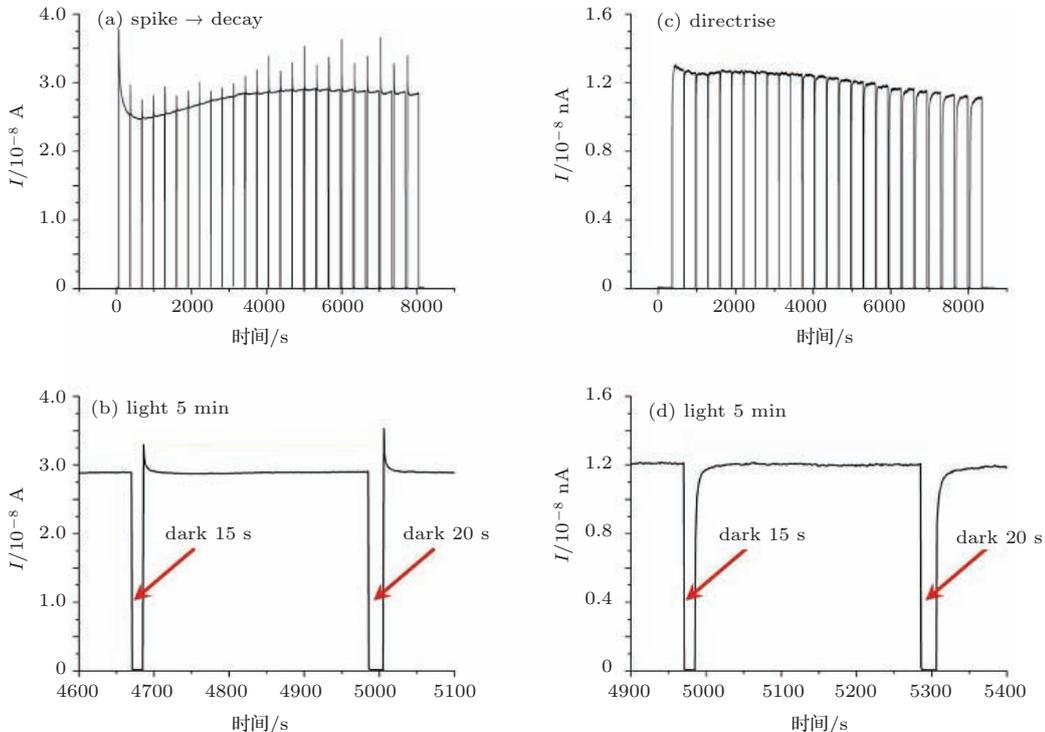


图16 MAPbI_3 的两种光暗电流瞬态行为^[50]

同一种材料中同时存在两种相反的瞬态现象的情况. 因此, 他们认为材料内部存在偶极子, 光照和偏压诱导使偶极子发生极化才是同时出现这两种现象的物理本质. 通过密度泛函理论计算, Gottesman 等发现, 在光照和偏压下, 甲基铵离子的旋转自由度增强, 并可能会受电场影响形成极化. 沉积参数决定了薄膜的结构和取向, 不同的结构和取向使得某些结构中光电导增强, 而某些结构中光电导减弱.

虽然只是理论计算结果, 却为钙钛矿电池中的某些奇特现象提供了有力的解释, 如电池功率在光照条件下趋于一个最大值, 以及在 $I-V$ 扫描中表现出的迟滞现象. 这种结论与铁电-半导体耦合光伏效应的机理在物理机制本质上是一样的: 材料本身具有铁电性, 极化电场在器件光伏效应中起主导作用. MAPbX_3 ($X=\text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$) 类有机金属卤化物钙钛矿材料的带隙为 1.55 eV^[51,52], 和 CdTe (1.5 eV)、 GaAs (1.43 eV) 一样与地面阳光的光谱匹配非常好; 具有高的吸收系数, 是很好的吸收材料. 同时, 钙钛矿材料中固有的偶极性结构为形成偶极子极化电场提供了结构基础. 从另一个方面考虑, 偶极子极化场的存在也很容易解释为什么钙钛矿电池没有经过精细的界面态控制和外延薄膜生长, 仅通过非真空沉积技术就能在这种器件中普遍得到 $V_{\text{oc}} > 1.0$ V 的突出性能^[53,54].

