

# 钙钛矿太阳能电池的研究进展

杨英, 高菁, 崔嘉瑞, 郭学益

(中南大学 冶金与环境学院, 中国有色金属工业清洁冶金工程研究中心, 长沙 410083)

**摘要:** 钙钛矿太阳能电池由纳米晶致密层、钙钛矿型光活性层  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )、空穴传输层及对电极组成。其中光活性层吸光材料的种类及其成膜技术、空穴传输层材料类型及结构设计是影响钙钛矿太阳能电池光电性能的重要因素。本文结合钙钛矿太阳能电池近年来的最新研究进展, 对影响器件光电性能的关键因素: 光吸收层、空穴传输层、工艺参数以及结构设计等进行综述, 同时展望了钙钛矿太阳能电池未来的发展趋势。

**关键词:** 有机/无机杂化钙钛矿吸光材料; 空穴传输层; 工艺参数; 结构设计; 综述

中图分类号: TM914 文献标识码: A

## Research Progress of Perovskite Solar Cells

YANG Ying, GAO Jing, CUI Jia-Rui, GUO Xue-Yi

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Cleaner Metallurgical Engineering Research Center, Non-ferrous Metal Industry of China, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Development of perovskite solar cell is very fast in recent years due to its low cost and high photoelectric conversion efficiency. The perovskite solar cell is generally composed by the compact nanocrystalline layer, light absorber  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), hole transporting layer, and counter electrode. Among these components, the light absorber species and its preparation techniques, hole transporting material species and the structure design of the device are the most important factors, which directly affect the photovoltaic performances of perovskite solar cells. This paper summarizes the effect of the light-absorbers, hole transport materials, processing parameters, and device structural design on the photovoltaic properties of perovskite solar cells according to recent research progresses in this field. And the development trends of the perovskite solar cells are proposed.

**Key words:** organic/inorganic hybrid perovskite light-absorber; hole transporting materials; processing parameters; structure design; review

2009年, Kojima等<sup>[1]</sup>首次研制出以钙钛矿型有机/无机杂化材料代替有机染料分子作为吸光材料的太阳能电池(效率3.8%)。2012年, Lee等<sup>[2]</sup>报道了光电转换效率为10.9%的钙钛矿太阳能电池, 使该类太阳能电池的研究进入一个全新的时代。2013年, 钙钛矿太阳能电池光电转换效率已超过15%<sup>[3]</sup>, 被《Science》评选为2013年十大科学突破之一<sup>[4]</sup>。2014

年, Yang教授<sup>[5]</sup>通过不断优化制备工艺, 将器件光转换电效率提高至19.3%。随后, KRICT研究所将光电转换效率提高至20.1%<sup>[6]</sup>。

## 1 钙钛矿太阳能电池简介

钙钛矿太阳能电池的结构如图 1(a)所示, 其中

收稿日期: 2015-05-06; 收到修改稿日期: 2015-07-06

基金项目: 中南大学教师研究基金(905010104); 教育部留学归国基金

Teacher Research Fund of Central South University (905010104); Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholar, State Education Ministry

作者简介: 杨英(1980-), 女, 副教授. E-mail: muyicaoyang@csu.edu.cn

通讯作者: 郭学益, 教授. E-mail: xyguo@csu.edu.cn

吸光材料  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 具有典型  $\text{ABX}_3$  型立方晶体结构(如图 1(b))<sup>[7]</sup>。该结构中 A 代表有机胺阳离子(如  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  等), 占据立方八面体的体心; B 代表可配位形成八面体的金属阳离子, 如  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等; X 代表可与 B 配位形成八面体的阴离子, 可由  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$  等构成。该类有机/无机杂化钙钛矿材料中卤素八面体共顶连接, 形成稳定的三维网络结构。

图 2 列出了钙钛矿太阳能电池中常用吸光材料( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) 的能级示意图, 从图中可以看出, 它与  $\text{TiO}_2$  以及空穴传输材料之间均具有良好的能级匹配, 使光活性层吸收光能产生的自由电子有效注入  $\text{TiO}_2$  膜层的同时, 空穴可以顺利从光活性层传输到对电极<sup>[8-9]</sup>。

与传统染料敏化太阳能电池相比, 钙钛矿太阳能电池以具有极佳电荷/空穴传输性能的有机/无机

杂化钙钛矿型吸光材料作为吸光材料, 部分钙钛矿材料中电子和空穴的输运长度均大于  $1\ \mu\text{m}$ <sup>[10]</sup>, 能够同时完成光生载流子的激发、运输、分离以及转化过程, 具有优良的光吸收性质及高效的光电转换特性。但钙钛矿型吸光材料也存在明显不足, 从图 2 可以看出最常用的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  能隙为  $1.5\ \text{eV}$ , 意味着所有低于这一能量的红外光子都无法被吸收用于光电转换。因此, 充分扩展器件对太阳光的利用率是提高其性能的关键。我们前期研究工作表明<sup>[11]</sup>, 通过连续离子层吸附反应法在  $\text{TiO}_2$  膜与  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  吸光层之间沉积  $\text{PbS}$  量子点, 可以有效提高  $800\sim 1200\ \text{nm}$  近红外区间光的吸收及其相应器件的光电转化效率, 这与 Etgar 等团队的研究结果一致<sup>[12-13]</sup>。

