

倒置结构全无机钙钛矿太阳能电池的界面层研究进展

束倩文 李一宵 冯莱

Recent progress of interfacial layers for inverted inorganic perovskite solar cells

SHU Qianwen, LI Yixiao, FENG Lai

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220120.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

(PEDOT-PSS)-碳纳米管复合膜硅基太阳能电池

(PEDOT-PSS)-carbon nanotubes composite films for Si solar cells

复合材料学报. 2017, 34(11): 2385-2391 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170228.001>

有机-无机复合气凝胶的制备及其阻燃性能研究进展

Research progress on preparation and flame retardant properties of organic-inorganic composite aerogel

复合材料学报. 2021, 38(7): 2056-2069 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210324.002>

无机颗粒形状对高储能密度有机复合材料介电性能的影响

Effect of shape of inorganic particles on dielectric properties of polymer composites with high energy density

复合材料学报. 2020, 37(11): 2760-2768 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200728.001>

有限元法研究填料形貌与介电常数对无机/有机介电复合材料介电性能的影响

Computational study of both morphologies and dielectric constant of fillers on dielectric properties of inorganic/organic dielectric composites by finite element method

复合材料学报. 2019, 36(12): 2887-2893 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190416.003>

基于多尺度方法的蜂窝夹层复合材料结构轴向压缩稳定性

Stability of honeycomb sandwich composite structure under axial compression based on multi-scale method

复合材料学报. 2020, 37(3): 601-608 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190918.001>



扫码关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220120.003

倒置结构全无机钙钛矿太阳能电池的界面层研究进展



束倩文, 李一宵, 冯莱*
(苏州大学 能源学院, 苏州 215006)

摘要: 铯基无机钙钛矿 (CsPbX₃) 因其耐热性好、低成本和带隙可调等优点, 近年来备受关注, 并广泛用于制备新型薄膜太阳能电池。目前, 虽然具有倒置结构的无机钙钛矿太阳能电池 (PSC) 更稳定且有望应用于构筑叠层电池的顶电池, 其性能仍落后于正置结构的电池。因此, 倒置电池的结构, 特别是其界面层亟待进一步优化。近年来, 研究者们设计和开发了一系列有机、无机界面层 (包括空穴传输层和电子传输层), 尝试优化基于无机钙钛矿的倒置电池。本综述针对这一现状, 从材料和制备工艺的角度出发, 综述了基于有机、无机材料体系的多种界面层的制备和应用进展, 总结各类界面层材料的特点, 讨论目前界面层的瓶颈问题和潜在的解决方案。

关键词: 无机钙钛矿; 倒置结构的太阳能电池; 电子/空穴传输层; 有机/无机材料; 光伏性能; 稳定性

中图分类号: TM914.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)05-1859-11

Recent progress of interfacial layers for inverted inorganic perovskite solar cells

SHU Qianwen, LI Yixiao, FENG Lai*
(School of Energy, Soochow University, Suzhou 215006, China)

Abstract: In recent years, cesium based inorganic perovskites (CsPbX₃) are of great interest due to their high thermal resistance, low cost and tunable bandgap, which have been used as absorbers to for the development of novel thin-film solar cells. Currently, the photovoltaic performance of inverted perovskite solar cells (PSC) still lag behind that of regular solar cells, though the inverted solar cells are more stable and more promising as top layer of tandem solar cells. Therefore, the device structure of inverted solar cell remains to be further optimized. To approach this aim, researchers have developed a series of organic and inorganic interfacial layers, including hole-transport-layer and electron-transport-layer, with the aim of optimizing the inverted inorganic perovskite solar cells. Herein, we address the recent progress of organic and inorganic interfacial layers from the perspective of materials and processing techniques. A variety of material systems are compared to summarize their features. This work also discuss their bottlenecks and try to provide potential solutions for achieving ideal interfacial layers.

Keywords: inorganic perovskite; inverted solar cells; electron/hole transport layer; organic/inorganic materials; photovoltaic property; stability

基于有机卤化物和无机卤化物的杂化钙钛矿吸光材料由于其优异的光伏性能被广泛应用于薄膜太阳能电池的制备。目前, 有机/无机杂化钙钛矿太阳能电池 (PSC) 的光电转换效率 (PCE) 已超

过 25%^[1], 且具有可低温、溶液制备等优点, 与大面积、“卷对卷”制备工艺兼容, 是非常有希望的薄膜太阳能电池的研究方向之一。但是, 由于有机/无机杂化钙钛矿含有易挥发的有机阳离子

收稿日期: 2021-11-18; 修回日期: 2021-12-20; 录用日期: 2021-12-26; 网络首发时间: 2022-01-20 18:47:12
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220120.003>
基金项目: 国家自然科学基金 (52172050; 51772195); 江苏省六大高峰人才计划 (XCL-078); 国家重点研发计划项目 (2020YFB1506401) 与苏州市先进碳材料与可穿戴能源重点实验室
通信作者: 冯莱, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为钙钛矿太阳能电池 E-mail: fenglai@suda.edu.cn
引用格式: 束倩文, 李一宵, 冯莱. 倒置结构全无机钙钛矿太阳能电池的界面层研究进展 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 1859-1869.
SHU Qianwen, LI Yixiao, FENG Lai. Recent progress of interfacial layers for inverted inorganic perovskite solar cells[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(5): 1859-1869(in Chinese).

(如甲胺阳离子), 其长期热稳定性较差, 这将限制和影响杂化 PSC 的实际应用以及商业化进程。

以不易挥发的无机阳离子 (如 Cs⁺) 替代易挥发的有机阳离子可形成全无机钙钛矿 (如 CsPbX₃, X = Cl, Br, I)。与有机/无机杂化钙钛矿相比, 全无机钙钛矿具有更好的长期热稳定性, 因此更加适应太阳能电池的实际工况。此外, 由于铯基无机钙钛矿通常具有较宽的带隙 (>1.7 eV)^[2], 可作为顶电池与窄带隙的太阳能电池匹配制备叠层太阳能电池。但是, 全无机钙钛矿也存在诸多问题亟待解决: 如溶液法制备的全无机钙钛矿薄膜缺陷较多, 这意味着电池工作时将产生严重的电荷复合, 不利于载流子传输。且缺陷位点通常易于吸附水分子, 从而导致无机钙钛矿快速分解, 因此无机 PSC 的湿稳定性较差。此外, 与有机/无机杂化钙钛矿相比无机钙钛矿的带隙较大, 因此如何进一步减少器件中载流子传输的能量损失、并获得较大的开路电压 (V_{OC}), 也是近期研究的热点。

PSC 中的界面层位于钙钛矿层两侧, 分别具有传输电子和空穴的功能, 即为 n-型电子传输层 (ETL) 和 p-型空穴传输层 (HTL)。考虑到无机钙钛矿的能带分布以及富缺陷特性, 界面层的设计面临更多挑战。近年来, 许多研究工作侧重于通过材料设计实现界面层对无机钙钛矿层的能级匹配以及对缺陷的有效钝化, 从而推动无机 PSC 的进一步发展。根据功能界面层相对于本征钙钛矿层的位置顺序, PSC 一般可以分为倒置结构 (p-i-n)

和正置结构 (n-i-p)(图 1)。其中, 正置结构的器件通常以锂盐和 4-叔丁基吡啶掺杂的 2,2',7,7'-四 [N,N-二(4-甲氧基苯基) 氨基]-9,9'-螺二芴 (Spiro-OMeTAD) 作为 HTL。由于其湿、热稳定性较差, 所以基于掺杂的 Spiro-OMeTAD 的正置 PSC 的稳定性相对较低^[3]。而倒置结构的 PSC 通常采用更加稳定的 HTL, 因此其稳定性相对较高。且倒置结构 (即 n-i-p) 结构与大多数窄带隙薄膜太阳能电池结构 (n/p) 一致, 所以有望应用于构筑叠层太阳能电池的顶层子电池。但是, 由于对倒置 PSC 的研究较少, 界面层材料尚未充分优化, 导致目前倒置结构的无机 PSC 的光伏性能依然落后于基于同种无机钙钛矿的正置器件。因此, 倒置电池的结构仍需进一步优化, 特别是界面层的优化尤为重要。本文将综述近年来关于无机 PSC 的界面层的研究进展 (表 1), 分析存在的问题并展望未来的发展方向。

