

钙钛矿太阳能电池技术发展历史与现状*

赵 雨^{1,2}, 李 惠¹, 关雷雷¹, 吴嘉达¹, 许 宁¹

(1 复旦大学信息科学与工程学院, 上海 200433; 2 上海电力学院数理系, 上海 201300)

摘要 简要回顾了钙钛矿太阳能电池的发展历史, 解释了钙钛矿太阳能电池本质上是固态染料敏化太阳能电池。介绍了钙钛矿太阳能电池的微观发电机理, 结合钙钛矿太阳能电池的能级图分析讨论了钙钛矿与电子传输层和空穴传输层的能级匹配。分析总结了钙钛矿太阳能电池的光伏技术参数, 包括光生电流密度、开路电压、填充因子、能量转换效率以及光伏性能的稳定性。钙钛矿太阳能电池的能量转换效率、短路电流密度和开路电压均已超过非晶硅薄膜太阳能电池, 填充因子与非晶硅薄膜太阳能电池很接近。钙钛矿太阳能电池有望实现产业化而成为下一代薄膜太阳能电池。指出了钙钛矿太阳能电池大规模市场应用在制造技术上的瓶颈即空穴传输层的造价昂贵, 并综述了解决该瓶颈的最新研究工作。

关键词 钙钛矿太阳能电池 染料敏化太阳能电池 非晶硅薄膜太阳能电池

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **DOI:** 10.11896/j.issn.1005-023X.2015.011.003

Perovskite Solar Cells: History and Latest Researches

ZHAO Yu^{1,2}, LI Hui¹, GUAN Leilei¹, WU Jiada¹, XU Ning¹

(1 School of Information Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433; 2 Mathematics and Physics Department of Shanghai Electric Power University, Shanghai 201300)

Abstract Development history of perovskite solar cells is briefly reviewed. Perovskite solar cells are solid-state dye-sensitized solar cells. The microcosmic mechanism of perovskite solar cells is put forward. Energy levels of the $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{spiro-OMeTAD}$ junction are given, showing that the conduction band minimum and valence band maximum of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ are well positioned for electrons injection into TiO_2 and holes transfer to spiro-OMeTAD, respectively. Photovoltaic performance parameters of perovskite solar cells such as short-circuit current density, open-circuit voltages, power conversion efficiency and fill factor are summarized. The power conversion efficiency, short-circuit current density and open-circuit voltage of perovskite solar cells exceed that of a-Si thin film solar cells, while the fill factor approaches that of the latter. A conclusion is drawn that perovskite-based solar cells are expected to realize industrialization and become the next generation thin-film solar cells. The bottleneck of marketization for perovskite-based solar cells is the fabrication of expensive hole transportation layer. The researches aim to resolve it are summarized.

Key words perovskite solar cell, solid-state dye-sensitized solar cells, a-Si thin film solar cells

0 引言

截至 2013 年, 世界光伏累计安装量已超过 100 GW。其中 85% 是第一代晶体硅太阳能电池, 其他的是第二代薄膜太阳能电池, 主要包括非晶硅薄膜太阳能电池和碲化镉/硫化镉薄膜太阳能电池。第二代太阳能电池虽然拥有更短的能量偿还周期但并未能替代第一代太阳能电池, 主要是因为前者也有着不少的缺点, 比如能量转换效率较低, 制造电池所需材料是稀有材料以及电池工作的稳定性不够好等。最近几年, 一种新的太阳能电池即钙钛矿太阳能电池异军突起, 电池的能量转换效率由 2009 年的 3.5% 提高到 2013 年的 15.4% 仅仅经历了 4 年时间。图 1^[1] 是非晶硅 (Amorphous

silicon, a-Si) 薄膜太阳能电池、染料敏化太阳能电池 (Dye sensitized solar cell, DSSC)、有机光伏 (Organic photovoltaic, OPV) 太阳能电池和钙钛矿 (Perovskite) 太阳能电池的技术发展历程。由图 1 可知钙钛矿太阳能电池的发展势头迅猛。近几年《科学》和《自然》都大量报道了该种电池, 充分说明科学家们对它的青睐。

