

杂化钙钛矿材料在太阳能电池中的应用与发展

王艳香, 罗 俊, 郭平春, 赵学国, 杨志胜, 朱 华, 孙 健

(景德镇陶瓷学院 材料科学与工程学院, 景德镇 333403)

摘 要: 杂化钙钛矿是近年来发展非常迅速的一类新型光电材料。自从 2009 年日本学者首次研究钙钛矿敏化太阳能电池, 经过五年的发展, 有机铅卤化物钙钛矿太阳能电池光电转换效率从最初的 3.1% 跃升到 19.3%。本文介绍了有机铅卤化物钙钛矿的结构及其在有机/无机杂化钙钛矿太阳能电池中的应用, 并从有机铅卤化物钙钛矿太阳能电池的发展历程、器件结构、制备方法等方面做了总结。最后简要讨论了钙钛矿太阳能电池的长期稳定性、环境问题, 并就未来发展趋势进行展望。

关 键 词: 太阳能电池; 钙钛矿; 有机铅卤化物; 光电效率; TiO_2/ZnO 光阳极膜; 空穴传输材料; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Application and Development of Hybrid Perovskite Materials in the Field of Solar Cells

WANG Yan-Xiang, LUO Jun, GUO Ping-Chun, ZHAO Xue-Guo, YANG Zhi-Sheng, ZHU Hua, SUN Jian

(School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, China)

Abstract: The hybrid perovskite is a new kind of photoelectric material. The development in a highly-efficient perovskite solar cell with long-term durability, following the first attempt at a perovskite sensitizer in 2009, has attracted many researchers attention. The power conversion efficiencies of organolead halide perovskite solar cells have been improved from 3.1% to 19.3% in 2014. In this paper, the structure of organolead halide perovskite and its application in the inorganic-organic hybrid perovskite solar cells are reviewed. The development, device structure and preparation method of the organolead halide perovskite solar cell are summarized. Finally, the long-term stability, environmental problems and development tendency of perovskite solar cells are briefly described.

Key words: solar cell; perovskite; organolead halide; photoelectric efficiency; TiO_2/ZnO photo anode films; hole-transporting materials; review

有机/无机杂化钙钛矿结构材料用无机框架诱导有机组分有序排列, 从而具有较高的迁移率, 同时具有良好的光电活性, 因而被广泛应用于光电器件中。1994 年, Mitzi 等^[1]制备了一类有机/无机杂化层状钙钛矿材料 $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{SnI}_{3n+1}$, 发现其随着 n 的增加, 钙钛矿材料逐渐从半导体特性向金属特性转变, 显示了钙钛矿材料在半导体领

域中巨大的应用前景, 引起了广泛关注。此后, 杂化钙钛矿的各种光电性能的研究也取得了重大进展, 在光电领域的应用成为杂化钙钛矿研究的主要方向之一。图 1 为钙钛矿材料的结构示意图^[2]。

2002 年, Mitzi 等^[3]采用低温熔融法制备了具有钙钛矿结构材料的 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$ 晶体薄膜, 此晶体管饱和区的迁移率提高至 $2.6 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 这

收稿日期: 2014-11-28; 收到修改稿日期: 2015-01-22

基金项目: 国际科技合作专项(2013DFA51000); 国家自然科学基金(51462015, 51403090); 江西省研究生创新资金(YC2014-S297); 景德镇陶瓷学院研究生创新资金(YC2014-S297)
International Science & Technology Cooperation Program of China(2013DFA51000); National Natural Science Foundation of China(51462015, 51403090); The graduate student innovation foundation of Jiangxi(YC2014-S297); The graduate student innovation foundation of Jingdezhen Ceramic Institute(YC2014-S297)

作者简介: 王艳香(1972-), 女, 教授。E-mail: yxwang72@163.com

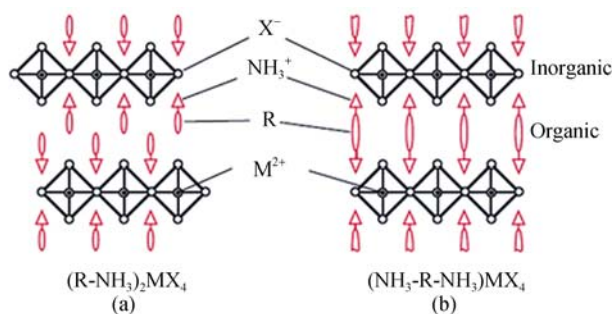


图 1 单胺(a)和二胺(b)有机阳离子的<100>取向层状钙钛矿结构示意图^[2]

Fig. 1 Schematic representation of single-layer(100)-oriented perovskites with (a) monammonium (b) diammonium organic cations^[2]

已经达到多晶硅的数量级,线性区的迁移率也高达 $1.7 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。这是由于采用低温熔融法得到的薄膜的晶粒尺寸较大,因而钙钛矿材料的迁移率更高。杂化钙钛矿具有自组装特性,因而制备工艺简单,制作成本低^[4]。

2009 年, Kojima 等^[5]首次提出将钙钛矿结构材料替代传统敏化材料用于染料敏化太阳能电池。他们将有机铅卤化物钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为可见光光增敏剂和 TiO_2 结合制备了敏化太阳能电池,但由于使用液态电解质体系,效率最高只有 3.8%。2011 年 Im 等^[6]制备了转化效率达 6.5% 的钙钛矿量子点敏化太阳能电池。2012 年 Lee 等^[7]又制备了光电转换效率达 10.9% 的有机金属卤化物钙钛矿太阳能电池。2013 年, Burschka 等^[8]制备了最高转换效率高达 15% 的杂化钙钛矿太阳能电池。2014 年, Jeon 等^[9]又制备了光电转换效率达 16.7% 的杂化钙钛矿太阳能电池。同年, Zhou 等^[10]又将杂化钙钛矿太阳能电池的光电转化效率提升到 19.3%。经过短短 5 年发展,有机铅卤化物钙钛矿太阳能电池对光能转化效率不断上升,目前已可媲美商业产业化的多晶硅电池,光电效率有望达到 20%^[11]。新型有机无机杂化钙钛矿太阳能电池以其廉价的原材料和简单的制作工艺,宽的吸收光谱,以及高的光电转换效率等特点,应用前景十分广阔。

1 有机/无机杂化钙钛矿材料结构和性能

有机/无机杂化钙钛矿为 ABX_3 型结构,主要是有机铅卤化物钙钛矿材料,其中 A 为显一价正电的阳离子或基团,主要有 Cs^+ 、 CH_3NH_3^+ 、 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$

等; B 为金属 Pb、Sn、Cu 等原子; X 则为 Cl、Br、I 等卤素原子。A 是一个很大的阳离子基团,占据 B 位的金属原子又与周围 6 个卤素 X 离子通过配位键形成 MX_6 型八面体结构, M 离子位于八面体的体心,因此每个无机层都是由共角金属卤化物八面体片组成。图 2 为有机铅卤化物钙钛矿的结构示意图^[12]。