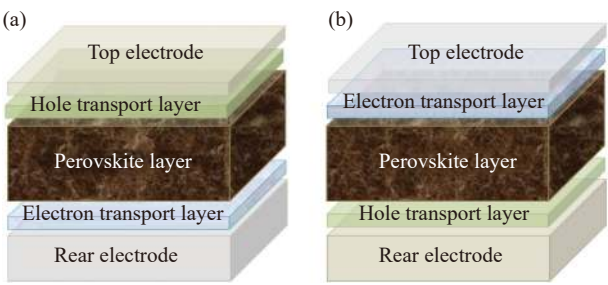


图 1 正置 (a) 和倒置 (b) 钙钛矿太阳能电池的结构示意图
Fig. 1 Device structures of conventional n-i-p (a) and inverted p-i-n (b) perovskite solar cells

表 1 近期文献报道的倒置无机钙钛矿太阳能电池 (PSC) 的结构和性能

Table 1 Structure and performance of inverted inorganic perovskite solar cells (PSC) reported in recent literature						
Device structure	Key improvement	V _{OC} /V	J _{SC} /(mA·cm ⁻²)	FF/%	PCE/%	Ref.
ITO/PTAA/CsPb(I _{0.98} Cl _{0.02}) ₃ /PC ₆₁ BM/C ₆₀ /BCP/Al	Sulfobetaine zwitterions were used as additives in CsPbI ₃ precursor solution to stabilize the α phase of CsPbI ₃ films	1.09	14.9	70	11.4	[5]
ITO/PTAA/γ-CsPbI ₃ /PC ₆₁ BM/BCP/Ag	Tuning the crystallization of γ-CsPbI ₃ by co-evaporating the phenethylammonium iodide (PEAI) along with CsI and PbI ₂	1.09	17.33	79.41	15.00	[6]
ITO/SpiPA _{II} /CsPbI ₂ Br/ZnO@C ₆₀ /Ag	Dopant-free mixture (SpiPA) of Spiro-OMeTAD and PTAA was applied as HTL	1.14	14.30	76.43	12.52	[7]
ITO/PEDOT:PSS/CsPbI ₃ /C ₆₀ /BCP/Al	Preparation of β-CsPbI ₃ film at low temperature on PEDOT:PSS HTL	0.96	11.34	67.2	7.3	[10]
FTO/P3CT-N/CsPbI ₃ /PC ₆₁ BM/C ₆₀ /BCP/Ag	Doping perovskite with Si-Cl to improve its humidity stability	1.176	20.1	80.04	18.93	[11]
ITO/PEDOT:PSS/CsPbI ₃ /PC ₆₁ BM/BCP/LiF/Al	Using PEDOT:PSS as HTL	0.87	8.17	69	4.88	[12]
FTO/P3CT-N/CsPbI ₂ Br/PC ₆₁ BM/C ₆₀ /BCP/Ag	Surface treatment with FABr followed by a high-temperature annealing	1.223	16.35	79.62	15.92	[13]
ITO/NiO _x /CsPbI ₂ Br/c-Nb ₂ O ₅ /PC ₆₁ BM/Bphen/Ag	Introducing 2D c-Nb ₂ O ₅ to the CsPbI ₂ Br/PC ₆₁ BM interface for inverted PeSCs	1.06	14.13	78.4	11.74	[16]

续表 1

Device structure	Key improvement	V_{OC}/V	$J_{SC}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/%	Ref.
ITO/ NiO_x /CsPbI ₂ Br/Nano-Eu ₂ O ₃ /PC ₆₁ BM/ Bphen/Ag	Use the solution-processed nano-Eu ₂ O ₃ as the buffer layer between CsPbI ₂ Br and PC ₆₁ BM films	1.17	15.50	77.9	14.09	[17]
FTO/ NiO_x /CsPbI ₂ Br/ $ZnO@C_{60}$ /Ag	Construction of all-inorganic PSCs with inverted configuration	1.14	15.2	77	13.3	[19]
SLG/FTO/ NiO_x /CsPbI ₂ Br/ $ZnO@C_{60}$ /Ag	NiO_x HTL prepared by direct current (DC) reactive magnetron sputtering	1.1	15.1	75.6	12.6	[20]
FTO/ NiO_x /CsPbI ₂ Br/ <i>c</i> -Nb ₂ O ₅ /PC ₆₁ BM/Bphen/Ag	Doping CsPbI ₂ Br perovskite with S ₈	1.16	15.91	78.35	14.46	[21]
FTO/ NiO_x /CsPbI ₂ Br/ $ZnO@C_{60}$ /Ag	Doping CsPbI ₂ Br perovskite with Cr-MOF	1.30	16.51	79	17.02	[22]
ITO/NiMgLiO/MAPbI ₃ /PC ₆₁ BM/(Ti)NbO _x /Ag	Preparation of NiMgLiO HTL by spray thermal decomposition	1.072	20.62	74.8	16.2	[24]
FTO/NiMgLiO/CsPbI ₂ Br/PC ₆₁ BM/BCP/Ag	Inverted inorganic PSCs based on NiMgLiO	0.98	14.18	66	9.14	[25]
FTO/NiMgLiO/CsPbI ₂ Br/C-MOX/Ag	Carbon-coated metal oxide nanocrystals (C-MOX) as ETL	1.26	14.72	76	14.00	[26]
FTO/ NiO_x /CsPbI ₂ Br/ $ZnO@C_{60}$ /Ag	Doping $ZnO@C_{60}$ ETL with TPFPB and LiClO ₄	1.23	15.87	78	15.19	[27]
ITO/P3CT/CsPbI ₂ Br/ $ZnO@C_{60}$ /Ag	Modifying ZnO layer with Zwitterionic molecules TPPPS	1.228	15.51	76.83	14.62	[28]

Notes: HTL—Hole transport layer; ETL—Electron transport layer; PEAI—2-Phenylethylamine hydroiodide; SpiPA_{II}—Spiro-OMeTAD:PTAA; FABr—Formamidinium bromide; FTO—Fluorine-doped tin oxide; SLG—Soda-lime glass; Cr-MOF—Terpyridyl chromium; C-MOX—Carbon-coated metal oxide; TPPPS—3-Triphenylphosphaniumylpropane-1-sulfonate; TPFPB—Tris(pentafluorophenyl)borane; V_{OC} —Open-circuit voltage; J_{SC} —Short-circuit current density; FF—Fill factor; PCE—Power conversation efficiency.