1 钙钛矿太阳能电池的发展历史

1839 年, 俄罗斯矿物学家 von Perovski 首次发现钙钛矿存在于乌拉尔山的变质岩中。目前, 已知有数百种此类矿物质, 其家族成员从导体到绝缘体范围极为广泛, 最著名的是高温氧化铜超导体。制备钙钛矿太阳能电池所用的钙钛矿

* 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (2012CB934303)

赵雨: 男, 1979 年生, 博士生, 研究方向为脉冲激光法沉积半导体薄膜及纳米材料 E-mail: 12110720026@fudan.edu.cn

材料通常为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 属于半导体。如图 2 所示, 钙钛矿结构的通式为 ABO_3 。

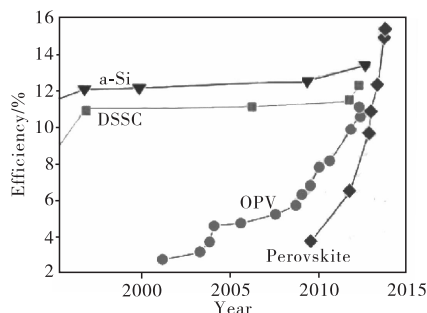


图 1 几类薄膜太阳能电池能量转换效率^[1]

Fig. 1 Power conversion efficiency of several kinds of thin film solar cells^[1]

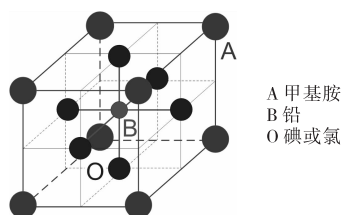


图 2 钙钛矿结构示意图

Fig. 2 Schematic of perovskite structure

钙钛矿太阳能电池中 A 为甲基胺, B 为铅, O 为碘或氯或者两者混合。在液体电解质中 $10\ \mu\text{m}$ 厚多孔 TiO_2 及其附着的有机染料活性层构成的染料敏化太阳能电池能量转换效率已超 12% ^[2]。Era、Mitzi 及其合作者研究表明钙钛矿结构的金属有机物的卤化物具有优良的发光二极管特性, 并且具有与非晶硅相当的迁移率^[3-5]。

钙钛矿太阳能电池的兴起得益于染料敏化太阳能电池技术的发展。液态染料敏化太阳能电池由多孔 TiO_2 及其附着的增强光吸收的染料、氧化还原液体电解质和金属对电极组成。多孔 TiO_2 的主要作用是增大比表面积吸附更多的染料以吸收更多的入射光。传统的染料要完全吸收入射光, 电池器件需要至少 $10\ \mu\text{m}$ 的厚度^[6]。而固态的染料敏化太阳能电池本身的一些因素比如较短的载流子扩散长度等使得器件厚度限制在 $2\ \mu\text{m}$ 以内^[7]。作为替代, 无机的量子点比如 PbS 等以及超薄半导体吸收层 (ETM) 以较薄的厚度实现高吸收并且增大了近红外吸收^[8-12]。为了寻找到更好的光吸收染料, Miyasaka 等于 2006 年和 2008 年报道了他们用钙钛矿材料 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 作染料的敏化太阳能电池, 其中以固态聚吡咯炭黑复合材料作空穴传输层得到的染料敏化太阳能电池在一个大气质量太阳光照下能量转换效率为 0.4% , 用液态 I^-/I_3^- 电解质作空穴传输材料的电池能量转换效率为 2% ^[13,14]; 2009 年该团队用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 敏化, 用液态 I^-/I_3^- 氧化还原对作电解质制作的钙钛矿太阳能电池能量转换效率达到 3.5% ^[15]。Park 课题组通过表面处理 TiO_2 和优化钙钛矿制备工艺, 使液态电解质中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 敏化的太阳能电池的能量转换效率达