卤化物钙钛矿结构有着许多优异的光学、电学和磁学性能^[13-14]。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 禁带宽度为 1.5 eV,是一种直接带隙半导体,相对于真空能级,导带底为 -3.93 eV,价带顶为 -5.43 eV^[15]。而直接带隙的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 禁带宽度分别为 2.32 eV^[16]和 3.1 eV^[17]。有机铅卤化物钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X=Br, I) 具有独特的光学性能,在可见光区有优异的光学吸收系数 $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ^[18],与光阳极 TiO_2 和空穴传输材料的界面能级结构非常匹配。有机铅卤化物钙钛矿受光照后,产生自由的载流子,其中电子注入到 TiO_2 的导带中,而空穴则传输迁移到 spiro-OMeTAD 空穴传输层。由于有机铅卤化物钙钛矿材料易溶解于极性溶剂中,因此杂化钙钛矿在液态电解质体系的太阳能电池中很不稳定。有机铅卤化物钙钛矿在固态介观太阳能电池中不仅可作为光吸收层^[6-7, 19-20],也能作为电子收集层^[7, 21]和空穴传输层^[22]。 TiO_2 基有机铅卤化物钙钛矿敏化太阳能电池的光谱响应如图 3 所示^[5]。

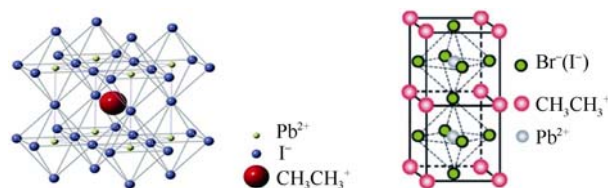


图 2 有机铅卤化物钙钛矿的结构示意图^[12]

Fig. 2 Structural representation of organolead halide perovskite^[12]

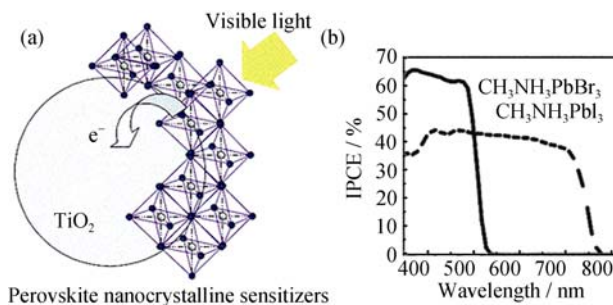


图 3 TiO_2 基有机铅卤化物钙钛矿受光激发和电子传输的示意图(a)和钙钛矿敏化太阳能电池的入射光电转换效率图谱(b)^[5]
Fig. 3 A schematic illustration of organolead halide perovskite sensitized TiO_2 undergoing photoexcitation and electron transfer (a) and the incident photon to electron conversion efficiency (IPCE) spectra for perovskite sensitized solar cells (b)^[5]

2012 年 Snaith 等^[7]以 N, N-二甲基甲酰胺为溶剂将摩尔比为 3: 1 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbCl_2 混合液旋涂在绝缘的多孔 Al_2O_3 为支架层上, 制备了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x(x=0\sim1)$ 混合杂化钙钛矿材料。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 钙钛矿可以看作是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中的 I 部分被掺杂的 Cl 所取代, 这种 Cl 掺杂可以提高钙钛矿薄膜对环境的稳定性。进一步研究发现, 在不影响光学性能下, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 钙钛矿中的电荷传导扩散长度接近 $1\ \mu\text{m}$ ^[23-25]。当 $x=1$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 杂化钙钛矿太阳能电池的光电转换效率高达 10.9%, 并且多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 结构太阳能电池的开路电压要高于多孔 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 体系, 当 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 与 PbCl_2 以摩尔比 1: 1 混合时, 又可以观察到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 杂化钙钛矿物相^[24]。随后, Edir 等^[26]又制备了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_{(3-x)}\text{Cl}_x$ 混合卤化物钙钛矿材料, 获得的电池开路电压为 1.5 V。Noh 等^[16]将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 溶液混合反应后得到一种固溶体 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3(x=0\sim1)$ 钙钛矿材料。通过化学调控, 变化 x 的取值, 制备得到一系列不同带隙的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 钙钛矿, 几乎能够覆盖整个可见光谱, 从而制备了具有颜色变化的钙钛矿太阳能电池 (见图 4)。

Stoumpos 等^[27]用金属 Sn 原子取代重金属 Pb 原子, 制备了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 杂化钙钛矿材料, 电子迁移率为 $2320\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 空穴迁移率为 $322\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 调控制备工艺, 可使 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 的带隙范围在 1.21~1.35 eV。通过取代 A 位的阳离子基团, Lee 等^[28]通过二步溶液沉积法在~150 nm 厚的多孔 TiO_2 薄膜上制备了 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ 杂化钙钛矿太阳能电池, 电池的光电转换效率最高达 16.01%, 开路电压为 1.032V, 填充因子 0.74。通过光致发光衰减效应测定了 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ 钙钛矿中的载流子扩散长度, 电子的扩散长度接近 180 nm, 而空穴的扩散长度接近 810 nm^[29]。Pang 等^[30]在杂化钙钛矿太阳能电池方面也进行了相关研究, 制备的杂化钙钛矿材料电池器件最高获得 7.5% 的光电转换效率。表 1 为不同铅卤化物杂化钙钛矿材料的带隙与晶体结构。

此外, 2014 年 Choi 等^[35]通过改变 Cs 元素的掺入量, 制备了一系列化学组成为 $\text{Cs}_x\text{MA}_{1-x}\text{PbI}_3$ 的杂化钙钛矿吸光材料。通过控制 Cs 的掺入量, 此类电池的光电转换效率最高达到 10%。Ogomi 等^[36]首次制备了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{I}_3$ 的杂化钙钛矿材料, 研究发现, 此类钙钛矿材料与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 比较, 虽然载流子复合作用明显, 电池光电转换效率不高, 但对光的吸收波长可以达到 1060 nm, 很适合用于衬底电池再串联钙钛矿电池。

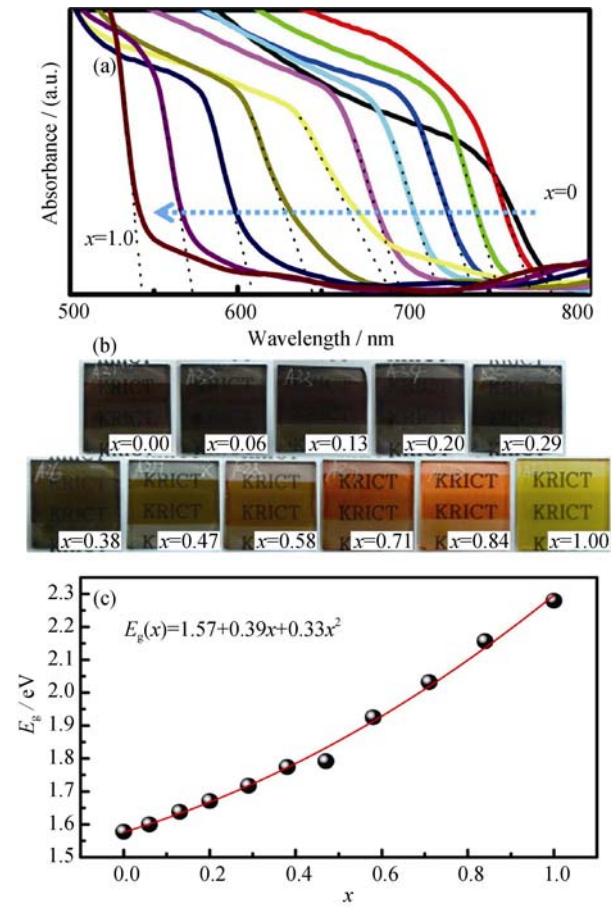


图 4 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 的紫外-可见光吸收光谱(a), $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 双层纳米复合物在 FTO 玻璃基板上的三维图像(b)和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ 的带隙与 Br 的组成成分(x)的二次函数关系(c)^[16]