1 有机界面层

多种有机界面层被广泛应用于有机/无机杂化PSC，并取得了良好的器件性能。有机界面层材料按照功能属性分类可划分为电子传输层和空穴传输层，按照结构特点可划分为有机小分子和有机聚合物，下面将按照界面层的功能属性依次介绍。

1.1 有机空穴传输层

在PSC领域，Spiro-OMeTAD (图 2) 是非常经典的有机空穴传输材料之一^[3]。由于该材料本身的导电性较差，因此需要通过p型掺杂将其转化为氧化态的Spiro-OMeTAD⁺，从而改善其导电性能并优化其能带结构。但是由于p型掺杂剂

(锂盐和 4-叔丁基吡啶)具有一定的吸湿性和挥发性，导致掺杂后的 Spiro-OMeTAD 具有较差的湿稳定性和热稳定性，基于该薄膜的器件稳定性通常较差。此外，由于优化后的 p 型掺杂 Spiro-OMeTAD 薄膜较厚(大约 200 nm)，其在 300~450 nm 区间透光性较差(透光率<20%)，因此不宜作为倒置PSC的HTL。

聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA, 图 2)是一种具有良好溶解性的聚合物，其能带结构(如价带能级)与大多数钙钛矿的能级结构匹配良好，因此也是一种广泛使用的空穴传输层材料^[3-4]。与 Spiro-OMeTAD 相比，PTAA 具有更强的钙钛矿缺陷钝化能力，且疏水性更强，可以更好的保护钙钛矿避免被水分子侵蚀。2017 年，Wang 等^[5]以未掺杂的 PTAA 作为 HTL 制备了基于 CsPb(I_{0.98}Cl_{0.02})₃ 的倒置 PSC，并获得了最高 11.4% 的 PCE。2021 年，Zhang 等^[6]报道了以未掺杂的 PTAA 薄膜作为 HTL，制备结构为 ITO/HTL/ γ -CsPbI₃:PEAI(10%)/PC₆₁BM/BCP/Ag 的倒置器件，可以获得 15% 的效率以及良好的稳定性。2020 年，针对无机钙钛矿的 PTAA 薄膜表面不易形成连续薄膜以及 p 型掺杂的 Spiro-OMeTAD 薄膜透光率较低的问题，Yang 等^[7]报道了超薄且无掺杂的 Spiro-OMeTAD:PTAA 混合膜(优化后的薄膜命名为 SpiPA_{II})。并以该混合膜作为 HTL 构筑了倒置结构为 ITO/HTL/