到 6.5% ^[16]。但是液态电解质的钙钛矿敏化太阳电池存在一个致命的缺陷, 即液态电解质会溶解或者分解钙钛矿材料, 以至于电池在几分钟内失效。解决办法之一就是像 Miyasaka 课题组 2008 年文献报道中的那样采用固态电解质作空穴传输层。Snaith、Murakami、Miyasaka 以及 Park 课题组和 Grätzel 课题组合作开发制备了 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-p-dimethoxy-phenylamino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD), 用它作为空穴传输层, 钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_x\text{Cl}_{3-x})$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 敏化的太阳电池在一个大气质量太阳光照下能量转换效率分别达到了 8% 和 10% ^[17,18]。后来借助掺杂技术, Spiro-OMeTAD 的电导率被提高了 1 个数量级, 使得固态染料敏化太阳能电池的能量转换效率提高到 7.2% ^[19]。用 Spiro-OMeTAD 作空穴传输层, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作染色剂的固态染料敏化太阳电池在 2012 年获得突破, 标准测试条件下能量转换效率达到 9.7% ^[17]。同时该器件显示出极好的稳定性: 未封装器件存放 500 h 后光伏性能未明显衰减。紧随其后, Al_2O_3 取代 TiO_2 作为阻挡层, 钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ 作为染料的钙钛矿太阳电池取得了超过 10% 的能量转换效率^[20]。固态染料敏化太阳电池从 1998 年至 2011 年一直没有取得重大进展, 在 2012 年间由于使用钙钛矿结构材料作活性层获得了重大突破与发展。2013 年以钙钛矿材料作染料, 以 poly-(triarylamine) (PTAA) 作 HTM (空穴传输层, Hole transportation materials) 的钙钛矿太阳电池取得了 12.3% 的能量转换效率。Snaith 课题组用多源气相蒸发沉积法制备的钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_x\text{Cl}_{3-x})$ 作染料制作的平面异质结钙钛矿太阳电池能量转换效率达到 15.4% ^[21]。

2 钙钛矿太阳能电池的制备及光电机理

钙钛矿太阳能电池的制备工艺大致如下: 覆盖透明导电 FTO (Fluorine-doped tin oxide) 层的玻璃衬底作阳极, 在其上旋涂一层 TiO_2 , 然后 $500\sim 550\ ^\circ\text{C}$ 退火得到多孔 TiO_2 薄膜; 接着用旋涂法或者气相沉积法沉积一层厚度约 $300\ \text{nm}$ 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_{3-x}$ 钙钛矿; 然后再用旋涂法沉积一层 Spiro-OMeTAD 作为空穴传输层; 最后用热蒸发法沉积一层银或者金作为阴极。钙钛矿太阳电池结构见图 3(a)。其中空穴传输层 Spiro-OMeTAD 和下方的多孔 TiO_2 /钙钛矿是相互浸润的, 其厚度小于 $500\ \text{nm}$ 。

钙钛矿太阳电池本质上是一种固态染料敏化太阳电池。它具有类似于非晶硅薄膜太阳电池的 P-I-N 结构。钙钛矿材料作为光吸收层 (I 本征层) 夹在电子传输层 TiO_2 (N 型) 和 HTM (P 型) 之间。借助紫外光电子能谱 (UPS) 和紫外-可见光吸收谱测量得知钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的禁带宽度为 $1.5\ \text{eV}$ 。当能量大于其禁带宽度的入射光照照射钙钛矿材料时, 激发出电子空穴对, 电子空穴对在钙钛矿中传输, 到达 TiO_2 /钙钛矿和钙钛矿/HTM 之间的界面时发生电子空穴分离, 电子进入 TiO_2 , 空穴进入 HTM, 最后到达各自的电极 (电子到达 FTO 阳极, 空穴到达金或银阴极)。其光伏发电的能级图及电子空穴对产生、输运过程见图 3(b)。

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿的价带顶与 OMeTAD 的价带顶, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿的导带底与 TiO_2 的导带底非常接近, 有利于空穴和电子的迁移。

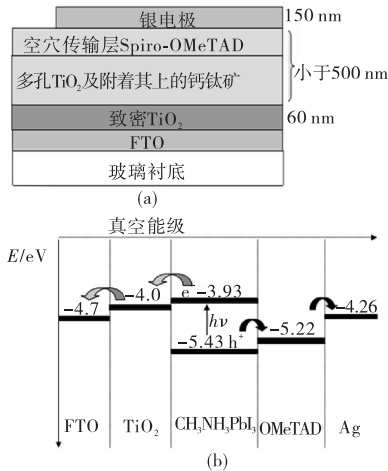


图 3 钙钛矿太阳能电池结构示意图(a)和能级图(b)
Fig. 3 Structure of perovskite solar cells (a) and the corresponding energy levels (b)