钙钛矿太阳能电池结构分为介观结构和平面异质结构两种。其中介观结构与染料敏化太阳能电池相似,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  吸光材料附着在具有介观尺寸

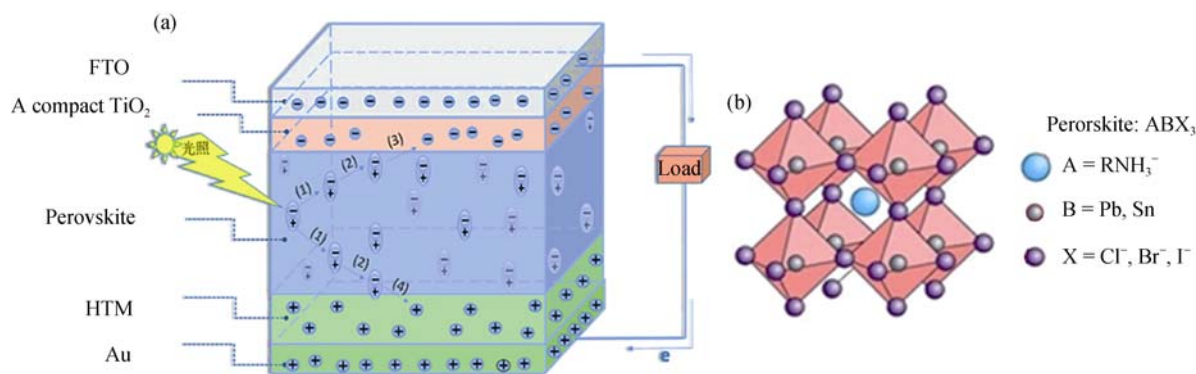


图 1 钙钛矿太阳能电池的结构(a)和典型  $\text{ABX}_3$  型立方晶体结构(b)<sup>[7]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of current generation mechanism of perovskite solar cells (a) and cubic perovskite crystal structure (b)<sup>[7]</sup>

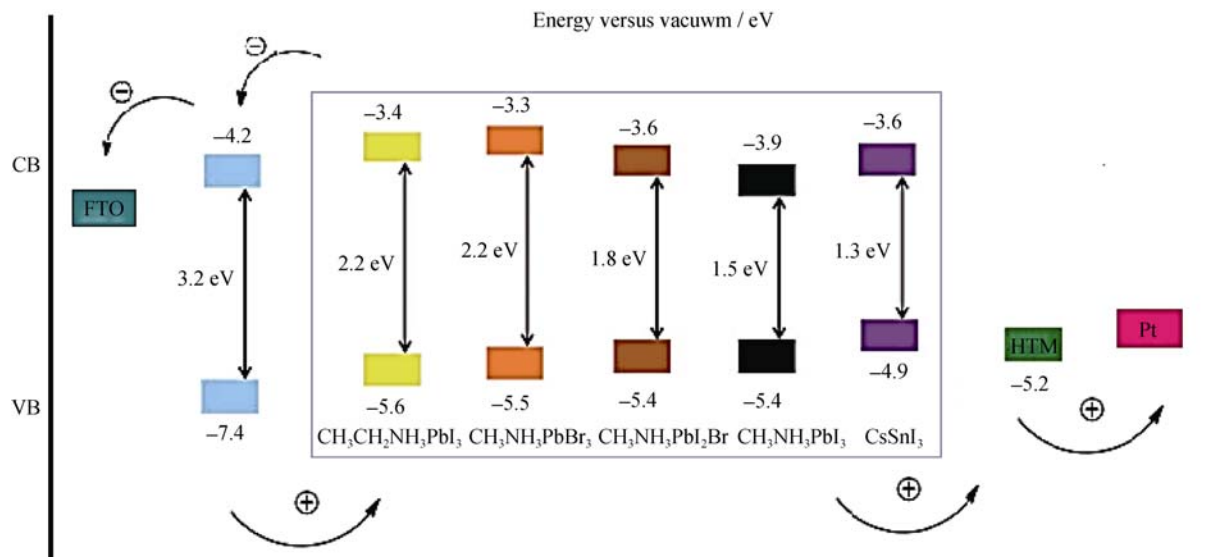


图 2 钙钛矿太阳能电池中常用吸光材料的能级示意图

Fig. 2 Band-gap position for corresponding absorber materials of perovskite solar cells

的 n 型  $\text{TiO}_2$  上, 再沉积空穴传输材料, 目前对此类结构的研究重点在于对空穴传输材料及接触界面的优化上<sup>[14-16]</sup>。平面异质结构钙钛矿太阳能电池利用吸光材料中 Wannier-Mott 型激子不仅在界面分离, 且在体内便能分离的特点, 将吸光材料沉积在 p 型和 n 型材料之间, 形成“三明治”结构, 提高了器件的灵活性<sup>[17-19]</sup>。