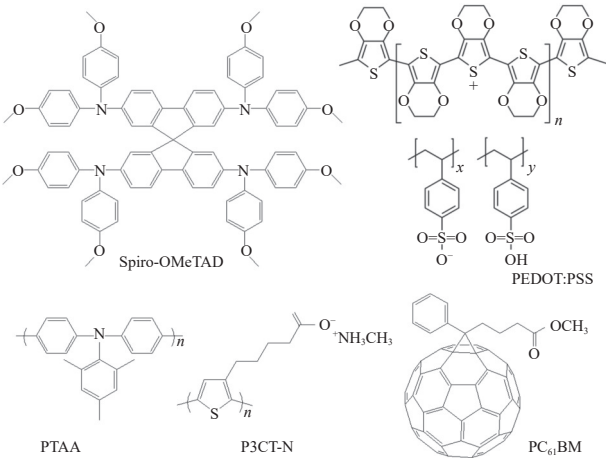


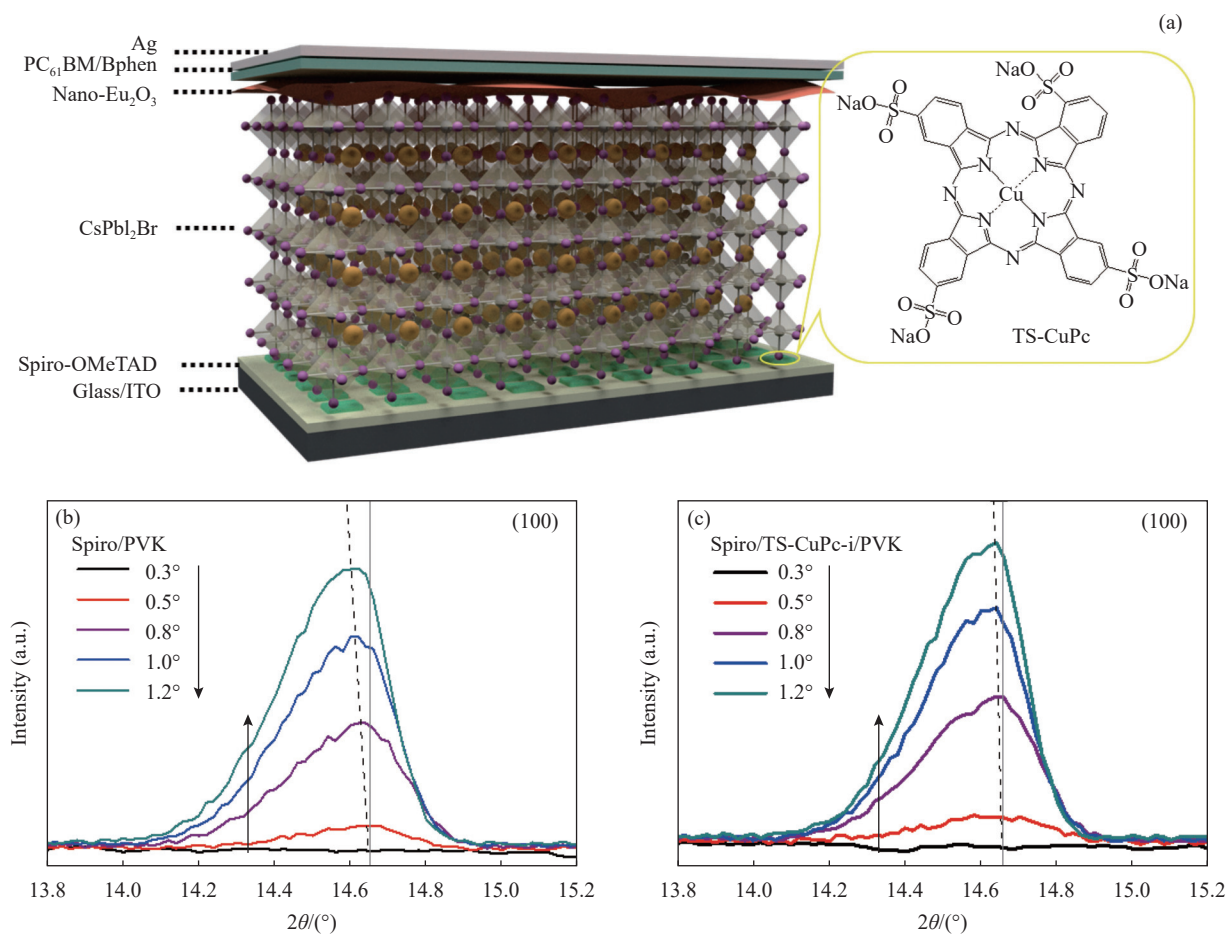
图 2 有机界面层材料单元的结构示意图

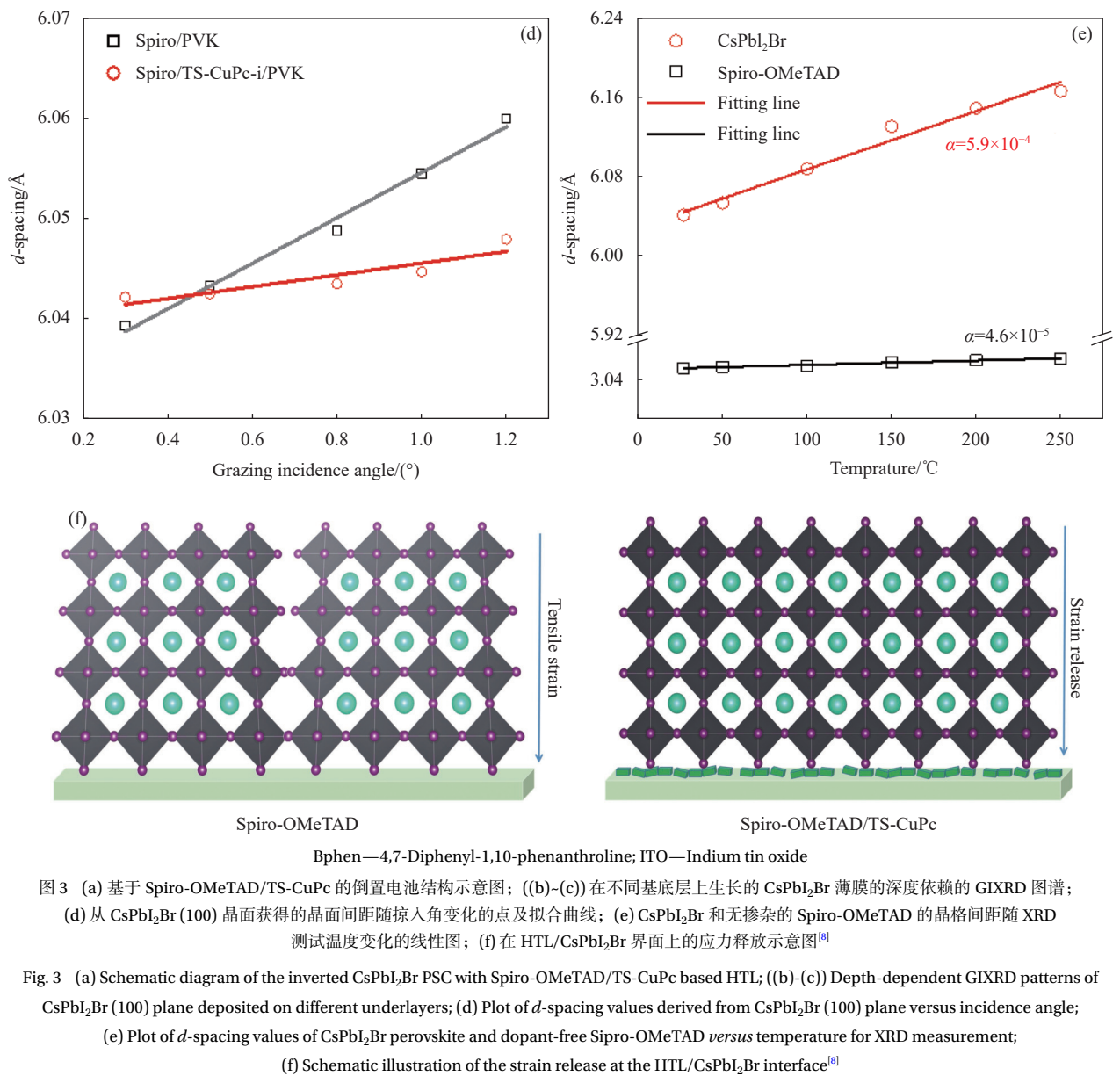
Fig. 2 Schematic structures of the unit of organic interfacial materials

CsPbI₂Br/ZnO@C₆₀/Ag 的PSC。该器件性能明显优于仅基于PTAA或Spiro-OMeTAD的器件,可获得最高12.52%的效率。实验结果显示,与单一组份的薄膜相比,SpiPA_{II}薄膜具有更为平衡的浸润性,作为基底层有利于生长晶粒更大更连续的CsPbI₂Br无机钙钛矿薄膜,从而提高了器件性能。此后,Han等^[8]还针对HTL/CsPbI₂Br界面普遍存在的界面应力问题,设计了酞菁铜四磺酸钠(TS-CuPc)修饰的Spiro-OMeTAD超薄膜作为HTL(图3),该Spiro-OMeTAD薄膜厚度仅为(40±5)nm且无掺杂。基于该HTL的倒置器件最高效率可达到14.85%,且具有良好的热稳定性,明显优于无界面修饰的器件。优异的器件性能可归因于TS-CuPc的界面修饰作用,包括有效优化了钙钛矿结晶、消除界面应力以及钝化界面缺陷。

此外,不同于在有机溶剂中溶解性良好的PTAA,聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS,图2)和聚[3-(4-羧基丁基)噻吩甲胺](P3CT-N,图2)均在水溶液中具有较好的溶解性。由于在薄膜制备过程中会引入大量的水,因此不

宜覆盖于钙钛矿薄膜的上方,但可以作为钙钛矿的基底层。文献报道PEDOT:PSS和P3CT-N的价带能级分别为5.10和5.26 eV^[9-11],接近大多数钙钛矿的价带能级,因此可以用于制备倒置电池的HTL。其中,PEDOT:PSS一直被广泛用于制备倒置结构的有机/无机杂化PSC,显示良好的光伏性能。在无机PSC领域,PEDOT:PSS的应用较少。2017年,Kim等^[12]首次报道了以PEDOT:PSS作为HTL,制备了结构为HTL/CsPbI₃/PCBM/BCP/LiF/Al的倒置器件,效率仅为4.88%。这可能是由于 α -CsPbI₃温度较高的退火过程(>320℃)对低热稳定性的PEDOT:PSS造成一定不良影响。2020年,Mahato等^[10]在PEDOT:PSS薄膜上低温生长 β -CsPbI₃薄膜(150℃),并制备类似结构的倒置器件,得到了7.3%的效率。而基于低温制备的 γ -CsPbI₃的器件,由于能级不匹配,只获得了4.1%的效率(图4(a)~4(b))。与PEDOT:PSS相比,P3CT-N的价带能级更深,因此更加接近无机钙钛矿的价带能级,有利于减少空穴跃迁过程中的能量损失。此外,与PEDOT:PSS相比,P3CT-N的酸性较弱,对透明电





极 (包括 ITO 或 FTO) 和钙钛矿更加友好。因此，在无机 PSC 领域，P3CT-N 是一种更优的空穴传输材料。基于 P3CT-N，Fang 等^[11-13] 构筑了一系列结构为 FTO/HTL/CsPbI₂Br 和 CsPbI₃/PC₆₁BM/C₆₀/BCP/Ag 的倒置器件 (图 4(c)~4(d))，其中 BCP 为 2,9-二甲基-4,7-联苯-1,10-邻二氮杂菲，最高效率可达到 15.92% (CsPbI₂Br)^[13] 和 18.93% (CsPbI₃)^[11]，后者创造了倒置器件的效率记录。

1.2 有机电子传输层

在倒置结构的 PSC 中，ETL 位于钙钛矿层的上方。由于多数钙钛矿层在高于其退火温度的条件下稳定性较差，因此通常要求制备 ETL 时其退火温度不能高于钙钛矿的退火温度。PC₆₁BM((6,6)-

苯基 C₆₁ 丁酸甲基酯)(图 2) 是一种典型的 n 型有机半导体材料，合成路线相对简单、成本较低，且具有良好的热稳定性和化学稳定性，因此在有机/无机杂化 PSC 领域被广泛用于制备 ETL^[14-15]。由于其制备过程不需要高温退火，因此尤其适用于倒置器件中 ETL 的制备。对于倒置的无机 PSC，PC₆₁BM 也被用于制备 ETL。但是最早的结构为 PEDOT:PSS/CsPbI₃/PC₆₁BM/BCP/LiF/Al 的倒置器件，效率仅为 4.88%^[12]。这可能归因于以下两点：(i) PC₆₁BM 是一种弱路易斯酸，其未能有效钝化钙钛矿中的各种缺陷；(ii) PC₆₁BM 的 HOMO 能级较浅，不能有效阻挡空穴，导致富缺陷的钙钛矿/PC₆₁BM 界面存在严重的电荷复合。针对以上问题，

