

反式钙钛矿太阳能电池研究进展

杨英^{a,b,c} 朱从潭^{a,b,c} 林飞宇^{a,b,c} 陈甜^{a,b,c} 潘德群^{a,b,c}
郭学益^{*,a,b,c}

(^a中南大学 冶金与环境学院 长沙 410083)

(^b有色金属资源循环利用湖南省重点实验室 长沙 410083)

(^c有色金属资源循环利用湖南省工程研究中心 长沙 410083)

摘要 反式结构的钙钛矿太阳能电池由于其稳定性好、迟滞效应低等优点越来越受到人们的关注。自2013年出现以来,其光电转换效率从最初3.9%快速提升至21.5%。然而,反式钙钛矿太阳能电池的光电转化效率相比于传统正置结构钙钛矿太阳能电池依然存在差距,同时其柔性及空气稳定性和大面积制备技术的开发仍是当前急需亟待解决的难题。本文就反式钙钛矿太阳能电池载流子传输材料的选择、界面优化及柔性器件的发展等方面进行了系统的综述,试图总结由结构和材料优化实现反式钙钛矿太阳能电池的高效率、高稳定性、大面积及柔性制备的普遍规律。

关键词 反式钙钛矿太阳能电池; 工作机理; 载流子传输材料; 界面优化; 柔性器件

Research Progress of Inverted Perovskite Solar Cells

Yang, Ying^{a,b,c} Zhu, Congtan^{a,b,c} Lin, Feiyu^{a,b,c} Chen, Tian^{a,b,c} Pan, Dequn^{a,b,c}
Guo, Xueyi^{*,a,b,c}

(^a Central South University, School of Metallurgy and Environment, Changsha 410083)

(^b Hunan Key Laboratory of Nonferrous Metal Resources Recycling, Changsha 410083)

(^c Hunan Engineering Research Center of Nonferrous Metal Resources Recycling, Changsha 410083)

Abstract Since the introduction of perovskite solar cells in 2009, perovskite solar cells have developed rapidly due to their low-cost and high theoretical photoelectric conversion efficiency. Among them, the inverted structure of perovskite solar cells has received more and more attention due to its good stability and low hysteresis effect. Since its inception in 2013, its photoelectric conversion efficiency has rapidly increased from the initial 3.9% to 21.5%. However, compared with the traditional upright structure perovskite solar cells, there is still a gap in the photoelectric conversion efficiency of inverted perovskite solar cells. Due to the nature of the organic materials used, perovskites are more severely affected by moisture in the air environment. They are heavily dependent on nitrogen protection during device manufacturing. In the future, if perovskite solar cells are put into production, the fully enclosed waterless environment will obviously increase the production costs. At the same time, the development of large-area preparation technology is still a difficult problem to be solved. The development of inverted perovskite solar cells, the selection of carrier transport materials, interface optimization, and the development of flexible devices are systematically reviewed in this paper. For example, PEDOT:PSS was doped by GeO₂ and DMSO, and PEDOT:PSS was modified by MoO₃ and GO to improve its work function, acidity and hygroscopicity. A NiO_x dense layer is usually doped with Mg²⁺, Li⁺ and Cs⁴⁺ to increase its conductivity, which can be prepared by different methods such as magnetron sputtering and sol-gel method. The PCBM interface is modified by C₆₀, BCP, LiF *etc.*, to enhance its ohmic contact with the metal counter electrode. And the PCBM is doped by graphene, CoSe, SnO₂ *etc.*, to reduce the charge recombination caused by the interfacial resistance and the defects of the perovskite film. This paper would provide a way to obtain a high efficiency inverted perovskite solar cells by structure and material optimization. And it also give insights into the general rules for preparing large area and flexible devices.

Keywords inverted perovskite solar cell; working mechanism; carrier transport material; interface optimization; flexible device

* E-mail: xyguo@csu.edu.cn; Tel.: 0731-88877863

Received April 24, 2019; published July 3, 2019.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 61774169), Scientific Research Foundation for the Returned overseas Chinese Scholar, Natural Science Foundation of Hunan (No. 2016JJ3140) and Undergraduate student of Central South University (Nos. ZY20180866, 202321009).

项目受国家自然科学基金(No. 61774169)、留学回国基金、湖南省自然科学基金(No. 2016JJ3140)和中南大学本科生创新项目(Nos. ZY20180866, 202321009)资助。

1 引言

传统正置结构的有机无机杂化钙钛矿太阳能电池主要由光阳极(如 $\text{TiO}_2 + \text{ABX}_3$ ($\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_3$ (MA), $\text{B} = \text{Pb}$, $\text{X} = \text{I}^-$, Br^- , Cl^- 钙钛矿吸光材料)、空穴传输层(HTM)以及对电极组成,自2009年发展至今,其光电转化效率已从3.8%^[1]发展到24.2%^[2]。该类钙钛矿太阳能电池光电转化效率现已接近非晶硅太阳能电池,但其迟滞效应明显,器件稳定性有待改善;同时正置结构基于高温烧结的多孔氧化物光阳极的结构难以适应低温柔性器件的发展需求,因此,如何大幅改善传统正置结构钙钛矿太阳能电池迟滞效应、稳定性及柔性器件低温制备技术是该领域的研究难点。我们课题组前期对钙钛矿太阳能电池的界面电荷复合进行改善,采用硫化铅量子点增强了钙钛矿材料在330~1400 nm波长范围内的光吸收,减少了二氧化钛对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的分解损害,并促进钙钛矿活性层的载流子扩散,使得钙钛矿材料内部晶界及界面处的非辐射复合减小,同时,改性后的钙钛矿太阳能电池的稳定性也得到了改善^[3]。

反式钙钛矿太阳能电池是由空穴传输层/钙钛矿吸光层(MAPbX_3 ($\text{X} = \text{I}^-$, Br^- , Cl^-))/电子传输层/对电极组成。相比于正置结构,反式结构具有可忽略的迟滞效应,同时可低温制备柔性器件,界面稳定性良好,普遍高于正置结构钙钛矿太阳能电池^[4]。同时,在反式结构中,钙钛矿材料界面有相对于正置结构更低的陷阱态密度,使得电荷传输更顺畅^[5,6]。2013年,Chen等^[7]采用低温溶液法以PEDOT:PSS(聚3,4-乙烯二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐)为空穴传输层, C_{60} (富勒烯)为电子传输层制备了反式钙钛矿太阳能电池,器件无迟滞效应,光电转化效率为3.9%。该研究为钙钛矿太阳能电池的研究提供了一种新的思路。2014年, Sun等^[8]在反式钙钛矿太阳能电池中应用PCBM(C_{60} 的富勒烯衍生物)作电子传输层,成功制备光电转化效率为15.9%的器件,并实现了大面积(1 cm^2)器件的制备,光电转化效率为12.3%。随后, Wang等^[9]以NiO作为p型材料,制备了第一个介观NiO/钙钛矿/PC₆₁BM反式钙钛矿太阳能电池,器件光电转化效率为9.51%。通过对NiO空穴传输层进行Cu、Ag等元素的掺杂改性^[10~13],基于NiO空穴传输层的反式钙钛矿太阳能电池最高的光电转化效率已达到19.7%^[14]。Liu等^[15]采用n型聚合物材料聚(9,9-二辛基芴)-2,7-二基-alt-(4,7-双(3-己基噻吩-5-基)-2,1,3-苯并噻二唑)-2',2''-二基](F8TBT)对[6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯(PCBM)进行掺杂,其光电转化效率达到20.6%。Zhu等^[16]报道了一种反式器件中利用溶液处理钙钛矿薄膜并通过溴化脲辅助使其二次生长的技术,以减少其晶界和界面处的非辐射复合, V_{oc} 增加高达100 mV,在ITO/PTAA/(FA_{0.95}-PbI_{2.95})_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15}/PC₆₁BM/C₆₀/BCP/Cu器件结构中,光电转化效率达到21.5%。图1为几种典型的反式钙钛矿太阳能电池结构及光电性能发展历程图。

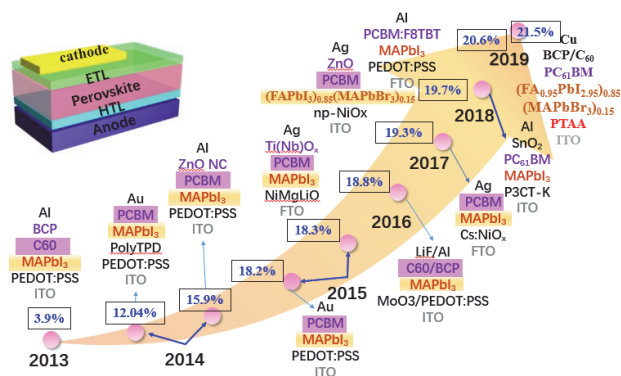


图1 典型反式钙钛矿太阳能电池结构及光电性能发展历程图^[7,8,13~21]
Figure 1 Structure and photovoltaic performance of typical inverted perovskite solar cells^[7,8,13~21]

尽管反式钙钛矿太阳能电池效率发展迅速,稳定性相比于正置结构器件有很大改善,但依然存在以下问题有待解决,如:反式器件光电性能相比正置器件还有待提高;其稳定性离商业化程度依然存在差距;柔性器件进一步优化策略;以及设计低成本电子及空穴传输层材料以降低成本。

本文将从近年来反式钙钛矿太阳能电池在材料选择、界面调控及光电性能优化等方面进行综述,将系统介绍该类器件空穴传输层、电子传输层组成及界面的调控方法,柔性器件及迟滞效应优化的策略。

2 反式钙钛矿太阳能电池结构和工作机理

反式钙钛矿太阳能电池(图2a)典型的组成为(光阳极)Anode/空穴传输层(HTL)/钙钛矿活性层/电子传输层(ETL)/对电极,其工作原理为:(1)在光照下,钙钛矿活性层吸收光子而产生电子-空穴对,在界面处分离成自由电子和空穴;(2)分离的空穴通过空穴传输层的价带传输至ITO,电子跃迁到电子传输层的导带进行传输至对电极;(3)电子经过电子传输层被阴极收集,空穴经过空穴传输层被阳极收集,在回路中产生光生电流(图2b)。这个过程中会有一些副反应的产生,如钙钛矿导带的电子会与钙钛矿价带空穴以及空穴传输层中的空穴复合,如图2b过程(3), (6);另外,传输到半导体导带中的电子

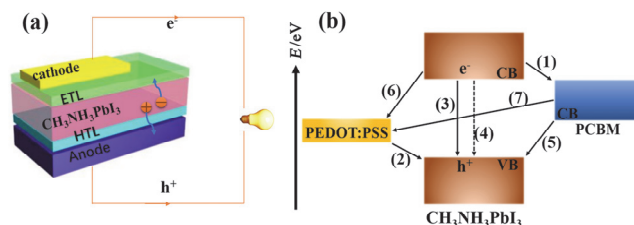


图2 (a) 反式钙钛矿太阳能电池典型结构; (b) PEDOT:PSS/钙钛矿/PCBM能级和电子转移示意图^[22]

Figure 2 (a) Typical structure of inverted perovskite solar cells; (b) PEDOT:PSS/perovskite/PCBM level and electron transfer schematic^[22]

并不能完全地传输到外电路中, 会有一部分电子返回与钙钛矿价带和空穴传输层中的空穴复合, 如图 2b 过程(5), (7)^[22,23].

3 材料及界面的调控

3.1 空穴传输材料

空穴传输材料(HTM)在钙钛矿太阳能电池中主要作用是加速光生电子空穴对中空穴的分离^[22]. 图 3 列出了常用于反式钙钛矿太阳能电池中的空穴传输层材料相关的能带信息, 包括: 导电聚合物(如 PEDOT:PSS、PTAA 等)以及无机 p 型半导体(如 NiO_x 、 Cu_2O 、 CuSCN 、 V_2O_5 和 MoO_3 以及氧化石墨烯).