Fig. 4 a) UV/Vis absorption spectra of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$; b) Pictures of 3D $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ bilayer nanocomposites on FTO glass substrates; c) Quadratic relationship of the band gaps of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ as a function of Br composition (x)^[16]

表 1 不同铅卤化物钙钛矿的性能		
Table 1 Properties of different lead halide perovskites		
Composition	Bandgap/eV	Structure at room temperature
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	1.50–1.61	Tetragonal ^[5, 15, 31]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$	2.32	Cubic ^[16]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$	3.10	Cubic ^[17]
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$	1.55–1.64	Tetragona ^[7, 32-34]
$\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$	1.47	Tetragona ^[28-30]

杂化钙钛矿材料具有非常优异的光电性能: 有机铅碘杂化钙钛矿颜色近于黑色, 对光的吸收能力强, 有着宽的吸收光谱; 杂化钙钛矿材料对光吸收后能产生激子效应, 有效分离空穴和电子, 从而及时导出和收集载流子; 载流子在杂化钙钛矿材料中有着很高的迁移率和长的扩散长度。因而杂化钙钛矿几乎具备硅太阳能电池、染料敏化太阳能电池以及有

机太阳能电池的材料特性。但是, 杂化钙钛矿材料稳定性较差, 对水氧环境很敏感, 遇水容易被分解。因此, 如何提高杂化钙钛矿材料在太阳能电池的稳定性是迫切需要考虑和解决的问题之一。

2 钙钛矿太阳能电池结构与制备

2.1 钙钛矿太阳能电池的结构

有机/无机杂化钙钛矿太阳能电池与传统染料敏化太阳能电池结构类似, 主要由导电玻璃、 TiO_2/ZnO 光阳极(电子受体层)、钙钛矿敏化材料、空穴传输材料与蒸镀的金属电极或印刷的碳电极构成。

图 5 为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池器件与断面微观结构图^[15]。不同的是其光敏化剂为杂化钙钛矿结构材料, 电荷传输材料由液态电解质变为固态空穴传输层, 传统染料敏化太阳能电池对电极也变为表面蒸镀的金属电极。由于钙钛矿具有 p 型半导体的性质, 在无空穴传输层的电池体系中, TiO_2 光阳极作为 n 型半导体, 杂化钙钛矿则作为 p 型半导体, 因而钙钛矿太阳能电池具有 p-n 异质结结构^[22, 37-38]。Seo 等^[39]利用溶液法制备了 p-i-n 薄膜结构的杂化钙钛矿太阳能电池, 由此得到的 p-i-n 薄膜结构杂化钙钛矿电池最高转换效率达 14.1%。图 6 为 Snaith^[40]总结的液态电解液的染料敏化太阳能电池、全固态染料敏化太阳能电池、超薄吸收层和量子点敏化太阳能电池到介观-超结构太阳能电池^[7]的历史发展进程, 预测了钙钛矿太阳能电池结构的未来发展方向。钙钛矿太阳能电池结构上大致有多孔钙钛矿 p-n 异质结结构、p-i-n 薄膜结构以及介观-超结构。

有机/无机杂化钙钛矿太阳能电池的核心问题是光阳极膜与杂化钙钛矿材料的制备以及空穴传输层对载流子迁移传输的能力, 这对于提高电池开路电压与短路电流有显著影响, 是决定电池光电转换效

率的关键因素。目前有机/无机杂化钙钛矿材料主要是 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X 可为 Cl、I、Br), 其中由于有机铅卤化物钙钛矿具有合适的禁带宽度, 与光阳极 TiO_2 能带相匹配, 能够获得较高的太阳能电池开路电压, 并且具有高载流子迁移率, 很好的紫外-可见光吸收特性等优点, 因此一直是当前钙钛矿材料研究制备的热点, 并已在钙钛矿太阳能电池的制备及工艺优化和光电性能等多方面取得了丰硕的研究成果^[7, 15-16, 19-20, 22, 41-44]。

2.2 光阳极膜的制备

目前钙钛矿太阳能电池多使用 TiO_2/ZnO 基光阳极, 其中光阳极膜又可分为多孔结构、没有电子注入的绝缘支架结构以及平面结构等。多孔结构的光阳极膜又包括致密层与多孔层两部分, 致密层的作用是为了阻止 FTO 导电玻璃与空穴传输层的直接接触, 而多孔层则可以负载更多的钙钛矿纳米颗粒, 从而形成连续的薄膜。2012 年 Kim 等^[15]在 0.6 μm 厚的多孔 TiO_2 ($\phi 20 \text{ nm}$) 薄膜表面旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为光吸收剂, 使用 Spiro-MeOTAD 作为固态空穴传输材料, 电池转换效率为 9.7%, 开路电压达到 0.888 V, 填充因子为 0.62。Lee 等^[7]用绝缘多孔 Al_2O_3 支架代替 n 型多孔半导体氧化物, 制备了“介观-超结构”太阳能电池。与使用多孔 TiO_2 光阳极的电池相比较, 此类电池的 Al_2O_3 支架能够避免电池电压迅速下降, 并且可以提高电池的开路电压, 最高能达到 1.13 V, 电池光电转换效率最高为 10.9%, 这个结果也表明钙钛矿材料可以作为一种 n 型半导体。此外, 纳米多孔结构 ZrO_2 的应用在钙钛矿太阳能电池中也能表现出较好的光电性能。Kim 等^[45]将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿旋涂在 ZrO_2 多孔层上获得了将近 0.9 V 的开路电压, 通过三电极电化学阻抗谱研究发现, 当加上一个 0.9 V 的偏压后, ZrO_2 多孔层还是没有电荷, 然而对于 TiO_2 多孔层体系加上偏压则

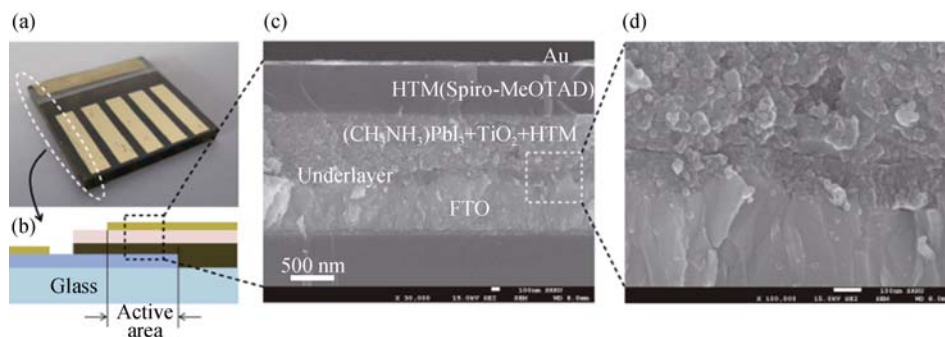


图 5 (a) 实际器件, (b) 器件的断面结构图, (c) 器件断面部分的 SEM 形貌图和 (d) FTO/ TiO_2 /钙钛矿/空穴层接触界面的结构图^[15]
Fig. 5 (a) Real solid-state device; (b) Cross-sectional structure of the device; (c) Cross-sectional SEM image of the device; (d) Active layer-underlayer-FTO interfacial junction structure^[15]