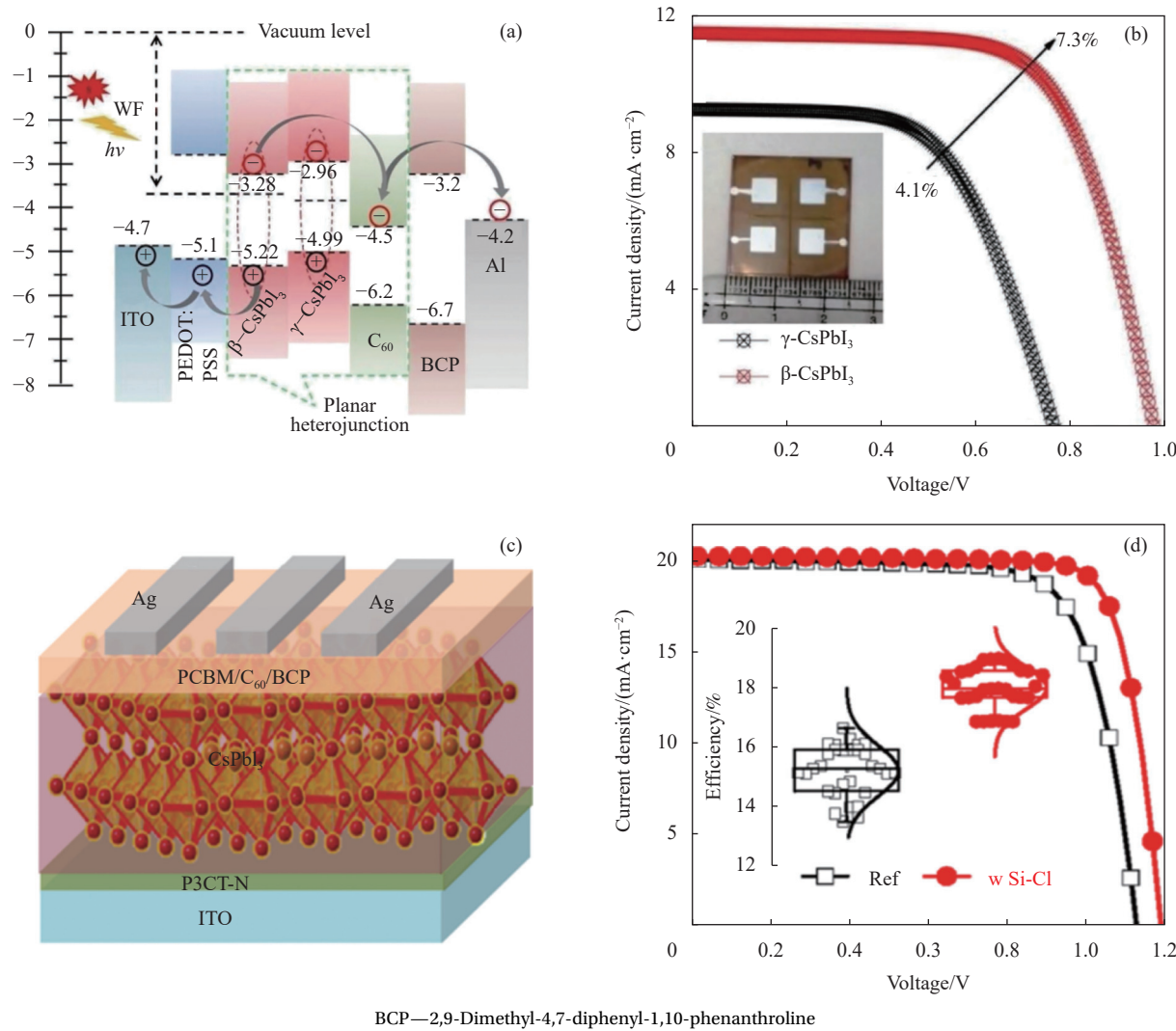


图 4 (a) 基于 PEDOT:PSS 和 CsPbI₃ 的倒置电池能带图; (b) 基于 β -CsPbI₃ 和 γ -CsPbI₃ 电池的 J - V 曲线^[10]; (c) 基于 P3CT-N 和 CsPbI₃ 的倒置电池的结构示意图; (d) 最优电池的 J - V 曲线^[11]

Fig. 4 (a) Proposed energy band diagram exhibiting charge carriers transportation under illumination for PEDOT:PSS/ β -CsPbI₃ or γ -CsPbI₃ based inverted PSC; (b) J - V curves of the champion devices based on β -CsPbI₃ or γ -CsPbI₃^[10]; (c) Schematic diagram of the inverted CsPbI₃ PSC with P3CT-N based ETL; (d) J - V curves of the champion device^[11]

较有效的方案是以掺杂钝化后的无机钙钛矿作为吸光层应用于基于 PC₆₁BM 的 PSC。Wang 等^[5]报道了结构为 PTAA/CsPb(I_{0.98}Cl_{0.02})₃: zwitterions/PC₆₁BM/C₆₀/BCP/Al 的无机 PSC。其中钙钛矿层掺杂了两性分子二甲基乙酸噻亭 (Sulfobetaine)，缺陷态密度显著减少，因此可获得 11.4% 的电池效率。近期，Fu 等^[13-14]报道的结构为 FTO/P3CT-N/CsPbI₂Br 或 CsPbI₃/PC₆₁BM/C₆₀/BCP/Ag 的高效倒置器件中，也均采用有效掺杂钝化的钙钛矿作为吸光层。

针对 PC₆₁BM 的上述缺点，可采用另一种方案，即通过修饰钙钛矿/PC₆₁BM 界面有效钝化界面缺陷以及抑制空穴载流子传输 (图 5)。此外，考虑到 PC₆₁BM 作为一种有机分子材料对于钙钛

矿的离子迁移完全没有抑制或阻挡作用，因此适当的界面修饰还可以抑制钙钛矿的离子迁移。2019 年，Han 等^[16]报道了以具有较强布朗斯特酸性的二维 Nb₂O₅(001) 纳米片 (*c*-Nb₂O₅) 修饰 CsPbI₂Br/PC₆₁BM 界面，并构筑结构为 ITO/NiO_x/CsPbI₂Br/*c*-Nb₂O₅/PC₆₁BM/Bphen/Ag 的倒置器件，其中 Bphen 是 4,7-二苯基-1,10-菲啰啉。该器件的效率 (11.74%) 和热稳定性均优于未界面修饰的参比器件。实验证明酸性的 *c*-Nb₂O₅ 可以更好的钝化钙钛矿表面的路易斯碱型缺陷 (如 I⁻ 和 PbI₃⁻)。且 *c*-Nb₂O₅ 的 (001) 面较小的晶格间距 (*d*₀₀₁=3.94 Å) 还可以有效阻止半径较大的 I⁻ 离子 (*r*=4.12 Å) 向 Ag 电极迁移，从而有效减缓了器件的性能衰减，显

