专题论述

反式 p-i-n 结构钙钛矿太阳能电池

徐尧, 曾宪伟, 张文君, 徐敬超, 陈炜*

华中科技大学武汉光电国家实验室, 武汉 430074

*通讯作者, E-mail: wnlochenwei@hust.edu.cn

收稿日期: 2016-01-30; 接受日期: 2016-02-17; 网络版发表日期: 2016-03-22

国家自然科学基金(编号: 21103058)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2011CBA00703)项目资助

摘要 近年来, 有机无机杂化金属卤化物钙钛矿太阳能电池的光电转换效率从最初 3.8% 提升到现在的 21.0%. 快速的效率提升主要得益于钙钛矿材料本身的光电特性——适宜的直隙半导体禁带宽度、较低的激子束缚能、较高的摩尔消光系数、优良的载流子双极性扩散特性. 然而, 高效率钙钛矿太阳能电池的器件稳定性和迟滞效应现象仍未得到很好的改善, 是当前急需解决的挑战性难题. 本文首先回顾了钙钛矿太阳能电池的发展历程和器件结构的演变, 结合本课题组在反式 p-i-n 结构钙钛矿太阳能电池方面的研究进展, 试图阐明一些由电池结构带来的本质性差异和一些设计实现钙钛矿太阳能电池高效率、高稳定性、消除迟滞效应的普遍规律. 着重总结了基于聚(3,4-亚乙氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸) (PEDOT:PSS) 基与 NiO 基两类 p 型空穴传输材料的反式结构钙钛矿电池方面的代表性研究进展.

关键词 钙钛矿太阳能电池, 反式平面结构, 氧化镍, 空穴传输层, 界面工程, 迟滞效应, 大面积, 稳定性

1 引言

能源是发展国民经济的重要基础. 当前, 国际社会面临传统化石能源枯竭、环境污染、温室效应不断加剧等问题. 新型能源中太阳能取之不尽、用之不绝, 规模化利用清洁、可再生的太阳能对于全面解决能源和环境问题有着重要的意义. 近年来, 在太阳能有效利用方面, 光伏利用发展最快且最具发展潜力. 太阳能电池的研制、开发与推广应用也因而日益得到重视. 已经市场化的光伏技术包括^[1]: 第一代晶体硅太阳能电池(占约 90% 的市场份额)、第二代以碲化镉(CdTe)和铜铟镓硒(CIGS)为代表的化合物薄膜太阳能电池(占约 10% 的市场份额), 其装机容量每年以 30% 的速

度高速增长. 然而, 相对于火力发电, 其较高的成本限制了光伏技术的市场化规模, 全球光伏累积发电量总额仅占全球能耗的约 1%. 未来仅依靠传统光伏技术的优化改进, 能否实现规模化应用、从根本上改变能源消费结构, 仍存在巨大的技术难度和不确定性. 例如, 晶硅太阳能电池需要高纯原料、生产过程高能耗; CIGS、CdTe 等薄膜太阳能电池存在原料地球丰度稀缺、部分原料有毒等问题. 这些问题都带有本质性的特征, 是由电池的工作原理决定的, 完全解决的难度很大^[2~4]. 因此, 需要积极地开发成本更加低廉、原料更加丰富、环境更为友好、工作原理完全不同的新一代光伏技术.

钙钛矿太阳能电池是一种被认为具有革命意义

引用格式: 徐尧, 曾宪伟, 张文君, 徐敬超, 陈炜. 反式 p-i-n 结构钙钛矿太阳能电池. 中国科学: 化学, 2016, 46: 342–356

Xu Y, Zeng XW, Zhang WJ, Xu JC, Chen W. Inverted “p-i-n” structure perovskite solar cells. *Sci Sin Chem*, 2016, 46: 342–356, doi: 10.1360/N032016-00024

