

白光及紫外光辐照下甲氨碘化铅基钙钛矿太阳能电池降解机制差异

卢岳^{a,b} 葛杨^{a,b} 隋曼龄^{*,a,b}

(^a 北京工业大学 材料与制造学部 固体微结构与性能研究所 北京 100124)

(^b 北京工业大学 固体微结构与性能北京市重点实验室 北京 100124)

摘要 本工作实验对比了可见光以及紫外光辐照下甲氨碘化铅(CH₃NH₃PbI₃ 即 MAPbI₃)基钙钛矿太阳能电池器件性能及微结构演变特征差异. 结果表明可见光辐照下钙钛矿太阳能电池器件中 MAPbI₃ 层发生降解的同时, 伴随着 Au 元素从金属电极一侧向 MAPbI₃ 和电子传输层 SnO₂ 的界面处迁移现象. 但相较于紫外光, 可见光辐照下器件中 Au 元素的迁移速率慢 30 倍左右. 这是由于器件电子传输层 SnO₂ 具有较低的价带顶位置(−8.4 eV), 它吸收紫外光激发出强氧化性的空穴 h⁺, 氧化碘离子 I[−] 生成 I 原子. 而 I 原子会对金属电极层产生较大的破坏作用, 促进 Au⁺ 离子的形成. 因此可见光辐照下, 尽管器件开路电压 V_{oc} 一直保持较高的数值, 但是 Au 元素的迁移以及钙钛矿层的分解, 会引起短路电流密度 J_{sc} 的快速降低. 本文为钙钛矿太阳能电池光照不稳定性机理的解释, 提供了全新的理论依据.

关键词 钙钛矿太阳能电池; 光辐照; 迁移动力学; 电子显微学; 光降解

Different Degradation Mechanism of CH₃NH₃PbI₃ Based Perovskite Solar Cells under Ultraviolet and Visible Light Illumination

Yue Lu^{a,b} Yang Ge^{a,b} Manling Sui^{*,a,b}

(^a Institute of Microstructure and Properties of Advanced Materials, Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

(^b Beijing Key Laboratory of Microstructure and Properties of Solids, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract In recent years, the photoelectronic conversion efficiency (PCE) of organic-inorganic halide perovskite solar cell (PSC) devices has been improved greatly. However, these devices are not very stable, and it is hard to avoid the effect of visible or ultraviolet (UV) light on the performance decay of the organic-inorganic halide perovskite devices, and there is rare report on the evolution process of the microstructure of PSCs under the light illumination, let alone discussing on the different degradation mechanism of PSCs between the UV and visible light soaking. To address these scientific issues, in this study, we compared the performance evolution of CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃) based PSCs during the UV and visible light irradiation. The experimental results show that the perovskite layer has been photodegraded from MAPbI₃ into an amorphous phase under the white light LED soaking. Meanwhile, the migration of Au element from the electrode into the interface between MAPbI₃ and SnO₂ layers can also be captured. As comparing the kinetics of redox reaction of Au, we found that the formation rate of Au nanoparticle mass in PSCs under UV light irradiation is almost 30 times higher than that under visible light illumination. Considering on the different characteristics of microstructure evolution in PSCs under the UV and visible light irradiation, and theoretically analyzing the energy level of each functional layers in the device, the results confirm that UV light is easy to be adsorbed by electron transportation layer (ETL) of SnO₂ to excite the electron-hole pairs, while the photo-excited holes have a low energy level of −8.4 eV, which could oxidize the iodide ions (I[−]) into atomic iodine (I atom). The I atoms would diffuse into the spiro-OMeTAD layer and metal electrode interface. Due to its strong oxidation property, the I atom would not only destroy the spiro-OMeTAD layer, but also oxidize the Au metal electrode into AuI, which accelerated the generation of Au⁺. However, under the illumination of visible light, it is hard to excite the electron-hole pairs in SnO₂, which prevents the damage on the functional interfaces, and the transportation energy barrier is unchanged. So, the open circuit voltage (V_{oc}) has a long-term photo-stability. However, the short-circuit current density (J_{sc}) decreased rapidly under visible light illumination, which is mostly ascribed to the changes of charge mobility resulting from the migration of Au element and photodecomposition of MAPbI₃ layer. All these results give a new insight to understand the photo-instability of PSC.

Keywords perovskite solar cell; light illumination; migration dynamics; electron microscopy; photo-degradation

* E-mail: mlsui@bjut.edu.cn; Tel.: +86-10-67396644

Received October 15, 2020; published December 23, 2020.

Project supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2016YFB0700700), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 11704015, 51621003, 12074016), the General Program of Science and Technology Development Project of Beijing Municipal Education Commission (No. KM202110005003), and the Beijing Innovation Team Building Program, China (No. IDHT20190503).

项目受国家重点研发计划(No. 2016YFB0700700), 国家自然科学基金(Nos. 11704015, 51621003, 12074016), 北京市教委科研一般项目(No. KM202110005003)和北京市教师队伍建设创新团队项目(No. IDHT20190503)资助。

1 引言

随着有机无机杂化钙钛矿太阳能电池性能的不断提高,其光电转换效率已经达到了 25.5%,可以与硅基太阳能电池相媲美。然而,硅基太阳能电池使用寿命达 25 年,而有机无机杂化钙钛矿太阳能电池的环境稳定性较差,极易受到水分、氧气、温度甚至光照的影响,严重制约了其大规模工业化生产与应用^[1-17]。在以上众多影响因素之中,光照属于光伏器件最不可避免的环境条件。对于传统有机无机杂化钙钛矿材料,例如甲脒碘化铅($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 即 MAPbI_3),其能带带隙通常在 1.56~1.70 eV,这意味着其可以吸收波长小于 729~785 nm 的光子^[18-20]。但是对于太阳光全光谱而言,可见光波长通常在 400~760 nm,大约占到了总光谱能量的 50%左右;而 100~400 nm 为紫外光波长区域,大约占太阳光总能量的 7%;剩余的为大于 760 nm 波长的红外光区域^[21],该波段的光被有机无机杂化钙钛矿太阳能电池吸收的概率较小,另外有报道认为近红外光的辐照会对钙钛矿太阳能电池器件性能有一定的提升^[22]。

前期大量实验研究表明,紫外光辐照对有机无机杂化钙钛矿太阳能电池具有较大的破坏作用^[23-29]。通常,紫外光可按波长划分为 UVA(315~400 nm)、UVB(280~315 nm)和 UVC(100~280 nm)。其中自然界的紫外光中 UVA 占比约为 98.1%,UVB 占 1.1%,UVC 占比非常少^[30]。Farooq 等通过对比研究 UVA 以及 UVB 照射下钙钛矿太阳能电池器件性能衰减规律,发现 UVB 照射对器件的影响较大^[28]。随后, Nickel 等通过实验进一步证实了 MAPbI_3 中 CH_3NH_3^+ 离子会在 UVA 的辐照下分解为 CH_3NH_2 以及 H_2 气体^[25]。Lee 等发现紫外光 UVA 辐照时 MAPbI_3 基钙钛矿太阳能电池器件(器件结构为 FTO glass/mesoporous $\text{TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$)的性能会快速降低,同时伴随着 PbI_2 的生成^[24]。他们猜测这主要是由于大部分紫外光会首先被钙钛矿太阳能电池器件中的介孔 TiO_2 (带隙约为 3.2 eV)电子传输层所吸收并激发电子-空穴对。因此,在介孔 TiO_2 与 MAPbI_3 的界面处会存在大量的能级缺陷,进而导致空穴 h^+ 的积累并氧化钙钛矿中 MAI 形成 PbI_2 ^[24]。Leijtens 等认为, TiO_2 表面存在大量的 Ti^{3+} -氧空位($\text{Ti}^{3+}-\text{V}_\text{O}$)缺陷,它们会吸附大量的氧形成 $\text{Ti}^{4+}-\text{O}_2^-$ 。紫外辐照下,这些 $\text{Ti}^{4+}-\text{O}_2^-$ 位点会发生氧的脱吸附,同时形成大量电子深能级缺陷,并影响钙钛矿太阳能电池的稳定性^[26]。然而,近期 Ji 等又给出了不同的解释,即紫外辐照下 $\text{Ti}^{3+}-\text{V}_\text{O}$ (V_O 表示氧空位)会首先与光生空穴相互作用转换为 $\text{Ti}^{4+}-\text{V}_\text{O}$,而 $\text{Ti}^{4+}-\text{V}_\text{O}$ 可以分解钙钛矿中 $\text{Pb}_2\text{I}_6^{2-}$ 生成 $\text{Ti}^{3+}-\text{V}_\text{O}$ 和 PbI_2 的同时,氧化碘离子(I^-)形成 I_3^- ,随后 I_3^- 会继续加速钙钛矿层的分解^[2]。