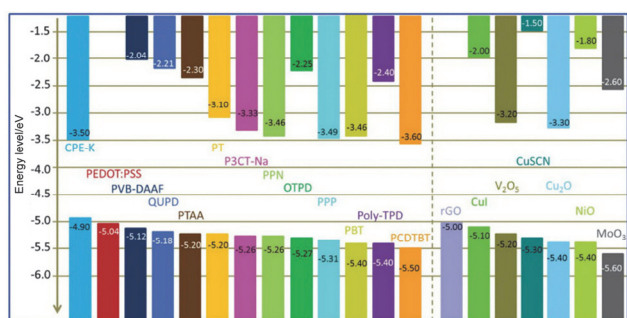


图 3 反式钙钛矿太阳能电池中不同空穴传输材料的能级, 包括有机导电聚合物或高分子(左)和无机 p 型半导体材料(右)^[23]

Figure 3 Energy levels of different hole transport materials in inverted perovskite solar cells, including organic conductive polymers or macro-molecule (left) and inorganic p-type semiconductor materials (right)^[23]

3.1.1 导电聚合物

导电聚合物作为替代无机半导体及金属对电极的一类重要材料, 在有机太阳能电池、染料敏化太阳能电池和钙钛矿太阳能电池中得到广泛应用^[24~26]. 我们课题组前期工作系统研究了透明 p 型导电聚合物及其在光伏器件中的应用^[27~29], 采用电化学合成的方法一步合成 p 型透明聚(乙烯基吡咯烷酮)(PVP)/聚苯胺(PANI)纳米复合材料, 用 PANI 包裹的 PVP 在聚合过程中充当有效的空间稳定剂. 此外, PANI 透明对电极中 PVP 的存在促进了对电极和电解质界面处活性反应位点的产生, 并进一步减少了电子复合, 得到稳定性良好的双面进光太阳能电池^[27]. 随后, 又通过黑磷量子点(BPQD)^[28]、氧化石墨烯^[29]等材料对 p 型导电聚合物材料进行修饰, 改善其电化学性能及吸光性能. 目前, 常用于反式钙钛矿太阳能电池中空穴传输材料的 p 型有机半导体为 PTAA 和 PEDOT:PSS 等, 而 PANI 因其结构中的电活性, 经掺杂可形成 p 型和 n 型导电态, 在质子酸掺杂或电氧化可使其电导率提高十几个数量级, 达到与 PTAA 和 PEDOT:PSS 相媲美的程度, 在反式钙钛矿和双面进光太阳能电池中有很好的应用前景^[30]. 反式钙钛矿太阳能电池中常用的 p 型导电聚合物主要为聚 3,4-乙撑二氧噻吩:聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)、聚噻吩(PT)、以及

聚[双(4-苯基)(2,5,6-三甲基苯基)胺](PTAA)等, 以下将分别总结各类聚合物体系在反式钙钛矿太阳能电池中的应用.

1) PEDOT:PSS

PEDOT:PSS 由于其优良的导电性、高透光率及与钙钛矿材料良好的能级匹配以及低温退火工艺与柔性光伏器件的兼容性等优点, 被广泛用作反式钙钛矿太阳能电池中的空穴传输材料.

2013 年, Chen 等^[7]首次报道了以 PEDOT:PSS 为空穴传输层的反式结构钙钛矿太阳能电池, 其结构为 ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{C}_{60}/\text{BCP}/\text{Al}$, 光电转化效率 3.9%. 随后, Jen 等^[31]通过在钙钛矿前驱液中加入添加剂, ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{PCBM}/\text{Bis-C}_{60}/\text{Ag}$ 反式器件获得 11.8% 的光电转化效率. Heo 等^[18]在 ITO/PEDOT:PSS/ $\text{MAPbI}_3/\text{PCBM}/\text{Au}$ 结构中通过一步旋涂法在 PEDOT:PSS/ITO 基板上沉积致密的无针孔 MAPbI_3 钙钛矿, 其光电转化效率达到 18.2%, 是目前为止 PEDOT:PSS 无掺杂、界面修饰的最高效率(图 4a). 单纯的 PEDOT:PSS 聚合物在器件光电性能方面表现出良好的应用潜力, 但依然存在 PEDOT:PSS/钙钛矿界面空穴分离及传输率低、PEDOT:PSS 酸性腐蚀以及易被钙钛矿前驱体溶液溶解等问题^[32,33]. 因此, 研究人员通过对 PEDOT:PSS 掺杂复合、界面修饰等方法来改善以上问题, 以得到高效率、高稳定性的反式钙钛矿太阳能电池.

(1) PEDOT:PSS 的复合掺杂

单纯的 PEDOT:PSS 与掺杂后的器件相比, 其 V_{oc} 值通常低 10%~25%^[31,32]. 研究者们通过探索以下几个方面以提高其 V_{oc} 和 FF: (1)改善空穴传输材料功函数与 MAPbI_3 价带顶更匹配; (2)通过一些纳米颗粒掺杂改性, 可以为钙钛矿晶体提供生长点, 使钙钛矿晶体颗粒更大, 减少晶界以降低晶界处的非辐射复合; (3)通过有机物或 p 型掺杂剂改性处理以提高其电导率.

Lee 等^[32]在 PEDOT:PSS 基础上复合一种具有更高功函数的导电聚合物, 制备了一种自组装的 PEDOT:PSS-PFI 复合空穴传输层, 使得其与钙钛矿(MAPbI_3)吸光层形成良好的能级匹配, 获得非柔性及柔性 PEDOT:PSS-PFI/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PCBM}/\text{Al}$ 器件光电转化效率分别为 11.7% 和 8.0%. Liao 等^[34,35]通过 GeO_2 和 Ag 纳米颗粒掺杂 PEDOT:PSS, 分别制备了 PEDOT:PSS- GeO_2 或 PEDOT:PSS-AgNPS 复合材料. 这些改性的 PEDOT:PSS 复合材料功函数与钙钛矿价带顶更匹配, 有效地提高了界面空穴的分离及传输, 器件开路电压得到明显的提高; 同时 PEDOT:PSS- GeO_2 和 PEDOT:PSS-AgNPS 膜上岛状颗粒的存在为钙钛矿晶体的生长提供了成核生长点, 能诱导钙钛矿晶体颗粒长大并形成均匀薄膜. 基于 PEDOT:PSS- GeO_2 和 PEDOT:PSS-AgNPS 的器件光电转化效率分别为 15.15% 和 15.75%. Song^[36]和 Taylor 等^[37]分别报道了二

甲基亚砜 DMSO 修饰的 PEDOT:PSS, 以促进 PEDOT:PSS 上钙钛矿薄膜晶粒的增长及结晶性的改善, 器件 ITO/PEDOT:PSS:DMSO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Ag 的光电转化效率为 16.7%. Sun 等^[38]通过 NaCl 掺杂 PEDOT:PSS 作为空穴传输层, 制备了 FF 高达 81.9%, 光电转化效率为 17.1%的反式器件(图 4b), 其 FF 显著提高的原因在于 NaCl 能诱导钙钛矿多晶薄膜的均一生长来改善器件的光电性能. Liu 等^[39]研究了 p 型掺杂剂(F4-TCNQ)对 PEDOT:PSS 的改性及其相应器件光电性能的影响, 在低浓度掺杂下可以有效地调节 PEDOT:PSS 膜的电学性质, 获得光电转化效率为 17.22%的反式器件. Choi 等^[40]将 GO 掺杂在 PEDOT:PSS 溶液中旋涂在 PEDOT:PSS 表面, 形成了 PEDOT:PSS-PEDOT:GO 复合薄膜, 和单纯 PEDOT:PSS 相比, PEDOT:GO 有更高的电导率和功函数, 器件光电转化效率达到 18.1%.

(2) PEDOT:PSS 的界面修饰

PEDOT:PSS 易于吸湿, 易于被钙钛矿前驱体溶液溶解, 同时由于其本身的酸性会对 FTO 基底造成腐蚀, 对反式钙钛矿太阳能电池的稳定性产生不利的影响. 通过在 PEDOT:PSS/导电玻璃及 PEDOT:PSS/钙钛矿界面进行修饰以改善整体器件性能. 其作用主要表现为: (1)

改善对钙钛矿前驱液的溶解及对基底的腐蚀; (2)阻挡界面处水氧对钙钛矿薄膜的分解; (3)制备双层空穴传输层器件, 有效弥补其中一种材料的缺陷, 以改善钙钛矿薄膜成膜质量及提高空穴传输层/钙钛矿界面的电荷传输; (4)额外的空穴传输材料沉积在 PEDOT:PSS 层上时, 它将与钙钛矿层形成直接接触, 其相对于 PEDOT:PSS 有更高的 LUMO 可以有效地阻挡电子回传以抑制电子-空穴复合, 从而降低漏电流, 改善器件性能.

Yoon 等^[41]将单壁碳纳米管(SWNT)滴注在 ITO/玻璃基底上, 部分垂直于基片生长, 然后旋涂 PEDOT:PSS 以覆盖单壁碳纳米管改善 PEDOT:PSS 对导电玻璃基底的腐蚀, 基于 SWNTs/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Ag 的器件光电转化效率为 12.5%. Chen 等^[42]将氧化石墨烯(GO)溶液旋涂到 PEDOT:PSS 表面进行界面修饰, GO 薄膜修饰有效改善了钙钛矿的结晶性能同时阻挡了界面水分对钙钛矿的分解, 器件的光电转化效率为 15.34%, 在空气环境下 39 d 后器件光电转化效率保持在初始值的 83.5%.

通过采用另外一种空穴传输材料来修饰原有空穴传输层界面, 制备具有双层空穴传输层的器件, 能有效弥补其中一种材料的缺陷, 对改善钙钛矿薄膜成膜质量以及提高空穴传输层/钙钛矿界面的电荷传输具有一定

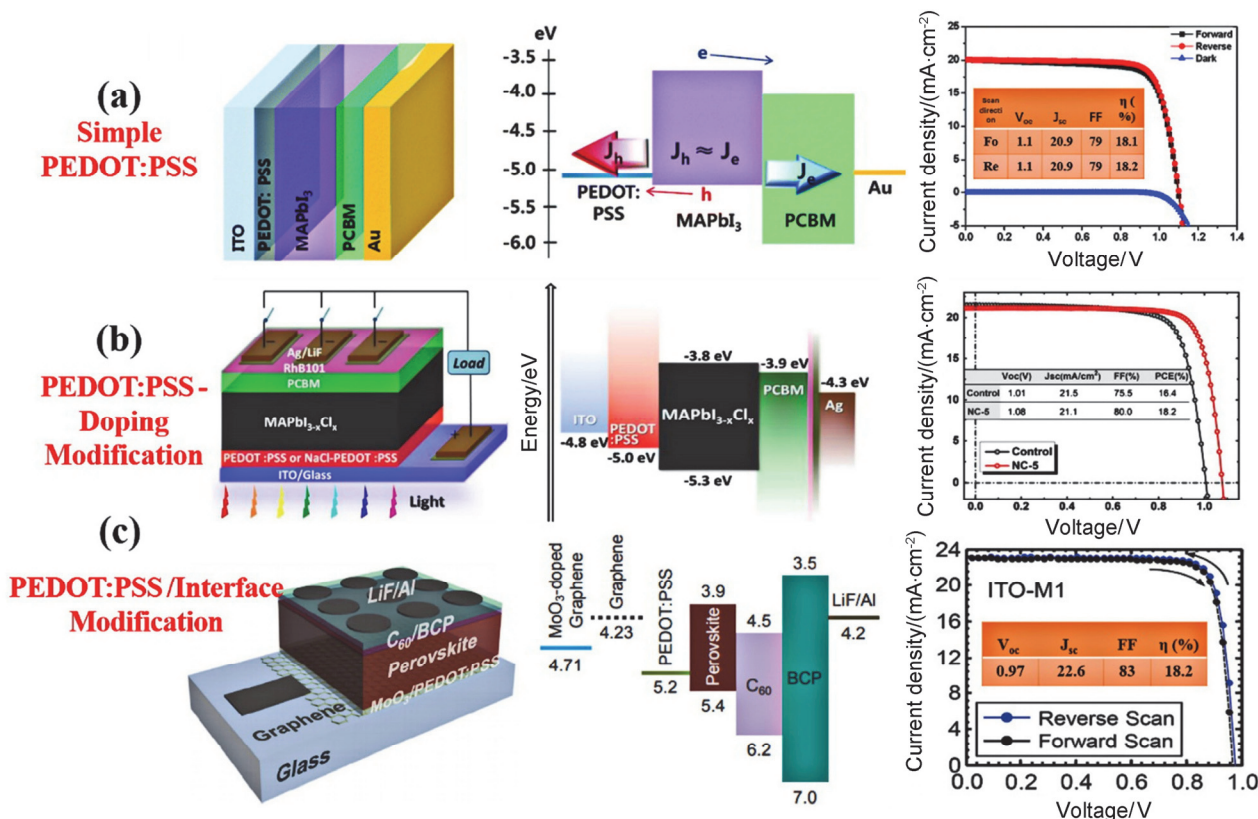


图4 反式钙钛矿太阳能电池中 PEDOT:PSS 作空穴传输层的器件结构、材料能级和器件光电转化效率示意图; (a) PEDOT:PSS 作为空穴传输层无掺杂修饰^[18]; (b) NaCl 掺杂 PEDOT:PSS 作为空穴传输层^[38]; (c) MoO₃ 对 PEDOT:PSS 的界面修饰^[44]

Figure 4 Schematic diagram of device structure, material level and device photoelectric conversion efficiency of PEDOT:PSS as a hole transport layer in trans-perovskite solar cells; (a) PEDOT:PSS as a hole transport layer without modification^[18]; (b) NaCl Doped PEDOT:PSS as hole transport layer^[38]; (c) Interface modification of PEDOT:PSS by MoO₃^[44]

作用. 在反式钙钛矿中, 大多数双层空穴传输层的组合都包含 PEDOT:PSS, 例如 PEDOT:PSS/Poly-TPD^[17]、PEDOT:PSS/交联量子点(X-QUPD)^[43]、PEDOT:PSS/交联量子点(X-OTPD)等^[43]. Henk 等^[17]采用双层空穴传输层器件 PEDOT:PSS/poly-TPD/MAPbI₃/PCBM/Au 获得了 12.04% 的光电转化效率. Choi 等^[44]制备了具有 ITO/MoO₃/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/C₆₀/BCP/LiF/Al 结构的反式器件, 光电转化效率达到 18.8%. 在 ITO 和 PEDOT 之间插入薄的 MoO₃ 层来提高界面空穴分离及传输, 同时阻挡了酸性 PEDOT:PSS 对 ITO 的腐蚀作用和对钙钛矿的分解作用(图 4c).