具有电荷, 这表明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿里的光生载流子没有注入到 ZrO_2 中。Bi 等^[46]在多孔 ZrO_2 支架层上制备了光电转换效率达 10.8%的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳电池, 开路电压接近 1.07 V。2013 年 Liu 等^[47]在一层致密的 TiO_2 衬底上通过气相共蒸发沉积钙钛矿薄膜制备了平面异质结钙钛矿太阳电池, 光电转换效率高达 15.4%。

氧化锌(ZnO)带隙为 3.37 eV, ZnO 和 TiO_2 均为宽禁带半导体材料, 二者性能较接近, 导带电位相差很小; ZnO 的电子迁移率相比 TiO_2 要大很多(ZnO 的为 $115\sim155\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, TiO_2 的为 $10^{-5}\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$), 高电子迁移率有望减小电子在薄膜中的传输时间,

从而提高光电转换效率。纳米 ZnO 粉的制备比 TiO_2 简单, 并且纳米 ZnO 的形貌丰富, 通过简单的低温化学合成法就可以获得多种形貌的纳米 ZnO , 并且很容易对纳米 ZnO 进行表面改性。2013 年 Liu 和 Kelly^[56]先在 ITO 导电玻璃上旋涂一层 $\text{ZnO}(25\text{ nm})$ 光阳极薄膜, 然后通过二步溶液合成法在 ZnO 薄膜表面制备了平面结构的柔性钙钛矿太阳电池, 整个过程都在室温下进行, 获得的电池光电转换效率为 10.2%。并且, 他们在这种结构的基础上又制备了光电转换效率达 15.7%的平面结构钙钛矿太阳电池, 这也是目前 ZnO 基杂化钙钛矿太阳电池的最高效率。表 2 为不同钙钛矿太阳电池中光阳极层的类型。

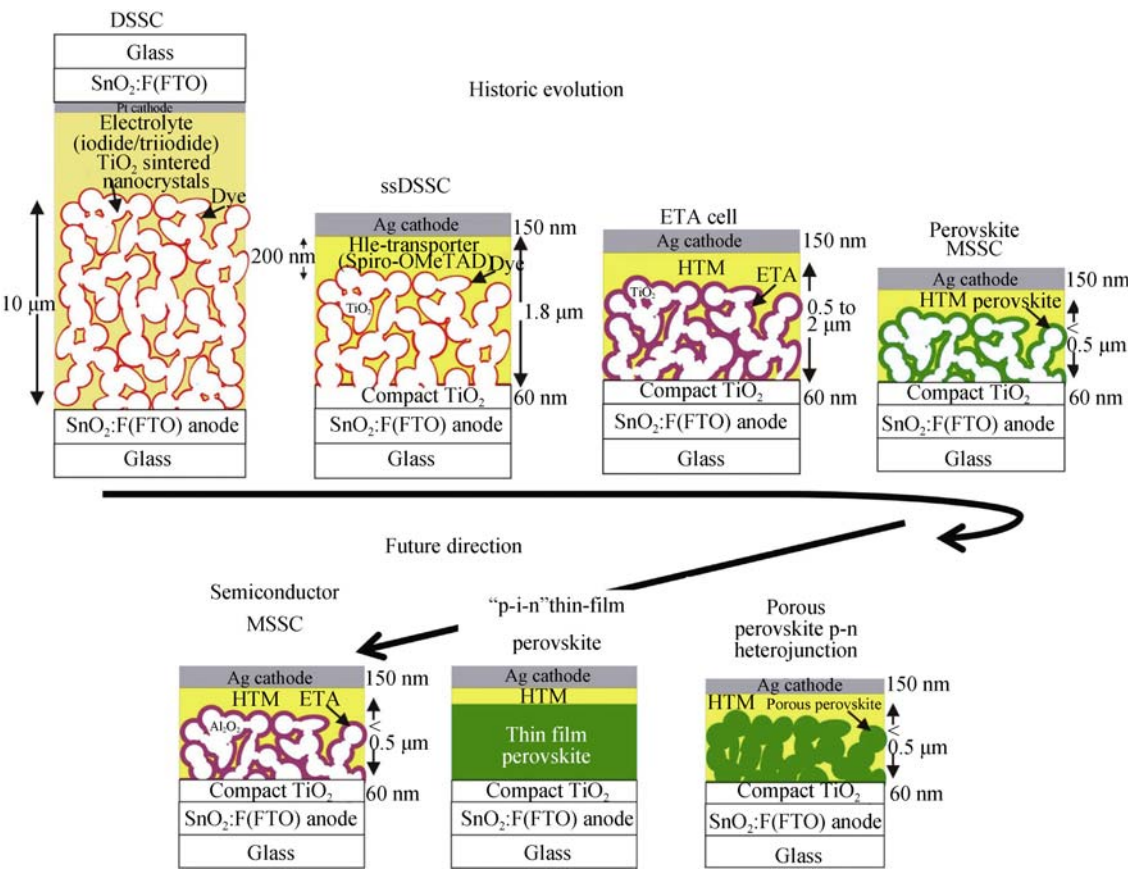


图 6 几种太阳电池技术的历史发展进程以及钙钛矿太阳电池结构的未来几种发展方向^[40]

Fig. 6 Historic evolution of several kinds of solar cell technology and future directions for the structure of the perovskite solar cells^[40]

表 2 不同器件结构的钙钛矿太阳电池光阳极膜类型			
Table 2 Types of photo anode films in a perovskite solar cell with different device structures			
Device structure	The types of photo anode films	Scaffold	Hole-selective contact
Mesoporous structure	Compact TiO_2	Meso- TiO_2	Spiro-OMeTAD ^[7-8, 15]
			Polymers ^[32, 48-52]
			Inorganic ^[53, 54] , molecules ^[55]
Meso-superstructured	Compact TiO_2	Meso- Al_2O_3 Meso- ZrO_2	Spiro-OMeTAD ^[7, 45-46]
Planar heterojunction structure	Compact TiO_2/ZnO	—	Spiro-OMeTAD ^[47, 56]