3 钙钛矿太阳能电池的光伏性能

经过仅 1 年多的技术发展,钙钛矿太阳能电池就显示出卓越的光伏特性。

首先,钙钛矿太阳能电池具有较高的量子效率和短路电流密度。文献[21]中 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}, \text{Cl})_3$ 和纯 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池的内量子效率在 400~800 nm 波长范围内峰值都达到了 80%。气相沉积法制备的钙钛矿太阳能电池最高的短路电流密度达到 21.5 mA/cm^2 [21],大于已完成产业化的非晶硅薄膜太阳能电池的最高短路电流密度 19.4 mA/cm^2 。其较高的电流密度有两方面的原因。(1)钙钛矿材料完美的结晶度,加上适中的禁带宽度(1.5 eV 左右)使该材料表现出较高的光吸收系数。(2)最重要的是钙钛矿材料的载流子扩散长度值很高。大的载流子扩散长度对于太阳能电池非常重要,它意味着光生电子空穴对(或激子对)在分离贡献为光生电流之前能够输运更远的距离而不是以热辐射等形式复合损失掉。一般来说,载流子的扩散长度越大,其量子效率和光生电流密度越大。Xing 等[22]和 Stranks 等[23]利用时间分辨瞬态吸收谱和荧光光谱法测量得到纯 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿中的电子和空穴有效扩散长度均大于 100 nm。这对于真空高温沉积的薄膜来说不足为奇,但是对于在室温下用溶液旋涂法制备的材料来说却十分难得。例如,溶液旋涂法制备的有机光伏材料的扩散长度不过才 10 nm 左右。对于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_{3-x}$ 钙钛矿材料,其载流子扩散长度更是超过 1000 nm[23]。如此大的扩散长度不仅意味着高的量子效率,还有助于通过增加钙钛矿活性层的厚度来提高其对入射光的吸收率。这在有机光伏太阳能电池的设计中就是一对很难解决的矛盾:高的厚度有利于光吸收,但低的扩散长度使得过厚活性层中相当多的光生激子对在分

离之前就复合损失掉了。钙钛矿太阳能电池的光生电流密度还有提高的空间,可通过减小 FTO 层的光反射损失[24]等方式实现。

不仅如此,钙钛矿太阳能电池还有另外一个优势即它的开路电压很高。纯 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池的开路电压高达 1 V,而 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_{3-x}$ 钙钛矿太阳能电池的开路电压高达 1.1 V。两者的电压因子通常高于其他第三代太阳能电池[25]。用其他禁带宽度更高的钙钛矿材料所制备的钙钛矿太阳能电池获得了高达 1.3 V 的开路电压[26]。而与之类似的非晶硅薄膜太阳能电池的开路电压最高仅为 0.887 V。

与溶液旋涂法制备相比,气相沉积法制备的钙钛矿太阳能电池具有更高的填充因子。后者具有高达 15.4%的效率,填充因子达到 0.67[21],而前者最高填充因子为 0.63。表 1 是最高效率的非晶硅薄膜太阳能电池与钙钛矿太阳能电池光伏性能的比较。如表 1 所示,钙钛矿太阳能电池的能量转换效率、短路电流密度和开路电压均已超过非晶硅薄膜太阳能电池,填充因子与非晶硅薄膜太阳能电池接近。

表 1 非晶硅薄膜太阳能电池[27]与钙钛矿太阳能电池光伏性能[21]比较

Table 1 Comparison of photovoltaic parameters between perovskite solar cells[21] and a-Si thin films solar cells[27]

电池类型	短路电流 mA/cm^2	开路电 压/V	填充 因子	能量转换 效率/%
钙钛矿太 阳能电池	21.5	1.070	0.67	15.4
非晶硅太 阳能电池	19.4	0.887	0.74	12.7

最后,钙钛矿太阳能电池具有稳定的光伏性能。Burschka 等的研究表明,封装好的钙钛矿太阳能电池在 45 °C 保存 500 h,能量转换效率降幅小于原来的 20%[28]。Park 预测,钙钛矿太阳能电池的转换效率很有可能提高到 20%[24]。比如 Snath 课题组用 Al_2O_3 代替 TiO_2 制备的钙钛矿电池中钙钛矿不仅作为吸收层还作为电子传输层,这种电池的开路电压可以超过 1.1 V 而达到 1.3 V 左右。钙钛矿电池目前的填充因子最高达到 0.7[29],通过增大并联电阻和减小串联电阻,填充因子将来可以增大到 0.75。提高空间最大的还是短路电流密度,通过陷光设计可以把钙钛矿电池的反射率由现在的 20%减小到 15%,对应的短路电流密度可以达到 24 mA/cm^2 。所以基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_{3-x}$ 的钙钛矿太阳能电池转换效率达到 20%是很有可能。