基于以上研究发现,人们尝试着在电池上添加或替换各种功能层材料,来降低或避免紫外光对器件的辐照损伤。例如 You 等率先利用 SnO_2 来替代 TiO_2 电子传输

层,使器件的性能以及稳定性得到了提高^[27]。但是,我们近期研究发现,对于用 SnO_2 作为电子传输层的 MAPbI_3 太阳能电池器件,经紫外光(含 UVA 和 UVB 波段)辐照后器件金属电极中的 Au 元素会向钙钛矿 MAPbI_3 和电子传输层 SnO_2 的界面处迁移,而碘 I 元素会向空穴传输层 spiro-OMeTAD 一侧迁移,从而引起电池性能的快速衰退^[23]。

除了用 SnO_2 来替代 TiO_2 之外,还有研究通过涂覆光敏聚合物,添加溴化铯、富勒烯或硫化锑等紫外光吸收层,来阻断紫外光对器件的辐照损伤^[31-34]。尽管以上功能层的使用,极大地提高了器件的光照稳定性,然而与硅基太阳能电池相比,其衰减速率依然较快,这充分说明可见光辐照下器件的微结构依然会发生演变^[18,35,36]。但是,不同波长(或光子能量)光照对钙钛矿太阳能电池降解机理影响的差异,目前研究相对较少,并且存在着一定的争议。例如, Nickel 等认为 MAPbI_3 光分解所需的光子能量大约为 2.72 eV(对应光波长为 456 nm)^[25,37],而 Song 等则认为该能量最小值约为 2.95 eV(波长约为 420 nm)^[38,39]。此外大多数观点认为钙钛矿分解后的固体产物为 PbI_2 ,而气体产物存在争议,目前争议点主要集中在释放气体的种类是 CH_3I 和 HI 还是 NH_3 和 CH_3I ,以及它们的释放条件有何异同^[25,37-40]。而 Juarez-Perez 等发现 MAPbI_3 光降解后的最终固态产物是金属 Pb^0 而非 PbI_2 ,这是由于晶态 PbI_2 在能量高于 2.34 eV(波长小于 530 nm)的光源辐照下会可逆性地降解为 Pb^0 和 I_2 ,而 I_2 会加速钙钛矿层的破坏^[40]。从以上研究结果不难看出,关于可见光照下钙钛矿太阳能电池器件的降解机理研究,大多数集中在探讨不同波长光照对钙钛矿薄膜的影响。然而,钙钛矿太阳能电池器件往往是由多层功能层(包括氧化铟锡 ITO 玻璃、电子传输层 ETL- SnO_2 、钙钛矿薄膜层、空穴传输层 HTL-spiro-OMeTAD 以及金属电极 Au)构成的^[41],可见光以及紫外光辐照下,器件微结构演变过程有何差异,器件中元素迁移动力学有何异同?这些科学问题的解答,必将对高效稳定的钙钛矿太阳能电池器件研发提供很好的设计思路。

本文中,我们将 MAPbI_3 基钙钛矿太阳能电池在惰性 Ar 气体保护下,在辐照强度为 100 mW/cm² 白光 LED 和 100 mW/cm² 紫外光汞灯下进行处理,通过实验对比了不同波段光源辐照对器件性能的影响。同时利用聚焦离子束-扫描电子显微镜(FIB-SEM)以及球差校正电子显微镜(TEM)技术,对白光 LED 辐照不同时间处理后的电池器件表面以及截面样品进行了显微分析。

2 结果与讨论

2.1 白光及紫外光辐照下电池性能对比

为了了解白光和紫外光辐照对有机无机杂化钙钛矿太阳能电池影响的差异,我们在 Ar 气氛环境中分别

对 100 mW/cm^2 紫外光汞灯(包含 UVB 特征波段: 302, 313 nm 和 UVA 特征波段: 334, 365 nm)及 100 mW/cm^2 白光 LED(波长位于 $400 \sim 780 \text{ nm}$ 之间)辐照条件下有机无机杂化钙钛矿太阳能电池器件(Au/Spiro-OMeTAD/MAPbI₃/SnO₂/ITO/Glass)的性能演变规律进行了对比, 如图 1 所示. 前期研究结果表明^[16], 紫外光辐照 20 h 后, 钙钛矿太阳能电池器件的光电转化效率(PCE)、开路电压(V_{oc})、短路电流密度(J_{sc})以及填充因子(FF)等性能参数均快速衰减为 0(图 1a~1d 中红色曲线)^[23]. 然而, 从 100 mW/cm^2 白光 LED 辐照下 MAPbI₃ 基钙钛矿太阳能电池性能参数演变规律(图 1a~1d 中黑色曲线)可以看出, 白光辐照下太阳能电池的稳定性较高, 辐照 120 h 时 PCE 数值依然保持了初始值的 27%左右. 与此同时, 短路电流密度 J_{sc} 的演化规律与 PCE 极为相似(图 1b). 对比而言, 白光和紫外光辐照下开路电压 V_{oc} 的演化趋势则大为不同(图 1c): 紫外光辐照 20 h 内 V_{oc} 的数值几乎下降为 0, 然而白光辐照 120 h 后 V_{oc} 数值依然保持了初始值的 84%左右(图 1c). 众所周知, 短路电流密度 J_{sc} 的变化往往与器件中电子-空穴的传导能力, 即内电阻有关^[42]. 而开路电压 V_{oc} 除了会受到钙钛矿层带隙宽度 E_g 影响之外, 还与器件内各功能层界面对电子与空穴的提取能力, 即迁移势垒相关^[43]. 因此, 白光辐照下导致 J_{sc} 下降为主和紫外光辐照下导致 V_{oc} 下降为主的不同演变规律, 预示着 MAPbI₃ 基钙钛矿太阳能电池器件内部微结构降解机理的不同.

2.2 白光及紫外光辐照下器件微结构演变差异

前期工作中, 我们已经详细地研究了紫外光辐照下 MAPbI₃ 基钙钛矿太阳能电池微结构演变过程, 发现随着紫外光辐照时间的延长, 金属 Au 电极的表面存在 Au 元素迁移现象(图 2a), 这些 Au 元素会快速聚集到电子传输层 SnO₂ 与钙钛矿 MAPbI₃ 层的界面位置, 同时

碘 I 元素会在空穴传输层 spiro-OMeTAD 内部聚集(图 2b 中 EDS 线扫)^[23,44]. 为了对比研究白光辐照下 MAPbI₃ 基钙钛矿太阳能电池器件微结构演变规律, 我们进一步对白光辐照 120 h 后的钙钛矿太阳能电池截面形貌特征及元素分布进行了分析, 如图 2c 和 2d 所示. 与紫外光辐照结果对比, 可以看出白光辐照下 spiro-OMeTAD 层中碘元素的含量明显较低(图 2d), 而且 spiro-OMeTAD

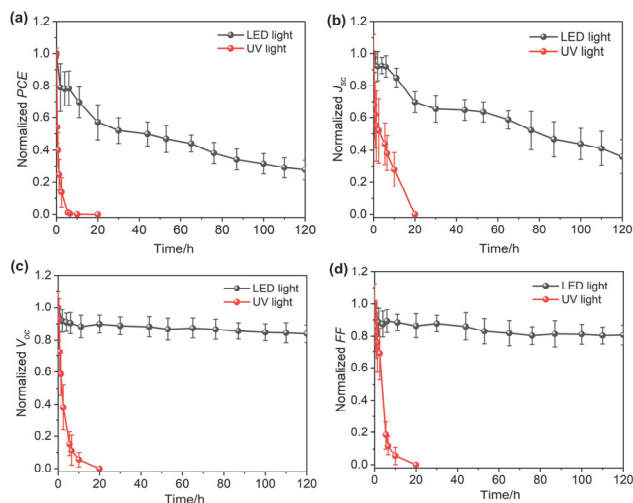


图 1 实验对比 100 mW/cm^2 紫外光(红色曲线)以及白光(黑色曲线)辐照下 MAPbI₃ 基钙钛矿太阳能电池光电性能参数随光照时间的变化规律: (a) 归一化的光电转换效率 PCE; (b) 归一化的开路电压 V_{oc} ; (c) 归一化的短路电流密度 J_{sc} ; (d) 归一化的填充因子 FF. 以上性能参数, 均进行了归一化处理, 即用电池实时性能除以其初始性能.