2) PTAA

反式钙钛矿太阳能电池的 V_{oc} 不太理想主要归因于钙钛矿本体材料内部和界面接触的非辐射复合损失^[45]. 而 PTAA 是一类 π -共轭聚合物, 其非平面分子结构是无定形的, PTAA 均匀和光滑的薄膜具有良好的各向同性载流子传输性能, 并且在退火时没有微观结构排序, 这可以降低界面处的非辐射复合损失, 其疏水性能也有利于改善光伏器件的稳定性^[46].

Serpetzoglou 等^[47]研究了亲水 PEDOT:PSS 和疏水 PTAA 两种聚合物空穴传输材料的基础光电转换效率, 其分别为 12.60% 和 15.67%, PTAA 表现出更好的光电性能主要归因于 HTL 表面的粗糙度降低, 而小部分可归因于 HTL 润湿性. Huang 等^[33]系统研究了聚乙烯醇(PVA)、PEDOT:PSS、c-OTPD、PTAA 和 PCDTBT 等聚合物疏水性能及钙钛矿颗粒生长机理. 结果表明, 在基于 PTAA 的空穴传输层上可获得体积小、表面陷阱少、载流子迁移率高的优质钙钛矿多晶薄膜, 器件结构为 ITO/PTAA/MAPbI₃/PCBM/C₆₀/BCP/Al 的光电转化效率可达 18.1%. 随后, 他们又通过氩等离子体、表面活性剂和磺酸两性离子[3-(癸基二甲基氨基)-丙烷-磺酸盐内盐(DPSI)]等^[21,48,49]改善钙钛矿薄膜晶界和界面处的非辐射复合, 以达到调节钙钛矿结晶、钝化缺陷和抑制电荷复合的目的, 并在以 PTAA 为空穴传输材料的反式钙钛矿结构器件中小面积光电转化效率都超过 20%, 大面积(>1 cm²)光电转化效率也超过了 15%. Zhu 等^[16]报告了一种反式器件中利用溶液处理钙钛矿薄膜并通过溴化胍辅助使其二次生长的技术, 以减少其晶界和界面处的非辐射复合, V_{oc} 增加高达 100 mV, 在 ITO/PTAA/(FA_{0.95}PbI_{2.95})_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15}/PC₆₁BM/C₆₀/BCP/Cu 器件结构中, 光电转化效率达到 21.5%.

(1) PTAA 的复合掺杂

PTAA 作为聚合物有机半导体, 同样存在导电性能差的问题, 有必要寻找优异的 p 型掺杂材料或者更简单有效的处理手段, 对 PTAA 空穴传输性能进行改性.

Huang 等^[50]通过 F4-TCNQ 对 PTAA 进行掺杂, 在保持其粗糙度的同时, 降低器件串联电阻, 基于 ITO/PTAA:F4-TCNQ/MAPbI₃/PCBM/C₆₀/BCP/Al 反式结

构的器件效率提升到 17.5%. 但 F4-TCNQ 也存在较差的溶解性且价格比较昂贵的问题.

(2) PTAA 的界面修饰

PTAA 较差的导电性不仅存在于钙钛矿/HTM 界面, 也存在于 HTM/ITO 界面. Han 等^[51]利用还原氧化石墨烯(rGO)的稳定性, 使 PTAA 基底上旋涂的钙钛矿薄膜缺陷态密度更低, 在 ITO/rGO/PTAA/MAPbI₃/PCBM/BCP/Ag 的结构中, 柔性和刚性反式钙钛矿太阳能电池的光电转化效率分别为 15.7% 和 17.2% (面积为 1.02 cm²), 并且在光照 500 h 后保持其原始效率的约 90%.

3) 其他聚合物

除了 PEDOT:PSS 体系, 其他聚合物如聚噻吩(PT)、Poly-TPD 等也被用作反式钙钛矿太阳能电池的空穴传输层. Yan 等^[52]利用电化学原位聚合法在 ITO 表面沉积聚噻吩(PT)薄膜作为空穴传输层, 制备了 ITO/PT/CH₃NH₃PbI₃/C₆₀/BCP/Ag 结构的反式钙钛矿太阳能电池, 光电转化效率达到 15.4%. 其用电化学聚合进一步制备了导电 PPP 和具有更高功函数的聚(4,4'-双(N-咔唑基)-1,1'-联苯)(PPN)^[53], V_{oc} 达到 1.05 V, 器件 PPP 或 PPN/MAPbI₃/PCBM/C₆₀/BCP/Ag 光电转化效率为 16.7%. Guo 等^[54]通过退火或辐照原位聚合 VB-DAAF 单体形成空穴传输材料, 器件结构为 VB-DAAF/MAPbI₃/PCBM/C₆₀/BCP/Al, 光电转化效率为 15.2%.

许多研究探索了具有较高 LUMO 能级的 p 型导电聚合物作为空穴传输层, 既可以有效分离空穴, 又具有特定的表面性质以帮助钙钛矿晶体生长.

Franky 等^[55]采用 polyTPD 作为 HTM, 其 HOMO 为 -5.4 eV, LUMO 为 -2.4 eV, polyTPD 表面的 CH₃NH₃-PbI₃ 薄膜可以形成较大的晶粒和较小的晶界缺陷, 器件 Poly-TPD/MAPbI₃/PCBM/C₆₀/BCP/Ag 的光电转化效率为 15.3%. Choi 等^[56]采用了 CPE-K 作为钙钛矿层的空穴传输层, 研究发现, CPE-K/钙钛矿比 PEDOT:PSS/钙钛矿具有更好的稳定性, 器件 CPE-K/MAPbI₃/PCBM/Al 光电转化效率为 12.5%. Fang 等^[57]探索了一种新型的 P3CT-Na 水溶性空穴传输材料, 其 HOMO 为 -5.26 eV, P3CT-Na 的柱状结构可以作为钙钛矿活性层生长的支架, 除了有助于改善钙钛矿薄膜的结晶性能外, 还有利于空穴分离传输, 器件 P3CT-Na/MAPbI₃/PCBM/C₆₀/Al 的光电转化效率为 16.6%. 在此基础上, Yao 等^[20]采用 P3CT-K 作为空穴传输材料, 在 P3CT-K/MAPbI₃/PC₆₁BM:SnO₂/Al 结构中, 器件光电转化效率达到 19.7%.

3.1.2 无机 p 型半导体

和导电聚合物相比, 在反式钙钛矿太阳能电池中, 无机 p 型半导体的研究更为广泛, 而且稳定性更好. 目前, 无机 p 型半导体主要有 NiO_x、CuX (X=SCN、I、O_{1/2})、V₂O₅ 以及氧化石墨烯等.

1) NiO_x

在无机 p 型半导体中, NiO 是目前研究的热点. NiO 是一种立方宽带隙 p 型半导体, 通常表现三价镍(III)和四价镍(IV)氧化后的混合物(即 NiO_x), 具有高透射率, 3.5~3.9 eV 的禁带宽度. 以下就 NiO_x 材料制备方法的优化以及掺杂改性策略来总结其对反式钙钛矿太阳能电池光电性能的影响.

(1) NiO_x 制备方法优化

NiO_x 制备方法主要有脉冲激光沉积(PLD)、磁控溅射、溶胶-凝胶、金属有机化学气相沉积、喷雾热解、分子束外延、化学燃烧和溶液法等^[58]. 其薄膜优化的方面主要为: (1)制备超薄的 NiO_x 致密层, 提高其上钙钛矿薄膜表面覆盖度, 降低钙钛矿薄膜表面缺陷态密度; (2)制备超薄致密的 NiO_x 致密, 在致密层与钙钛矿之间插入介孔 NiO_x 薄膜或 Al_2O_3 薄膜作为钙钛矿生长支架, 以促进钙钛矿晶体更好的生长, 同时起到选择性接触的作用, 有助于 NiO_{nc} /钙钛矿界面的空穴传输; (3)制备具有优异光学透明性的有序纳米 NiO_x 薄膜, 使光学损失最小化.

2013 年, Snaith 等^[59]首次将 NiO_x 应用于钙钛矿太阳能电池中, 通过煅烧四水醋酸镍和一乙醇胺的前体膜制备了 NiO_x 膜, 器件 $\text{FTO}/\text{NiO}_x/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{PCBM}/\text{TiO}_2/\text{Al}$ 光电转化效率小于 1%, 原因是在 FTO/NiO_x 基底上形成的钙钛矿膜表面覆盖率低. 随后, Chen 等^[8]通过溅射法制备 NiO_x 致密层, 并在致密层与钙钛矿之间插入了一层介孔 NiO_x 薄膜作为钙钛矿生长支架, 在其上形成了更好的钙钛矿形态, 同时起到选择性接触的作用, 有助于 NiO_{nc} /钙钛矿界面的空穴传输, 反式器件光电转化效率提高到 11.6%. Han 等^[60]采用简易喷雾热解法制备了超薄致密 NiO_x 薄膜, 用高透明 Al_2O_3 作为阻挡层代替绿色中孔 NiO_{nc} 可以使光学损失最小化, 光电转化效率提升至 13%. Wang 等^[61]采用磁控溅射法在低沉积温度和高沉积速率下制备了 NiO_x 致密层, 器件 $\text{NiO}_x/\text{MAPbI}_3/\text{PCBM}/\text{BCP}/\text{Au}$ 的光电转化效率为 9.84%, 比常规喷雾热解制备的 NiO_x 器件的效率高出约 33%. Seok 等^[62]使用 PLD 方法制备了具有良好光学透明性的有序纳米 NiO_x 薄膜, 基于 $\text{PLD}-\text{NiO}_x/\text{MAPbI}_3/\text{PCBM}/\text{LiF}/\text{Al}$ 结构的器件光电转化效率达到 17.3%. Yang 等^[63]通过溶胶-凝胶法制备了高度透明掺杂 NiO_x 层, 其优异的光学透射率和良好的能级匹配使器件获得 18.15% 的光电转化效率, 比传统的溶胶-凝胶法制备的 NiO 基器件高 12.98%. Hong 等^[19]采用共沉淀法制备 p 型纳米多孔氧化镍 ($\text{np}-\text{NiO}_x$) 薄膜, 基于 $\text{np}-\text{NiO}_x/(\text{FAPbI}_3)_{0.85}/(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}/\text{PCBM}/\text{ZnO}/\text{Ag}$ 结构的反式器件光电转化效率为 19.1%, 其在 160 d 后仍能保持 80% 以上的效率.

(2) NiO_x 的掺杂改性

为提高 NiO_x 空穴传输材料器件的光电性能, 对其进行元素掺杂是最为有效的途径之一. 常见的掺杂元素

为: 碱金属(Li^+ 、 Cs^{4+})、碱土金属(Mg^{2+})和过渡金属(Y^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+). 经掺杂后的 NiO_x 薄膜优点在于: (1)更高的电导率, NiO_x /钙钛矿界面电荷提取/传输更迅速, 有效降低了器件串联电阻; (2)其功函数与钙钛矿薄膜价带顶更接近, 具有更高的空穴迁移率; (3) NiO_x 薄膜光学透明度得到提高, 其上的钙钛矿薄膜具有更好的结晶度、覆盖率.