4 钙钛矿太阳能电池材料对其光伏性能的影响

如前所述,钙钛矿太阳能电池由以下几部分组成:FTO、阻挡层、多孔氧化物颗粒层、多孔氧化物颗粒上吸附的钙钛矿吸光层、与多孔氧化物层/钙钛矿互相浸润的空穴传输层、金属阴极。以上各层的制备、形貌结构和厚度等都会直接影响钙钛矿太阳能电池的光伏性能。

(1)阻挡层

在液体电解质染料敏化太阳电池中,阻挡层并不重要。但是对所有类型的固态染料敏化太阳能电池而言,阻挡层就显得非常重要。研究表明,薄薄的一层 TiO_2 阻挡层可以有效阻挡电子从 FTO 注入空穴传输层 Spiro-OMeTAD 以及空穴从 Spiro-OMeTAD 层注入 FTO 层。要根据不同的沉积方法优化阻挡层的形貌和厚度以提高钙钛矿太阳能电池的效率。应该避免过厚的阻挡层,否则会增加钙钛矿太阳能电池的串联电阻,降低其填充因子。溶液法制备的 TiO_2 阻挡层的最优化厚度应该为 50~100 nm^[20]。

(2)多孔氧化物层

该层的主要作用是吸收和传输染料钙钛矿的光生电子,所以制备该层材料的导带底位置应该在钙钛矿材料导带底的下方。在研究最多的 TiO_2 、 SnO_2 和 ZnO 当中,用 TiO_2 作多孔氧化层展现出最佳的光伏性能。 TiO_2 的孔径和孔隙率直接影响 HTM 对 TiO_2 孔的填充度(PFF)。HTM (Spiro-OMeTAD)对 TiO_2 的填充度显著影响钙钛矿电池的能量转换效率。研究表明,以晶粒尺寸为 20 nm 的 TiO_2 作多孔氧化层,Spiro-OMeTAD 对其的填充度由 26% 提高到 65%,空穴注入效率由 58% 提高到 95%,钙钛矿太阳能电池的能量转换效率提高了 3 倍^[30]。 Al_2O_3 也可以用作多孔氧化层。文献[20]中制备的 FTO/ TiO_2 阻挡层/多孔 Al_2O_3 /钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$ /Spiro-OMeTAD 电池结构,平均能量转换效率为 5%~6%,最高能量转换效率达到 10.9%。该研究表明,光生电子并不是注入到 Al_2O_3 ,而是通过钙钛矿传输。 Al_2O_3 不是电子传输层而是起到阻挡层作用。

(3)钙钛矿染料敏化层

甲胺铅碘 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿的禁带宽度为 1.5 eV,接近最佳的材料禁带宽度值^[31]。在纯 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 中掺入少量的氯元素,可以增大电子空穴的扩散长度,进而提高其短路电流,但内在机制并不清楚^[23]。气相蒸发沉积法制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 具有最高的电池效率也验证了这一点。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 由于禁带宽度过大,造成电池的短路电流密度过小,但是其具有较高的开路电压,达 1.3 V^[26]。

(4)空穴传输层

虽然当前钙钛矿太阳能电池的能量转换效率得到了快速的发展,但由于其空穴传输层材料主要是以 Spiro-OMeTAD 为主,它的迁移率比较低而且十分昂贵,这使得学者们开始尝试寻求其他材料作为其替代品。目前空穴传输层材料主要有两个不同的发展方向,一是无机材料,二是石墨烯。

在无机材料作空穴传输层方面,一些学者认为,当前的有机空穴传输层材料昂贵的主要原因在于作空穴传输层的 p 型有机材料通常都要求复杂的合成步骤或对其纯度的要求非常高。因此要想降低空穴传输层的合成成本,就应该尝试沉积过程相对简单的无机材料。目前,Christians 等尝试了用 p 型碘化铜 CuI 作空穴传输层材料,这种材料的电导率比 Spiro-OMeTAD 高 2 个数量级,但其载流子复合率较高,使得该器件的开路电压比较低,其太阳能电池器件获得了 6%