的新一代光伏技术. 真正意义上的钙钛矿太阳能电池是 2012 年才出现的, 其效率记录提升的速度十分迅猛, 被 *Science* 评选为 2013 年十大科学突破之一^[5]. 目前, 由美国可再生能源实验室(NREL)报道^[6], 瑞士洛桑联邦理工学院(EPFL)钙钛矿太阳能电池效率达到 21.0%, 远远超过其他类型的新概念太阳能电池, 几乎与发展数十年的 CIGS 等薄膜太阳能电池相当, 而且将来仍会有很大的提升空间. 采用有机金属卤化物钙钛矿材料制备的太阳能电池, 具有原料丰富、成本低廉、光电性质优越、可溶液加工、可低温制备(<150℃)等特点和优势, 使其成为当今尚未产业化的新一代光伏技术中最热门的技术分支, 受到全球学术界和产业界的广泛关注^[7,8].

2 钙钛矿太阳能电池背景简介

2.1 钙钛矿材料及其晶体结构

有机无机杂化材料卤化铅甲基胺($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$)和卤化铅甲脒 $[\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbX}_3]$ 为钙钛矿晶型, 是一种成本低廉、易成膜、带隙合适、摩尔消光系数大、载流子迁移率高、寿命长的双极性半导体材料^[9-11]. 理想的有机金属卤化物钙钛矿 ABX_3 (A 为 CH_3NH_3^+ 、 $\text{NH}_2\text{-CH=NH}_2^+$ 、 Cs^+ 等; B 为 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Bi^{3+} 等; X 为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等), 其晶体结构属于立方晶系, 如图 1 所示^[12], 其中金属阳离子 B 和卤素离子 X 通过强配位键形成八面体结构 $[\text{BX}_6]^{4-}$, B 位于八面体的体心, X 位于八面体的顶点, 八面体通过角共享扩展形成三维网络结构, 而 A 位阳离子则填充于八面体三维网络形成的空隙中. 钙钛矿晶体结构的稳定性主要取决于容忍因子 (Goldschmidt's tolerance factor, t) 和八面体因子 (octahedral factor, μ). t 和 μ 定义为:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}$$

$$\mu = \frac{R_B}{R_X}$$

式中 R_A 、 R_B 、 R_X 分别代表 A、B、X 的离子半径^[13,14].

在现有的钙钛矿太阳能电池中, 作为吸光层的钙钛矿材料, 其金属离子通常由 Pb^{2+} 组成. 这种钙钛矿材料因含有有毒重金属 Pb^{2+} , 存在环境污染的风险. 在有机-无机杂化钙钛矿材料中, 与 Pb 同属于 IVA 族

图 1 钙钛矿(ABX_3)的晶体结构^[12] (网络版彩图)

的 Sn、Ge, 以及过渡金属 Cu、Mn、Fe、Co、Ni 等是理想的取代 Pb 的金属元素. 但就目前研究进展来看, 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、电池无法获得稳定性和高效率^[15-20]; 而 $\text{Ge}^{[21]}$ 和 $\text{Bi}^{[22]}$ 取代 Pb 后, 由于溶解性和载流子复合等原因, 光电转换效率极低. 本课题组^[23,24]不断尝试掺杂其他无毒金属元素, 在保证不破坏材料结构的同时, 进行能级调控, 改善对光的吸收效率, 增加载流子的有效扩散距离. 研发稳定、高效的无铅和少铅钙钛矿太阳能电池, 对实现大规模产业化十分重要.

2.2 钙钛矿太阳能电池的发展历程

2009 年, Miyasaka 等^[25]首次报道了液态钙钛矿敏化太阳能电池, 以介孔 TiO_2 作为光电极, 分别以 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 作为敏化剂, 乙腈中溶解的 I_2/I^- 和 Br_2/Br^- 为氧化还原对. 该结构的电池使用液态电解质, 造成器件不稳定, 电池效率较低, 只有 3.8%.