2 吸光材料的影响

2.1 吸光材料种类的影响

目前在高效钙钛矿太阳能电池中, 最常用的吸光材料是  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , 其带隙约为  $1.5\text{ eV}$ <sup>[20]</sup>, 能充分吸收 400~800 nm 的可见光, 比钌吡啶配合物 N719 高出一个数量级<sup>[21]</sup>。文献[22]报道  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  吸光材料有很好的电子传输能力, 并具有较少的表面态和中间带缺陷, 有利于光伏器件获得较大的开路电压, 是钙钛矿太阳能电池能够实现高效率光电转化的原因。

Park 等<sup>[21]</sup>研究发现, 当  $\text{TiO}_2$  薄膜厚度为  $3.6\text{ }\mu\text{m}$  时, 沉积在其表面的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜具有比钌基染料分子高出 10 倍以上的吸光系数。Grätzel 等<sup>[23]</sup>将一步法制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  沉积在  $\text{TiO}_2$  纳米线上, 用 PFF 作为空穴传输材料制备的钙钛矿太阳能电池光电效率为 9.4%, 且实验发现光生电流和电压随  $\text{TiO}_2$  纳米线长度的增加而降低。2013 年, Grätzel 团队<sup>[3]</sup>利用连续沉积技术制备  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$  光活性层, 钙钛矿太阳能电池的光电转换效率提高至 15%, 且器件稳定性增强。

除  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  之外,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ <sup>[24]</sup>也是目前研究较多的吸光材料, 在该材料中掺杂少量氯元素可以有效提高电子迁移率, 显示出更加优异的光电性能。Sanchez 等<sup>[25]</sup>对比了用  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  和

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  作为吸光剂制备的钙钛矿太阳能电池, 发现掺杂氯元素可将器件光电转换效率由 8.0%提高至 9.2%。Snaith 等<sup>[26]</sup>将  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$  作为钙钛矿吸光材料, 用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  代替  $\text{TiO}_2$  作为电子传输通道制备的太阳能电池获得了 12.3% 的光电转换效率。另有研究表明,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  同时具有电子和空穴传输能力,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  中电子和空穴的扩散长度分别为 130 和 100 nm; 而  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  中电子和空穴的扩散长度分别达到 1069 和 1213 nm<sup>[27-28]</sup>, 更加有利于电荷的有效传输。

另外, Jeon 等<sup>[29]</sup>尝试利用  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  作为钙钛矿太阳能电池的吸光材料, 研究发现  $\text{Br}^-$  的改性可以有效改善太阳能电池对湿气的敏感性。Seok 等<sup>[30]</sup>通过调节  $\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  材料中各组分的成分, 使其充分吸收整个可见光范围的光, 太阳能电池光电转化效率可达 12.3%。2014 年, Pellet 等<sup>[31]</sup>首次使用制备工艺相对复杂的  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0.6}(\text{HC}(\text{NH}_2)_2)_{0.4}\text{Pb}_3\text{I}$  作为吸光材料, 制备了光电转换效率为 14.9% 的钙钛矿太阳能电池。

尽管钙钛矿吸光材料的研究不断取得进展, 但是与硅基电池相比, 目前常用的钙钛矿吸光材料还存在着光响应范围不够宽, 对水和极性溶剂不稳定, 含有毒重金属铅等缺点。因此继续寻找化学性能更稳定、对环境更友好的钙钛矿材料是非常有意义的。表 1 对比了基于不同光活性材料钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。

2.2 吸光层制备技术的影响

吸光层是整个钙钛矿太阳能电池中最为重要的组成部分, 其沉积技术及膜层的形貌和覆盖率等将直接影响太阳能电池的光电转换效率。目前钙钛矿吸光层的沉积技术主要有液相一步法<sup>[32-33]</sup>、两步法<sup>[33-34]</sup>、气相辅助溶液法<sup>[34]</sup>和双源气相沉积法<sup>[35]</sup>等。

表 1 不同光活性材料钙钛矿太阳能电池的光电转换效率  
Table 1 Photoelectric conversion efficiency of perovskite solar cells with different light absorber materials

Perovskite light absorber	Compact nanocrystalline layer	Hole transport layer	Counter electrode	$\eta/\%$	Reference
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	$\text{TiO}_2$	P3HT	Au	4.24	[20]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	$\text{TiO}_2$	D- $\pi$ -A conjugated copolymer P	Au	6.64	[20]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	$\text{TiO}_2$	—	Pt	6.54	[21]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	$\text{TiO}_2$	PFF	Au	9.40	[23]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	$\text{TiO}_2$	spiro-OMeTAD	Au	15.0	[3]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$	$\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$	spiro-OMeTAD	Ag	12.3	[26]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	$\text{TiO}_2$	P3HT	Au	9.2	[25]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	$\text{TiO}_2$	spiro-OMeTAD	Au	19.3	[5]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$	$\text{TiO}_2$	PTAA	Au	12.3	[30]
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0.6}(\text{HC}(\text{NH}_2)_2)_{0.4}\text{Pb}_3\text{I}$	$\text{TiO}_2$	spiro-OMeTAD	Au	14.9	[21]