的转换效率^[32]。除此之外,Gratzel 等也尝试了 p 型硫氰酸亚铜 CuSCN 作空穴传输层材料,这种材料在可见光与近红外光谱下有着良好的透过率,具有很高的空穴迁移率 $0.01 \sim 0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Spiro-OMeTAD 只有 $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),以及良好的化学稳定性。另外,它可以用溶液法制备,这就使得它也可以用在柔性衬底上。用其作空穴传输层的太阳能电池器件获得了 12.4% 的转换效率^[33]。

在石墨烯方面,目前 Snaith 小组尝试了将单臂碳纳米管混合掺入 Spiro-OMeTAD 中共同作为空穴传输层材料^[34]。研究表明,在 Spiro-OMeTAD 中掺入单臂碳纳米管可以显著提高对电荷的收集能力以及电池的稳定性。虽然在该研究中,碳纳米管并没有完全替代 Spiro-OMeTAD,而是以一种相互混合的方式共同作为空穴传输层材料,但是碳纳米管或其他石墨材料由于其表现出的优良性质以及石墨烯材料在近年来的飞速发展,使得它们很有可能会在将来成为 Spiro-OMeTAD 的替代者。

5 钙钛矿太阳能电池的缺点

钙钛矿太阳能电池也存在一些缺点,其进入市场应用还有很长的路要走。首先,目前实验室里制造的大部分电池是微小的,仅几毫米大^[21]。相比之下,晶体硅太阳能电池单片尺寸高达十几厘米。实验室很难生产出较大面积的钙钛矿连续薄膜。其次,钙钛矿太阳能电池对氧气非常敏感,会与其发生化学反应进而破坏晶体结构,并产生水蒸气,溶解盐状的钙钛矿。目前最好的钙钛矿中的铅可能会滤出,对屋顶和土壤造成一定的污染。

除此之外,目前钙钛矿太阳能电池还面临制造技术的瓶颈和器件测试方面的问题:空穴传输层价格昂贵和能量转换效率测试时的回滞现象。

(1)虽然钙钛矿材料相对便宜,但制造钙钛矿太阳能电池所用的有机空穴传输层 Spiro-OMeTAD 的市场价格是黄金的 10 倍以上。Christian 等发现用碘化铜制成的无机空穴导电材料可以替代 Spiro-OMeTAD^[32]。碘化铜导体的电导率比后者高 2 个数量级,这使其能达到更高的填充因子,也决定了用其制成的太阳能电池具有更大的功率。但目前的研究结果表明,基于碘化铜的钙钛矿太阳能电池在能量转换效率上暂时不及原有技术。这一点未来有望通过降低其较高的重组率来弥补。

(2)虽然近年来钙钛矿太阳能电池的效率有着快速的提高,但目前越来越多的研究人员注意到,在对这一类太阳能电池进行伏安曲线测试时,其图线会出现明显的回滞现象。这可能导致了研究人员对之前所有钙钛矿太阳能电池转换效率的高估或低估。Unger 等发现,电流-电压测试设备的扫描方向、延迟时间以及光照和偏压等测试条件都会显著影响太阳能电池器件的 $I-V$ 曲线和能量转换效率^[35]。他们的研究还表明,极快速和极慢速的扫描都会使回滞现象消失,而慢速扫描才是一个有效的能量转换效率测试的准稳态条件。Wei 等的工作表明, $I-V$ 曲线的回滞现象与测试设备的扫描范围和速率有很大的关系,他们认为这可以从铁电二极管模

型的角度来解释。基于这个铁电性模型,他们提出了一种测试器件真实转换效率的有效方法——长时间的分段测试^[36]。Miyasaka 小组的研究证实了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的瞬态铁电极化与器件回滞现象有很强的关联性^[37]。虽然目前很多学者都观察到了器件 I - V 测试中的回滞现象,但引发这一现象的原因目前尚在研究中,有待进一步探索。