2011 年, Park 等^[26]将等摩尔量的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 溶于 γ -丁内酯中, 形成钙钛矿前驱液, 然后将其旋涂在纳米晶 TiO_2 层表面, 得到直径为 2~3 nm 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 量子点, 并以乙酸乙酯中溶解的 I_2/I^- 为氧化还原对, 将液态钙钛矿量子点敏化太阳能电池的效率进一步提升至 6.54%.

2012 年, Park 与 Grätzel 等^[27]合作, 在 TiO_2 介孔层(m- TiO_2)上使用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 作为光捕获剂, 并用固态空穴传输材料 2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-p-dimethoxy-

phenylamino)-9,9'-Spirobifluorene, Spiro-OMeTAD)代替液态电解质, 制备出结构为: FTO/m-TiO₂/CH₃NH₃-PbI₃/Spiro-OMeTAD/Au 的固态电池, 获得 9.7% 的光电转换效率。

接着, Snaith 与 Miyasaka 等^[28]合作研究出一种“超介孔结构”(meso-superstructure)的钙钛矿太阳能电池, 用一个惰性骨架层(如介孔 Al₂O₃)取代 n 型介孔氧化物 TiO₂, 并在其上依次旋涂 CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x 和 Spiro-OMeTAD 形成电池。相比基于介孔 TiO₂ 的钙钛矿太阳能电池, 基于 Al₂O₃ 骨架层能有效地避免开路电压的损失, 获得高达 1.13 V 的开路电压和 10.9% 的光电转化效率。同时也证明了钙钛矿材料不仅可以作为光捕获剂也具有 n 型半导体导电子的特性。

2013 年, Grätzel 课题组^[29]在 TiO₂ 致密层上旋涂一层 350 nm 厚的介孔 TiO₂ 电子传输层, 采用连续两步沉积法制备钙钛矿光吸收层, 该电池的光电转换效率高达 15%, 并首次在第三方机构(美国 Newport 公司)认证了 14.1% 的效率。

同年, Snaith 等^[30]采用气相沉积法制备了简单平面结构钙钛矿太阳能电池, 获得了 15.4% 的光电转换效率。进一步证实了钙钛矿太阳能电池的工作原理与固态染料敏化太阳能电池的区别。

2014 年, Seok 等^[31]使用 CH₃NH₃Pb(I_{1-x}Br_x)₃ (x=0.1~0.15)作为光吸收层, PTAA 作为空穴传输层, 通过溶剂工程将钙钛矿混合在γ-丁内酯(GBL)和二甲亚砜(DMSO)中, 再旋涂在介孔 TiO₂ 层上。在旋涂过程中通过滴加反溶剂甲苯形成 MAI-PbI₂-DMSO 中间相, 获得均一致密、表面平整的钙钛矿光吸收层, 在 Newport 公司认证了 16.2% 的光电转换效率且无迟滞效应。

随后, 韩宏伟等^[32]发现添加 5-氨基戊酸(5-AVA)后的(5-AVA)_x(MA)_{1-x}PbI₃ 复合钙钛矿晶体, 较少缺陷态、较好的空隙填充并且与 TiO₂ 层接触完全, 进而提高了激子的寿命和光诱导电荷分离的量子产率。这种基于无空穴传输材料的碳电池获得了 12.84% 的认证效率, 并且表现出出色的稳定性。

之后, Yang 课题组^[33]采用 Y 元素掺杂 TiO₂ 作为电子传输材料, 制备了结构为 ITO/PEIE/c-Y-TiO₂/MAPbI_{3-x}Cl_x/Spiro-OMeTAD/Au 的平面结构钙钛矿太阳能电池, 将转换效率提升到 19.3%。该工作强调界面工程对电池性能的改善作用, 并首次从效率上证实平面结构钙钛矿电池不需要介孔 TiO₂ 层也可以高效地工作。尽管当时该电池表现出一定的迟滞效