Figure 1 Comparison of the optoelectronic performance of perovskite solar cells under 100 mW/cm^2 light illumination of ultraviolet (UV) (red curve) and visible light (black curve): (a) Normalized photoelectric conversion efficiency (PCE); (b) Normalized open circuit voltage (V_{oc}); (c) Normalized short-circuit current density (J_{sc}); (d) Normalized fill factor (FF). Parameters of the optoelectronic performance have been normalized, which are acquired to use the real-time performance dividing the initial data.

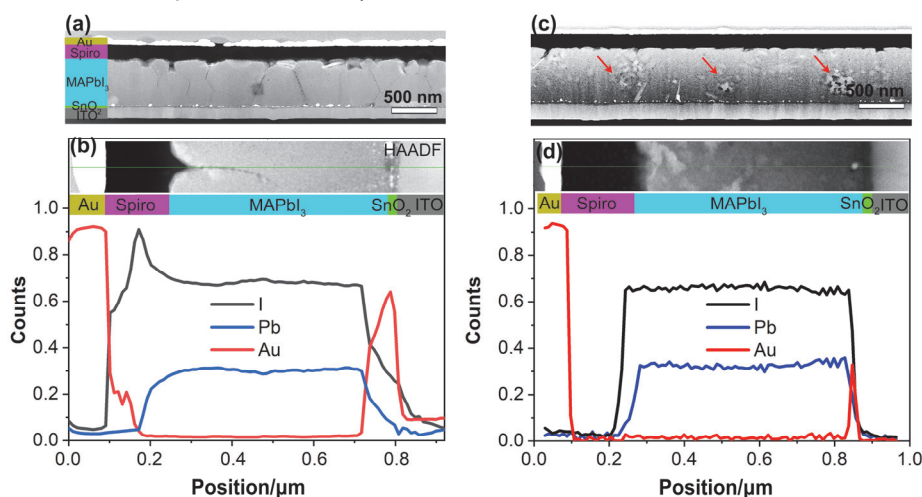


图 2 实验对比紫外光辐照 20 h (a, b)^[23]以及白光辐照 120 h (c, d)后钙钛矿太阳能电池器件的截面样品的 HAADF 形貌特征以及 EDS 元素线扫数据.

Figure 2 Comparison for the HAADF images and EDS mapping of the cross section samples of PSCs after UV (a, b)^[23] and white light (c, d) illumination for 20 and 120 h, respectively.

层与钙钛矿界面的完整性较高. 另外, 白光辐照下 MAPbI₃ 基钙钛矿太阳能电池金属电极层(图 2c)的破坏程度较紫光辐照明显减弱. 钙钛矿 MAPbI₃ 层与电子传输层 SnO₂ 的界面处, 可以观察到具有白亮高角环形暗场(high angle annular dark field, HAADF)像衬度的 Au 纳米颗粒聚集现象(图 2c 和图 2d 中 EDS 线扫), 但其平均颗粒尺寸约为 16 nm(图 2c), 明显小于紫外光辐照下聚集的 Au 颗粒尺寸(~21 nm, 图 2a). 需要特别指出的是, 在白光辐照 120 h 导致 PCE 下降到 27% 的电池器件中, 钙钛矿层发生了明显的降解现象, 其 HAADF 像衬度不均匀, 甚至有孔洞出现(图 2c 中红色箭头所示); 但在紫外光辐照 20 h 导致 PCE 降为零的电池器件中, 其钙钛矿层晶粒仍较为完整, 只是晶界略有展宽. 以上结果充分说明, 白光及紫外光辐照下, MAPbI₃ 基钙钛矿太阳能电池器件的显微结构演变特征存在明显的差异.

为了更好地了解白光辐照下 MAPbI₃ 基钙钛矿太阳能电池器件微结构降解过程, 我们选择了三种经白光辐照不同时间处理的电池器件(即初始器件(0 h), 效率下降 50% 的器件(45 h)和效率衰减到 27% 的器件(120 h))制备成 TEM 截面样品, 进行全面地观察与分析, 如图 3 所示. 从图 3a 可以看出, 初始器件 Au 电极表面形貌较为平整, 而其截面样品展示出较为清晰的层状结构特征(图 3b). 当 100 mW/cm² 白光 LED 辐照 45 h 后, 器件电极表面粗糙度增加(图 3c), 尤其出现了许多颗粒状凸起物, 尺寸达到了 325 nm. 与此同时, 器件截面样品 HAADF 图像(图 3d)显示 Au 电极表面变得凹凸不平, 而钙钛矿层与 spiro-OMeTAD 层界面的粗糙度略有升高. 当延长白光 LED 辐照时间至 120 h 时, 钙钛矿太阳能电池 Au 电极表面凸起颗粒的尺寸达到了 760 nm 左右(图 3e). 而器件截面 HAADF 形貌特征显示, Au 电极的粗糙

度明显增加, 该结果与紫外光辐照下器件电极的演变特征极其相似^[23]. 需要特别强调的是, 45 及 120 h 白光处理后器件内部钙钛矿 MAPbI₃ 层发生了明显的降解(HAADF 图像中出现了明显的黑白衬度不均匀现象), 甚至有孔洞出现(图 3f 中红色箭头). 以上结果充分说明, 白光 LED 辐照下器件中的金属电极以及钙钛矿层均出现了明显的元素迁移现象.

为了全面了解这些迁移元素的种类, 我们利用超级能谱(EDS)技术对图 3b, 3d, 3f 电池截面样品中元素分布情况进行了详细地分析, 如图 4 所示. 从图 4a 可以看出, 初始电池器件中钙钛矿层的 Pb 和 I 元素分布较为均匀, 另外 SnO₂ 与钙钛矿 MAPbI₃ 层界面的界限较为清晰, MAPbI₃, SnO₂ 以及 ITO 玻璃层中没有探测到任何 Au 元素信号的存在. 然而, 白光辐照 45 和 120 h 后(图 4b 和图 4c), EDS 图谱显示钙钛矿层中 Pb 和 I 元素的均匀性有所下降. 此外, 钙钛矿 MAPbI₃ 与 SnO₂ 界面处有白亮 HAADF 衬度的纳米颗粒形成, 对应着 Au 元素的聚集(图 4b, 4c).