6 结语

钙钛矿太阳能电池和已经实现产业化的非晶硅薄膜太阳能电池相比,短路电流密度、开路电压和能量转换效率均已超出后者。最重要的是溶液沉积法制备钙钛矿吸收层不需要在高耗能的高温高真空环境中进行。钙钛矿太阳能电池从理论最高效率到实际制备工艺有明显的优点而没有致命的缺点,将获得科研界重视并有望实现产业化而成为下一代薄膜太阳能电池。目前,钙钛矿太阳能电池实现大规模市场应用的主要瓶颈是空穴传输层材料造价过于昂贵。开发研究包括石墨烯等载流子迁移率高且制备工艺相对简单、造价较低的无机空穴传输层是当前和今后的主要工作之一。

参考文献

- Hodes G. Perovskite-based solar cells [J]. *Science*, 2013, 342:317
- Yella A, Lee H W, Tsao H N, et al. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12% efficiency [J]. *Science*, 2011, 334:629
- Chondroudis K, Mitzi D B. Electroluminescence from an organic-inorganic perovskite incorporating a quaterthiophene dye within lead halide perovskite layers [J]. *Chem Mater*, 1999, 11:3028
- Era M, Tsutsui T, Shogo S. Polarized electroluminescence from oriented p-sexiphenyl vacuum-deposited film [J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 67:2436
- Kagan C R, Mitzi D B. Organic-inorganic hybrid materials as semiconductor channels in thin film field effect transistors [J]. *Science*, 1999, 286:945
- O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films [J]. *Nature*, 1991, 353:737
- Snaith H J, Schmidt-Mende L. Advances in liquid-electrolyte and solid-state dye-sensitized solar cells [J]. *Adv Mater*, 2007, 19:3187
- Snaith H J, Stavrinadis A, Docampo P, et al. Lead-sulphide quantum-dot sensitization of tin oxide based hybrid solar cells [J]. *Sol Energy*, 2011, 85:1283
- Kamat P V. Quantum dot solar cells: Semiconductor nanocrystals as light harvesters [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 18737
- Lee H, Leventis H C, Moon S J, et al. PbS and US quantum dot-sensitized solid-state solar cells: Old concepts, new results [J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19:2735
- Itzhaik Y, Niitsoo O, Page M, et al. Sb_2S_3 -sensitized nanoporous TiO_2 solar cells [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113:4254
- Kamat P V. Quantum dot solar cells. The next big thing in photovoltaics [J]. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4:908
- Kojima A, Teshima K, Miyasaka T, et al. Novel photoelectrochemical cell with mesoscopic electrodes sensitized by lead-halide compounds [C]//210th ECS Meeting. Cancun, Mexico, 2006:92
- Kojima A, Teshima K, Miyasaka T, et al. Novel photoelectrochemical cell with mesoscopic electrodes sensitized by lead-halide compounds [C]//214th ECS Meeting. Honolulu, Hawaii, 2008:105
- Kojima A, Teshima K, Miyasaka T. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131:6050
- Im J H, Lee C R, Lee J W, et al. Efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell [J]. *Nanoscale*, 2011, 3:4088
- 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% [J]. *Sci Rep*, 2012, 2:591
- Lee M M, Miyasaka T, Snaith H J, et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites [J]. *Science*, 2012, 338:643
- Burschka J, Dualé A. $\text{Tris}(2-(1\text{H-pyrazol-1-yl})\text{pyridine})\text{cobalt(III)}$ as p-type dopant for organic semiconductors and its application in highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133:18042
- Heo J H, et al. Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors [J]. *Nature Photon*, 2013, 7:486
- Liu M Z, Johnston M B, Snaith H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapor deposition [J]. *Nature*, 2013, 501:395
- Xing G, Sum T C, Mathews N, et al. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [J]. *Science*, 2013, 342:344
- Stranks S D, Eperon Gelis E. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber [J]. *Science*, 2013, 342:9:341
- Park N G. Organometal perovskite light absorbers toward a 20% efficiency low-cost solid-state mesoscopic solar cell [J]. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4:2423
- Nayak P K, Bisquert J, Cahen D. Assessing possibilities and limits for solar cells [J]. *Adv Mater*, 2011, 23:2870
- Edri E, Kirmay S R, Cahen D, et al. High open-circuit voltage solar cells based on organic-inorganic lead bromide perovskite [J]. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4:897
- Tom Markvart, Luis Castaner, 著. 梁俊吾, 等, 译. 太阳能电池: 材料、制备工艺及检测 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2009:154