应和较差的稳定性。

2015 年, Seok 等^[34]将广泛应用的钙钛矿材料甲脒碘化铅(FAPbI₃)与甲基铵溴化铅(MAPbBr₃)相结合, 将钙钛矿电池的认证效率提升到 17.9%。通过复合钙钛矿材料, 电池的各项指标如电流、电压都得到了一定的提升。

同年, Seok 课题组^[35]又取得了重大突破, 采用纯的甲脒碘化铅(FAPbI₃)的钙钛矿太阳能电池, 其认证效率达到了 20.1%。FAPbI₃ 的吸收光谱较 MAPbI₃ 红移了约 40 nm, 使得其电流提升到了创纪录的 24.7 mA cm⁻²。

2015 年 12 月, Grätzel 和 Hagfeldt^[6]带领的团队研发出新型钙钛矿太阳能电池, 在 Newport 公司认证效率达到 21.0%, 再次打破世界纪录。

钙钛矿电池领域取得的显著进展, 已经引起光伏产业界的广泛关注^[9,36-38]。然而, 钙钛矿太阳能电池普遍存在的稳定性差、迟滞效应等问题仍需要进一步克服, 这是一个不争的事实。2015 年, 美国 NREL 光伏认证中心负责人 Emery^[39]在接受英国皇家化学学会采访时, 对当时钙钛矿电池报道的高效率提出了质疑。据称, 钙钛矿电池在测试过程中就在衰变, 还有迟滞效应, 很难给出认证效率。这也可能解答了钙钛矿电池领域一个很奇怪的现象, 即当前所有认证的电池都是在 Newport 公司得到的, 而全球五大光伏认证中心(见效率记录表)^[40]在钙钛矿太阳能电池领域集体失声。且之前认证的电池全部是小面积(<0.1 cm²)的电池, 小面积电池容易引起测量误差, 无法满足权威效率记录表的准入标准。

2015 年 10 月, 陈炜在访问日本国立物质与材料研究所(NIMS)期间, 在 NIMS 光伏材料中心韩礼元教授的领导下, 实现在国际权威太阳能电池认证机构——日本产业技术综合研究所(AIST)认证成功大面积(>1 cm²)钙钛矿太阳能电池的高效率, 达到 15%。该效率填补了由 Martin Green 编纂的权威太阳能电池效率记录表的该项空白, 首次使得钙钛矿太阳能电池与其他类型的太阳能电池可以在同一个认证标准下进行比较^[41]。该电池采用的即是本文将要重点综述的反式 p-i-n 平面结构电池。

图 2 为近几年来各种典型结构的钙钛矿太阳能电池重要效率点的演进趋势线, 大面积(>1 cm²)电池的效率记录被单独列出。

图2 各典型结构钙钛矿太阳能电池效率记录演进图(按论文发表时间或权威机构公布时间计, 黑色圆圈标注表示该效率点已被第三方机构认证)(网络版彩图)

2.3 钙钛矿太阳能电池的结构

钙钛矿太阳能电池器件的各方面性能主要依赖于器件结构, 由材料性质、制备工艺以及组分之间的兼容性共同决定。

最早 Miyasaka 课题组采用传统液态染料敏化太阳能电池的结构, 将钙钛矿旋涂到介孔 TiO₂ 光阳极上, 设计了首个钙钛矿太阳能电池, 效率只有 3.8%。随后, 关于液态钙钛矿太阳能电池的文章被相继报道^[26,42~45]。

其中, 2014 年本课题组^[46]采用铅卤钙钛矿敏化的多孔 NiO 薄膜作为光阴极, 制备了钙钛矿敏化的 p-型太阳能电池, 最终实现了 9.47 mA cm⁻² 的短路电

流, 约 200 mV 的开路电压, 电池效率达到 0.71%。由于钙钛矿在液态电解质中不稳定, 容易分解, 加之液态电解质本身又存在泄漏的问题, 导致器件效率较低且不稳定, 极大地限制了其发展。