4 广义的偶极子器件

如前所述, 铁电-半导体耦合光伏器件实际是铁电-光伏介质耦合器件, 不仅利用了铁电材料的极化为电池提供高开路电压, 同时也保持了光伏吸光材料对可见光的高吸收率, 为电池提供光生电流, 这是铁电-半导体耦合光伏器件和铁电光伏器件的区别所在. 但应该承认铁电-半导体耦合光伏器件、铁电光伏器件甚至可能钙钛矿电池都是基于偶极子电场构建的, 因此是否可以统称为“偶极子光伏器件”呢?

同时, 传统的结场型(p-n 结和肖特基结) 光伏器件的内建电场是由两层类型相反的半导体材料在界面附近形成的正、负固定电荷构建而成的, 这种在界面附近分布的固定电荷区域(即耗尽区) 实际上是一种面分布的偶极子(图 17(a)), 因此广义概念而言, 结场型器件也是一种偶极子器件. 而铁电-半导体耦合电池的概念将偶极子电场的产生从

“面”偶极子扩展为“体”偶极子矩阵(图 17(b)). 这样看铁电-半导体耦合光伏器件、铁电光伏器件和结场型光伏器件都可以统一在一个偶极子光伏器件的理论体系内.

本文所描述的这些新现象、新概念、新器件和新原理表明, 有必要从一个更开阔的角度来归纳偶极子场构建的半导体器件, 并对其运行现象和机理进行预测. 这种偶极子场半导体器件将由宏观极化的偶极子矩阵来提供内建电场, 可能还包括偶极子场效应三极管、偶极子场光伏器件、偶极子发光二极管、偶极子场逻辑器件、偶极子场光电探测器等. 理论上, 偶极子场概念不仅应能同样描述和解释传统结场器件的工作行为, 也应能解释和预测结电场以外其他偶极子场半导体器件可能出现的“非经典”行为, 例如在 CdS 铁电-半导体耦合电池中发现的输出电压在受外偏压作用下的类电滞现象(图 9). 这种偶极子场半导体器件除了针对以无机材料为基础的器件, 也可能延伸到有机半导体. 基于偶极子场半导体器件的非经典行为, 有望涌现出许多新的应用.

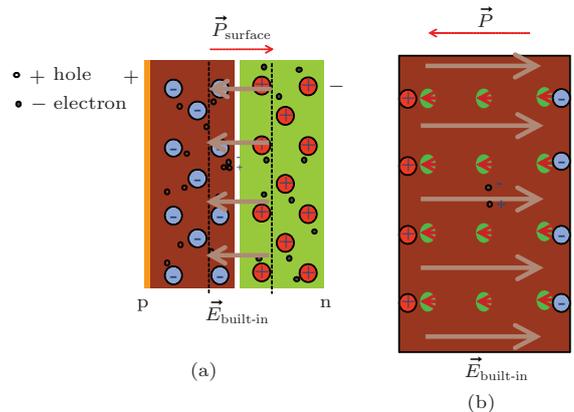


图 17 内建电池 ($E_{\text{built-in}}$ 绿色实线箭头) 和偶极矩 (P 红色虚线箭头) 的示意图 (a) 传统 p-n 结器件 (b) 铁电-半导体耦合光伏器件

5 结 论

本文概述分析了铁电-半导体耦合光伏器件、钙钛矿光伏器件、铁电光伏器件、压电光电子器件, 以及含有光诱导偶极子场的有机太阳能电池和量子点敏化太阳能电池, 发现偶极子极化电场在半导体器件中不仅可作为对结电场的一种有益补充形式, 甚至可以作为器件内建电场的主导形式. 这种以偶极子电场为主导的偶极子场半导体器件广义上有望涵盖经典结场结构器件的模型, 同时又可解