我们利用纳米束衍射(NBD)技术, 对白光辐照钙钛矿层在降解过程中不同区域的微结构演化特征进行了详细的分析. 图 5 为白光辐照 120 h 的器件截面 HAADF 像和钙钛矿层中 1~4 区域所对应的 NBD 图. 结果表明, 在 HAADF 图像衬度较均匀的 1 号区域, 钙钛矿层可以标定出较好的四方相 MAPbI₃ 晶体结构, 且 EDS 检测 Pb 和 I 元素的原子比约为 1 : 2.7; 同时, 在靠近透射斑的位置还存在晶面间距为 0.697 nm 的衍射点(1 区域 NBD 衍射点中黄色圆圈对应的斑点), 该斑点只能按照六方 PbI₂ 的(001)晶面来进行标定, 这说明该区域对应的钙钛矿层有部分降解. 然而, 对于在 HAADF 图像

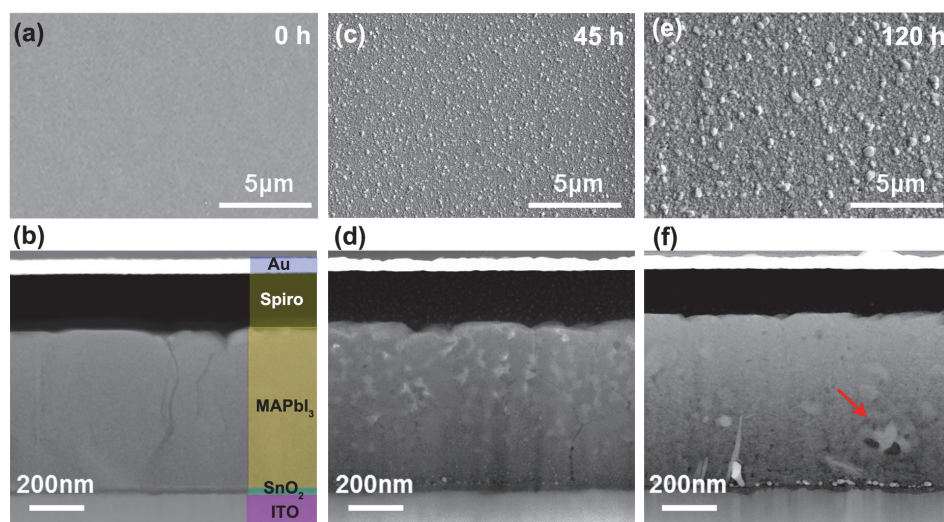


图 3 白光 LED 辐照不同时间(0, 45 和 120 h)后钙钛矿太阳能电池器件微结构演变特征: (a, c, e) 电池器件表面金电极形貌演变特征的 SEM 照片; (b, d, f) 不同光照时间处理时电池截面的 HAADF 图像.

Figure 3 The microstructural evolution of the perovskite solar cell (PSC) after white LED light illuminating for different times (0, 45 and 120 h): (a, c, e) SEM image of the surface morphological evolution of Au electrodes; (b, d, f) HAADF images of cross-sectional samples of PSCs during light illuminating for different times.

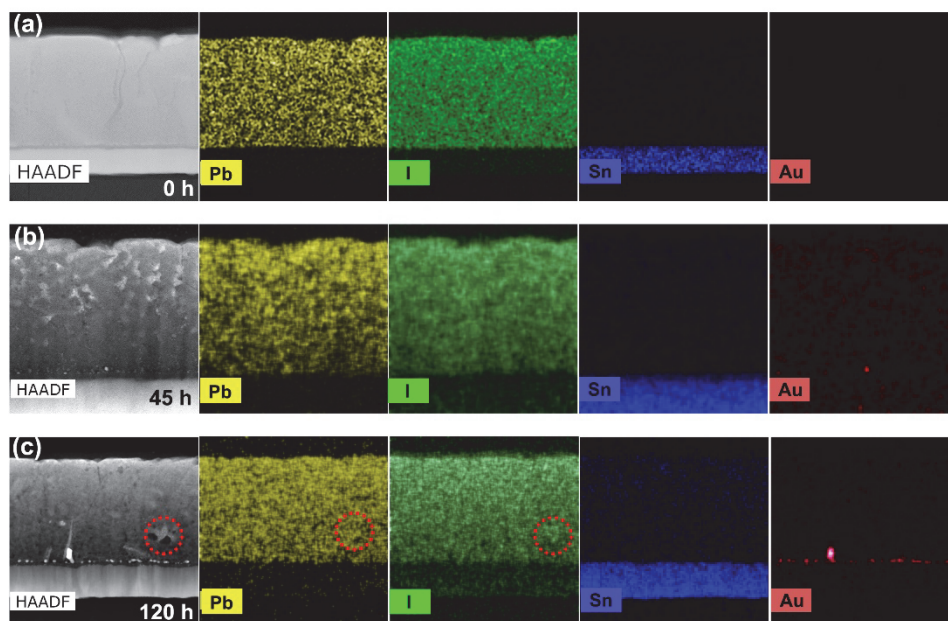


图4 白光 LED 辐照处理钙钛矿太阳能电池 0, 45, 120 h 后器件截面样品中元素分布变化情况. 左侧为 HAADF 图, 右侧 Pb, I, Sn 和 Au 元素分布能谱 EDS 图.

Figure 4 Evolution of the elementary distribution in the cross-section samples of PSC devices after white light soaking for 0, 45, 120 h, respectively. The left picture is the high angle annular dark-field image (HAADF), while the right images are the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) mapping of Pb, I, Sn and Au elements.

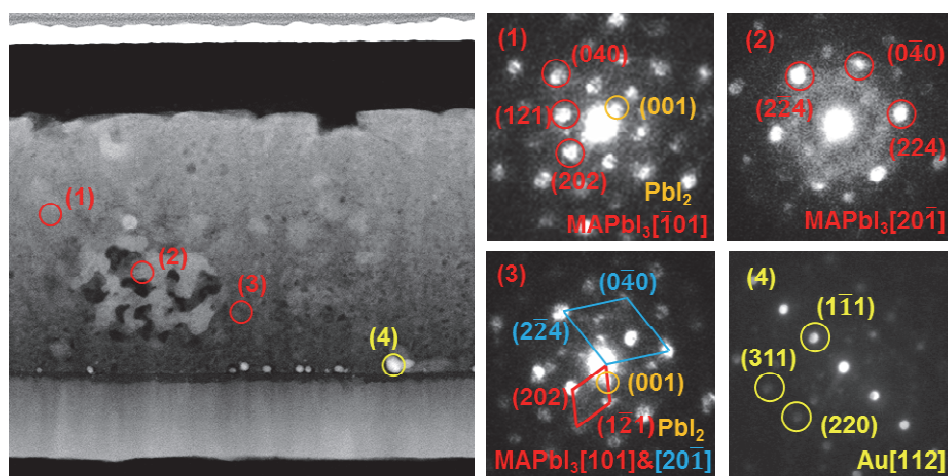


图5 白光 LED 辐照 120 h 后, MAPbI₃ 基钙钛矿太阳能电池器件截面样品的 HAADF 图像以及 1~4 不同区域对应的纳米束衍射 NBD 标定.

Figure 5 HAADF image of cross-section sample of PSC after light illumination for 120 h and its corresponding nano-beam diffraction (NBD) characterizations at different areas 1~4.

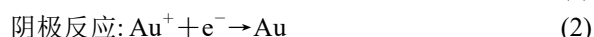
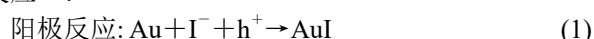
中有明显孔洞和元素丢失的 2 号区域, 尽管主体结构仍保持单晶四方 MAPbI₃ 相结构, 但 NBD 图上还有明显的非晶环出现; 此外还有隐约的多晶衍射斑点出现, 但它们的晶面间距即可以按照四方 MAPbI₃ 相, 又可以按照六方 PbI₂ 相进行标定, 因此图中未进行明确的物相标记, 但是按照 EDS 检测 Pb 和 I 元素的原子比来看, 其数值大约为 1:2.2. 以上结果说明, 白光辐照条件下钙钛矿 MAPbI₃ 层中存在明显的元素丢失现象, 孔洞出现的同时也会引起非晶物相的生成. 而在靠近孔洞的 3 号区

域, HAADF 图像衬度显示结构细碎, NBD 图也可以按照两套四方相 MAPbI₃ 结构进行标定, 同时, 在透射斑附近的衍射斑点(黄色圆圈所示)也可以按照六方 PbI₂ 的 (001) 晶面进行标定, 与 1 号区域极为类似. 对比前期在紫外辐照器件中钙钛矿层的研究结果, 其钙钛矿层整体降解不明显, 只是在钙钛矿晶界处发生了多晶化和有 PbI₂ 生成的现象^[23]. 另外, 在 SnO₂ 与 MAPbI₃ 层的界面处(4 号区域), 聚集着大量白色 HAADF 衬度的 Au 纳米颗粒, NBD 结果确认其为面心立方结构的金属 Au, 与

EDS的结果一致(图4). 当然, SnO_2 与 MAPbI_3 界面处 Au 纳米颗粒的存在, 势必会引起电子运输能力的改变, 甚至会导致界面处深能级缺陷的产生, 引起非辐射复合的增加^[45,46], 因此白光辐照下钙钛矿太阳能电池器件短路电流密度 J_{sc} 的快速下降可能与此有关.