- nanotubes[J]. ACS Nano, 2009, 3(11): 3707
- 53 Fujigaya T, Yamamoto Y, Kano A, et al. Enhanced cell uptake via non-covalent decollation of a single-walled carbon nanotube-DNA hybrid with polyethylene glycol-grafted poly (L-lysine) labeled with an Alexa-dye and its efficient uptake in a cancer cell[J]. Nanoscale, 2011, 3(10): 4352
 - 54 Hashida Y, Tanaka H, Zhou S, et al. Photothermal ablation of tumor cells using a single-walled carbon nanotube-peptide composite[J]. J Controlled Release, 2014, 173: 59
 - 55 Wang L, Zhang M, Zhang N, et al. Synergistic enhancement of cancer therapy using a combination of docetaxel and photothermal ablation induced by single-walled carbon nanotubes[J]. Int J Nanomed, 2011, 6: 2641
 - 56 Wang L, Shi J, Zhang H, et al. Synergistic anticancer effect of RNAi and photothermal therapy mediated by functionalized single-walled carbon nanotubes[J]. Biomaterials, 2013, 34(1): 262
 - 57 Zhou F, Wu S, Song S, et al. Antitumor immunologically modified carbon nanotubes for photothermal therapy[J]. Biomaterials, 2012, 33(11): 3235
 - 58 Maeda Y, Kimura S, Kanda M, et al. Large-scale separation of metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(29): 10287
 - 59 Lee H W, Yoon Y, Park S, et al. Selective dispersion of high purity semiconducting single-walled carbon nanotubes with regioregular poly(3-alkylthiophene)s[J]. Nature Commun, 2011, 2: 541
 - 60 Liu H, Tanaka T, Kataura H. One-step separation of high-purity (6,5) carbon nanotubes by multicolumn gel chromatography[J]. Physica Status Solidi B: Basic Solid State Phys, 2011, 248(11): 2524
 - 61 Liu H, Tanaka T, Urabe Y, et al. High-efficiency single-chirality separation of carbon nanotubes using temperature-controlled gel chromatography[J]. Nano Lett, 2013, 13(5): 1996
- (责任编辑 杨 霞)
-
- (上接第 21 页)
- 28 Burschka J, Pellet N, Grätzel M, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells [J]. Nature, 2013, 499: 316
 - 29 Noh J H, Im S H, Heo J H, et al. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells [J]. Nano Lett, 2013, 13: 1764
 - 30 Melas K J, Ding I K, Marchioro A, et al. The effect of hole transport material pore filling on photovoltaic performance in solid-state dye-sensitized solar cells[J]. Adv Energy Mater, 2011, 1: 407
 - 31 马丁·格林, 著. 李秀文, 谢鸿礼, 赵海滨, 译. 太阳能电池工作原理、工艺和系统的应用[M]. 北京: 电子工业出版社, 1987: 84
 - 32 Christians J A, Fung R M, Kamat P V. An inorganic hole conductor for organic-lead halide perovskite solar cells improved hole conductivity with copper iodide [J]. J Am Chem Soc, 2014, 136: 758
 - 33 Peng Q, Soichiro T, Seigo I, et al. Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency [J]. J Phys Chem Lett, 2014, 5: 3834
 - 34 Severin N H, Tomas L, Giles E E, et al. Enhanced hole extraction in perovskite solar cells through carbon nanotubes [J]. J Phys Chem Lett, 2014, 5: 4207
 - 35 Unger E L, Hoke E T, Bailie C D, et al. Hysteresis and transient behavior in current-voltage measurements of hybrid-perovskite absorber solar cells [J]. Energy Environ Sci, 2014, 7: 3690
 - 36 Wei J, Zhao Y C, Li H, et al. Hysteresis analysis based on the ferroelectric effect in hybrid perovskite solar cells [J]. J Phys Chem Lett, 2014, 5: 3937
 - 37 Chen H W, Sakai N, Ikegami M, et al. Emergence of hysteresis and transient ferroelectric response in organo-lead halide perovskite solar cells [J]. J Phys Chem Lett, 2015, 6: 164
- (责任编辑 房 威)