释和预测结场结构以外其他偶极子场半导体器件可能出现的非经典行为。这些新器件可能出现的非经典行为,有可能会刺激人类产生许多新的创新思路、创造新发明和新应用。

参考文献

- [1] Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudi F, Heeger A J 1995 *Science-AAAS-Weekly Paper Edition* **270** 1789
- [2] O'regan B, Grfitzeli M 1991 *nature* **353** 737
- [3] Shvydka D, Karpov V G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 053507
- [4] Shvydka D, Karpov V G 2008 *33th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* San Diego, CA, USA, May 11–16 2008 p1
- [5] Shvydka D, Karpov V G 2009 *US Patent* 2009094366
- [6] Jha R, Liu X, Wieland K, Ordosgoitti J, Paudel.N, Sun K, Commpaan A 2010 *MRS Spring Meeting* San Francisco, CA , USA , April 26, 2010 p1260
- [7] McCandless B E, Hanket G M, Jensen D G, Birkmire R W 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 1462
- [8] Huang F, Liu X 2013 *Appl.Phys. Lett.* **102** 103501
- [9] Huang F, Liu X, Wang W 2013 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* DOI: 10.1002/pip.2432
- [10] Schmidt M E, Blanton S A, Hines M A, Guyot-Sionnest P 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 5254
- [11] Blanton S A, Leheny R L, Hines M A, Guyot-Sionnest P. 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 865
- [12] Shim M, Guyot-Sionnest P 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 6955
- [13] Zhang X, Zhang Z, Glotzer S C 2007 *J. Chem. Phys. C* **111** 4132
- [14] Nalwa K S, Carr J A, Mahadevapuram R C, Kodali H K, Bose S, Chen Y Q, Petrich J W, Ganapathysubramanian B, Chaudhary S 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 7042
- [15] Garbugli M, Porro M, Roiati V, Rizzo A, Gigli G, Petrozza A, Lanzani G 2012 *Nanoscale* **4** 1728
- [16] Zi Li, Xu Zhang, Gang Lu 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 9845
- [17] Buhbut S, Itzhakov S, Hod I, Oron D, Zaban A 2013 *Nano Lett.* **13** 4456
- [18] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L 2001 *Science* **291** 1947
- [19] Lu W, Lieber C M 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 387
- [20] Wang Z L 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 3553
- [21] Wang Z L 2007 *Adv. Mater.* **19** 889
- [22] Wang Z L 2009 *Materials Science and Engineering: Reports* **64** 33
- [23] Wang Z L 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 1388
- [24] Wang Z L, Song J 2006 *Science* **312** 242
- [25] Wang X, Song J, Liu J, Wang Z L 2007 *Science* **316** 102
- [26] Qin Y, Wang X, Wang Z L 2008 *Nature* **451** 809
- [27] Wang X, Wang X, Zhou J, Hui J, Liu J, Xu N S, Wang Z L 2006 *Nano. Lett.* **6** 2768
- [28] He J H, Hsin C L, Liu J, Chen L J, Wang Z L 2007 *Adv. Mater.* **19** 781
- [29] Lao C S, Kuang Q, Wang Z L, Pack M C, Deng Y L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 262107
- [30] Zhang Y, Yang Y, Wang Z L 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 50
- [31] Zhang Y, Liu Y, Wang Z L 2011 *Adv. Mater* **23** 3004
- [32] Grekov A A, Malitskaya M A, Spitsyna V D 1970 *Sov. Phys. Crystallogr* **15** 423
- [33] Volk T R, Grekov A A, Kosonogov N A, Fridkin V M 1973 *Sov. Phys. Solid State* **14** 2740
- [34] Stefanovich S Y, Malhasyan S S, Venevtsev Y N 1980 *Ferroelectrics* **29** 59
- [35] Fridkin V M, Popov B N, Verkhovskaya K A 1978 *Appl. Phys.* **16** 313
- [36] Fridkin V M, Popov B N 1978 *Soviet Physics Uspekhi* **21** 981
- [37] Kraut W, Baltz R 1979 *Phys. Rev. B* **19** 1548
- [38] Presting H, Von Baltz R 1982 *Phys.Status .Solidi. B* **112** 559
- [39] Cho Y W, Choi S K, Vysochanskii Y M 2001 *J. Mater. Res.* **16** 3317
- [40] Qin M, Yao K, Liang Y C 2009 *Appl.Phys.Lett.* **95** 022912
- [41] Qin M, Yao K, Liang Y C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 122904
- [42] Choi T, Lee S, Choi Y J, Kiryukhin V, Cheong S W 2009 *Science* **324** 63
- [43] Seidel J, Fu D, Yang S Y, Alarcón-Lladó.E, Wu J X, Ramesh R, Ager J W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 126805.
- [44] Studenyak I P, Mitrovciij V V, Kovacs G S 2001 *Ferroelectrics* **254** 295
- [45] Gu B, Wang Y, Wang J, Ji W 2009 *Opt.Express* **17** 10970
- [46] Huang H 2010 *Nat.Photonics* **4** 134
- [47] Lee M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T, Snaith H 2012 *Science* **338** 643
- [48] 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
- [49] Snaith H, Abate A, Ball J, Eperon G, Leijtens T, Noel N, Stranks S Wang J T, Wojciechowski K, Zhang W 2014 *J. Phy. Chem. Lett.* **5** 1511
- [50] Gottesman R, Haltzi E, Gouda L, Tirosh S, Bouhadana Y, Zaban A 2014 *J. Phy. Chem. Lett.* **5** 2662
- [51] Nayak P, Bisquert J, Cahen D 2011 *Adv. Mater.* **23** 2870
- [52] Hodes G 2013 *Science* **342** 317
- [53] Lee M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T, Snaith H 2012 *Science* **338** 643
- [54] Edri E, Kirmayer S, Cahen D, Hodes G 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 897