Kim 等^[10]将掺铜 NiO_x 作空穴传输层, 铜离子的掺杂使得 NiO_x 电导率提高, 从而促进了 NiO_x /钙钛矿界面电荷提取更为迅速, 同时降低了器件的串联电阻, 从而使得 J_{sc} 和 FF 提高, 器件光电转换效率为 15.40%. Zhao 等^[11]采用溶胶-凝胶法制备 Y^{3+} 掺杂的 NiO 作为空穴传输层, 获得高空穴迁移率的 NiO 致密活性层, 改善了界面电荷的复合和传输, 器件光电转化效率为 16.31%. Li 等^[12]报道了基于 Ag^+ 掺杂的 $\text{NiO}_x(\text{Ag}:\text{NiO}_x)$ 的新型无机空穴传输层, 通过 Ag^+ 取代 Ni 位点(AgNi)可以提高 NiO_x 薄膜的光学透明度, 功函数, 导电性以及空穴迁移率, 在 $\text{Ag}:\text{NiO}_x$ 上生长的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜表现出更好的结晶度、覆盖率和更光滑的表面, 器件 $\text{Ag}:\text{NiO}_x/\text{MAPbI}_3/\text{PCBM}/\text{BCP}/\text{Ag}$ 光电转化效率为 16.4%. Han 等^[13]添加 Mg^{2+} 和 Li^+ 对 NiO_x 进行双元素掺杂, Li^+ 的掺杂提高了 NiO_x 的电导率, Mg^{2+} 掺杂补偿了由于 Li^+ 掺入晶格而引起的能带移动, 器件光电转化效率为 18.3%, 大面积($>1\text{ cm}^2$)器件效率也高达 16.2%. Chen 等^[14]采用 Cs^{4+} 掺杂的 NiO_x 作空穴传输层, Cs^{4+} 的掺杂有效地提高了 NiO_x 电导率, 同时获得更好的能级匹配, 获得光电转化效率高达 19.3% 的反式器件.

2) CuX ($\text{X}=\text{SCN}, \text{I}, \text{O}_{1/2}$)

Sarkar 等^[64]首次报道了 CuSCN 作为空穴传输层在反式钙钛矿太阳能电池中的应用, 其通过电化学沉积制备 CuSCN 薄膜, 器件光电转化效率为 3.8%. Huang 等^[65]采用电化学沉积方法在 ITO 基板上制备出高质量、透明的 CuSCN 薄膜, 采用一步快速沉积结晶法在 CuSCN 层上制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜, 该器件的平均光电转化效率为 16.6%. Wang 等^[66]将热蒸发的铜膜暴露于碘蒸气中, 制备出均匀的 CuI 膜, 并将其作为反式钙钛矿太阳能电池的空穴传输层, 在 $\text{CuI}/\text{MAPbI}_3/\text{PCBM}/\text{Au}$ 结构中获得了 14.7% 的光电转化效率. 与 CuSCN 和 CuI 相比, p 型 Cu_2O 具有相对较窄的 2.2 eV 带隙, 功函数为 -5.4 eV, 小尺寸的 Cu_2O 晶体可以在 ITO/玻璃基底上形成均匀的表面, 有利于形成高质量的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层. Wu 等^[67]采用简易热氧化法制备 Cu_2O 薄膜制备 $\text{CuO}_x/\text{MAPbI}_3/\text{PCBM}/\text{ZnO}$ NPs/Al 反式器件, 器件的光电性能对 Cu_2O 层的厚度极其敏感, 在厚度为 5 nm Cu_2O 薄膜条件下获得光电转化效率为 11%. Chen 等^[68]采用溶液法制备 CuO_x 薄膜作为反式钙钛矿太阳能电池的空穴传输层, 器件 $\text{CuO}_x/\text{MAPbI}_3/\text{PCBM}/\text{ZnO}-\text{NPs}/\text{Al}$ 光电转化效率为 17.4%.

表1 反式钙钛矿太阳能电池中不同空穴传输层结构的性能参数

Table 1 Performance parameters of different hole transport layer structures in trans perovskite solar cells

HTL	Structure	V_{oc}	J_{sc}	FF	PCE/%	Ref.
Simple PEDOT:PSS	PEDOT:PSS/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /C ₆₀ /BCP/Al	0.6	10.3	0.63	3.9	[7]
	PEDOT:PSS/MAPbI _{3-x} Cl _x /PCBM/Bis-C ₆₀ /Ag	0.92	17.5	0.73	11.8	[31]
	PEDOT:PSS/MAPbI ₃ /PCBM/Au	1.1	20.9	0.79	18.2	[18]
PEDOT:PSS-Doping Modification	PEDOT:PSS-PFI/MAPbI ₃ /PC ₆₁ BM/Al	0.98	16.7	0.70	11.7	[32]
	PEDOT:PSS-GeO ₂ /MAPbI _{3-x} Cl _x /PCBM/Ag	0.95	20.4	0.72	13.8	[34]
	PEDOT:PSS-AgNPs /MAPbI _{3-x} Cl _x /PC ₆₁ BM/Bphen/Ag	0.93	21.5	0.79	15.75	[35]
	PEDOT:PSS-DMSO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	0.92	22.7	0.80	16.7	[37]
	PEDOT:PSS-NaCl/MAPbI _{3-x} Cl _x /PCBM/RhB101/LiF/Ag	1.08	21.1	0.80	18.2	[38]
	PEDOT:PSS-F4-TCNQ/MAPbI ₃ /PC ₆₁ BM/BCP/Ag	1.02	21.9	0.77	17.2	[39]
	PEDOT:PSS-PEDOT:GO/MAPbI ₃ /PCBM/ZnO/Ag	1.02	21.5	0.82	18.1	[40]
PEDOT:PSS/Interface Modification	SWNTs/PEDOT:PSS/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/Ag	0.98	18.0	0.71	12.5	[41]
	PEDOT:PSS/GO/MAPbI ₃ /PCBM/Ag	0.93	21.5	0.72	15.3	[42]
	PEDOT:PSS/poly-TPD/MAPbI ₃ /PCBM/Au	1.05	16.1	0.67	12.04	[17]
	PEDOT:PSS/X-QUAD/MAPbI _{3-x} Cl _x /PC ₆₁ BM/Al	0.99	18.1	0.73	13.06	[43]
	PEDOT:PSS/X-OTPD/MAPbI _{3-x} Cl _x /PC ₆₁ BM/Al	0.95	17.3	0.66	10.87	[44]
	MoO ₃ /PEDOT:PSS/MAPbI ₃ /C ₆₀ /BCP/LiF/Al	1.06	21.5	0.75	17.1	[45]
	PTAA/MAPbI ₃ /PCBM/PFN/Al	1.01	20.24	0.77	15.67	[47]
Simple PTAA	PTAA/MAPbI ₃ /PCBM/C ₆₀ /BCP/Ag	1.07	22.0	0.77	18.1	[33]
	PTAA/MAPbI ₃ /PC ₆₁ BM/C ₆₀ /BCP/Cu	1.11	22.5	0.82	20.4	[48]
	PTAA/MAPbI ₃ /C ₆₀ /BCP/Cu	1.12	22.4	0.81	20.3	[49]
	PTAA/FA _{0.85} MA _{0.15} Pb(I _{0.85} Br _{0.15}) ₃ /PC ₆₁ BM/C ₆₀ /BCP/Cu	1.13	23.3	0.80	21.1	[21]
	PTAA/(FA _{0.95} PbI _{2.95}) _{0.85} (MAPbBr ₃) _{0.15} /PC ₆₁ BM/C ₆₀ /BCP/Cu	1.175	21.86	0.81	20.9	[16]
	PTAA-F4TCNQ/MAPbI ₃ /PCBM/C ₆₀ /BCP/Al	1.09	21.6	0.74	17.5	[50]
PTAA-Doping Modification OR Interface Modification	ITO/rGO/PTAA/MAPbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	1.09	20.3	0.777	17.2	[51]
Other Polymers	Ultrathin PT/MAPbI ₃ /C ₆₀ /BCP/Ag	0.99	20.3	0.77	15.4	[54]
	PPPorPPN/MAPbI ₃ /PCBM/C ₆₀ /BCP/Ag	1.02	21.7	0.75	16.7	[53]
	VB-DAFF/MAPbI ₃ /PCBM/C ₆₀ /BCP/Ag	1.02	18.9	0.78	15.2	[54]
	Poly-TPD/MAPbI ₃ /PCBM/C ₆₀ /BCP/Ag	1.00	22.0	0.70	15.3	[55]
	c-OTPD/MAPbI ₃ /PCBM/C ₆₀ /BCP/Ag	1.05	22.4	0.76	17.8	[33]
	CPE-K/MAPbI ₃ /PCBM/Al	0.89	20.1	0.77	12.5	[56]
	P3CT-Na/MAPbI ₃ /PCBM/C ₆₀ /Al	1.07	21.1	0.73	16.6	[57]
	P3CT-K/MAPbI ₃ /PC ₆₁ BM:SnO ₂ /Al	1.12	23.2	0.76	19.7	[19]
NiO _x	NiO _x /meso-NiOnc/MAPbI ₃ /PCBM/BCP/Al	1.04	13.2	0.69	9.51	[9]
	NiO/Meso-Al ₂ O ₃ /MAPbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	1.04	18.0	0.72	13.5	[60]
	NiO/MAPbI ₃ /PCBM/BCP/Au	1.10	15.7	0.59	9.84	[61]
	PLD-NiO/MAPbI ₃ /PCBM/LiF/Al	1.06	20.2	0.81	17.3	[62]
	SG-NiO/MAPbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	0.99	22.9	0.80	18.2	[63]
	np-NiO _x /(FAPbI ₃) _{0.85} (MAPbBr ₃) _{0.15} /PCBM/ZnO/Ag	1.08	22.8	0.78	19.1	[20]
Metal Ion Doping NiO	Cu-NiO _x /MAPbI _{3-x} Cl _x /PCBM/Bis-C ₆₀ /Ag	1.11	19.0	0.73	15.4	[10]
	Y-NiO/MAPbI ₃ /PC ₆₁ BM/Au	1.00	23.8	0.68	16.3	[11]
	Ag-NiO/MAPbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	1.07	19.4	0.79	16.4	[12]
	NiMgLiO/MAPbI ₃ /PCBM/Ti(Nb)O _x /Ag	1.08	20.4	0.83	18.3	[13]
	Cs-NiO _x /MAPbI ₃ /PCBM/Ag	1.12	21.8	0.79	19.3	[14]
	CuSCN/MAPbI _{3-x} Cl _x /PCBM/Ag	0.68	—	—	3.8	[64]
CuX	CuSCN/MAPbI ₃ /C ₆₀ /BCP/Ag	1.00	21.9	0.76	16.6	[65]
	CuI/MAPbI ₃ /PCBM/Au	1.04	20.9	0.68	14.7	[66]
	Cu ₂ O/MAPbI ₃ /PCBM/Au	0.95	17.5	0.66	11.0	[67]
	CuO _x /MAPbI ₃ /PCBM/ZnO NPs/Al	1.03	22.4	0.76	17.4	[68]
	V ₂ O ₅ -PEDOT NBS/CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /Rhodamine101/LiF/Ag	1.05	13.6	0.59	8.4	[69]
Graphene Oxide	GO/MAPbI _{3-x} Cl _x /PCBM/ZnO/Al	1.00	17.5	0.71	12.4	[70]
	rGO/MAPbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	0.95	14.8	0.71	10.8	[71]

CuSCN 与 CuI 具有高导电性和稳定性. 其采用电化学和热蒸发的方法, 为制备空穴传输层提供了新思路. 此外, 还有 CuI、Cu₂O 和 CuO_x 等 p 型无机半导体材料, 与 NiO_x 相比, 它们具有相对较窄的带隙(2~3 eV), 有利于防止空穴的反向传输引起的界面处空穴-电子复合. 缺点是以 CuX (X=SCN、I、O_{1/2}) 作空穴传输材料, 对其薄膜质量、厚度和透明度等有较高要求. 与其它空穴传输材料相比, 其 V_{oc} 和 FF 相对较低, 原因主要是空穴

传输层/钙钛矿界面处的电荷提取率低, 界面处的串联电阻较大. 可以通过离子掺杂或界面修饰等方法改善其光电性能.