2.3 白光及紫外光辐照下器件降解机理差异

上述实验观察对比表明, 在白光和紫外光照射下钙钛矿太阳能电池中均有明显的 Au 元素迁移, 而且是在 SnO_2 与 MAPbI_3 层的界面处形成 Au 纳米颗粒. Au 电极在光照条件下发生迁移的机理是其发生了如下氧化还原反应^[23]:



即 MAPbI_3 钙钛矿层吸收了能量大于其带隙 E_g 的光子, 激发形成电子-空穴对, 在内建电场的作用下, 电子和空穴分别迁移到 Au 电极和 ITO 玻璃处, 从而在器件内形成与内建电场相反光生电势; 在光生电势的驱动下, MAPbI_3 中的 I^- 离子向空穴传输层和金属电极(阳极)一侧迁移, 金属电极表面的 Au 原子在有较强氧化性的空穴 h^+ 参与下与 I^- 离子反应生成金属 Au^+ 离子(反应 1). 此时, Au^+ 离子在光生电势的作用下会向阴极迁移, 在 SnO_2 与 MAPbI_3 层的界面处得到电子 e^- 发生还原反应, 生成金属 Au 纳米颗粒(反应 2)^[47].

鉴于在 SnO_2 与 MAPbI_3 界面处附近形成 Au 纳米颗粒是在光照下器件内发生氧化还原反应的产物, 为了更好地展示白光以及紫外光辐照下器件中形成 Au 纳米颗粒的动力学差异, 我们对不同辐照时间下单位器件面积内 MAPbI_3 与 SnO_2 界面处 Au 纳米颗粒的聚集量进行统计, 如图 6a 所示. 从图中可以看出, 紫外光辐照下 Au 纳米颗粒的形成速率 R_{UV} 约为 $9.02 \times 10^{-24} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$

(图 6a 中黑色曲线所示), 该数值为白光辐照下 Au 形成速率 R_{LED} 的 30 倍左右(约为 $0.30 \times 10^{-24} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 如图 6a 红色曲线所示). 需要指出的是, 实验测得 100 mW/cm^2 紫外光辐照下 MAPbI_3 基钙钛矿太阳能电池的开路电压约为 $0.5 \sim 0.6 \text{ V}$, 而白光辐照下器件的开路电压较高, 约为 $0.7 \sim 1.0 \text{ V}$. 基于开路电压值的对比可以推测, 在白光辐照条件下器件中激发的电子-空穴较多, 而且光生电势较强. 通常来说, 高电压驱动下往往对应着较多的离子迁移. 然而从图 6a 实验数据来看, 白光辐照时器件却对应着较低的 Au 纳米颗粒形成速率, 即氧化还原反应速率较低.

为了更好地了解紫外光及白光辐照下钙钛矿太阳能电池元素迁移机理的差异, 我们首先针对半导体 SnO_2 层在紫外光辐照下的作用进行探讨. 对于 SnO_2 基钙钛矿太阳能电池器件, 当紫外光(包含 UVB 特征波段: 302, 313 nm 和 UVA 特征波段: 334, 365 nm)从 ITO 玻璃一侧首先进入电子传输层 SnO_2 时, 由于 SnO_2 比 TiO_2 的能带带隙大, 约为 3.8 eV (图 6b), 它只可以吸收波长小于 326 nm 的 UVB 波段, 从而激发出电子空穴对. 另外, 由于 SnO_2 具有更低的价带顶能级位置, 大约为 -8.4 eV ^[48,49], 这意味着 SnO_2 吸收 UVB 波段的紫外光所激发的空穴 h^+ 往往具有更强的氧化性, 它可以直接转移到 MAPbI_3 中(图 6b 中红色箭头)来氧化 I^- 离子(I^- 离子的氧化还原电位约为 -5.0 eV), 进而形成 I 原子, 以上化学反应可以总结如下:



尽管 I 原子还可能相互结合形成 I_2 或与 I^- 离子结合形成 I_3^- , 但相比于 I_2 和 I_3^- , I 原子的半径最小, 它更容易在钙钛矿晶格中扩散直至达到 Spiro-OMeTAD 空穴传输层以及 Au 电极附近. 而且, 由于 I 原子具有较高的

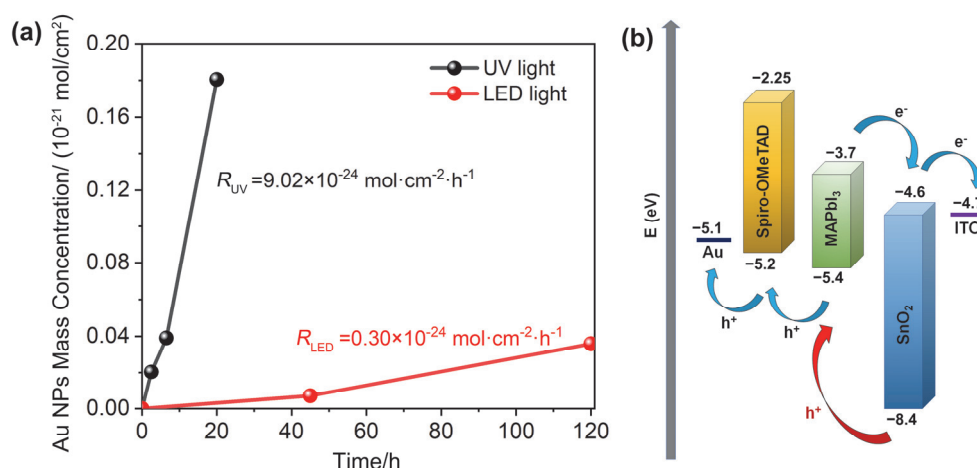


图6 (a)紫外光以及白光LED辐照下 MAPbI_3 基钙钛矿太阳能中 MAPbI_3 - SnO_2 界面形成Au纳米颗粒的质量浓度; (b)电池器件内部各功能层能级位置图(相对于真空能级, 以上数字为负值).

Figure 6 (a) The Au nanoparticle mass concentration at the MAPbI_3 - SnO_2 interface in MAPbI_3 -based perovskite solar cells under the light illuminating of UV and white LED light; (b) the energy level of the functional layers in PSC devices, which is corresponding to the vacuum energy level (the value should be negative).

氧化特性, 它既可以促进 Au 氧化形成 AuI(反应式(4)), 又能够氧化有机空穴传输层. 因此在紫外辐照下, 我们可以在 Spiro-OMeTAD 层以及 Au 电极附近探测到有大量碘元素存在的信号(图 2b).



然而, 由于生成产物 AuI 非常不稳定, 容易分解成 Au^+ 和 I^- (生成焓为 $0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[50]. 此时 Au^+ 离子在 MAPbI_3 钙钛矿中的扩散势垒也较低, 大约为 0.42 eV 左右^[46], 如此低的扩散势垒将有利于 AuI 中的 Au^+ 离子在光生电势的驱动下快速扩散至 MAPbI_3 与 SnO_2 的界面处. 因此光辐照下 MAPbI_3 钙钛矿层中是无法探测到 Au 元素信号的存在(图 2 以及图 4), 然而在 MAPbI_3 与 SnO_2 的界面处有大量的 Au 元素聚集.