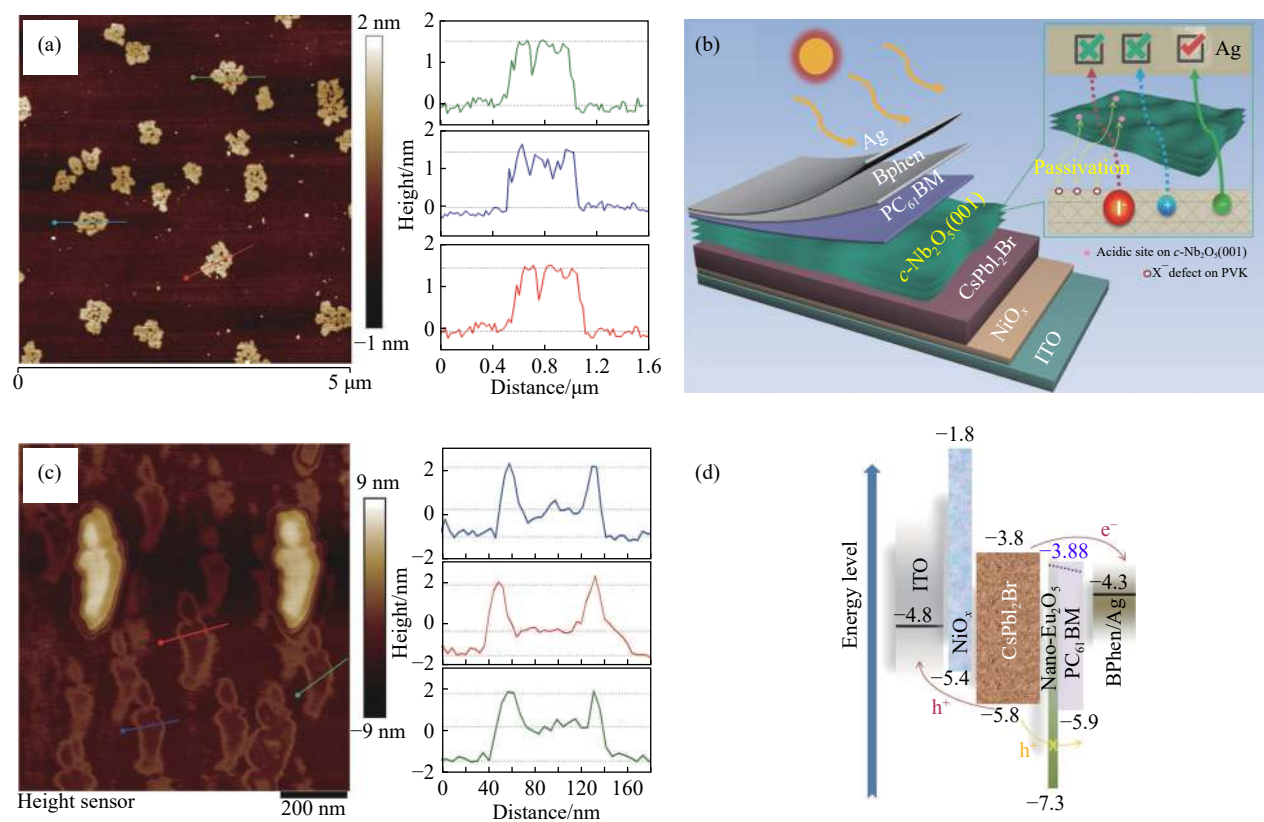


图5 (a) 二维 $c\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 纳米片的AFM高度图；(b) 基于 $c\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{PC}_{61}\text{BM}$ 电子传输层的倒置电池结构示意图^[16]；
(c) 二维 $\text{Nano-Eu}_2\text{O}_3$ 纳米片的AFM高度图；(d) 基于 $\text{Nano-Eu}_2\text{O}_3/\text{PC}_{61}\text{BM}$ 电子传输层的倒置电池能带分布示意图^[17]

Fig. 5 (a) AFM height image of 2D $c\text{-Nb}_2\text{O}_5$ nanosheets; (b) Schematic illustration of inverted perovskite solar cell based on $c\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{PC}_{61}\text{BM}$ ETL ^[16],
(c) AFM height image of 2D $\text{Nano-Eu}_2\text{O}_3$ nanosheets; (d) Schematic illustration of band alignment for
inverted perovskite solar cell based on $\text{Nano-Eu}_2\text{O}_3/\text{PC}_{61}\text{BM}$ ETL ^[17]

著延长了器件寿命。2020年，Yi等^[17]还报道了以二维 Eu_2O_3 纳米片 ($\text{Nano-Eu}_2\text{O}_3$) 修饰 $\text{CsPbI}_2\text{Br}/\text{PC}_{61}\text{BM}$ 界面，构筑类似结构的倒置器件。实验结果显示，由于 $\text{Nano-Eu}_2\text{O}_3$ 具有一定的氧化还原催化活性，可以有效钝化无机钙钛矿的 Pb^0 和 I^0 缺陷 ($\text{Pb}^0 + 2\text{I}^0 \rightarrow \text{PbI}_2$)，因此器件效率从 11.03% 显著提高至 14.09%。此外，由于缺陷态密度显著减小，器件呈现更好的热稳定性。

2 无机界面层

有机界面层材料虽然应用广泛，但是由于大部分有机分子或聚合物的结构复杂，往往需要多步合成，成本较高。此外，由于许多研究者对有机界面层的长期热稳定性存疑，因此对于是否应在全无机PSC中引入有机界面层一直存在争议。相对于有机材料，无机材料的长期热稳定性更优，且制备成本往往更低，因此在无机PSC领域备受关注。

2.1 无机空穴传输层

在倒置结构的PSC中，HTL位于透明电极和

钙钛矿层之间，因此允许高温条件下的退火过程。 NiO_x 是一种典型的HTL材料^[18]，其前驱体醋酸镍价格低廉、制备过程简单，但是通常需要 200℃ 以上的退火，因此常用作倒置PSC的HTL。2018年，Liu等^[19]首次报道了基于 NiO_x 的全无机倒置PSC，结构为 $\text{FTO}/\text{NiO}_x/\text{CsPbI}_2\text{Br}/\text{ZnO@C}_{60}/\text{Ag}$ ，获得了 13.3% 的器件效率且稳定性良好。此后，Pan等^[20]还研究了用直流磁控溅射的方法制备 NiO_x 薄膜。实验结果显示，通过调控 O_2 气流量可以制备不同厚度 (10~60 nm) 的 NiO_x 薄膜。通过制备一系列类似结构的倒置器件，可以确定 NiO_x 薄膜的最优厚度为 20 nm，并取得了 12.6% 的最佳效率。此外，该器件显示良好的工作稳定性，在未封装和标准太阳光源照射的条件下运行 10 小时仍能保持 90% 的初始效率。2021年，Yuan等^[21]报道了以溶液法制备的 NiO_x 薄膜作为HTL，以 S_8 掺杂钝化的 CsPbI_2Br 为吸光层，制备了结构为 $\text{ITO}/\text{NiO}_x/\text{CsPbI}_2\text{Br}/c\text{-Nb}_2\text{O}_5/\text{PC}_{61}\text{BM}/\text{Bphen}/\text{Ag}$ 的倒置器件^[22]，效率达到 14.46%，这是当时基于 NiO_x 的

倒置器件的最高效率。最近，Yuan 等^[23]再次报道了具有 FTO/NiO_x/CsPbI₂Br/ZnO@C₆₀/Ag 结构的倒置器件，并用 Cr-MOF 掺杂改性钙钛矿层，取得了最高 17.02% 的效率，已非常接近 CsPbI₂Br 正置电池的最高效率 17.46%。在上述工作中，NiO_x 层并未被进一步优化和改进，器件性能的提高主要来源于 CsPbI₂Br 薄膜的掺杂和有效钝化。该工作结果说明，基于 NiO_x 的 HTL 性能优良，相应的倒置器件性能还有较大提升空间。

为了进一步提高 NiO_x 的载流子迁移率，2015 年 Chen 等^[24]首先报道用喷雾热分解 (Spray pyrolysis) 的方法制备 NiMgLiO (即 Li_{0.05}Mg_{0.15}Ni_{0.8}O) 空穴传输材料。实验结果显示以 Mg²⁺和 Li⁺掺杂 NiO_x 可以显著提高其载流子迁移率。并广泛应用于有机/无机杂化 PSC。Zhang 等^[25]首先报道了基于 NiMgLiO 的倒置无机 PSC，结构为 NiMgLiO/CsPbI₂Br/PC₆₁BM/Ag，获得了 9.14% 的效率。若以全无机的 C-TiO₂ 作为 ETL，类似的器件可以获得 14% 的效率^[26]。

2.2 无机电子传输层

由于倒置 PSC 通常要求低温制备的 ETL，因此很大程度上限制了无机电子传输层的设计和应用。2013 年，Liu 等^[19]首次采用 ZnO@C₆₀ 作为电子传输层构筑倒置 PSC，并取得当时的效率记录 13.35%。其中，ZnO 薄膜由商品化的 ZnO 纳米颗