3) V₂O₅

V₂O₅ 具有窄带隙(2.0 eV)和深功函数(-5.2 eV). 2013 年, Snaith 等^[59]在 FTO/V₂O₅/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/PCBM/TiO_x/Al 结构中采用 V₂O₅ 作为空穴传输层, 光电转化效率为小于 1%. 2015 年, Lu 等^[69]通过旋涂制备

V_2O_5 薄膜, 并制备出光电转化效率为 5.1% 的器件. 此后, 他们制备出层状 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT}$ 纳米线, 通过剥离形成超薄 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT}$ 纳米带作为复合空穴传输层用于反式器件中, 光电转化效率达到 8.4%.

4) 氧化石墨烯

氧化石墨烯功函数为 -4.9 eV , 作为反式钙钛矿太阳能电池空穴传输层可有效改善钙钛矿的成膜性能. Sun 等^[70]首次将 GO 引入到 $\text{ITO/GO/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{PCBM/ZnO/Al}$ 反式钙钛矿太阳能电池中, 器件光电转化效率为 12.4% . Kim 等^[71]证明了通过功能化制备的 rGO, 它的高导电性、透光性、稳定性和溶液加工性与 -5.0 eV 功函数相结合, 使其成为一种很好的空穴传输层材料, 基于 $\text{ITO/rGO/CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PCBM/BCP/Ag}$ 结构的反式器件光电转化效率为 10.8% , 表现出良好的稳定性.

空穴传输层已经被证明是反式平面 PSC 中钙钛矿和阳极之间必不可少的界面接触层。相对于无空穴传输层, 其对空穴的选择性传输提高了空穴传输层/钙钛矿界面处的空穴收集能力, 减少了电荷复合。许多有效的、低成本的、易于制造的 HTM 如 PTAA, PPP 等与钙钛矿材料或其前体溶液的润湿性有利于高质量钙钛矿薄膜的生长, 并且它们的柔软性使它们与柔性装置具有相当好的兼容性。对于无机 p 型半导体, 它们中的大多数被证明具有深功函数、高载流子迁移率、优异的透射率和稳定性。这些独特的优点可以提供具有非凡稳定性的高性能钙钛矿太阳能电池。

3.2 钙钛矿活性层

反式钙钛矿太阳能电池与正置结构钙钛矿太阳能电池对吸光层材料有着同样的结构和要求^[72,73]。反式器件中用到的钙钛矿吸光材料满足 ABX_3 结构(其中 A 为有机阳离子, 如 $CH_3NH_3^+$ 、 $NH_2-CH=NH_2^+$ 、 Cs^+ 等; B 为金属离子, 如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Bi^{3+} 等; X 为卤素离子, 如 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等), 如图 5a 所示^[74]。常用的 A 位阳离子的主要作用为晶格电荷补偿, 它的尺寸大小会使晶格膨胀或收缩, 进而影响金属离子和卤素离子的键长。B 位金属离子现性能最好的是 Pb^{2+} , 研究者们希望用其他环境友好的同族元素或过渡金属元素取代 $Pb^{[76]}$ 。但 Sn^{2+} 不稳定, 极易被氧化成 Sn^{4+} , 形成自掺杂, 导致钙钛矿薄膜性质的骤变, 器件的稳定性和效率不高^[76,77]; 而 Ge^{2+} 和 Bi^{2+} 取代 Pb^{2+} 后, 由于载流子复合大等原因, 器件光电转换效率极低。X 卤素原子的大小可以增加钙钛矿材料的晶格常数, 较常见的 $CH_3NH_3PbI_3$ 中掺杂 Cl 后, 载流子的扩散长度可从 100 nm 增加至 $1\ \mu m^{[78]}$, 同时能减少缺陷的生成。Kanatzidis 等^[79]研究了 $CH_3NH_3SnI_{3-x}Br_x$ 体系中, 卤族元素对于钙钛矿晶体带隙的影响, 当 Br 含量增加, 材料带隙变大, 导致材料吸收减少, 短路电流降低, 开路电压升高。通过控制卤素离子在钙钛矿材料中的比例, 可以

得到一系列不同吸收带的钙钛矿材料(图 5b)以调控钙钛矿吸光材料的光吸收及载流子输运^[80~82].

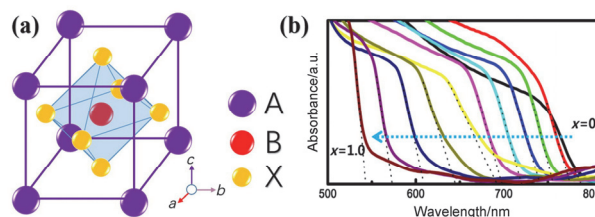


图 5 (a)钙钛矿材料 ABX_3 晶体结构图^[74]; (b)卤族元素掺杂比例对钙钛矿材料 $MAPb(I_{1-x}Br_x)$ 光学性质的影响^[79]

Figure 5 (a) Crystal structure of perovskite material ABX_3 ^[74]; (b) Effect of halogen element doping ratio on optical properties of perovskite material $\text{MAPb}(\text{I}_{3-x}\text{Br}_x)$ ^[79]

3.3 电子传输材料

在反式钙钛矿太阳能电池中,钙钛矿/电子传输层界面的电荷分离和传输决定了整个器件光电性能的好坏.在反式器件大面积化及柔性器件发展趋势下,电子传输层需满足以下要求:1)满足钙钛矿/电子传输层以及电子传输层/对电极能级匹配,以促进电子的分离传输;2)高的电子迁移率以保证电子快速输运;3)高的透明性以保证钙钛矿吸收足够的光;4)低温可加工性,以降低成本,适应柔性器件的批量生产^[68].常用于反式钙钛矿太阳能电池中电子传输材料包括:富勒烯(C_{60})及其衍生物及其他非富勒烯电子传输材料.图6给出了常用于反式钙钛矿太阳能电池中电子传输层材料的能级示意图.以下将就反式器件中常用的电子传输材料的设计及优化进行总结.

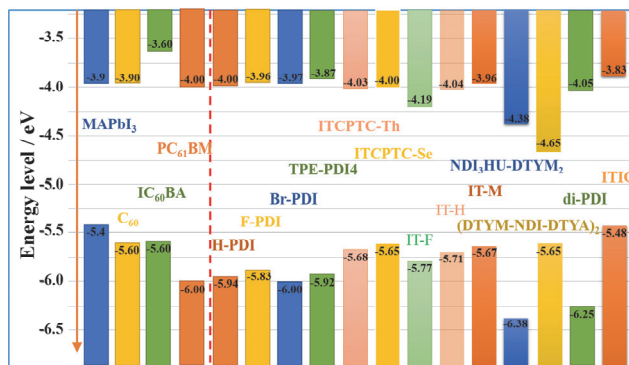


图 6 反式钙钛矿太阳能电池中不同电子传输材料的能级, 包括富勒烯及其衍生物(左)和非富勒烯电子传输材料(右)^[7,83~87]

Figure 6 Energy levels of different electron transport materials in trans-perovskite solar cells, including fullerenes and their derivatives (left) and non-fullerene electron transport materials (right)^[7,83–87]

3.3.1 富勒烯衍生物 PCBM

富勒烯(C_{60})及其衍生物等因其具有合适的能级、高的电子传输能力及友好简单的成膜工艺成为反式钙钛矿太阳能电池中最常用的电子传输层材料. 2013 年, Guo 等^[7]首次将 PCBM 和新型茚与 C_{60} 双加成物(ICBA)应用到平面异质结太阳能电池中. 蒸镀不同厚度的富勒

烯 C₆₀ 作电子传输层, 得到 3%左右的器件效率. Yang 等^[88]对 PC₆₁BM 电子传输层采用低温退火处理, 在 PEDOT:PSS/MAPbI_{3-x}Cl_x/PC₆₁BM/Al 反式结构中获得了 11.5%的光电转化效率. Chiang 等^[89]在空气气氛下两步旋涂法制备高质量钙钛矿薄膜, 并采用 PC₇₁BM 代替 PC₆₁BM, 器件 PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PC₇₁BM/Al 光电转化效率达到 16.3%. 为了获得更高的光电转化效率, 与金属电极形成良好的欧姆接触, 可以采用金、银等电导率更高的金属作对电极. 例如, Kim 等^[18]在 PEDOT:PSS/MAPbI₃/PCBM/Au 结构中采用金对电极, 获得了 18.1%的光电转化效率; Chen 等^[14]在 Cs:NiO_x/MAPbI₃/PCBM/Ag 结构中获得 19.3%的光电转化效率.

1) PCBM 界面修饰

单纯的PCBM虽然有较高的电子传输能力, 但存在其它缺陷, 通过界面修饰可以改善这些缺陷. 界面修饰的作用主要表现为: (1)强化电子传输能力, 加强电子传输层与金属电极之间的欧姆接触; (2)消除PCBM层的局部结构缺陷, 实现载流子快速迁移; (3)阻挡空穴的传输及阻挡钙钛矿材料中碘的析出以污染金属电极.

Wen 等^[9]在反式钙钛矿器件中 PCBM/Al 界面插入一层浴铜灵(BCP)以改善其与对电极之间的接触, 在 NiO/meso-NiO/MAPbI₃/PCBM/BCP/Al 结构中, 光电转化效率为 9.5%. 与 BCP 相比, C₆₀ 与 PCBM 接触时对其光电性能改善效果更显著. Cui 等^[61]在 PCBM/Al 界面插入一层 C₆₀, 在 P3CT-Na/MAPbI₃/PCBM/C₆₀/Al 结构中, 光电转化效率为 16.6%. 在此基础上, Bi 等^[33]在 PCBM/Ag 界面插入 C₆₀ 和 BCP, 在 PTAA/MAPbI₃/PCBM/C₆₀/BCP/Ag 反式结构中, 器件效率达到了 18.1%. Park 等^[62]在 PCBM/Al 界面蒸汽沉积一层 LiF 以改善电子传输性能, 加强电子传输层和金属电极之间欧姆接触, 在 PLD-NiO/MAPbI₃/PCBM/LiF/Al 反式结构中器件光电转化效率为 17.3%. Snaith 等^[59]在 PCBM/Al 界面引入 TiO_x, 在 PEDOT:PSS/MAPbI_{3-x}Cl_x/PC₆₁BM/TiO_x/Al 反式柔性器件中光电转化效率为 9.8%. 随后, Chen 等^[13]在 PCBM/Al 界面插入 Ti(Nb)O_x 电荷抽取层, 以实现载流子快速迁移, 同时可消除PCBM层的局部结构缺陷, 在 NiMgLiO/MAPbI₃/PCBM/Ti(Nb)O_x/Ag 反式结构中器件效率达到了 18.3%. Kim 等^[19]将 PCBM/ZnO 旋涂在 (FAPbI₃)_{0.85}(MAPbBr₃)_{0.15} 钙钛矿表面, 制备的反式钙钛矿太阳能电池光电转化效率达到 19.1%.

2) PCBM 掺杂改性

通过一些 n 型掺杂剂或表面活性剂等对 PCBM 进行掺杂改性, 可有效地改善电荷传输和钙钛矿材料的生长. 掺杂的主要作用可概括为以下两方面: (1)增加电导率, 改善电子传输性能, 降低串联电阻和钙钛矿表面粗糙度; (2)改善 PCBM 在钙钛矿层上的覆盖率, 降低钙钛矿/Ag 界面处的电子-空穴复合. 此外, 也可以进行离子

掺杂, 在改善导电性的同时, 预防电子的反向传输引起的电子-空穴复合.