对于用 TiO_2 作为电子传输层的钙钛矿太阳能电池器件, 由于 TiO_2 价带顶能级(约为 -7.8 eV)远低于 I^- 离子的氧化还原电位, 因此 TiO_2 吸收紫外光所激发的空穴 h^+ 也具有很强的氧化性, 它可以将 MAPbI_3 中的 I^- 离子氧化成 I 原子^[51]; 当 I 原子扩散到 Spiro-OMeTAD 层和金属电极时可能会引起空穴传输层和金电极同样的氧化腐蚀问题. 而且, 由于 TiO_2 的带隙约为 3.2 eV , 对实验中 UVA 和 UVB 波段的紫外光都可以吸收并激发电子-空穴对, 因此 TiO_2 相较于 SnO_2 空穴传输层钙钛矿太阳能电池器件而言, 往往有更严重的光照失稳特性^[41].

需要特别强调的是, 由于 SnO_2 带隙的限制, 本实验中紫外光辐照的 UVA 特征波段($334, 365 \text{ nm}$)是无法被 SnO_2 电子传输层所吸收的, 其会进一步照射到 MAPbI_3 层而促进其分解^[25]. Song 等利用时间分辨质谱仪测试发现紫外辐照会直接促进 MAPbI_3 分解生成 I_2 ^[38]. 当强氧化性的碘化学物种扩散与 Au 电极接触时, 会促进 AuI 的生成^[46], 这不仅导致了紫外光辐照下 MAPbI_3 与 SnO_2 的界面处 Au 纳米颗粒的形成速率比可见光辐照高大约 30 倍左右(图 6a), 同时也导致了紫外光辐照下在 Spiro-OMeTAD 层内可以探测到有较高的碘元素含量(图 2b 中截面 EDS 线扫数据).

对比而言, 波长范围为 $400 \sim 780 \text{ nm}$ 白光 LED 辐照光是无法被 SnO_2 层所吸收的; 同时, 白光激发 MAPbI_3 层产生的空穴 h^+ 能级势垒(-5.4 eV , 图 6b)与 I^- 离子的氧化还原电位(-5.0 eV)相近, 这也意味着白光辐照下钙钛矿太阳能电池中所产生的强氧化性碘化学物种的物质质量较少. 因此, 综合对比上述白光以及紫外光辐照下 MAPbI_3 基钙钛矿太阳能电池器件中 Au 元素的氧化反应机理可以看出, 白光辐照下 Au 的氧化过程主要遵循反应式(1), 即碘离子 I^- 在 MAPbI_3 钙钛矿中往往具有较低的扩散势垒(大约为 0.08 或 0.58 eV)^[18,44], 光生电势会驱动 I^- 离子穿过空穴传输层 Spiro-OMeTAD 迁移至 Au 电极表面. 这也是为何白光辐照下, Spiro-OMeTAD 层中无法探测到大量碘元素存在(图 2d)的主要原因.

除此之外, 通常来讲紫外光的穿透能力不强, 不会照射到空穴传输层 Spiro-OMeTAD 一侧; 但 Sanchez 等则认为 Spiro-OMeTAD 含有双三氟甲磺酰亚胺锂(LiTFSI)或磷酸三丁酯(TBP), 这些物质一旦吸收紫外光(带隙 2.95 eV , 如图 6b), 就会发生氧化反应丧失光生空穴传导能力^[52,53]. 因此, 为了避免上述紫外光以及白光辐照下有机无机杂化钙钛矿太阳能电池器件的辐照损伤, 除了要使用更稳定的电极材料之外, 还要对钙钛矿层的结构稳定性以及晶界进行一定的调整, 从而阻止卤素以及金属离子的扩散. 另外, 在钙钛矿层与电子传输层 SnO_2 层之间添加价带位置较高的功能涂层, 对于提高钙钛矿太阳能电池器件的光照稳定性将非常有利.

3 结论

利用 FIB-SEM 以及球差校正 TEM 技术, 本文详细地对比了紫外光以及白光辐照下 MAPbI_3 基钙钛矿太阳能电池的性能衰减规律以及微结构演化特征差异. 结果表明, 紫外光以及白光辐照下钙钛矿太阳能电池中 Au 元素都会从金属电极一侧迁移至 MAPbI_3 与 SnO_2 的界面处形成 Au 纳米颗粒, 然而紫外辐照下 Au 纳米颗粒的形成速率是白光辐照下形成速率的 30 倍左右. 光照导致在 MAPbI_3 与 SnO_2 的界面处形成 Au 纳米颗粒的机制是: 光生电势驱动 I^- 离子迁移至 Au 电极表面, 在有空穴 h^+ 参与下发生氧化反应生成 Au^+ 离子, Au^+ 离子在光生电势驱动下迁移至 MAPbI_3 与 SnO_2 的界面处得到电子发生还原反应, 形成 Au 纳米颗粒. 对于紫外光辐照, 除了上述机制之外, UVB 波段紫外光辐照也会诱发 SnO_2 层中电子空穴对的产生, 此时光生空穴具有较低的能级数值(-8.4 eV), 它可以氧化钙钛矿中的碘离子 I^- 形成 I 原子. 同时, UVA 波段紫外光会穿过 SnO_2 层, 直接辐照 MAPbI_3 促进其分解产生 I_2 . 而 I 原子具有很高的氧化性, 它会直接促进电极氧化生成 AuI, 进而形成更多的 Au^+ 离子, 这就是为何紫外光辐照相较于白光辐照钙钛矿太阳能电池中 Au 元素具有更多的物质迁移总量. 此外, I 原子还会氧化 Spiro-OMeTAD 层, 降低其载流子传输性能, 并导致紫外光辐照下在 Spiro-OMeTAD 层内可以探测到有较高碘元素含量. 对比而言, 白光辐照下钙钛矿太阳能电池器件中各功能层界面的损伤较小, 因此其开路电压 V_{oc} 可保持长时间的稳定. 但钙钛矿层内部会发生分解, 甚至有非晶物质产生, 同时 Au 会在 MAPbI_3 与 SnO_2 的界面处富集也会对光生载流子的输运产生影响, 这些因素共同导致了器件中短路电流 J_{sc} 随着白光辐照时间的延长而快速降低. 以上研究发现, 将为设计高效稳定的钙钛矿光伏器件提供全面的理论和实验数据支持.

4 实验部分

4.1 钙钛矿太阳能电池的制备

本文中所使用的钙钛矿太阳能电池器件结构为ITO glass/SnO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD/Au, 其制备方式与我们前期文献报道的实验方法类似^[14]. 首先, 对ITO玻璃片进行清洗, 其清洗步骤如下: 将ITO玻璃片放置于丙酮中进行超声处理, 清洗时间大约为30 min. 在此基础上, 利用洗洁精以及去离子水, 对ITO玻璃片超声处理30 min, 然后用无毛纸擦拭干净. 最后放置于去离子水、无水乙醇中超声30 min, 最大程度的去除玻璃基体表面的污垢以及有机物. 以上步骤完成后, 用气枪将表面残余液体吹洗干净, 同时利用等离子plasma清洗ITO表面, 增加其亲水性, 这将有助于后续电子传输层SnO₂的涂覆.

钙钛矿太阳能电池器件的电子传输层主要采用SnO₂, 制备SnO₂的过程如下: 将SnO₂原液与去离子水以1:5的体积比进行充分混合. 用移液枪吸取50 μL的混合溶液并旋涂至等离子处理后的ITO玻璃片上, 旋涂温度为室温, 旋涂速度为3000 r·min⁻¹, 旋涂时间为30 s. 旋涂后在150 °C的加热板上对片子进行热处理30 min, 增加SnO₂薄膜层的结晶性.

制备钙钛矿MAPbI₃薄膜层, 首先将纯度为99.999%的碘化铅PbI₂和纯度为99.999%的甲氨碘CH₃NH₃I按照1:1的摩尔比溶解于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中, 得到前驱体溶液, 前驱体溶液中PbI₂和CH₃NH₃I的浓度为1.67 mol/L. 称取上述溶液50 μL滴在SnO₂-ITO玻璃片上. 利用旋涂仪进行室温旋涂, 旋涂速度为4000 r·min⁻¹, 旋涂时间为30 s, 在旋涂时间为20 s时快速打入50 μL的乙醚反溶剂. 得到薄膜样品后, 在100 °C加热板上热处理10 min, 便可得到钙钛矿薄膜. 上述过程均在Ar气氛的手套箱中进行, 得到上述薄膜样品后, 要进行避光保存.