粒分散液制备，C₆₀ 薄膜由溶液法制备。由于 ZnO@C₆₀ 复合薄膜均可低温溶液制备，因此可以很好的与倒置器件结构兼容。2020 年，Liu 等^[27]延续了上述工作，通过在 C₆₀ 中掺杂三 (五氟苯基) 硼烷 (TPFPB) 和高氯酸锂 (LiClO₄) 从而有效提高了 ZnO@C₆₀ 复合薄膜的导电性。基于 FTO/NiO_x/CsPbI₂Br/ZnO@C₆₀/Ag 结构的倒置器件可以达到 15.19% 的效率。2021 年，Chen 等^[28]以两性分子 3-(三苯基磷) 丙烷-1-磺酸盐 (TPPPS) 修饰 ZnO，构筑结构为 ITO/P3CT/CsPbI₂Br/ZnO/C₆₀/Ag 的倒置电池。实验结果显示，TPPPS 可以有效钝化 ZnO 的缺陷，从而抑制了 CsPbI₂Br/ZnO 界面的载流子复合，获得 14.62% 的器件效率。此外，该器件显示良好的光照稳定性，即在光照 32 天的条件下可以保持 80% 的初始效率。但是，值得注意的是，当 ZnO 或 C₆₀ 掺杂了有机小分子如 TFPBP 或 TPPPS，ZnO@C₆₀ 已成为无机/有机杂化电子传输层，但是据文献报道掺杂后的器件仍具有较好的热稳定性。

另外，Zhang 等^[26]报道成功制备了一系列碳包覆的金属氧化物纳米颗粒 (C-MOX)，包括 C-TiO₂、C-In₂O₃、C-SnO₂ 和 C-ZnO。他们首先合成了油酸包覆的金属氧化物纳米晶，并将其分散在氯苯溶液中。然后将该分散液旋涂在 CsPbI₂Br 钙钛矿层表面，高温 (250℃) 退火时包覆的油酸碳化形成较薄的碳包覆层 (图 6)。在结构为 FTO/NiMgLiO/

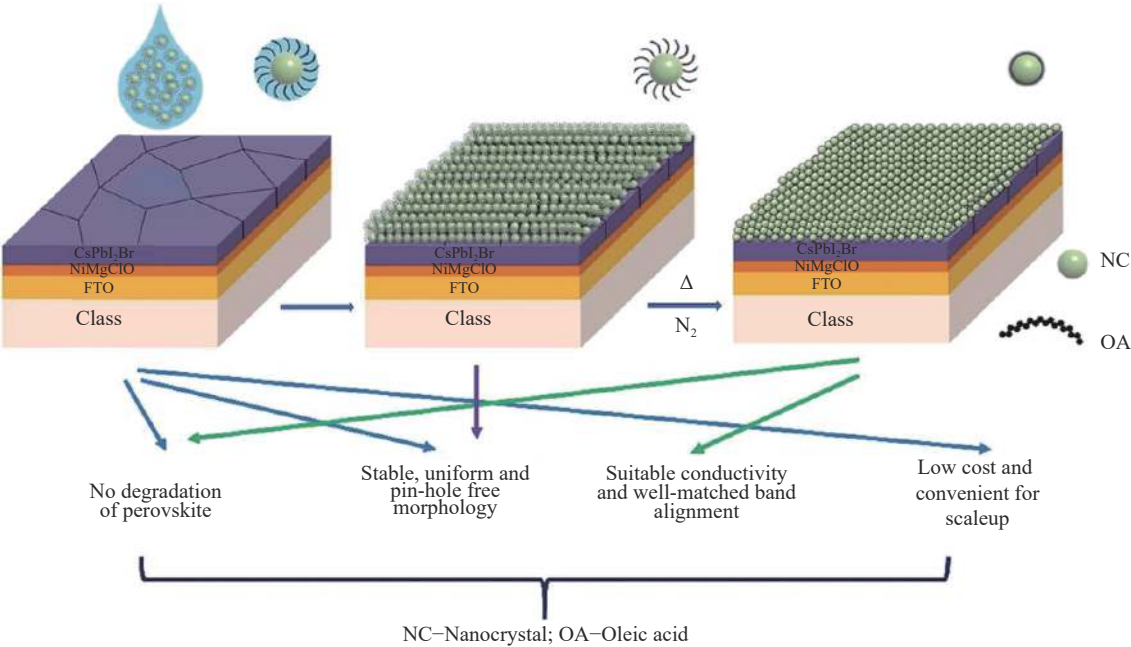


图 6 无机 ETL 的制备路线示意图^[24]

Fig. 6 Schematic diagram of the fabrication of efficient inorganic ETLs on top of perovskite layers^[24]

CsPbI₂Br/C-MOX/Ag 的倒置 PSC 中, 作为 ETL 的 C-TiO₂ 表现最优。该倒置电池的开路电压高达 1.26 V, 效率高达 14%。这可以归因于 C-TiO₂ 较高的导电性以及和钙钛矿匹配较好的能级结构。

3 界面层的展望

综上所述, 应用于有机/无机杂化 PSC 的多种界面层材料, 例如 PEDOT:PSS、NiO_x、ZnO、PC₆₁BM 和 C₆₀, 也可应用于无机 PSC。但是, 基于某些界面层材料(如 PEDOT:PSS, PC₆₁BM)的器件未能展现出预期的良好光伏性能。这可归因于无机钙钛矿的高温制备要求、能带分布特性以及富缺陷等特点。因此, 需要对这些界面层进行进一步修饰或设计, 以更好的适应无机 PSC。由于目前倒置结构的无机 PSC 的性能仍有待进一步提高, 因此在未来的研究中, 需要更深入地去探索并解决一些材料和制备工艺方面的问题。

(1) 倒置无机 PSC 还需进一步优化。目前基于 CsPbI₂Br 和 CsPbI₃ 的倒置 PSC 的光电转换效率分别为 17.02%^[22] 和 18.93%^[14], 低于相应的正置电池的最高效率(分别为 17.46%^[23] 和 20.8%^[29])。以上效率记录均基于掺杂的无机钙钛矿层, 因此通过更合理的设计界面层或可进一步提高器件效率。基于以上综述, 理想的界面层应具有多功能特点, 不但可以有效传输电荷, 减少能量损失, 还可以有效钝化界面缺陷。前期的研究侧重于单一界面层的优化, 因此器件性能的提高有限。如果同时优化电子传输层和空穴传输层, 器件性能应有更显著的提高。

(2) 界面层的稳定性需要检验。PSC 的稳定性问题一直备受关注。除了钙钛矿吸光层的稳定性问题, 界面层是否稳定也非常关键。相对于有机/无机杂化钙钛矿较低的退火温度, 无机钙钛矿的退火温度较高, 因此其基底层即倒置器件的空穴传输层需具有较高的热稳定性。例如, PEDOT:PSS 材料虽然在有机/无机 PSC 体系表现良好, 但对于无机 PSC 普适性较低, 一般推测可能是由于无机钙钛矿高温退火时对其产生了负面影响。由于缺乏 PEDOT:PSS 的热稳定性数据, 因此难以准确评估其在无机 PSC 中应用的可行性。此外, 其他有机界面层材料的长期热稳定性和光照稳定性也需要准确标定, 从而解决“是否应在无机 PSC 中引入有机化合物”的争议, 并为无机 PSC 的设计提供依据。

(3) 全无机界面层需进一步发展。以全无机化合物作为界面层材料构筑无机 PSC, 有助于器件保持较高的热稳定性。但是, 与有机界面层材料相比, 无机界面层材料的缺陷较多, 且通常需要高温制备, 在无机 PSC 中的应用受限。因此, 可低温溶液处理和表面被有效钝化的无机界面层材料是未来的发展方向。