自 2012 年, Park 与 Grätzel 等^[27]合作, 使用 Spiro-OMeTAD 作为固态空穴传输材料, 制备出第一个全固态钙钛矿电池, 稳定性得到极大改善后, 钙钛矿太阳能电池的发展十分迅猛。不仅电池效率屡创新高, 电池结构也从一开始的介孔结构丰富到平面结构, 从正式的 n-i-p 结构拓展到反式的 p-i-n 结构。各种典型电池结构如图 3 所示。

正式(n-i-p)介孔结构钙钛矿太阳能电池的基本

图3 钙钛矿太阳能电池的3种典型结构图。(a) 正式介孔结构; (b) 正式平面结构; (c) 反式平面结构(网络版彩图)

构成是 FTO/TiO₂ 致密层/介孔电子传输层/钙钛矿光吸收层/空穴传输层/金属电极. 它通常先在导电玻璃上通过喷雾热解沉积一层 TiO₂ 致密层, 接着在 FTO/TiO₂ 致密层上旋涂一层介孔 TiO₂, 经 500℃ 高温退火后, 再依次旋涂钙钛矿光吸收层和空穴传输层, 最后通过真空蒸发镀膜沉积一层金属电极. 其中致密和介孔 TiO₂ 作为 n 型电子选择性收集层存在, Spiro-OMeTAD 作为 p 型空穴收集层存在, 钙钛矿作为本征半导体 i 层夹在 n 层和 p 层中间, 将光生电子和空穴分别导向 n 层和 p 层. 在这种 n-i-p 结构电池中, 电子往前电极 FTO (光入射端) 流动, 空穴往背金属电极流动. 目前, Grätzel 和 Hagfeldt 团队制备的介孔钙钛矿太阳能电池已认证了 21.0% 的效率, 为目前最高.

正式平面(n-i-p)结构钙钛矿太阳能电池的基本构成与介孔结构相似, 但无介孔电子传输层. 典型的正式平面结构如 FTO/致密 TiO₂/钙钛矿光吸收层/Spiro-OMeTAD/金属电极. 我们认为在本质上, Snaith 等最早报道的基于介孔 Al₂O₃ 的所谓超介孔(meso-superstructure)结构钙钛矿太阳能电池也是一种平面结构电池. 其光生载流子的流向与正式介孔结构钙钛矿太阳能电池完全相同. 目前有报道以来, 正式平面结构电池最高效率为 19.3%, 由 Yang 课题组于 2014 年报道^[33], 但该电池存在明显迟滞现象, 所以 19.3% 的性能有可能被高估. 迄今也没有正式平面结构的钙钛矿太阳能电池的高效率认证结果被报道. 一个公认的问题是, 正式平面结构钙钛矿太阳能电池普遍存在迟滞效应, 即电池的电流密度-电压(*J-V*)测试时施加偏压的方式从短路扫到开路(正扫)与从开路扫到短路(反扫)的结果存在差异. 这很可能是该类型电池不能认证成功的原因. 有些研究者开始把问题的矛头指向 TiO₂-钙钛矿平面异质结的结构性问题. 例如, Miyasaka 等^[47]比较, 平面结构和介孔结构电池在施加不同偏压后测得的 *J-V* 曲线, 发现平面结构电池的正反扫差异放大最明显, 且测试前施加的偏压最大, 各种电池的迟滞现象被放大得越明显. 他们认为, 这是由于平面电池没有介孔层分散空间电场, 使得钙钛矿膜在外加电场下的整体铁电极化更加严重造成的. 而 Xing 等^[48]则将问题指向 TiO₂/钙钛矿的界面极化形成的电荷转移的势垒, 从而导致迟滞现象的发生, 同等条件下, PCBM/钙钛矿界面则没有上述问题.