称取80 mg的2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二苌(sp Spiro-OMeTAD)加入到1 mL的氯苯溶液中, 然后滴入35 μL浓度为260 mg·mL⁻¹的LiTFSI溶液, 手套箱中将上述溶液搅拌充分混合, 该过程要注意避光处理. 混合均匀后, 吸取50 μL上述溶液滴在钙钛矿薄膜片上, 利用4000 r·min⁻¹转速的旋涂仪旋涂30 s制备spiro-OMeTAD空穴传输层. 旋涂后, 干燥氧气环境中对spiro-OMeTAD层进行鼓氧处理24 h. 以上步骤完成后, 利用热蒸镀法, 在spiro-OMeTAD空穴传输层上蒸镀金Au金属电极.

4.2 钙钛矿电池光照处理及稳定性测试

对上述制备的钙钛矿太阳能电池进行光照处理, 处理过程中紫外灯的型号为CEL-LAM500长弧汞灯(加有400 nm以上滤光片), 其波长大部分集中在302, 313, 334和365 nm; 白光LED灯的功率为100 W, 其波长主

要集中在400~780 nm之间, 上述两种光源几乎不含有红外光, 上述实验均在Ar气氛的手套箱中进行. 本实验中我们主要通过调节光源与电池的距离, 使电池表面光强大约调整为100 mW/cm²的照度(适用于紫外灯和LED灯)^[54]. 而对于钙钛矿太阳能电池的实时性能演变规律, 我们主要利用AAA级太阳能模拟器, 对不同辐照时间处理后的钙钛矿太阳能电池片进行性能测试.

4.3 器件结构的电子显微表征

利用型号为FEI-Helios NanoLab 600i的聚焦离子束-扫描电子显微镜(FIB-SEM)对电池的金属电极形貌特征进行表征, 同时利用氩离子束对样品进行定点切割, 进而制备出透射电子显微镜样品. 切割过程中, 离子束加速电压为30 kV, 电流密度40 pA~7.9 nA, 最终电池截面样品厚度在200 nm左右. 切割过程中, 利用Pt气体进行沉积保护, 以防离子束对样品的损伤. 对上述制备的样品, 进行球差校正透射电子显微镜观察, 电镜型号为FEI-Titan G2 60-300, 加速电压为300 kV, 采用高角环形暗场像(HAADF)模式对样品进行拍摄, 空间分辨率为0.08 nm. 利用超级能谱(super-EDS)测试技术, 得到器件截面元素分布情况, 该设备能量分辨率为137 eV; 利用电子能量损失谱(EELS)仪, 对样品的厚度进行定量测定, 该设备能量分辨率为0.7 eV^[55].

References

- [1] National Renewable Energy Laboratory (NREL). *Best Research-Cell Efficiency Chart 2020*. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [2] Ji, J.; Liu, X.; Jiang, H. R.; Duan, M. J.; Liu, B. Y.; Huang, H.; Wei, D.; Li, Y. D.; Li, M. C. *iScience* **2020**, 23, 101013.
- [3] Wang, M. H.; Wan, L.; Gao, X. Y.; Yuan, W. B.; Fang, J. F.; Tao, Y. T.; Huang, W. *Acta Chim. Sinica* **2019**, 77, 741. (王梦涵, 万里, 高旭宇, 袁文博, 方俊峰, 陶友田, 黄维, 化学学报, **2019**, 77, 741.)
- [4] Li, X.; Zhang, T. Y.; Wang, T.; Zhao, Y. X. *Acta Chim. Sinica* **2019**, 77, 1075. (李鑫, 张太阳, 王甜, 赵一新, 化学学报, **2019**, 77, 1075.)
- [5] Liu, X.; Wang, Y. B.; Wu, T. H.; He, X.; Meng, X. Y.; Barbaud, J. L.; Chen, H.; Segawa, H.; Yang, X. D.; Han, L. Y. *Nat. Commun.* **2020**, 11, 2678.
- [6] Wang, Y. B.; Wu, T. H.; Barbaud, J. L.; Kong, W. Y.; Chen, H.; Yang, X. D.; Han, L. Y. *Science* **2019**, 365, 687.
- [7] Yang, Y.; Zhu, C. T.; Lin, F. Y.; Chen, T.; Pan, D. Q.; Guo, X. Y. *Acta Chim. Sinica* **2019**, 77, 964. (杨英, 朱从潭, 林飞宇, 陈甜, 潘德群, 郭学益. 化学学报, **2019**, 77, 964.)
- [8] Li, N. X.; Tao, S. X.; Chen, Y. H.; Niu, X. X.; Onwudinat, C. K.; Hu, C.; Qiu, Z. W.; Xu, Z. Q.; Zheng, G. H. J.; Wang, L. G.; Zhang, Y.; Li, L.; Liu, H. F.; Lun, Y. Z.; Hong, J. W.; Wang, X. X.; Liu, Y. Q.; Xie, H. P.; Gao, Y. L.; Bai, Y.; Yang, S. H.; Brocks, G.; Chen, Q.; Zhou, H. P. *Nat. Energy* **2019**, 4, 408.
- [9] Ren, H.; Yu, S. D.; Chao, L. F.; Xia, Y. D.; Sun, Y. H.; Zuo, S. W.; Li, F.; Niu, T. T.; Yang, Y. G.; Ju, H. X.; Du, H. Y.; Gao, X. Y.; Zhang, J.; Wang, J. P.; Zhang, L. J.; Chen, Y. H.; Huang, W. *Nat. Photonics* **2020**, 14, 154.
- [10] Chen, X. Y.; Xie, J. J.; Wang, W.; Yuan, H. H.; Xu, D.; Zhang, T.; He, Y. L.; Shen, H. J. *Acta Chim. Sinica* **2019**, 77, 9. (陈薪羽, 解俊杰, 王炜, 袁慧慧, 许頔, 张焱, 何云龙, 沈沪江. 化学学报, **2019**, 77, 9.)
- [11] Li, X. D.; Zhang, W. X.; Wang, Y. C.; Zhang, W. J.; Wang, H. Q.; Fang, J. F. *Nat. Commun.* **2018**, 9, 3806.
- [12] Li, N. X.; Niu, X. X.; Chen, Q.; Zhou, H. P. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 8235.
- [13] Ono, L. K.; Qi, Y. B.; Liu, S. Z. *Joule* **2018**, 2, 1961.
- [14] Meng, L.; You, J. B.; Yang, Y. *Nat. Commun.* **2018**, 9, 5265.