Kuang 等^[90]将石墨烯(GD)掺入反式钙钛矿太阳能电池 PCBM 层 (ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/PCBM:GD/C₆₀/Al)改善电子传输, 并实现了 14.8%光电转化效率. Xia 等^[91]采用表面活性剂油酰胺对 PCBM 电子传输层进行掺杂, 油酰胺掺杂改善了 PCBM 在钙钛矿层上的覆盖率, 并阻碍钙钛矿层/Ag 界面处的电子-空穴复合, 基于 ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/PCBM:Oleamide/Ag 结构的器件获得了 12.69%的光电转化效率. Kymakis 等^[92]在 PCBM 中添加还原的氧化石墨烯(rGO), 提高了电子传输层的电导率, 同时降低其串联电阻和表面粗糙度, 基于 PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM:rGO/Ag 的器件获得了 12.8%的光电转化效率. Bae 等^[93]采用 n 型掺杂剂 1,3-二甲基-2-苯基-2,3-二氢-1H-苯并咪唑(DBBI)对 PCBM 进行掺杂, 可溶液加工的 DBBI 对 PCBM 的作用表现为增加电导率和降低功函数, 基于 PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM:DBBI/Ag 的器件获得了 12.5%的光电转化效率. Chen 等^[94]使用 CoSe 掺杂 PCBM 作为电子传输层, 将 CoSe 引入 PCBM 层改善了电子传输层的导电性并降低了光致发光强度, 从而增强了界面电子提取并降低了钙钛矿/ETM 界面处的电子转移电阻, 基于 NiO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM:CoSe/Ag 的器件获得了 12.5%的光电转化效率. Wang 等^[20]将 PC₆₁BM:SnO₂ 电子传输层(ETL)应用于反式 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿型太阳能电池中, 可得到 19.7%的高功率转换效率. 采用具有良好分散性的 SnO₂ 纳米晶填充 PC₆₁BM 层的针孔并覆盖其上, 形成致密的 PC₆₁BM:SnO₂ 层. 同时, PC₆₁BM 减小了 SnO₂ 深能级本征缺陷引起的电子陷阱. 因此, PC₆₁BM:SnO₂ 电子传输层可有效抑制 PC₆₁BM 和 SnO₂ 层中由缺陷引起的电荷复合. Liu 等^[15]采用 n 型聚合物材料 F8TBT 对 PCBM 进行掺杂, 掺杂后在钙钛矿层上形成连续且覆盖度良好的薄膜, 基于 PEDOT:PSS/MAPbI₃/PCBM:F8TBT/Ag 结构的器件光电转化效率达到 20.6%.

3.3.2 非富勒烯电子受体

除了富勒烯类电子传输层, 非富勒烯类的电子传输层材料如有机小分子 QCAPZ、CdS、TPE-PDI₄ 等也被广泛研究. Zhang 等^[95]开发新型的 n 型有机小分子 QCAPZ 作为取代 PCBM 的电子传输层材料, 基于溶液工艺合成 QCAPZ 不需要额外的掺杂剂, 所制备的反式钙钛矿太阳能电池效率为 10.26%. 此外, 通过简单的溶剂热反应合成了分散硫化镉(CdS)纳米颗粒, 将其用作反式平面钙钛矿太阳能电池中的电子传输层, 可获得光电转化效率为 13.36%反式器件^[96]. 朱琳娜等^[84]合成了具有优异电子迁移率和溶液可加工性的 TPE-PDI₄(图 7a)作为电子传输材料用在反式钙钛矿太阳能电池中, 相同条件下, TPE-PDI₄ 的电子传输性能高于 PCBM(图

7c), 同时, TPE-PDI₄ 比 PCBM 具有更好的耐水性, 能更有效地保护钙钛矿层, 反式器件光电转化效率达到 18.8%. Chen 等^[85]合成并表征了三种亚异丁烯二亚胺(X-PDI, 其中 X=H、F 或 Br), 用于反式钙钛矿太阳能电池中. 其中 Br-PDI 表现出高的直流电导率和电子迁移率, 在采用溶液处理的氧化锌-NP 阴极缓冲层(CBL)的情况下, 器件光电转化效率达到 10.5%. Yang 等^[86]采用基于 ITCPTC 的 π 共轭小分子作为电子传输材料, 结果表明, ITCPTC-Th 材料中的噻吩侧链使其具有更有好的电子运输性能, 采用 ITCPTC-Th 电子传输材料的反式器件的效率为 17.11%. 随后, 他们报道了三种具有调

制能级的商业化 n 型非富勒烯小分子受体(IT-4X, X=F/H/M), 其具有优异的疏水性能, 所有基于 IT-4X ETL 的反式钙钛矿太阳能电池在大气环境中都具有良好的长期稳定性^[87].

有机材料中的载流子传输距离一般小于 10 nm^[97], 而其均方根(RMS)粗糙度既可以表征电子传输层的覆盖度, 又可以通过其相分离的程度分析其载流子传输性. 如图 7 所示, 展示了 PDI 体系和 IT 体系的均方根(RMS)粗糙度(图 7a, 7b)以及水接触角(图 7c), PDI 体系中 Br-PDI 的 RMS 小于 10 nm, IT 体系的 RMS 普遍在 3~4 nm 之间, 因此, IT 体系的光电转化效率高于 PDI 体系约 41%, 而且, 基于 IT 体系的薄膜表现出良好的疏水性(如图 7c).

4 柔性器件

采用导电玻璃基底的钙钛矿光伏器件性能较好, 但成本高、易碎、不适合大面积生产. 柔性光伏器件具有可挠性和产品轻量化特点, 使其成为可穿戴光伏产品(背包、衣帽等)理想选择, 同时为产业化大规模的量产提供了可能.

在柔性反式钙钛矿太阳能电池中, 常采用聚酯塑料(如 PET、PEN 等)作为柔性基底^[98~100], PEDOT:PSS 作为空穴传输材料, PCBM 作为电子传输材料, 基本结构为柔性衬底/ITO/PEDOT:PSS/钙钛矿层/PCBM/电极^[101~104](图 9a, 9b). Zhang 等^[98]在柔性 PET 基片上制备了无空穴传输层的反式钙钛矿太阳能电池, 实现了器件 9.7% 的光电转换效率. Najafi 等^[105]以 PEN/ITO 作基底, 在室温

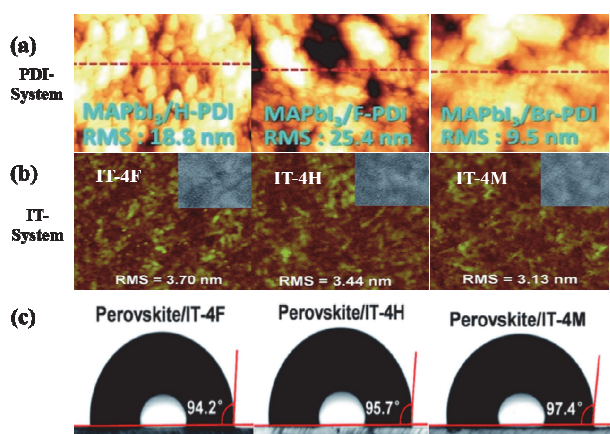


图 7 反式钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的 AFM 图: (a) X-PDI₄ (X=H, F, Br)和(b) IT-X (X=F, H, M)^[85,87]; (c)基于 IT 体系薄膜的水接触角^[87]

Figure 7 Atomic Force Microscopy of Electron Transport Materials in Trans-Perovskite Solar Cells: (a) X-PDI₄ (X=H, F, Br) and (b) IT-X (X=F, H, M)^[85,87]; (c) Water Contact Angle Based on IT System Films^[87]

表 2 反式钙钛矿太阳能电池中不同电子传输层结构的性能参数

Table 2 Performance parameters of different electron transport layer structures in trans-perovskite solar cells

ETM	Structure	V_{oc}	J_{sc}	FF	PCE/%	Ref.
PCBM	PEDOT:PSS/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /C ₆₀ /BCP/Al	0.6	10.3	0.63	3.9	[7]
	PEDOT:PSS/MAPI _{3-x} Cl _x /PC ₆₁ BM/Al	0.87	18.5	0.72	11.5	[88]
	PEDOT:PSS/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PC ₇₁ BM/Al	1.05	19.98	0.78	16.3	[89]
	PEDOT:PSS/MAPI ₃ /PCBM/Au	1.1	20.9	0.79	18.1	[18]
	Cs:NiO _x /MAPI ₃ /PCBM/Ag	1.12	21.8	0.79	19.3	[14]
PCBM/Interface Modification	NiO/meso-NiO/MAPI ₃ /PCBM/BCP/Al	1.04	13.2	0.69	9.51	[9]
	P3CT-Na/MAPI ₃ /PCBM/C ₆₀ /Al	1.07	21.1	0.73	16.6	[61]
	PTAA/MAPI ₃ /PCBM/C ₆₀ /BCP/Ag	1.07	22.0	0.77	18.1	[33]
	PLD-NiO/MAPI ₃ /PCBM/LiF/Al	1.06	20.2	0.81	17.3	[62]
	PEDOT:PSS/MAPI _{3-x} Cl _x /PC ₆₁ BM/TiO _x /Al	0.94	15.8	0.66	9.8	[59]
	NiMgLiO/MAPI ₃ /PCBM/Ti(Nb)O _x /Ag	1.08	20.4	0.83	18.3	[13]
	np-NiO _x /(FAPbI ₃) _{0.85} (MAPbBr ₃) _{0.15} /PCBM/ZnO/Ag	1.08	22.8	0.78	19.1	[19]
PCBM-Doping Modification	PEDOT:PSS/CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /PCBM:GD/C ₆₀ /Al	0.97	23.4	0.65	14.8	[90]
	PEDOT:PSS/CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /PCBM:Oleamide/Ag	0.98	18.7	0.69	12.69	[91]
	PEDOT:PSS/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM:rGO/Ag	0.85	22.9	0.66	12.8	[92]
	PEDOT:PSS/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM:DMBI/Ag	0.96	16.4	0.79	12.5	[93]
	NiO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM:CoSe/Ag	1.07	19.8	0.7	14.9	[94]
	P3CT-K/MAPI ₃ /PC ₆₁ BM:SnO ₂ /Al	1.12	23.2	0.76	19.7	[20]
	PEDOT:PSS/MAPI ₃ /PCBM:F8TBT/Ag	1.12	22.4	0.82	20.6	[15]
Nonfullerene electron acceptor	PEDOT:PSS/MAPI ₃ /QCAPZ/LiF/Al	0.86	16.5	0.72	10.3	[95]
	Cu:NiO _x /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /CdS/Au	1.01	19.74	0.67	13.4	[96]
	P3CT-Na/MAPI ₃ /TPE-PDI ₄ /C ₆₀ /LiF/Ag	1.05	21.98	0.81	18.8	[84]
	PEDOT:PSS/MAPI ₃ /Br-PDI/ZnO-NP/Ag	0.84	18.8	0.65	10.2	[85]
	P3CT-Na/MAPI ₃ /ITCPTC-Th/C ₆₀ /BCP/Ag	1.03	21.77	0.76	17.1	[86]
	P3CT-N/MAPI ₃ /IT-M/s-Bphen/Ag	1.08	21.1	0.77	17.65	[87]

表3 柔性反式钙钛矿太阳能电池光电性能表

Table 3 Flexible inverted perovskite solar cell photoelectric performance table

Flexible substrates	Structure	V_{oc}	J_{sc}	FF	PCE/%	Ref.
PET	ITO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PC ₆₁ BM/Al	0.96	14.8	0.68	9.7	[98]
PET	ITO/PEDOT:PSS/MAPI _{3-x} Cl _x /PC ₆₁ BM/Ag	0.95	19.8	0.70	13.27	[99]
PET	ITO/NiO _x /MAPbI ₃ /PCBM/bis-C ₆₀ /Ag	1.10	20.7	0.71	16.2	[100]
PEN	SWNT/MoO ₃ /PEDOT:PSS/MAPI ₃ /C ₆₀ /BCP/LiF/Al	0.90	18.8	0.65	11.0	[101]
PEN	ITO/NiO _x np/Cs _{0.05} (MA _{0.17} PFA _{0.83}) _{0.95} Pb(I _{0.9} Br _{0.1}) ₃ /PC ₆₁ BM/ZnO np/Al	1.02	20.6	0.73	15.3	[105]
PET	AZO/Ag/AZO/PEDOT:PSS/PolyTPD/MAPI ₃ /PCBM/Au	1.04	14.3	0.47	7.00	[106]
PET	PEDOT:PSS/MAPI ₃ /PTCDI/Cr/Cr ₂ O ₃ /Au	0.93	17.5	0.80	12.5	[107]

下, 分别采用溶液法制备的 NiO_x 和 ZnO 纳米颗粒作为空穴传输层和电子传输层, 采用三重阳离子钙钛矿薄膜作为吸光层, 反式柔性器件的光电转化效率达到 16.6%.

由于重复弯曲会引起柔性基底上 ITO 脆性损坏, 导致电阻增加, 器件在多次弯曲后光电性能急剧下降. 为了提高柔性器件的机械稳定性和耐久性, 透明导电层材料的选择和优化成为研究重点. 有研究报道, 采用 AZO/Ag/AZO 多层膜在 PET 箔上作为导电层, 在 50 次弯曲循环后, 器件的性能保持基本稳定^[106]. Bauer 等^[107]报道了在柔性 PET 基片上制备的反式钙钛矿太阳能电池, 器件结构如图 9c 所示, 该柔性器件光电转化效率为 12.5%, 并且在 5000 次弯曲后保持了原始效率的 95%(图 8d), 稳定性良好.