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

History and latest development of ferroelectric-semiconductor coupled photovoltaic devices*

Yang Biao Liu Xiang-Xin[†] Li Hui

(Key Laboratory of Solar Thermal Energy and Photovoltaic System, Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 20 October 2014; revised manuscript received 13 December 2014)

Abstract

This paper introduces the history and current research status of the novel ferroelectric-semiconductor coupled photovoltaic devices, in which a ferroelectric field of polarized dipoles from nanoparticles separates the photogenerated carriers. Fabrication of such devices by combining a CdS nanodipole and a CdTe absorber via a feasible method is described, which involves a phase segregation process of CdS from a CdS–CdTe pseudobinary system. An irregular behavior is observed on this type of devices, i.e. the hysteresis of open circuit voltage due to external bias of direct-current (DC) electric field. Other macroscopic and microscopic evidences of the dipole field photovoltaic effect are also described. Meanwhile, similar photovoltaic mechanism observed in other types of solar cells are also discussed, such as organic photovoltaic devices and quantum dot devices with photo-induced dipole polarization field, piezo-phototronic devices, ferroelectric photovoltaic devices, as well as perovskite solar cells. It is apparent that the polarization field of dipoles not only exists in the various types of photovoltaic devices, but also may dominate the behavior of devices. Therefore, we propose that a new concept of dipole field semiconductor devices could be properly used to explain the photovoltaic behavior of both junctional and un-junctional devices. The junctional devices could function with either pn junction or Schottky junction, while the un-junctional devices include all the devices mentioned above. We expect that various innovation should be inspired by this concept in photovoltaic community.

Keywords: ferroelectric-semiconductor coupled solar cell, nano-dipole solar cell, dipole field semiconductor devices

PACS: 88.40.H-, 73.40.Lq, 71.55.Gs, 77.90.+k

DOI: 10.7498/aps.64.038807

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61274060, 51472239), the Research Foundation of IEE, CAS (Grant No. Y110471CSB), the 100 Talents Preferred Support Program of the CAS (Grant No. Y210431C41), and the Chinese Academy of Sciences Innovative and Interdisciplinary Team Award—“High-efficiency Utilization of Renewable Energy Resources Innovative and Interdisciplinary Team”.

[†] Corresponding author. E-mail: shinelu@mail.iee.ac.cn