- [15] Boyd, C. C.; Cheacharoen, R.; Leijtens, T.; McGehee, M. D. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3418.
- [16] Qu, Q. D.; Bao, X. Z.; Zhang, Y. A.; Shao, H. Y.; Xing, G. H.; Li, X. P.; Shao, L. Y.; Bao, Q. L. *Nano Mater. Sci.* **2019**, *1*, 268.
- [17] Qaid, S. M. H.; Al Sobaie, M. S.; Khan, M. A.; Bedja, I. M.; Alharbi, F. H.; Nazeeruddin, M. K.; Aldwayyan, A. S. *Mater. Lett.* **2016**, *164*, 498.
- [18] Eames, C.; Frost, J. M.; Barnes, P. R.; O'regan, B. C.; Walsh, A.; Islam, M. S. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7497.
- [19] Meloni, S.; Moehl, T.; Tress, W.; Franckevičius, M.; Saliba, M.; Lee, Y. H.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Rothlisberger, U.; Graetzel, M. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10334.
- [20] Azpiroz, J. M.; Mosconi, E.; Bisquert, J.; De Angelis, F. *Energ. Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2118.
- [21] Setlow, R. B. *Natl. Acad. Sci.* **1974**, *71*, 3363.
- [22] Travkin, V. V.; Yunin, P. A.; Fedoseev, A. N.; Okhapkin, A. I.; Sachkov, Y. I.; Pakhomov, G. L. *Solid State. Sci.* **2020**, *99*, 106051.
- [23] Lu, Y.; Ge, Y.; Sui, M. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37*, 2007088. (卢岳, 葛杨, 隋曼龄, 物理化学学报, **2021**, *37*, 2007088.)
- [24] Lee, S. W.; Kim, S.; Bae, S.; Cho, K.; Chung, T.; Mundt, L. E.; Lee, S.; Park, S.; Park, H.; Schubert, M. C.; Glunz, S. W.; Ko, Y.; Jun, Y.; Kang, Y.; Lee, H. S.; Kim, D. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 38150.
- [25] Nickel, N. H.; Lang, F.; Brus, V. V.; Shargaieva, O.; Rappich, J. *Adv. Electron. Mater.* **2017**, *3*, 1700158.
- [26] Leijtens, T.; Eperon, G. E.; Pathak, S.; Abate, A.; Lee, M. M.; Snaith, H. J. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 3885.
- [27] Jiang, Q.; Zhang, L.; Wang, H.; Yang, X.; Meng, J.; Liu, H.; Yin, Z. G.; Wu, J. L.; Zhang, X. W.; You, J. *Nat. Energy* **2016**, *2*, 16177.
- [28] Farooq, A.; Hossain, I. M.; Moghadamzadeh, S.; Schwenzer, J. A.; Abzieher, T.; Richards, B.; Klampaftis, E.; Paetzold, U. W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 21985.
- [29] Roose, B.; Baena, J. P. C.; Gödel, K. C.; Graetzel, M.; Hagfeldt, A.; Steiner, U.; Abate, A. *Nano Energy* **2016**, *30*, 517.
- [30] Zou, W. Y.; Gonzalez, A.; Jampaiah, D.; Ramanathan, R.; Taha, M.; Walia, S.; Sriram, S.; Bhaskaran, M.; Dominguez-Vera, J. M.; Bansal, V. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3743.
- [31] Bella, F.; Griffini, G.; Correa-Baena, J. P.; Saracco, G.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A.; Turri, S.; Gerbaldi, C. *Science* **2016**, *354*, 203.
- [32] Krishnan, U.; Kaur, M.; Kumar, M.; Kumar, A. *J. Photon. Energy* **2019**, *9*, 021001.
- [33] Sun, Y.; Fang, X.; Ma, Z.; Xu, L.; Lu, Y.; Yu, Q.; Yuan, N. Y.; Ding, J. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 8682.
- [34] Ito, S.; Tanaka, S.; Manabe, K.; Nishino, H. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 16995.
- [35] Wang, S. H.; Jiang, Y.; Juarez-Perez, E. J.; Ono, L. K.; Qi, Y. B. *Nat. Energy* **2017**, *2*, 16195.
- [36] Beresolin, B. M.; Hammouda, S. B.; Sillanpaa, M. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 115.
- [37] Lang F. X.; Shargaieva, O.; Brus, V. V.; Neitzert, H. C.; Rappich, J.; Nickel, N. H. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1702905.
- [38] Song, Z. M.; Wang, C. L.; Phillips, A. B.; Grice, C. R.; Zhao, D. W.; Yu, Y.; Chen, C.; Li, C. W.; Yin, X. X.; Ellingson, R. J.; Heben, M. J.; Yan, Y. F. *Sustain. Energ. Fuels* **2018**, *2*, 2460.
- [39] Tang, X.; Brandl, M.; May, B.; Levchuk, I.; Hou, Y.; Richter, M.; Chen, H. W.; Chen, S.; Kahmann, S.; Osvet, A.; Maier, F.; Steinrück, H. P.; Hock, R.; Matt, G. J.; Brabec, C. J. *Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 15896.
- [40] Juarez-Perez, E. J.; Ono, L. K.; Maeda, M.; Jiang, Y.; Hawash, Z.; Qi, Y. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 9604.
- [41] Xiong, L. B.; Guo, Y. X.; Wen, J.; Liu, H. R.; Yang, G.; Qin, P. L.; Fang, G. J. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1802757.
- [42] Bai, H.; Kanda, H. Asiri, A.; Nazeeruddin, M.; Mallick, T. *Sustainable Energy Fuels* **2020**, *4*, 528.
- [43] Ompong, D.; Singh, J. *Org. Electron.* **2018**, *63*, 104.
- [44] Williams, D. B.; Carter, C. B. *The transmission electron microscope*. Springer, Boston, MA, **1996**, pp. 3-17.
- [45] Shlenskay, N. N.; Belich, N. A.; Grätzel, M.; Goodilin, E. A. Tarasov, A. B. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 1780.
- [46] Ming, W. M.; Yang, D. W.; Li, T. S.; Zhang, L. J.; Du, M. H. *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1700662.
- [47] Jiang, C. S.; Yang, M.; Zhou, Y.; To, B.; Nanayakkara, S. U.; Luther, J. M.; Zhou, W. L.; Berry, J. J.; de Lagemaat, J. van.; Padture, N. P.; Zhu, K.; Al-Jassim, M. M. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8397.
- [48] Hang, P. J.; Xie, J. S.; Li, G.; Wang, Y.; Fang, D. S.; Yao, Y. X.; Xie, D. Y.; Cui, C.; Yan, K. Y.; Xu, J. B.; Yang, D. R.; Yu, X. G. *iScience* **2019**, *21*, 217.
- [49] Bakra, Z. H.; Wali, Q.; Fakharuddin, A.; Schmidt-Mende, L.; Brown, T. M.; Jose, R. *Nano Energy* **2017**, *34*, 271.
- [50] Wu, S.; Chen, R.; Zhang, S.; Babu, B. H.; Yue, Y.; Zhu, H.; Yang, Z. C.; Chen, C. L.; Chen, W. T.; Huang, Y. Q.; Fang, S. Y.; Liu, T. L.; Han, L. Y.; Chen, W. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1161.
- [51] Barboni, D.; Souza, R. A. *Energ. Environ. Sci.* **2018**, *11*, 3266.
- [52] Wang, S.; Yuan, W.; Meng, Y. S. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2015**, *7*, 24791.
- [53] Sanchez, R. S.; Mas-Marza, E. *Sol. Energ. Mater. Sol. C* **2016**, *158*, 189.
- [54] Khenkin, M. V.; Katz, E. A.; Abate, A.; Bardizza, G.; Berry, J. J.; Brabec, C. J.; Brunetti, F.; Bulovic, V.; Burlingame, Q.; Di Carlo, A.; Cheacharoen, R.; Cheng, Y. B.; Colmann, A.; Cros, S.; Domanski, K.; Duszka, M.; Fell, C. J.; Forrest, S. R.; Galagan, Y.; Di Girolamo, D.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A.; von Hauff, E.; Hoppe, H.; Kettle, J.; Köbler, H.; Leite, M. S.; Liu, S. (Frank); Loo, Y. L.; Luther, J. M.; Ma, C. Q.; Madsen, M.; Manceau, M.; Matheron, M.; McGehee, M.; Meizner, R.; Nazeeruddin, M. K.; Nogueira, A. F.; Odaba, Ç.; Oshero, A.; Park, N. G.; Reese, M. O.; De Rossi, F.; Saliba, M.; Schubert, U. S.; Snaith, H. J.; Stranks, S. D.; Tress, W.; Troshin, P. A.; Turkovic, V.; Veenstra, S.; Visoly-Fisher, I.; Walsh, A.; Watson, T.; Xie, H. B.; Yıldırım, R.; Zakeeruddin, S. M.; Zhu, K.; Lira-Cantu, M. *Nat. Energy* **2020**, *5*, 35.
- [55] Lu, Y.; Yin, W. J.; Peng, K. L.; Wang, K.; Hu, Q.; Selloni, A.; Liu, L. M.; Sui, M. L. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2752.

(Yang, X.)