5 结论与展望

反式钙钛矿太阳能电池兴起于 2013 年, 随着常规正置钙钛矿型太阳能电池效率的提高, 反式钙钛矿型太阳能电池的性能也取得了显著的进步, 实现了 20% 以上的光电转化效率. 反式钙钛矿太阳能电池除了具有高的器件性能外, 在实现低成本柔性光伏器件方面也显示出优越性. 在消除了高温烧结工艺后, 反式钙钛矿太阳能电池可以通过低温方法制备, 为低成本、高生产能力柔性器件商业化发展以及半透明光伏器件的应用提供了可能.

现阶段, 反式器件的稳定性、大面积和环保仍然是制约其工业化的瓶颈. 首先需要更好地了解钙钛矿、电荷传输材料的分解机制以及材料之间的离子迁移和界面非辐射复合等, 从开发设计更好的封装技术、新型电子及空穴传输材料、界面修饰方式的优化以及界面的电荷传输调控等方面考虑以提高器件的稳定性. 制造高质量的大面积钙钛矿薄膜仍然是一项重大挑战. 在正置结构中已经提出了几种方法(例如刮涂、涂布等), 目前, 100 cm² 的大面积钙钛矿模组光电转化效率接近 15%; 而反式钙钛矿太阳能电池因其受阻于电荷传输材料大面积成膜性能差等问题, 目前大部分研究都集中在小面积区域, 因此需要开发新方法、新材料或新思路为工业化提供新选择. 此外, 通过 Sn、Bi 等无毒金属元素替换或减少钙钛矿材料中 Pb 的含量, 以研发更稳定的无铅或少铅的钙钛矿太阳能电池.

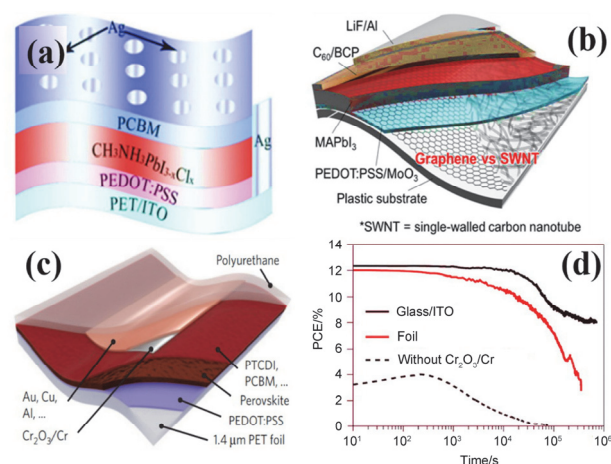


图 8 (a)采用聚酯塑料(PET)作为柔性基底的反式钙钛矿太阳能电池结构^[94]; (b)透明碳电极、碳纳米管和石墨烯作为柔性(PET)反式钙钛矿太阳能电池的对电极结构^[97]; (c)柔性PET基片反式结构器件^[107]; (d)柔性PET基片反式结构器件 5000 次弯曲后 PCE 的变化^[107]

Figure 8 (a) The structure of trans-perovskite solar cells using polyester plastics (PET) as flexible substrates^[94]; (b) Transparent carbon electrode, carbon nanotubes and graphene as electrode structures for flexible (PET) inverted perovskite solar cells^[97]; (c) Flexible PET substrate inverted structure devices^[107]; (d) PCE changes of flexible PET substrates after 5000 bends^[107]

可以预期, 解决了商业化进程中的效率、稳定性、大面积、低成本以及环保五个问题, 反式钙钛矿太阳能电池的产业化应用前景将十分可观.

作者简介



杨英, 副教授, 武汉大学博士毕业. 长期从事材料物理化学及新能源材料与器件的科研工作, 对固态高分子电解质以及固态染料敏化太阳能电池、量子点太阳能电池及钙钛矿太阳能电池有扎实的理论和实践基础. 于 2013~2014 年间在美国怀俄明大学完成博士后研究工作. 现工作于中南大学冶金与环境学院. 主要研究方向: 新能源材料与器件.



郭学益, 教授, 1995 于中南大学获得博士学位。1997 年完成博士后研究工作, 1999~2000 年在日本佐贺大学理工学部机能物质化学学科担任研究员, 2000~2003 年在日本东京大学国际产学共同研究中心担任客员教授。现工作于中南大学冶金与环境学院。主要研究方向: 资源循环利用及环境材料。

References

- [1] Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050.
- [2] Best Research-Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [3] Yang, Y.; Wang, W. *J. Power Sources* **2015**, *293*, 577.
- [4] Meng, L.; You, J.; Guo, T.; Yang, Y. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *49*, 155.
- [5] Lian, X.; Chen, J.; Fu, R.; Lau, T. K.; Zhang, Y.; Wu, G.; Lu, X.; Fang, Y.; Yang, D.; Chen, H. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 24633.
- [6] Lee, J. W.; Kim, S. G.; Bae, S. H.; Lee, D. K.; Lin, O.; Yang, Y.; Park, N. G. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 4270.
- [7] Jeng, J.; Chiang, Y.; Lee, M. H.; Peng, S.; Guo, T.; Chen, P.; Wen, T. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3727.
- [8] 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. *Nano Res.* **2014**, *7*, 1749.
- [9] Wang, K.; Jeng, J.; Shen, P.; Chang, Y.; Diau, E. W.; Tsai, C. H.; Chao, T. Y.; Hsu, H. C.; Lin, P.; Chen, P.; Guo, T.; Wen, T. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4756.
- [10] Kim, J. H.; Liang, P.; Williams, S. T.; Cho, N.; Chueh, C. C.; Glaz, M. S.; Ginger, D. S.; Jen, A. K. Y. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 695.
- [11] Hu, Z.; Chen, D.; Yang, P.; Yang, L.; Qin, L.; Huang, Y.; Zhao, X. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *441*, 258.
- [12] Wei, Y.; Yao, K.; Wang, X.; Jiang, Y.; Liu, X.; Zhou, N.; Li, F. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *427*, 782.
- [13] Chen, W.; Wu, Y.; Yue, Y.; Liu, J.; Zhang, W.; Yang, X.; Chen, H.; Bi, E.; Ashraful, I.; Grätzel, M.; Han, L. *Science* **2015**, *350*, 944.
- [14] Chen, W.; Liu, F.; Feng, X.; Aleksandra, B. D.; Chan, W.; He, Z. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700722.
- [15] Yang, D.; Zhang, X.; Wang, K.; Wu, C.; Yang, R.; Hou, Y.; Jiang, Y.; Liu, S.; Priya, S. *Nano Lett.* **2019**, *19*, 3313.
- [16] Luo, D.; Yang, W.; Wang, Z.; Sadhanala, A.; Hu, Q.; Su, R.; Shivanna, R.; Gustavo F. T.; John, F. W.; Xu, Z.; Liu, T.; Chen, K.; Ye, F.; Wu, P.; Zhao, L.; Wu, J.; Tu, Y.; Zhang, Y.; Yang, X.; Zhang, W.; Richard, H. F.; Gong, Q.; Snaith, H. J.; Zhu, R. *Science* **2018**, *360*, 1442.
- [17] Malinkiewicz, O.; Yella, A.; Lee, Y. H.; Espallargas, G. M.; Graetzel, M.; Mohammad, K. N.; Henk, J. B. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 128.
- [18] Heo, J. H.; Han, H. J.; Kim, D.; Ahn, T. K.; Im, S. H. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1602.
- [19] Sawanta, S. M.; Kim, H.; Kim, H. H.; Shim, S. E.; Hong, C. K. *Mater. Today* **2018**, *21*, 483.
- [20] Wang, Y.; Duan, C.; Li, J.; Han, W.; Zhao, M.; Yao, L.; Wang, Y.; Yan, C.; Jiu, T. *ACS Appl. Mater. Interf.* **2018**, *10*, 20128.
- [21] Zheng, X.; Deng, Y.; Chen, B.; Wei, H.; Xiao, X.; Fang, Y.; Lin, Y.; Yu, Z.; Liu, Y.; Wang, Q.; Huang, J. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1803428.
- [22] Marchioro, A.; Teuscher, J.; Friedrich, D.; Kunst, M.; Kroll, R.; Moehl, T.; Grätzel, M.; Moser, J. E. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 250.
- [23] Chen, K.; Hu, Q.; Liu, T.; Zhao, L.; Luo, D.; Wu, J.; Zhang, Y.; Zhang, W.; Liu, F.; Russell, T. P.; Zhu, R.; Gong, Q. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 10718.
- [24] Na, S.; Kim, S.; Jo, J.; Kim, D. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4061.
- [25] Liu, H.; Li, M.; Richard, B. K.; Chen, S.; Pei, Q. *ACS Appl. Mater. Interf.* **2018**, *10*, 15609.
- [26] Yang, P.; Tang, Q. *Electrochim. Acta* **2016**, *188*, 560.
- [27] Gao, J.; Yang, Y.; Zhang, Z.; Yan, J.; Lin, Z.; Guo, X. *Nano Energy* **2016**, *26*, 123.
- [28] Yang, Y.; Gao, J.; Zhang, Z.; Xiao, S.; Xie, H.; Sun, Z.; Wang, J.; Zhou, C.; Wang, Y.; Guo, X.; Chu, P.; Yu, X. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8787.
- [29] Gao, J.; Yang, Y.; Yan, J.; Zhang, Z.; Pan, D.; Dai, Q.; Guo, X. *J. Alloy. Compd.* **2018**, *764*, 482.
- [30] Yang, Y.; Chen, T.; Pan, D.; Zhang, Z.; Guo, X. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 997 (in Chinese). (杨英, 陈甜, 潘德群, 张政, 郭学益, 化学学报, **2018**, *76*, 997.)
- [31] Liang, P. W.; Liao, C. Y.; Chueh, C. C.; Zuo, F.; Williams, S. T.; Xin, X. K.; Lin, J.; Jen, A. K. Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3748.
- [32] Lim, K. G.; Kim, H. B.; Jeong, J.; Kim, H.; Kim, J. Y.; Lee, T. W. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6461.
- [33] Bi, C.; Wang, Q.; Shao, Y.; Yuan, Y.; Xiao, Z.; Huang, J. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7747.
- [34] Lou, Y.; Li, M.; Wang, Z. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 053301.
- [35] Qian, M.; Li, M.; Shi, X.; Ma, H.; Wang, Z.; Liao, L. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 10533.
- [36] Huang, P.; Yuan, L.; Li, Y.; Zhou, W.; Song, B. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2018**, *34*, 1264 (in Chinese). (黄鹏, 元利刚, 李耀文, 周伟, 宋波, 物理化学学报, **2018**, *34*, 1264.)
- [37] Huang, D.; Goh, T.; Kong, J.; Zheng, Y.; Zhao, S.; Xu, Z.; Taylor, A. D. *Nanoscale* **2017**, *9*, 4236.
- [38] Hu, L.; Sun, K.; Wang, M.; Chen, W.; Yang, B.; Fu, J.; Xiong, Z.; Li, X.; Tang, X.; Zang, Z.; Zhang, S.; Sun, L.; Li, M. *ACS Appl. Mater. Interf.* **2017**, *9*, 43902.
- [39] Liu, D.; Li, Y.; Yuan, J.; Hong, Q.; Shi, G.; Yuan, D.; Wei, J.; Huang, C.; Tang, J.; Fung, M. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 5701.
- [40] Yu, J.; Hong, J.; Jung, E.; Kim, D. B.; Baek, S. M.; Lee, S.; Cho, S.; Park, S. S.; Choi, K. J.; Song, M. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 1070.
- [41] Yoon, S.; Ha, T. J.; Kang, D. W. *Nanoscale* **2017**, *9*, 9754.
- [42] Luo, H.; Lin, X.; Hou, X.; Pan, L.; Huang, S.; Chen, X. *Nano-Micro Lett.* **2017**, *9*, 39.
- [43] Jhuo, H. J.; Yeh, P. N.; Liao, S. H.; Li, Y. L.; Sharma, S.; Chen, S. A. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 9291.
- [44] Sung, H.; Ahn, N.; Jang, M.; Lee, J.; Yoon, H.; Park, N.; Choi, M. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *6*, 1501873.
- [45] Huang, J.; Yuan, Y.; Shao, Y.; Yan, Y. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 17042.
- [46] Zhang, W.; Smith, J.; Hamilton, R.; Heeney, M.; Kirkpatrick, J.; Song, K.; Watkins, S. E.; Anthopoulos, T.; McCulloch, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10814.
- [47] Serpetzoglou, E.; Konidakis, I.; Kakavelakis, G.; Maksudov, T.; Kymakis, E.; Stratakis, E. *ACS Appl. Mater. Interf.* **2017**, *9*, 43910.
- [48] Xiao, X.; Bao, C.; Fang, Y.; Dai, J.; Ecker, B. R.; Wang, C.; Lin, Y.; Tang, S.; Liu, Y.; Deng, Y.; Zheng, X.; Gao, Y.; Zeng, X.; Huang, J. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705176.
- [49] Deng, Y.; Zheng, X.; Bai, Y.; Wang, Q.; Zhao, J.; Huang, J. *Nat. Energy* **2018**, *3*, 560.
- [50] Wang, Q.; Bi, C.; Huang, J. *Nano Energy* **2015**, *15*, 275.
- [51] Zhou, Z.; Li, X.; Cai, M.; Xie, F.; Wu, Y.; Lan, Z.; Yang, X.; Qiang, Y.; Ashraful, I.; Han, L. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700763.
- [52] Yan, W.; Li, Y.; Li, Y.; Ye, S.; Liu, Z.; Wang, S.; Bian, Z.; Huang, C. *Nano Res.* **2015**, *8*, 2474.
- [53] Yan, W.; Li, Y.; Li, Y.; Ye, S.; Liu, Z.; Wang, S.; Bian, Z.; Huang, C. *Nano Energy* **2015**, *16*, 428.
- [54] Chiang, T.; Fan, G.; Jeng, J.; Chen, K.; Chen, P.; Wen, T.; Guo, T.; Wong, K. *ACS Appl. Mater. Interf.* **2015**, *7*, 24973.
- [55] Zhao, D.; Sexton, M.; Park, H. Y.; George, B.; Juan, C. N.; Franky, S. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *5*, 1570031.
- [56] Choi, H.; Mai, C. K.; Kim, H. B.; Jeong, J.; Song, S.; Bazan, G. C.; Kim, J. Y.; Heeger, A. J. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7348.
- [57] Li, X.; Liu, X.; Wang, X.; Zhao, L.; Jiu, T.; Fang, J. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 15024.
- [58] Luo, S.; Sun, Y.; Hu, Q. *Shangdong Ceram.* **2010**, *33*, 0014.
- [59] Docampo, P.; Ball, J. M.; Darwich, M.; Eperon, G. E.; Snaith, H. J. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2761.
- [60] Chen, W.; Wu, Y.; Liu, J.; Qin, C.; Yang, X.; Islam, A.; Cheng, Y. B.; Han, L. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 629.
- [61] Cui, J.; Meng, F.; Zhang, H.; Cao, K.; Yuan, H.; Cheng, Y.; Huang, F.; Wang, M. *ACS Appl. Mater. Interf.* **2014**, *6*, 22862.
- [62] Park, J. H.; Seo, J.; Park, S.; Shin, S. S.; Kim, Y. C.; Jeon, N. J.; Shin, H. W.; Ahn, T. K.; Noh, J. H.; Yoon, S. C.; Hwang, C. S.; Seok, S. I. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4013.