正式结构钙钛矿太阳能电池使用最多的空穴传

输材料为 Spiro-OMeTAD, 尽管取得很高的光电转换效率, 但从我们的研究经验看其性质并不容易控制, 尤其是 Spiro-OMeTAD 需要空气氧化和添加 Li 盐来增强其导电性, 空气氧化的程度、Li 盐的水解、溶解 Li 盐的少量乙腈溶剂能够破坏钙钛矿, 种种因素导致得到的电池性能在不停地发生变化. 而且我们认为, 在偏压下 Li⁺离子的定向移动也会放大迟滞现象. 因此, 有研究者开发无需掺杂的空穴传输材料用于替代 Spiro-OMeTAD, 如 TTF^[49]、CuSCN^[50]等.

反式平面结构(p-i-n)钙钛矿太阳能电池的电荷流向与正式的相反, 即空穴流向前导电玻璃, 电子流向金属电极. 其基本结构是 ITO (或 FTO)/空穴传输层/CH₃NH₃PbI₃/电子传输层/金属电极. 大部分报道的反式结构的钙钛矿太阳能电池的 *J-V* 曲线迟滞效应明显比正式平面结构的小, 并且反式结构电池的填充因子很多都能超过 0.8, 较多数正式结构的电池高. 2013 年, Guo 等^[51]首次报道了反式 p-i-n 型异质结钙钛矿太阳能电池, 该电池结构使用 PEDOT:PSS 作为空穴传输材料, 富勒烯衍生物 PCBM 作为电子传输材料. 该器件中, 钙钛矿材料在光照后产生的空穴通过 PEDOT:PSS 传输到 ITO, 而电子则通过 PCBM 传输到金属电极, 实现了 3.9% 的光电转化效率. 目前, 反式平面结构钙钛矿太阳能电池最高效率被提升到可信赖的 18% 以上^[52,53].

陈炜等认证的大面积钙钛矿电池效率记录即是基于反式平面结构. 很多人认为, 反式结构电池不如正式结构电池稳定, 这是从有机太阳能电池带来的思维定式, 因为需要用到低功函的金属电极. 但从我们的认证经验来看, 反式结构电池很容易得到稳态的、无迟滞效应的输出性能. 本文后面将对反式平面结构(p-i-n)钙钛矿太阳能电池的研究进展进行重点总结.

3 反式平面结构(p-i-n)钙钛矿太阳能电池

3.1 空穴传输层的选择

钙钛矿太阳能电池产生的迟滞效应除了与钙钛矿晶体本身的铁电性、离子迁移率、晶体缺陷有关外^[54], 钙钛矿吸收层光生空穴和电子的扩散长度不同而导致的不平衡电荷传输也会造成迟滞效应^[34]. 与正式平面结构(n-i-p)相比, 反式平面结构(p-i-n)电池中空穴扩散长度比电子扩散长度较短(因为激子产生集中在光入射端), 而报道的 MAPbI₃ 的电子扩散系

数较空穴扩散系数高^[55], 这样反式电池结构有利于电荷的平衡抽取, 有利于抑制 $J-V$ 曲线的迟滞效应。

为进一步实现高效率的反式平面结构(p-i-n)电池, 稳定的、高导电、能级合适的空穴传输材料也是极其关键的。空穴传输材料要具备稳定的热力学和光学性质, 可分为两类: 有机空穴传输材料与无机空穴传输材料。