(4) 界面层的成本需要进行准确核算。与晶硅或其他无机化合物太阳能电池相比, PSC 的成本优势一直备受关注。PSC 的成本核算应包括所有耗材以及制备成本。但是到目前为止, 界面层成本以及 PSC 成本仍缺乏可靠的分析。例如, 界面层材料成本与制备成本的比例仍未知; 界面层成本在 PSC 成本中的占比也未知。而这些数据将有助于确定是否应在“低成本”的 PSC 中使用成本较高的有机界面层材料。此外, 打开 PSC 成本的“黑盒子”有助于进一步准确核算其单位发电成本, 有助于评估其商业化的可行性。

(5) 界面层需实现标准化制备。相对于钙钛矿层的制备过程, 界面层的制备相对简单。目前, 部分界面层材料已经商品化, 如 PEDOT:PSS、ZnO、PC₆₁BM 和 C₆₀。基于这些材料的界面层已经基本实现了标准化制备, 可重复性较好。但是, 对于非商品化的界面层材料, 各个实验室制备的样品可能由于人为操作不同而存在差异。因此, 应尽量简化和规范人为操作, 并通过使用通用性的设备来保障制备过程的可重复性。对于非商品化的界面层材料的制备, 不同实验室之间的相互印证也非常必要。这些研究和探索将有助于实现 PSC 的标准化制备, 从而推动其商业化进程。

参考文献:

[1] The National Renewable Energy Laboratory (NREL). Best Research-Cell Efficiency Chart [EB/OL]. <https://www.nrel.gov/pv/cellefficiency.html> (2022-01-26).

[2] TAI Q, TANG K C, YAN F. Recent progress of inorganic perovskite solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(8): 2375-2405.

[3] ROMBACH F M, HAQUE S A, MACDONALD T J. Lessons learned from Spiro-OMeTAD and PTAA in perovskite solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(10): 5161-5190.

[4] WANG M, WANG H, LI W, et al. Defect passivation using

- ultrathin PTAA layers for efficient and stable perovskite solar cells with a high fill factor and eliminated hysteresis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(46): 26421-26428.
- [5] WANG Q, ZHENG X, DENG Y, et al. Stabilizing the α -phase of CsPbI₃ perovskite by sulfobetaine zwitterions in one-step spin-coating films[J]. *Joule*, 2017, 1(2): 371-382.
- [6] ZHANG Z, JI R, KROLL M, et al. Efficient thermally evaporated γ -CsPbI₃ perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(29): 2100299.
- [7] YANG Y, YUAN Q, LI H, et al. Dopant free mixture of Spiro-OMeTAD and PTAA with tunable wettability as hole transport layer enhancing performance of inverted CsPbI₂Br perovskite solar cells[J]. *Organic Electronics*, 2020, 86: 105873.
- [8] HAN D, YI S, YUAN Q, et al. Managing defects density and interfacial strain via underlayer engineering for inverted CsPbI₂Br perovskite solar cells with all-layer dopant-free[J]. *Small*, 2021, 17(28): 2101902.
- [9] LIU P, WANG C, ZHOU D, et al. WO_x@PEDOT core-shell nanorods: hybrid hole-transporting materials for efficient and stable perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Energy Materials, American Chemical Society*, 2018, 1(4): 1742-1752.
- [10] MAHATO S, GHORAI A, SRIVASTAVA S K, et al. Highly air-stable single-crystalline β -CsPbI₃ nanorods: A platform for inverted perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(30): 2001305.
- [11] FU S, ZHANG W, LI X, et al. Humidity-assisted chlorination with solid protection strategy for efficient air-fabricated inverted CsPbI₃ perovskite solar cells[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(10): 3661-3668.
- [12] KIM Y G, KIM T-Y, OH J H, et al. Cesium lead iodide solar cells controlled by annealing temperature[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(8): 6257-6263.
- [13] FU S, LI X, WAN L, et al. Effective surface treatment for high-performance inverted CsPbI₂Br perovskite solar cells with efficiency of 15.92%[J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12(1): 170.
- [14] ZHANG F, SHI W, LUO J, et al. Isomer-pure Bis-PCBM-assisted crystal engineering of perovskite solar cells showing excellent efficiency and stability[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(17): 1606806.
- [15] ZHONG Y, HUFNAGEL M, THELAKKAT M, et al. Role of PCBM in the suppression of hysteresis in perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(23): 1908920.
- [16] HAN D, XIN Y, YUAN Q, et al. Solution-processed 2D Nb₂O₅(001) nanosheets for inverted CsPbI₂Br perovskite solar cells: Interfacial and diffusion engineering[J]. *Solar RRL*, 2019, 3(7): 1900091.
- [17] YI S, HAN D, YUAN Q, et al. Redox-active Eu₂O₃ nanoflakes as a buffer layer for inverted CsPbI₂Br perovskite solar cells with enhanced performance[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(39): 13754-13761.
- [18] YIN X, GUO Y, XIE H, et al. Nickel oxide as efficient hole transport materials for perovskite solar cells[J]. *Solar RRL*, 2019, 3(5): 1900001.
- [19] LIU C, LI W, ZHANG C, et al. All-inorganic CsPbI₂Br perovskite solar cells with high efficiency exceeding 13%[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(11): 3825-3828.
- [20] PAN L, LIU C, ZHU H, et al. Fine modification of reactively sputtered NiO_x hole transport layer for application in all-inorganic CsPbI₂Br perovskite solar cells[J]. *Solar Energy*, 2020, 196: 521-529.
- [21] YUAN Q, YI S, HAN D, et al. S₈ additive enables CsPbI₂Br perovskite with reduced defects and improved hydrophobicity for inverted solar cells[J]. *Solar RRL*, 2021, 5(3): 2000714.
- [22] YUAN S, XIAN Y, LONG Y, et al. Chromium-based metal-organic framework as A-site cation in CsPbI₂Br perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(51): 2106233.
- [23] PATIL J V, MALI S S, HONG C K. A-site rubidium cation-incorporated CsPbI₂Br all-inorganic perovskite solar cells exceeding 17% efficiency[J]. *Solar RRL*, 2020, 4(7): 2000164.
- [24] CHEN W, WU Y, YUE Y, et al. Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers[J]. *Science*, 2015, 350(6263): 944-948.
- [25] ZHANG J, BAI D, JIN Z, et al. 3D-2D-0D interface profiling for record efficiency all-inorganic CsPbBr₂ perovskite solar cells with superior stability[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(15): 1703246.
- [26] ZHANG S, CHEN W, WU S, et al. A general strategy to prepare high-quality inorganic charge-transporting layers for

efficient and stable all-layer-inorganic perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(31): 18603-18611.

[27] LIU C, YANG Y, ZHANG C, et al. Tailoring C₆₀ for efficient inorganic CsPbI₂Br perovskite solar cells and modules[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(8): 1907361.

[28] CHEN L, YIN Z, MEI S, et al. Enhanced photoelectric performance of inverted CsPbI₂Br perovskite solar cells with zwitterion modified ZnO cathode interlayer[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 499: 229909.

[29] CHEN Y, LIU X, ZHAO Y. Organic matrix assisted low-temperature crystallization of black phase inorganic perovskites[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021: anie.202110603.

作者简介



冯菜, 江苏省特聘教授, 博士生导师。1997 和 2000 年毕业于大连理工大学, 获学士、硕士学位; 2003 年获北京大学理学博士学位。2003-2007 年先后作为日本学术振兴会 (JSPS) 外国人特别研究员在日本筑波大学 (University of Tsukuba) 工作, 及洪堡学者在埃尔兰根大学 (Friedrich-Alexander-University of Erlangen-Nürnberg) 访问工作。2007-2012 年先后作为副研究员在中科院化学所工作以及作为外国人研究员在日本筑波大学筑波前沿研究联盟中心工作。在 *Acc. Chem. Res.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Small*, *J. Mater. Chem. A*, *Appl. Catal. B Environ.* 等国际重要学术期刊发表论文 90 余篇, 合作编写三部英文专著各一章节, 获授权专利 10 件