液相一步法<sup>[36]</sup>是将等化学计量比的  $\text{PbI}_2$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  共溶于  $\gamma$ -丁内酯或  $\text{N,N}$ -二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 通过旋涂法制备  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  吸光层。Carnie 等<sup>[37]</sup>用一步法在低温下制备的钙钛矿电池, 光电转换效率达到 7.2%。一步法简单易用, 但该方法制备的薄膜形貌变化大, 覆盖率不高, 太阳能电池光电性能相对较差。

两步沉积技术是先将  $\text{PbX}_2$  旋涂在  $\text{TiO}_2$  薄膜上, 然后再沉积  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$  有机物分子<sup>[38]</sup>。Im 等<sup>[33]</sup>比较了一步法和两步法制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜, 发现用一步法制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜并未完全将  $\text{TiO}_2$  覆盖, 导致严重的电子复合, 光电转换效率仅为 7.5%; 而用两步法制备的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  膜层覆盖率得到明显改善, 光电转换效率提高至 13.9%。Xiao 等<sup>[39]</sup>研究发现, 将  $\text{PbI}_2$  在  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  蒸汽中退火若干小时后可获得覆盖性很好的钙钛矿薄膜, 同时在  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  溶液中加入 1,8-二碘辛烷<sup>[40]</sup>可提高其结晶速度。Liang<sup>[41]</sup>和 Liang<sup>[42]</sup>等通过对两步沉积工艺的不断优化, 制备的钙钛矿薄膜具有很好的结晶性能。

双源气相沉积法是将有机胺盐和金属卤化物分别置于两个蒸发热源中, 通过加热蒸发热源到恰当温度来控制各自组分的蒸发, 同时通过控制各组分的沉积速率和沉积量得到满足化学计量比且结晶性好的钙钛矿晶体薄膜<sup>[8]</sup>。TAKEOKA 等<sup>[43]</sup>采用该技术成功制备出结构为  $\text{FTO/compact TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/$

$\text{Spiro-OMeTAD/Ag}$  的平面异质结钙钛矿太阳能电池, 通过优化各工艺参数使光电转换效率达到 15%。Snaith 小组<sup>[9]</sup>利用该方法, 加热蒸发  $\text{PbI}_2$  晶体和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  晶体, 使之在致密二氧化钛衬底上反应, 得到了晶体形貌规则、薄膜质量精细的钙钛矿薄膜。

表 2 对比了液相一步法、两步法和双源气相沉积法制备的钙钛矿光活性层相关参数及相应钙钛矿太阳能电池的光电转换效率。

### 3 空穴传输层材料的影响

#### 3.1 引入空穴传输层的钙钛矿太阳能电池

目前常用的空穴传输材料(Hole transport material, HTM)有 spiro-MeOTAD、P3HT(聚 3-己基噻吩)、CuI 和 CuSCN 等。韩国 Noh 研究团队<sup>[44]</sup>以 PTAA 作为 HTM, 所制备的太阳能电池最高光电转换效率为 12%。Giacomo 等<sup>[24]</sup>分别以 P3HT 和 Spiro-OMeTAD 作为 HTM 制备钙钛矿太阳能电池, 对比发现两者光电转换效率十分相近, 但引入 P3HT 的器件开路电压( $V_{oc}$ )达到 0.93 V, 高于引入 Spiro-OMeTAD 器件的开路电压( $V_{oc} = 0.84$  V)。

在引入空穴传输层的钙钛矿太阳能电池中, 对空穴传输层的厚度有较高的要求。例如 spiro-OMeTAD 层应较薄, 以使空穴从 spiro-OMeTAD 中传输到对电极的阻力最小化, 而典型钙钛矿吸光材

表 2 不同方法制备的钙钛矿光活性层相关参数及相应钙钛矿太阳能电池的光电转换效率

Table 2 Processing parameters for preparing perovskite photoactive absorber thin film and corresponding photoelectric conversion efficiency

Deposition methods	Perovskite photoactive absorber	Processing parameters	$\eta/\%$	Reference
One-step	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film: spin at 3000 r/min for 20 s, dried at 40°C for 3 min and 100°C for 5 min	7.5	[33]
One-step	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film: spin at 2000 r/min for 60 s dried at 105°C for 45 min	7.2	[38]
One-step	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbCl}_2 = 3:1$ , spin at 2000 r/min for 30 s dried at 90°C for 60 min and 100°C for 25 min	19.3	[5]
Two-step	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	$\text{PbI}_2$ film: spin at 2000 r/min for 30 s dried at 110°C for 15 min $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ powder is spread on $\text{PbI}_2$ film, dried at 150°C	12.1	[34]
Two-step	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	$\text{PbI}_2$ film: spin at 3000 r/min for 20 s dried at 40°C for 3 min and 100°C for 5 min $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ film: spin at 4000 r/min for 20 s dried at 105°C for 5 min	13.9	[33]
Dual-source vapor deposition	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}:\text{PbCl}_2 = 3.5:1$ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ film: dried at 120°C for 5 min $\text{PbCl}_2$ film: dried at 325°C for 5 min	15	[35]