2.3 杂化钙钛矿的制备

钙钛矿材料的制备是获得高效率钙钛矿太阳能电池的关键步骤。在分子尺度上, PbI_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 能够通过自组装而迅速反应生成 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 因此只要将两种原料充分混合, 就可以得到所需的钙钛矿材料。目前常用的钙钛矿制备方法有一步液相法与二步连续沉积法(图 7)。一步液相法是最早用于薄膜太阳能电池的有机铅碘钙钛矿的制备方法, 首先将等化学计量比的 CH_3NH_2 和 HI 在合适的溶剂内充分反应得到 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, 再将合成的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 与 PbI_2 以 1:1 摩尔比在 60°C 下共溶于 γ -丁内酯或 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)中作为旋涂液, 取一定量的溶液滴加在纳米多孔支架层上, 并以一定速度旋涂, 加热除去溶剂后, 就得到了填充钙钛矿的光阳极。二步连续沉积法则是先将 PbI_2 用 DMF 溶解后再经旋转涂覆涂膜在 TiO_2 光阳极薄膜上, 并在 70°C 下干燥 30 min 后冷却至室温, 然后将得到的 PbI_2 薄膜直接浸入到用 10 mg/mL 的异丙醇溶解的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 中, 用异丙醇冲洗, 最后在 70°C 下干燥 30 min 即得到杂化钙钛矿。二步连续沉积法可以获得成膜性均匀、良好的钙钛矿薄膜, 因而受到广泛的使用。此外, 在连续沉积法制备钙钛矿薄膜过程中, 通过使用 DMSO 溶剂代替 DMF 溶剂来延缓 PbI_2 的结晶时间, 这样能够制备高质量的钙钛矿薄膜^[57]。除了用旋涂方式将钙钛矿涂覆在光阳极薄膜上, 还可以采用喷涂方式制备钙钛矿薄膜^[58]。另外, 在高真空中通过双源气相共蒸发沉积法也能制备钙钛矿薄膜^[47]。利用蒸汽辅助液相法, 在旋涂 PbI_2 薄膜后, 将其置于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 蒸气中, 同样可以缓慢生成钙钛矿薄膜^[59]。与液相法相比较, 后两种方法在制备过程中对仪器设备使用要求较高, 没有液相

法方便, 而且直接蒸发带含铅的卤化物对安全性要求更为苛刻。以上几种钙钛矿薄膜制备方法, 都可以实现 11% 以上的高光电转换效率。

2.4 空穴传输材料

在杂化钙钛矿太阳能电池体系中, 空穴传输材料的使用能够利于载流子的收集与输运, 从而有助于提升太阳能电池的填充因子。目前常使用的空穴传输材料有 Spiro-MeOTAD、PTAA、P3HT 和 PEDOT 等。Heo 等^[48]通过使用不同的空穴传输材料, 获得了不同的光电转换效率, 当使用 Spiro-MeOTAD 作为空穴传输材料时, 得到的光电转换效率为 8.4%, 短路电流密度 $J_{sc}=16.7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 电池的填充因子为 58.8%; 而当使用 PTAA 作为空穴传输材料时, 电池的光电转换效率达 12.0%, 短路电流密度 $J_{sc}=16.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 填充因子为 72.7%。可见, 填充因子的提升有助于提高电池的光电转换效率。图 8 所示为空穴传输材料的结构与能带图。

使用有机空穴传输材料虽然能使杂化钙钛矿电池获得高的光电转换效率, 但是生产制备繁琐, 价格昂贵, 这也就增加了电池的使用成本。因此, 无机空穴传输材料的应用受到研究者的关注。2012 年, Chung 等^[60]用无机全固态 p 型钙钛矿结构材料 $\text{CsSnI}_{3-x}\text{F}_x$ 作为空穴传输材料, 制备了染料敏化太阳能电池, 光电转换效率最高达到 10.2%。通过改变 F 元素的掺入量, 可以得到一系列空穴传输材料。 CsSnI_3 是直接带隙 p 型半导体材料, 禁带宽度为 1.3 eV, 在室温下空穴的迁移速率 $\mu_h=585 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。2013 年 Christians 等^[53]将无机空穴传输材料 CuI 应用到杂化钙钛矿电池中, 获得了 6% 的光电转换效率。通过电化学阻抗谱测试发现, CuI 自身的导电性能优于有机空穴传输材料 spiro-OMeTAD, 可以

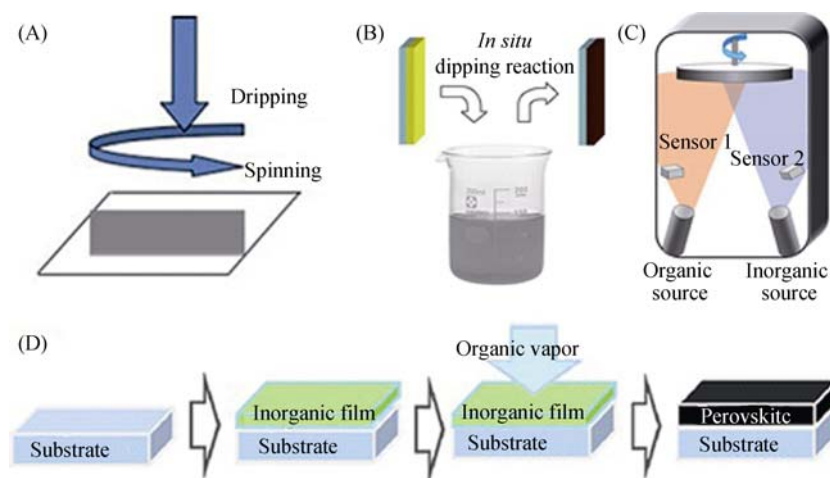


图 7 制备钙钛矿有效层的四种常用方法

Fig. 7 Four general methods to prepare perovskite active layers

(a) One step precursor deposition method; (b) Sequential deposition method^[30]; (c) Dual source vapour deposition^[47]; (d) Vapor-assisted solution process^[59]

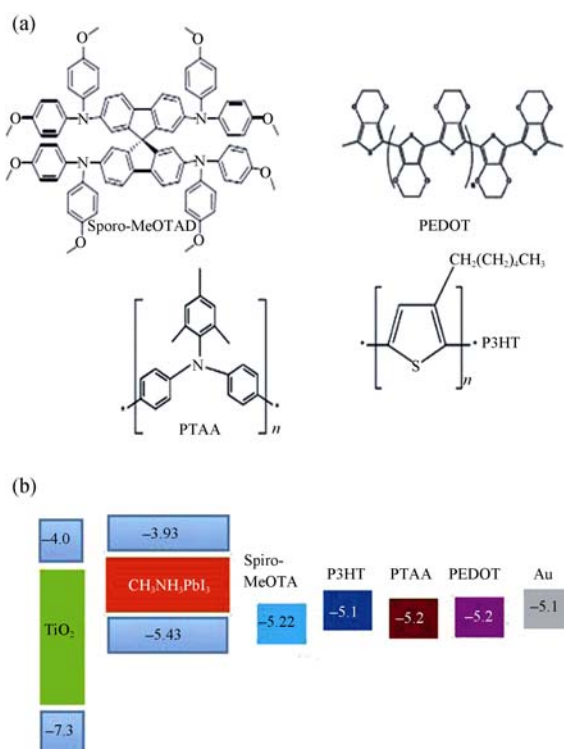


图 8 空穴传输材料的结构示意图(a)和空穴传输材料的能级示意图(b)

Fig. 8 Structural representation of hole transporting materials (HTMs) (a) and energy level diagram of hole transporting materials (HTMs) (b)