- [63] Tang, L.; Chen, X.; Wen, T.; Yang, S.; Zhao, J.; Qiao, H.; Hou, Y.; Yang, H. *Chem* **2018**, *24*, 2845.
- [64] Subbiah, A. S.; Halder, A.; Ghosh, S.; Mahuli, N.; Hodes, G.; Sarkar, S. K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1748.
- [65] Ye, S.; Sun, W.; Li, Y.; Yan, W.; Peng, H.; Bian, Z.; Liu, Z.; Huang, C. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3723.
- [66] Wang, H.; Yu, Z.; Jiang, X.; Li, J.; Cai, B.; Yang, X.; Sun, L. *Energy Technol.* **2017**, *5*, 1836.
- [67] Yu, W.; Li, F.; Wang, H.; Alarousu, E.; Chen, Y.; Lin, B.; Wang, L.; Hedhili, M. N.; Li, Y.; Wu, K.; Wang, X.; Mohammed, O. F.; Wu, T. *Nanoscale* **2016**, *8*, 6173.
- [68] Yu, Z.; Fu, W.; Liu, W.; Zhang, Z.; Liu, Y.; Yan, J.; Ye, T.; Yang, W.; Li, H.; Chen, H. *Chinese Chem. Lett.* **2017**, *28*, 13.
- [69] Guo, C. X.; Sun, K.; Ouyang, J.; Lu, X. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5813.
- [70] Wu, Z.; Bai, S.; Xiang, J.; Yuan, Z.; Yang, Y.; Cui, W.; Gao, X.; Liu, Z.; Jin, Y.; Sun, B. *Nanoscale* **2014**, *6*, 10505.
- [71] Yeo, J. S.; Kang, R.; Lee, S.; Jeon, Y. J.; Myoung, N. S.; Lee, C. L.; Kim, D. Y.; Yun, J. M.; Seo, Y. H.; Kim, S. S.; Na, S. I. *Nano Energy* **2015**, *12*, 96.
- [72] Zhang, Y.; Yao, Z.; Lin, S.; Li, J.; Lin, H. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 219 (in Chinese). (张烨, 姚志博, 林仕伟, 李建保, 林红, 化学学报, **2015**, *73*, 219.)
- [73] Xue, Q.; Sun, C.; Hu, Z.; Huang, F.; Ye, X.; Cao, Y. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 179 (in Chinese). (薛启帆, 孙辰, 胡志诚, 黄飞, 叶轩立, 曹镛, 化学学报, **2015**, *73*, 179.)
- [74] Pang, S.; Hu, H.; Zhang, J.; Lv, S.; Yu, Y.; Wei, F.; Qin, T.; Xu, H.; Liu, Z.; Cui, G. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1485.
- [75] Zuo, F.; Williams, S. T.; Liang, P. W.; Chueh, C. C.; Liao, C. Y.; Jen, A. K. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6454.
- [76] Bai, X.; Shi, Y.; Wang, K.; Dong, Q.; Xing, Y.; Zhang, H.; Wang, L.; Ma, T. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2015**, *31*, 285 (in Chinese). (白晓功, 史彦涛, 王开, 董庆顺, 邢玉瑾, 张鸿, 王亮, 马廷丽, 物理化学学报, **2015**, *31*, 285.)
- [77] Noel, N.; Stranks, S.; Abate, A.; Wehrenfennig, C.; Guarnera, S.; Haghighirad, A.; Sadhanala, A.; Eperon, G.; Pathak, S.; Johnston, M.; Petrozza, A.; Herz, L.; Snaith, H. J. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3061.
- [78] Stranks, S. D.; Eperon, G. E.; Grancini, G.; Menelaou, C.; Alcocer, M. J.; Leijtens, T.; Herz, L. M.; Petrozza, A.; Snaith, H. J. *Science* **2013**, *342*, 341.
- [79] Hao, F.; Stoumpos, C. C.; Cao, D. H.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 489.
- [80] Noh, J. H.; Im, S. H.; Heo, J. H.; Mandal, T. N.; Seok, S. I. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1764.
- [81] Chen, X.; Xie, J.; Wang, W.; Yuan, H.; Xu, Y.; Zhang, T.; He, Y.; Shen, H. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 9 (in Chinese). (陈薪羽, 解俊杰, 王伟, 袁慧慧, 许頔, 张焘, 何云龙, 沈沪江, 化学学报, **2019**, *77*, 9.)
- [82] Wu, M.; Liu, S.; Chen, H.; Wei, X.; Li, M.; Yang, Z.; Ma, X. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 49 (in Chinese). (吴苗苗, 刘世强, 陈浩, 魏雪虎, 李洛阳, 杨志宾, 马向东, 化学学报, **2018**, *76*, 49.)
- [83] Wang, F.; Cao, Y. Z.; Chen, C.; Chen, Q.; Wu, X.; Li, X. G.; Qin, T. S.; Huang, W. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1803753.
- [84] Jiang, K.; Wu, F.; Yu, H.; Yao, Y.; Zhang, G.; Zhu, L.; Yan, H. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 16868.
- [85] Wu, J. L.; Huang, W. K.; Chang, Y. C.; Tsai, B. C.; Hsiao, Y. C.; Chang, C. Y.; Chen, C. T. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 12811.
- [86] Wu, F.; Gao, W.; Yu, H.; Zhu, L.; Li, L.; Yang, C. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 4443.
- [87] Liu, X.; Li, X.; Zou, Y.; Liu, H.; Wang, L.; Fang, J.; Yang, C. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*.
- [88] You, J.; Hong, Z.; Yang, Y. M.; Chen, Q.; Cai, M.; Song, T. B.; Chen, C. C.; Lu, S.; Liu, Y.; Zhou, H.; Yang, Y. *ACS Nano* **2014**, *8*, 1674.
- [89] Chiang, C. H.; Tseng, Z. L.; Wu, C. G. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15897.
- [90] Kuang, C.; Tang, G.; Jiu, T.; Yang, H.; Liu, H.; Li, B.; Luo, W.; Li, X.; Zhang, W.; Lu, F.; Fang, J.; Li, Y. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 2756.
- [91] Xia, F.; Wu, Q.; Zhou, P.; Li, Y.; Chen, X.; Liu, Q.; Zhu, J.; Dai, S.; Lu, Y.; Yang, S. *ACS Appl. Mater. Interf.* **2015**, *7*, 13659.
- [92] Kakavelakis, G.; Maksudov, T.; Konios, D.; Paradisanos, I.; Kioseoglou, G.; Stratakis, E.; Kymakis, E. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *7*.
- [93] Bae, J. H.; Noh, Y. J.; Kang, M.; Kim, D. Y.; Kim, H. B.; Oh, S. H.; Yun, J. M.; Na, S. I. *RSC Adv.* **2016**, *6*.
- [94] Zhang, Y.; Yang, S.; Sun, H.; Zhang, L.; Peng, J.; Liang, Z.; Wang, Z. *S. J. Power Sources* **2017**, *353*, 123.
- [95] Gu, P. Y.; Wang, N.; Wu, A.; Wang, Z.; Tian, M.; Fu, Z.; Sun, X. W.; Zhang, Q. *Chem-Asian J.* **2016**, *11*, 2135.
- [96] Jia, J.; Wu, J.; Dong, J.; Fan, L.; Huang, M.; Lin, J.; Lan, Z. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3170.
- [97] Yang, D.; Zhou, L.; Yu, W.; Zhang, J.; Li, C. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1400591.
- [98] Chen, Y.; Hu, X.; Chen, L.; Huang, Z.; Fu, Q.; Liu, Y.; Zhang, L.; Chen, Y. *Org. Electron.* **2016**, *30*, 281.
- [99] Du, Y.; Cai, H.; Bao, X.; Xing, Z.; Wu, Y.; Xu, J.; Huang, L.; Ni, J.; Li, J.; Zhang, J. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *6*, 1083.
- [100] Wang, Q.; Chueh, C. C.; Zhao, T.; Cheng, J.; Eslamian, M.; Choy, W. C. H.; Jen, A. K. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 3794.
- [101] Tavakoli, M. M.; Lin, Q.; Leung, S. F.; Lui, G. C.; Lu, H.; Li, L.; Xiang, B.; Fan, Z. *Nanoscale* **2016**, *8*, 4276.
- [102] Jeon, I.; Yoon, J.; Ahn, N.; Atwa, M.; Delacou, C.; Anisimov, A.; Kauppinen, E. I.; Choi, M.; Maruyama, S.; Matsuo, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5395.
- [103] Luo, Q.; Ma, H.; Hao, F.; Hou, Q.; Ren, J.; Wu, L.; Yao, Z.; Zhou, Y.; Wang, N.; Jiang, K.; Lin, H.; Guo, Z. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1703068.
- [104] Hong, I. K.; Choi, M. J.; Lim, K.; Kim, C.; Kwon, Y. H.; Park, S. K. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 1702872.
- [105] Najafi, M.; Di, G. F.; Zhang, D.; Shanmugam, S.; Senes, A.; Verhees, W.; Hadipour, A.; Galagan, Y.; Aernouts, T.; Veenstra, S.; Andriessen, R. *Small* **2018**, *14*, 1702775.
- [106] Cristina, R. C.; Malinkiewicz, O.; Soriano, A.; Espallargas, G. M.; Garcia, A.; Reinecke, P.; Kroyer, T.; Dar, M. I.; Nazeeruddin, M. K.; Bolink, H. J. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 994.
- [107] Kaltenbrunner, M.; Adam, G.; Glowacki, E. D.; Drack, M.; Schwödiauer, R.; Leonat, L.; Apaydin, D. H.; Groiss, H.; Scharber, M. C.; White, M. S.; Sariciftci, N. S.; Bauer, S. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 1032.

(Cheng, B.)