料的电导率一般在  $10^{-3}$  S/cm 数量级, 为了防止钙钛矿吸光膜层和对电极中发生电流短路现象, spiro-OMeTAD 厚度又应适当增加。鉴于以上原因, 空穴传输膜层的厚度必须通过不断的实验探索才能达到最优化。另外, 还可通过采用渗透性更好的空穴传输材料来获得更高的填充系数和光电转换效率<sup>[32]</sup>。

针对目前常用的空穴传输材料 spiro-OMeTAD 合成路线复杂、价格昂贵等问题, 科研人员研制了一系列易于合成且成本低廉的小分子作为空穴传输材料。Christians 和 Qin 等<sup>[45-46]</sup>分别以 CuI 和 CuSCN 作为空穴传输材料, 实验结果表明 CuI 的导电性比 spiro-OMeTAD 好, 可以有效改善器件的填充因子, 获得 6% 的光电转换效率; 而 CuSCN 中空穴传输速率为  $0.01\sim0.1\text{ cm}^2\cdot\text{V/s}$ , 远高于 spiro-OMeTAD 中空穴传输速率, 使得器件短路电流大大增加, 光电转换效率为 12.4%。这些新型无机空穴传输材料在未来大规模研究和应用中, 有望作为 spiro-OMeTAD 的替代品降低电池的原料成本。

最近 Fang 等<sup>[47]</sup>采用紫外臭氧表面处理和氯元素界面钝化两个关键技术, 首次在一种结构为 FTO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /Spiro-OMe TAD/Au 无空穴阻挡层的钙钛矿太阳能电池上取得了 1.06 V 的开路电压和 14% 的光电转化效率。

3.2 无空穴传输层的钙钛矿太阳能电池

钙钛矿型吸光材料同时具有优良的电子和空穴传输能力, 为进一步降低成本、简化工艺, 研究者尝试制备无空穴传输层的钙钛矿太阳能电池。相对于采用较为昂贵的有机分子作为 HTM 的电池来说, 此类钙钛矿太阳能电池在很大程度上降低了制备成

本, 同时提高了稳定性。在器件结构中, 钙钛矿薄膜直接与金属对电极形成背接触<sup>[48]</sup>, 吸收光能后产生的激子在势垒的作用下向  $\text{TiO}_2$  方向扩散, 当激子运动到  $\text{TiO}_2$  与吸光材料的接触面时, 在势垒和界面的双重作用下发生分离, 产生自由电子和空穴, 随后电子注入  $\text{TiO}_2$  导带中, 经过其连续通道最终聚集在 FTO 上并形成外电流; 而空穴则在钙钛矿薄膜中传输, 最终通过其连续通道被对电极收集。

在无 HTM 的钙钛矿太阳能电池中, 钙钛矿吸光材料同时被用作吸光剂和空穴传输通道<sup>[26]</sup>。Minemoto 等<sup>[49]</sup>通过器件模拟方法<sup>[50-51]</sup>得出当金属对电极的功函数( $\psi_{\text{M}}$ )接近于钙钛矿吸光材料价带能的最大值( $E_{\text{v-absorber}}$ ) 时, 取消空穴传输层并不会影响器件的内建电场; 而当  $\psi_{\text{M}}$  低于  $E_{\text{v-absorber}}$  时, 内建电场的电压值将直线下降, 导致器件开路电压降低, 进而减小器件光电转换效率。所以金属对电极的功函数  $\psi_{\text{M}}$  对无空穴传输层的太阳能光伏器件起到至关重要的作用。

孟庆波团队<sup>[52]</sup>首次采用原子层沉积(ALD)技术在钙钛矿材料  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  与金电极之间引入了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  超薄层, 形成了金属-绝缘-半导体(M-I-S)结构, 有效抑制了钙钛矿半导体与金属电极之间的肖特基接触, 改善了电池的性能, 电池光电转换效率提高 60% 以上, 制备的无空穴传输层电池器件的最高光电转换效率达到 10.49%, 开路电压为 905 mV, 并利用单结异质结电池模型很好地解释了无空穴传输材料钙钛矿电池结构的工作原理<sup>[53]</sup>。

表 3 对比了引入与未引入空穴传输材料的钙钛矿太阳能电池的结构及光电性能。可以看出, 通过对

表 3 空穴传输材料对钙钛矿太阳能电池的结构及光电性能的影响  
Table 3 Effect of hole transport materials on perovskite solar cells