得到较高的填充因子, 但是载流子在 CuI 的复合率却高于 spiro-OMeTAD, 造成电池开路电压明显偏低, 从而导致光电效率下降。2014 年 Qin 等^[54]制备了一种无机空穴传输材料的有机铅碘杂化钙钛矿电池, 光电效率达到 12.4%。该电池由 FTO 导电玻璃/TiO₂ 光阳极/CH₃NH₃PbI₃/CuSCN 空穴层/Au 电极构成, 如图 9 所示。

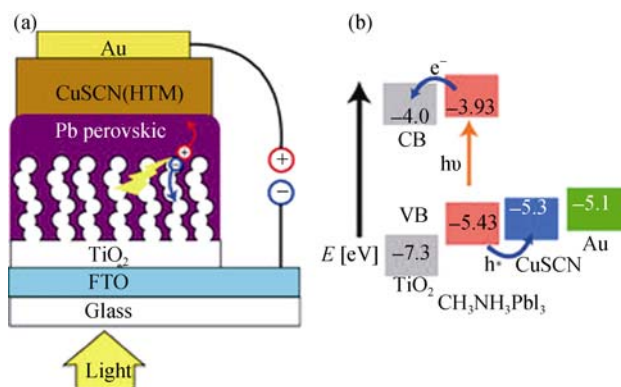


图 9 器件结构和能带图

Fig. 9 Device architecture and energy level diagram

(a) Schematic cross-sectional view of the perovskite solar cell configuration: FTO glass, compact TiO₂ underlayer, mesoporous TiO₂ with infiltrated CH₃NH₃PbI₃, CuSCN HTM and gold; (b) Energy level diagram of the TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/CuSCN/Au device showing ideal electron injection and hole extraction^[54]

此外, Wu 等^[61]将氧化石墨烯作为空穴传输材料制备出高效平面异质结钙钛矿太阳电池, 光电转换效率最高达 12.4%, 电池开路电压为 1.0 V, 填充因子为 0.71。通过光致发光谱测试分析, 当氧化石墨烯薄膜厚度接近 2 nm 时, 光致发光淬灭效率为 52.8%; 而当薄膜厚度接近 20 nm 时, 淬灭效率上升为 98.9%。这表明氧化石墨烯能够有效地从钙钛矿中收集空穴, 是一种很好的空穴传输材料。由于杂化钙钛矿本身兼有 p 型和 n 型半导体特性, 钙钛矿太阳电池还可不使用空穴传输材料, 即无空穴传导层的钙钛矿太阳电池。中科院物理研究所 Shi 等^[62-63]在这方面开展了许多卓有成效的工作。此外, 华中科技大学的 Han 等^[64-67]在无空穴传输材料太阳电池的制备上也独有建树, 研究组一直致力于实现一种基于全印刷工艺及廉价碳对电极的可印刷介观太阳电池。2014 年, MEI 等^[68]通过引入两性分子开发出混合阳离子型钙钛矿材料(5-AVA)_x(MA)_{1-x}PbI₃(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电池中(图 10)。其特点是在单一导电衬底上通过逐层印刷方式涂覆 TiO₂ 纳米晶薄膜、ZrO₂ 绝缘层、碳对电极层, 再填充钙钛矿材料。通过印刷碳对电极的方法来替代之前蒸镀的贵金属金或银, 取得了重大突破, 获得了光电转换效率达 12.8% 的钙钛矿太阳电池, 并且光照条件下能够稳定 1000 h 以上。这一关键技术实现了介观太阳电池低成本和连续生产工艺的完美结合, 对生产应用有极大推动作用。

2.5 稳定性

太阳电池材料与器件的稳定性直接限制了钙钛矿太阳电池的应用与发展。有机铅卤化物钙钛矿对环境水、高温敏感, 这些会改变杂化钙钛矿材料的晶体结构。研究表明, CH₃NH₃PbI₃ 经 140℃ 退火处理后会分解成 PbI₂^[69]。Leijtens 等^[70]研究发现在使用

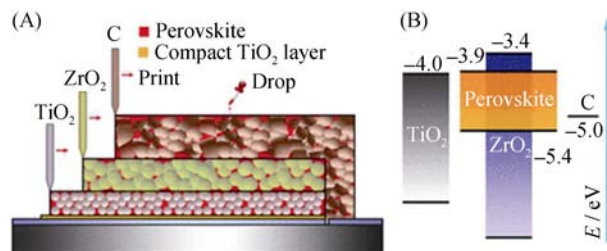


图 10 (A)基于完全可印刷介观太阳电池的三层层状钙钛矿横截面示意图和(B)三层结构的能带图^[68]

Fig. 10 (A) Schematic illustration showing the cross section of the triple-layer perovskite-based fully printable mesoscopic solar cell and (B) energy band diagram of the triple-layer device^[68]

多孔 TiO_2 的介观-超结构钙钛矿太阳电池中, 紫外光照 TiO_2 产生的活性氧可能会降解掉 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$, 而在使用 Al_2O_3 作为多孔层则可以克服上述问题。这是由于 TiO_2 是良好的光催化材料, 而 Al_2O_3 是绝缘体, 这也说明引入 Al_2O_3 修饰可以适当提高有机铅卤化物钙钛矿材料的稳定性。Niu 等^[71]在研究 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 稳定性时发现, Al_2O_3 的引入可以防止 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的降解, 从而提高了材料稳定性。Misra 等^[72]在集中光照条件下, 分别对 MAPbBr_3 和 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 钙钛矿太阳电池的稳定性进行研究, 结果表明杂化钙钛矿的降解很大程度上依赖于杂化钙钛矿的组成以及光照强度、温度的提高。所以, 对杂化钙钛矿材料进行化学改性, 如 FAPbI_3 和 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$, 可以提高其稳定性^[16, 29]。此外, 通过开发新的疏水型空穴传输材料, 使用碳纳米管/聚合物复合材料也能使得杂化钙钛矿太阳电池的稳定性有所改善^[73-74]。

3 总结与展望

有机铅卤化物杂化钙钛矿太阳电池作为一种新型太阳电池, 近年来取得重大的突破和长足的进步。三碘化钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和混合卤化物钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 已成为制备高效钙钛矿太阳电池的重要材料。对于电子选择性传导的光阳极层, 不论在介观多孔结构还是平面结构上都能制备得到光电转换效率高达 15% 的钙钛矿太阳电池。但目前有机铅卤化物钙钛矿太阳电池在发展过程中也存在以下需要解决的问题:

1) 界面与表面的调控: 有机铅卤化物钙钛矿材料作为一种多晶材料, 其晶形、结构、粒径尺寸都对界面载流子的注入和传导产生重大影响; 在钙钛矿太阳电池器件结构中, 电子与空穴在各层薄膜界面的输运过程尚不明晰, 而各层薄膜界面的相互联系对于电池的光电转换效率有着直接影响, 这对于载流子的传输与收集、能带匹配性方面有重要意义。与此同时, 钙钛矿各层界面之间的表面粗糙程度也反映着薄膜的均匀性、膜层的覆盖率和透光性以及膜层阻抗等。