Structure of the perovskite solar cell	Hole transport layer	$J/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$V_{\text{oc}}/\text{V}$	$\eta/\%$	Reference
TCO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /metal	none	22.20	1.030	17.90	[48]
FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Au	none	7.38	0.699	3.30	[27]
FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Au	none	10.67	0.789	5.07	[27]
FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Au	none	17.80	0.905	10.49	[53]
ITO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ /Au	P3HT	21.30	0.900	10.80	[14]
FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Au	Spiro-OMeTAD	16.70	0.855	8.40	[44]
FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Au	PTAA	16.50	0.997	12.00	[44]
FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /Au	Spiro-OMeTAD	$12\pm3$	$0.84\pm0.03$	8.60	[24]
FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /Au	P3HT	$12\pm2$	$0.93\pm0.06$	9.30	[32]
FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Au	CuI	17.80	0.550	6.00	[45]
FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Au	CuSCN	19.70	1.016	12.40	[46]
FTO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /Au	Spiro-OMeTAD	21.97	1.060	14.14	[47]

器件结构的合理设计、钙钛矿吸光层表面形貌的改善以及吸光层/二氧化钛薄膜和吸光层/空穴传输层界面的优化,两种结构的钙钛矿太阳能电池均能获得较理想的光电转换效率。但不引入空穴传输材料的微观异质结钙钛矿太阳能电池需要在器件中制备许多微界面来形成异质结,导致制备过程相对复杂。

## 4 钙钛矿型太阳能电池的稳定性问题

钙钛矿吸光材料在高湿度环境中的稳定性是目前迫切需要解决的问题之一。用混合卤化物钙钛矿材料代替单一的钙钛矿吸光材料可以有效地解决这一问题。例如将  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  按一定的化学计量配比混合后,形成的溶剂  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{2.4}\text{Br}_{0.6}$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{2.13}\text{Br}_{0.87}$  在 55% 的相对湿度性能测试中非常稳定,这是由于  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  结构中含有的溴化物可以有效提高晶格中  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  阳离子的稳定性<sup>[54]</sup>。另外,Leijtens 等<sup>[55]</sup>使用双组分环氧树脂封装钙钛矿太阳能电池,并用  $<435\text{ nm}$  的紫外滤镜除去紫外光,光照 1000 h 后器件光电转换效率由 11% 下降至 6%,比未使用紫外滤镜和封装措施的器件稳定性有明显提高。Smith 等<sup>[56]</sup>用二维钙钛矿  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2(\text{Pb}_3\text{I}_{10})(\text{PEA}=\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+, \text{MA}=\text{CH}_3\text{NH}_3^+)$  和三维钙钛矿  $(\text{MA})(\text{PbI}_3)$  分别作为吸光材料对太阳能电池稳定性进行研究,实验发现,二维层状  $(\text{PEA})_2(\text{MA})_2(\text{Pb}_3\text{I}_{10})$  材料表现出较好的耐湿性。Niu 等<sup>[57]</sup>通过在钙钛矿吸光材料中引入一层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜,有效降低了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  在光照下潮湿环境中的降解率,原因在于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  有效阻碍了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  吸光材料和潮湿环境的直接接触,从而抑制降解的发生,并同时减少  $\text{TiO}_2$  和 spiro-OMeTAD 膜层间发生的电子复合反应。由此可见,提高钙钛矿太阳能电池稳定性的关键是:1)通过对器件中各组成成分的选择及薄膜层沉积技术的优化增加固态空穴传输材料在光阳极中的渗透性;2)通过对封装技术的优化及添加氧化物半导体薄膜等措施改善钙钛矿型吸光材料对湿气、空气氧化环境的敏感性,同时阻止光阳极  $\text{TiO}_2$  对光敏化剂的光催化降解作用。

## 5 结束语

钙钛矿太阳能电池的光电转换效率在短短 5 年内提高了近 6 倍,现已超过 20%,同时全固态钙钛矿吸光材料具有极佳的双极性电荷传输性能且其载

流子寿命远远高于传统的硅基太阳能电池及染料敏化太阳能电池,因此钙钛矿太阳能电池在未来还具有极大的发展潜力。此外,钙钛矿太阳能电池具有转换效率高、制备成本低、环境友好等优点,有望成为独立的清洁能源和可穿戴等柔性器件。但在钙钛矿太阳能电池向产业化发展的过程中,高光电转换效率器件的可重现性、器件制备面积的扩大、器件性能的统一评估方法以及器件在高湿度环境中的稳定性均是亟待解决的关键问题。另外,在今后的研究中,科研人员必须把更多的注意力放在微观机理的深层探索中,如内建电场如何在如此低的能耗下驱动载流子的输运和分离等,只有将钙钛矿太阳能电池材料的基本性质及其工作原理探究清楚,才能早日实现钙钛矿太阳能电池的大规模生产,解决世界各国面临的能源与环境问题。

## 参考文献:

- [1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(17): 6050–6051.
- [2] LEE M M, TEUSCHER J, MIYASAKA T, *et al.* Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 2012, **338**(6107): 643–647.
- [3] BURSCHKA J, PELLET N, MOON S, *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 2013, **499**(7458): 316–319.
- [4] COUZIN-FRANKEL J. Breakthrough of the year 2013. cancer immunotherapy. *Science*, 2013, **342**(6165): 1432–1433.
- [5] ZHOU H, CHEN Q, LI G, *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 2014, **345**(6196): 542–546.
- [6] YANG W S, NOH J H, JEON N J, *et al.* High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 2015, **348**(6240): 1234–1237.
- [7] GREEN M A, HO-BAILLIE A, SNAITH H J. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics*, 2014, **8**(7): 506–514.
- [8] 郑莹莹. 有机/无机杂化钙钛矿结构光电功能材料的研究. 浙江大学博士学位论文, 2007.
- [9] OUYANG M, BAI R, CHEN L, *et al.* Highly photoconductive copper phthalocyanine-coated titania nanoarrays via secondary deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(30): 11250–11256.
- [10] STRANKS S D, EPERON G E, GRANCINI G, *et al.* Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 2013, **342**(6156): 341–344.
- [11] YANG Y, WANG W. Effects of incorporating PbS quantum dots in perovskite solar cells based on  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . *Journal of Power*

- Sources*, 2015, **293**: 577–584.
- [12] ETGAR L, GAO P, QIN P, *et al.* A hybrid lead iodide perovskite and lead sulfide QD heterojunction solar cell to obtain a panchromatic response. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(30)**: 11586–11590.
- [13] HU L, WANG W, LIU H, *et al.* PbS colloidal quantum dots as an effective hole transporter for planar heterojunction perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3(2)**: 515–518.
- [14] CONINGS B, BAETEN L, DE DOBBELAERE C, *et al.* Perovskite - based hybrid solar cells exceeding 10% efficiency with high reproducibility using a thin film sandwich approach. *Advanced Materials*, 2014, **26(13)**: 2041–2046.
- [15] ABRUSCI A, STRANKS S D, DOCAMPO P, *et al.* High-performance perovskite-polymer hybrid solar cells via electronic coupling with fullerene monolayers. *Nano Letters*, 2013, **13(7)**: 3124–3128.
- [16] WANG J T, BALL J M, BAREA E M, *et al.* Low-temperature processed electron collection layers of graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites in thin film perovskite solar cells. *Nano Letters*, 2013, **14(2)**: 724–730.
- [17] CHEN Q, ZHOU H, HONG Z, *et al.* Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **136(2)**: 622–625.
- [18] HEO J H, IM S H, NOH J H, *et al.* Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nature Photonics*, 2013, **7(6)**: 486–491.
- [19] DOCAMPO P, BALL J M, DARWICH M, *et al.* Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates. *Nature Communications*, 2013, **4**: 1–6.
- [20] NAGARJUNA P, NARAYANASWAMY K, SWETHA T, *et al.* CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite sensitized solar cells using a D-A copolymer as hole transport material. *Electrochimica Acta*, 2015, **151**: 21–26.
- [21] IM J, LEE C, LEE J, *et al.* 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, 2011, **3(10)**: 4088–4093.
- [22] KIM H, MORA-SERO I, GONZALEZ-PEDRO V, *et al.* Mechanism of carrier accumulation in perovskite thin-absorber solar cells. *Nature Communications*, 2013, **4**: 2242–2248.
- [23] KIM H, LEE J, YANTARA N, *et al.* High efficiency solid-state sensitized solar cell-based on submicrometer rutile TiO<sub>2</sub> nanorod and CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite sensitizer. *Nano Letters*, 2013, **13(6)**: 2412–2417.
- [24] DI GIACOMO F, RAZZA S, MATTEOCCHI F, *et al.* High efficiency CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>(3-x)Cl<sub>x</sub></sub> perovskite solar cells with poly(3-hexylthiophene) hole transport layer. *Journal of Power Sources*, 2014, **251**: 152–156.
- [25] SANCHEZ R S, GONZALEZ-PEDRO V, LEE J, *et al.* Slow dynamic processes in lead halide perovskite solar cells. characteristic times and hysteresis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, **5(13)**: 2357–2363.
- [26] BALL J M, LEE M M, HEY A, *et al.* Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6(6)**: 1739–1743.
- [27] XING G, MATHEWS N, SUN S, *et al.* Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *Science*, 2013, **342(6156)**: 344–347.
- [28] STRANKS S D, EPERON G E, GRANCINI G, *et al.* Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 2013, **342(6156)**: 341–344.
- [29] JEON N J, NOH J H, KIM Y C, *et al.* Solvent engineering for high-performance inorganic - organic hybrid perovskite solar cells. *Nature Materials*, 2014, **13(9)**: 897–903.
- [30] NOH J H, IM S H, HEO J H, *et al.* Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic - organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Letters*, 2013, **13(4)**: 1764–1769.
- [31] PELLET N, GAO P, GREGORI G, *et al.* mixed - organic - cation perovskite photovoltaics for enhanced solar light harvesting. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53(12)**: 3151–3157.
- [32] RHEE J H, CHUNG C, DIAU E W. A perspective of mesoscopic solar cells based on metal chalcogenide quantum dots and organometal-halide perovskites. *NPG Asia Materials*, 2013, **5(10)**: e61–e68.
- [33] IM J, KIM H, PARK N. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: one-step versus two-step deposition of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *APL Materials*, 2014, **2(8)**: 815101–815108.
- [34] CHEN Q, ZHOU H, HONG Z, *et al.* Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136(2)**: 622–625.
- [35] LIU M, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 2013, **501(7467)**: 395–398.
- [36] ERA M, HATTORI T, TAIRA T, *et al.* Self-organized growth of PbI<sub>2</sub>-based layered perovskite quantum well by dual-source vapor deposition. *Chemistry of Materials*, 1997, **9(1)**: 8–10.
- [37] RAMOS F J, LÓPEZ SANTOS M C, GUILLÉN E, *et al.* Perovskite solar cells based on nanocolumnar plasma-deposited ZnO thin films. *Chem. Phys. Chem.*, 2014, **15(6)**: 1148–1153.
- [38] CARNIE M J, CHARBONNEAU C, DAVIES M L, *et al.* A one-step low temperature processing route for organolead halide perovskite solar cells. *Chemical Communications*, 2013, **49(72)**: 7893–7895.
- [39] ETGAR L, GAO P, XUE Z, *et al.* Mesoscopic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