2) 含铅的问题: 现在所用的有机金属卤化物钙钛矿材料都含有铅元素, 而铅元素对人体有害, 国际许多地方已被禁止使用。因此, 使用其他金属元素来取代铅元素发展无铅的环保钙钛矿材料是今后研究的一个重要方向。

3) 新的空穴传输材料: 现今钙钛矿太阳电池中作为空穴传输层大多是有机空穴材料, 如 Spiro-

OMeTAD、P3HT 等。这些有机空穴材料不但制备繁琐, 而且价格昂贵, 因而发展新的无机空穴传输材料或者无机空穴传输层的钙钛矿太阳电池亦是今后努力的方向。

4) 电池的稳定性: 由于钙钛矿材料对水、温度异常敏感, 放置在空气中遇水很快会分解, 因此, 提高钙钛矿太阳电池的稳定性是后续电池器件应用和发展亟需解决的问题。同时, 也需要进一步提高电池封装工艺。

5) 电池结构设计: 目前钙钛矿太阳电池结构上大致有光阳极层、钙钛矿吸收层与空穴传输层, 结构层数越多, 膜层间界面和表面的工艺优化也愈加困难, 简化电池结构将有利于增加太阳电池光电转换效率的提升。

参考文献:

- [1] MITZI D B, FEILD C A, HARRISON W T A, *et al.* Conducting tin halides with a layered organic-based perovskite structure. *Nature*, 1994, **369**(6480): 467-469.
- [2] MITZI D B, CHONDROUDIS K, KAGAN C R. Organic-inorganic electronics. *IBM J. Res. Dev.*, **2001**, **45**(1): 29-45.
- [3] MITZI D B, DIMITRAKOPOULOS C D, ROSNER J, *et al.* Hybrid field-effect transistor based on a low-temperature melt-processed channel layer. *Adv. Mater.* 2002, **14**(23): 1772-1776.
- [4] CHENG Z Y, LIN J. Layered organic-inorganic hybrid perovskites structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering. *CrystEngComm*, 2010, **12**(10): 2646-2662.
- [5] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(17): 6050-6051.
- [6] IM J H, LEE C R, LEE J W, *et al.* 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, 2011, **3**(10): 4088-4093.
- [7] 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.
- [8] BURSCHKA J, PELLET N, MOON S J, *et al.* Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature*, 2013, **499**(7458): 316-319.
- [9] JEON N J, LEE H G, KIM Y C, *et al.* o-Methoxy substituents in spiro-OMeTAD for efficient inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(22): 7837-7840.
- [10] ZHOU H P, CHEN Q, LI G, *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 2014, **345**(6169): 542-546.
- [11] PARK N G. Organometal perovskite light absorbers toward a 20% efficiency low-cost solid-state mesoscopic solar cell. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**(15): 2423-2429.
- [12] SINGH S P, NAGARJUNA P. Organometal halide perovskites as useful materials in sensitized solar cells. *Dalton Trans.*, 2014, **43**(14): 5247-5251.

- [13] SARUKURA N, MURAKAMI H, ESTACIO E, *et al.* Proposed design principle of fluoride based materials for deep ultraviolet light emitting devices. *Opt. Mater.*, 2007, **30**(1): 15–17.
- [14] ZHANG F, MAO Y B, PARK T J, *et al.* Green synthesis and property characterization of single-crystalline perovskite fluoride nanorods. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**(1): 103–112.
- [15] KIM H S, LEE C R, IM J H, *et al.* Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Sci. Rep.*, 2012, **2**: 591.
- [16] 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 Lett.*, 2013, **13**(4): 1764–1769.
- [17] KITAZAWA N, WATANABE Y, NAKAMURA Y. Optical properties of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = halogen) and their mixed-halide crystals. *J. Mater. Sci.*, 2002, **37**(17): 3585–3587.
- [18] RHEE J H, CHUNG C C, DIAU E W G. A perspective of mesoscopic solar cells based on metal chalcogenide quantum dots and organometal-halide perovskites. *NPG Asia Mater.*, 2013, **5**: e68; doi: 10.1038/am.2013.53.
- [19] EDRI E, KIRMAYER S, CAHEN D, *et al.* High open-circuit voltage solar cells based on organic-inorganic lead bromide perovskite. *Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**(6): 897–902.
- [20] BI D Q, YANG L, BOSCHLOO G, *et al.* Effect of different hole transport materials on recombination in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite-sensitized mesoscopic solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**(9): 1532–1536.
- [21] EPERON G E, BURLAKOV V M, DOCAMPO P, *et al.* Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**(1): 151–157.
- [22] ETGAR L, GAO P, XUE Z S, *et al.* Mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(42): 17396–17399.
- [23] 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**(6165): 341–344.
- [24] COLELLA S, MOSCONI E, FEDELI P, *et al.* $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ mixed halide perovskite for hybrid solar cells: the role of chloride as dopant on the transport and structural properties. *Chem. Mater.*, 2013, **25**(22): 4613–4618.
- [25] WEHRENFENNIG C, EPERON G E, JOHNSTON M B, *et al.* High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites. *Adv. Mater.*, 2014, **26**(10): 1584–1589.
- [26] EDIR E, KIRMAYER S, KULBAK M, *et al.* Chloride inclusion and hole transport material doping to improve methyl ammonium lead bromide perovskite-based high open-circuit voltage solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**(3): 429–433.
- [27] STOUMPOS C C, MALLIAKAS C D, KANATZIDIS M G. Semi-conducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorg. Chem.*, 2013, **52**(15): 9019–9038.
- [28] LEE J W, SEOL D J, CHO A N, *et al.* High-efficiency perovskite solar cells based on the black polymorph of $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$. *Adv. Mater.*, 2014, **26**(29): 4991–4998.
- [29] EPERON G E, STRANKS S D, MENELAOU C, *et al.* Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**(3): 982–988.
- [30] PANG S P, HU H, ZHANG J L, *et al.* $\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_3$: an alternative organolead iodide perovskite sensitizer for mesoscopic solar cells. *Chem. Mater.*, 2014, **26**(3): 1485–1491.
- [31] YAMADA Y, NAKAMURA T, ENDO M, *et al.* Near-band-edge optical responses of solution-processed organic-inorganic hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ on mesoporous TiO_2 electrodes. *Appl. Phys. Express.*, 2014, **7**(3): 032302.
- [32] GIACOMO F D, RAZZA S, MATTEOCCI F, *et al.* High efficiency $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite solar cells with poly (3-hexylthiophene) hole transport layer. *J. Power Sources*, 2014, **251**: 152–156.
- [33] MA Y Z, ZHENG L L, CHUNG Y S, *et al.* Highly efficient mesoscopic solar cell based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ via sequential solution deposition. *Chem. Commun.*, 2014, **50**(83): 12458–12461.
- [34] BALL J M, LEE M M, HEY A, *et al.* Low-temperature processed meso-superstructured to thin-film perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**(6): 1739–1743.
- [35] CHOI H, JEONG J, KIM H B, *et al.* Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells. *Nano Energy*, 2014, **7**: 80–85.
- [36] OGOMI Y, MORITA A, TSUKAMOTO S, *et al.* $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{I}_3$ perovskite solar cells covering up to 1060 nm. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**(6): 1004–1011.
- [37] AHARON S, GAMLIEL S, COHEN B E, *et al.* Depletion region effect of highly efficient hole conductor free $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**(22): 10512–10518.
- [38] LABAN W A, ETGAR L. Depleted hole conductor-free lead halide iodide heterojunction solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**(11): 3249–3253.
- [39] SEO J, PARK S, KIM Y C, *et al.* Benefits of very thin PCBM and LiF layers for solution-processed p-i-n perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**(8): 2642–2646.
- [40] SNAITH H J. Perovskites: The emergence of a new era for low-cost, high-efficiency solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**(21): 3623–3630.
- [41] CAI B, XING Y D, YANG Z, *et al.* High performance hybrid solar cells sensitized by organolead halide perovskites. *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**(5): 1480–1485.
- [42] QIU J H, QIU Y C, YAN K Y, *et al.* All-solid-state hybrid solar cells based on a new organometal halide perovskite sensitizer and one-dimensional TiO_2 nanowire arrays. *Nanoscale*, 2013, **5**(8): 3245–3248.
- [43] ZHANG W, SALIBA M, STRANKS S D, *et al.* Enhancement of perovskite-based solar cells employing core-shell metal nanoparticles. *Nano Lett.*, 2013, **13**(9): 4505–4510.
- [44] XING G C, MATHEWS N, SUN S Y, *et al.* Long-range balanced

- electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Science*, 2013, **342**(6156): 344–347.
- [45] KIM H S, PARK N G, BISQUERT J, *et al.* Mechanism of carrier accumulation in perovskite thin absorber solar cells. *Nat. Commun.*, 2013, **4**: 2242.
- [46] BI D Q, HÄGGMAN L, BOSCHLOO G, *et al.* Using a two step deposition technique to prepare perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) for thin film solar cells based on ZrO_2 and TiO_2 mesostructures. *RSC Adv.*, 2013, **3**(41): 18762–18766.
- [47] LIU M Z, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 2013, **501**(7467): 395–398.
- [48] 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. *Nat. Photon.*, 2013, **7**: 486–491.
- [49] KWON Y S, LIM J, YUN H J, *et al.* A diketopyrrolopyrrole-containing hole transporting conjugated polymer for use in efficient stable organic-inorganic hybrid solar cells based on a perovskite. *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**(4): 1454–1460.
- [50] MARIN-BELOQUI J M, HERNÁNDEZ J P, PALOMARES E. Photo-induced charge recombination kinetics in $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite-like solar cells using low band-gap polymers as hole conductors. *Chem. Commun.*, 2014, **50**(93): 14566–14569.
- [51] GUO Y L, LIU C, INOUE K, *et al.* Enhancement in the efficiency of an organic-inorganic hybrid solar cell with a doped P3HT hole-transporting layer on a void-free perovskite active layer. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**(34): 13827–13830.
- [52] JEON N G, NOH J H, KIM Y C, *et al.* Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells. *Nat Mater*, 2014, **13**: 897–903.
- [53] CHRISTIANS J A, FUNG R C M, KAMAT P V. An inorganic hole conductor for organo-lead halide perovskite solar cells. improved hole conductivity with copper iodide. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(2): 758–764.
- [54] QIN P, TANAKA S, ITO S, *et al.* Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency. *Nat. Commun.*, 2014, **5**: 3834.
- [55] LI H R, FU K W, BOIX P P, *et al.* Hole-transporting small molecules based on thiophene cores for high efficiency perovskite solar cells. *ChemSusChem*, 2014, **7**(12): 3420–3425.
- [56] LIU D Y, KELLY T L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques. *Nat Photon.*, 2013, **8**: 133–138.
- [57] WU Y Z, ISLAM A, YANG X D, *et al.* Retarding the crystallization of PbI_2 for highly reproducible planar-structured perovskite solar cells via sequential deposition. *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**(9): 2934–2938.
- [58] BARROWS A T, PEARSON A J, KWAK C, *et al.* Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition. *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**(9): 2944–2950.
- [59] CHEN Q, ZHOU H P, HONG Z R, *et al.* Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(2): 622–625.
- [60] CHUNG I, LEE B, HE J Q, *et al.* All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency. *Nature*, 2012, **485**(7399): 486–489.
- [61] WU Z W, BAI S, XIANG J, *et al.* Efficient planar heterojunction perovskite solar cell employing graphene oxide as hole conductor. *Nanoscale*, 2014, **6**(18): 10505–10510.
- [62] SHI J J, DONG W, XU Y Z, *et al.* Enhanced performance in perovskite organic lead iodide heterojunction solar cells with metal-insulator-semiconductor back contact. *Chin. Phys. Lett.*, 2013, **30**(12): 128402.
- [63] SHI J J, DONG J, LV S T, *et al.* Hole-conductor-free perovskite organic lead iodide heterojunction thin-film solar cells: High efficiency and junction property. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **104**(6): 063901.
- [64] HAN H W, BACH U, CHENG Y B, *et al.* A design for monolithic all-solid-state dye-sensitized solar cells with a platinumized carbon counterelectrode. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(10): 103102.
- [65] KU Z L, RONG Y G, XU M, *et al.* Full printable processed mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction solar cells with carbon counter electrode. *Sci. Rep.*, 2013, **3**: 3132.
- [66] RONG Y G, HAN H W. Monolithic quasi solid state dye sensitized solar cells based on graphene modified mesoscopic carbon-counter electrodes. *J. Nanophoton.*, 2013, **7**(1): 073090.
- [67] RONG Y G, KU Z L, MEI A Y, *et al.* Hole-conductor-free mesoscopic $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ heterojunction solar cells based on anatase nanosheets and carbon counter electrodes. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**(12): 2160–2164.
- [68] MEI A Y, LI X, LIU L F, *et al.* A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Science*, 2014, **345**(6194): 295–298.
- [69] SUPASAI T, RUJISAMPHAN N, ULLRICH K, *et al.* Formation of a passivating $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PbI}_2$ interface during moderate heating of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ layers. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **103**(18): 183906.
- [70] LEIJTENS T, EPERON G E, PATHAK S, *et al.* Overcoming ultra-violet light instability of sensitized TiO_2 with meso superstructured organometal trihalide perovskite solar cells. *Nat. Commun.*, 2014, **4**: 2885.
- [71] NIU G D, LI W Z, MENG F Q, *et al.* Study on the stability of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films and the effect of post-modification by aluminum oxide in all-solid-state hybrid solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**(3): 705–710.
- [72] MISRA R K, AHARON S, LI B L, *et al.* Temperature- and component-dependent degradation of perovskite photovoltaic materials under concentrated sunlight. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**: 326–330.
- [73] ZHENG L L, CHUNG Y H, MA Y Z, *et al.* A hydrophobic hole transporting oligothiophene for planar perovskite solar cells with improved stability. *Chem. Commun.*, 2014, **50**(76): 11196–11199.
- [74] HABISREUTINGER S N, LEIJTENS T, EPERON G E, *et al.* Carbon nanotube/polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells. *Nano Lett.*, 2014, **14**(10): 5561–5568.