- heterojunction solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(42): 17396–17399.
- [40] XIAO M, HUANG F, HUANG W, *et al.* A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells. *Angewandte Chemie*, 2014, **126**(37): 10056–10061.
- [41] LIANG P W, LIAO C Y, CHUEH C C, *et al.* Additive enhanced crystallization of solution-processed perovskite for highly efficient planar-heterojunction solar cells. *Advanced Materials*, 2014, **26**(22): 3748–3754.
- [42] LIANG K, MITZI D B, PRIKAS M T. Synthesis and characterization of organic–inorganic perovskite thin films prepared using a versatile two-step dipping technique. *Chemistry of Materials*, 1998, **10**(1): 403–411.
- [43] TAKEOKA Y, FUKASAWA M, MATSUI T, *et al.* Intercalated formation of two-dimensional and multi-layered perovskites in organic thin films. *Chemical Communications*, 2005(3): 378–380.
- [44] HEO J H, IM S H, NOH J H, *et al.* Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. *Nature Photonics*, 2013, **7**(6): 486–491.
- [45] CHRISTIANS J A, FUNG R C, KAMAT P V. An inorganic hole conductor for organo-lead halide perovskite solar cells. Improved hole conductivity with copper iodide. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **136**(2): 758–764.
- [46] QIN P, TANAKA S, ITO S, *et al.* Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency. *Nature Communications*, 2014, **5**: 3834–3839.
- [47] KE W J, FANG G J, WAN J W, *et al.* Efficient hole-blocking layer-free planar halide perovskite thin-film solar cells. *Nature Communications*, 2015, doi: 10.1038/ncomms7700.
- [48] MEI A, LI X, LIU L, *et al.* A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Science*, 2014, **345**(6194): 295–298.
- [49] MINEMOTO T, MURATA M. Impact of work function of back contact of perovskite solar cells without hole transport material analyzed by device simulation. *Current Applied Physics*, 2014, **14**(11): 1428–1433.
- [50] DULLWEBER T, LUNDBERG O, MALMSTRÖM J, *et al.* Back surface band gap gradings in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Thin Solid Films*, 2001, **387**(1/2): 11–13.
- [51] BURGELMAN M, NOLLET P, DEGRAVE S. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. *Thin Solid Films*, 2000, **361–362**: 527–532.
- [52] SHI JIANG-JIAN, DONG WAN, XU YU-ZHUAN, *et al.* Enhanced Performance in perovskite organic lead iodide heterojunction solar cells with metal-insulator-semiconductor back contact. *Chinese Physics Letters*, 2013, **30**(12): 1284021–1–5.
- [53] SHI J, DONG J, LV S, *et al.* Hole-conductor-free perovskite organic lead iodide heterojunction thin-film solar cells: high efficiency and junction property. *Applied Physics Letters*, 2014, **104**(6): 639011–1–4.
- [54] NOH J H, IM S H, HEO J H, *et al.* Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Letters*, 2013, **13**(4): 1764–1769.
- [55] LEIJTENS T, EPERON G E, PATHAK S, *et al.* Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO<sub>2</sub> with meso-superstructured organometal tri-halide perovskite solar cells. *Nature Communications*, 2013, **4**: 2885–2891.
- [56] SMITH I C, HOKE E T, SOLIS IBARRA D, *et al.* A layered hybrid perovskite solar-cell absorber with enhanced moisture stability. *Angewandte Chemie*, 2014, **126**(42): 11414–11417.
- [57] LI W, DONG H, WANG L, *et al.* Montmorillonite as bifunctional buffer layer material for hybrid perovskite solar cells with protection from corrosion and retarding recombination. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(33): 13587–13592.