基于 PEDOT:PSS 空穴传输材料的反式平面结构钙钛矿太阳能电池, 其优势在于可以实现全低温制备、避免使用类似正式结构电池制备 TiO_2 薄膜需要用到的高温烧结工艺^[56,57], 耗能小, 更有利于柔性器件的制备。该种结构的电池效率还有很大的上升空间, 但是实现高效率仍然面临一些难题, 如钙钛矿薄膜在 PEDOT:PSS 层存在针孔, 覆盖不完全, 导致器件的光学性能下降^[58,59]。此外, PEDOT:PSS 的离子交联聚合物的比例决定了该材料的功函为 4.9~5.1 eV, 与钙钛矿材料的最高价带位置(如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 5.4 eV)匹配度并不高, 导致钙钛矿光吸收层和空穴传输层之间不完全的欧姆接触, 进而造成开路电压的损失。因此, 大部分报道基于 PEDOT:PSS 的反式平面结构电池的开路电压<1 V (表 1)。为解决这一问题, 需要对 PEDOT:PSS 空穴传输层进行改进或者寻求其他功函较高的材料代替。一些常见的聚合物材料, 如 poly-TPD^[60]和 PCDTBT^[61]等具有较深的最高占有轨道(HOMO), 可以用来修饰 PEDOT:PSS 层。基于这种双空穴传输层的器件, 开路电压提升显著(>1 V)。但是另一方面, 由于这些聚合物材料具有疏水性, 钙钛矿前驱体不可以采用旋涂法直接沉积在聚合物表面, 因此只得通过蒸发法制备钙钛矿薄膜。

反式平面结构(p-i-n)钙钛矿太阳能电池中的空穴传输材料, 除常用的 PEDOT:PSS 外^[51,56,62], 还有聚噻吩^[63]、氧化石墨烯(GO)^[64]等有机 P 型材料, 以及 NiO 、 V_2O_5 ^[65]、 CuSCN ^[66]等无机 p 型材料。其中, NiO 是化学性质最稳定、与卤化物钙钛矿相容性最好的空穴传输材料^[67]。

NiO 是禁带宽度较宽的、立方结构的 p 型半导体金属氧化物材料, 曾广泛应用于有机太阳能电池中的界面层和传统液态 p 型染料敏化太阳能电池的光阴极。文献中提到一些 p 型半导体材料同钙钛矿薄膜发生光致发光响应(PL response), 包括 NiO 使钙钛矿的光致发光光谱发生猝灭, 证明钙钛矿到 NiO 之间可以发生电荷转移。近年来, 基于 NiO 的空穴传输材

料的反式平面结构钙钛矿太阳能电池, 发展迅猛。研究发现, 除了较 PEDOT:PSS 更优越的稳定性以外, NiO 功函(5.2 eV)深于 PEDOT:PSS, 这一点对于钙钛矿电池得到最大化的开路电压十分重要。很多文献均显示, 基于 NiO 的反式平面结构钙钛矿电池可得到更高的开路电压(>1.0 V), 见表 1。因此, 没有理由认为, 基于 NiO 的反式平面结构电池在本质上比基于介孔 TiO_2 的正式结构电池的理论效率差。陈炜等^[53,90]通过一步步的努力, 逐步解决了阻碍 NiO 反式平面结构电池效率最大化的关键问题, 最终获得的高效率充分证明了这一点。而且我们相信, 未来这种反式平面结构电池将会对基于介孔 TiO_2 的正式结构电池取得的效率记录发起全面的挑战。

3.2 基于 NiO 的反式结构电池的研究进展

2014 年, Chen 等^[83]采用无机金属氧化物 NiO 纳米晶体作为 p 型电极材料, 制备了第一个电池结构为 $\text{ITO}/\text{NiO}/\text{meso-NiO}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PCBM}/\text{BCP}/\text{Al}$ 的反式介孔结构钙钛矿太阳能电池。该结构有利于提高开路电压, 同时减小光吸收层和接触层之间电荷分离过程的损失, 最终实现 9.51% 的光电转换效率。

Subbiah 等^[66]分别使用 NiO 和 CuSCN 作为空穴传输材料, 采用电沉积方法沉积到 FTO 基底上, 制备了电池结构为 $\text{FTO}/\text{NiO}(\text{CuSCN})/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{PCBM}/\text{Ag}$ 的反式平面结构钙钛矿电池, 并通过真空蒸发镀膜制备 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 钙钛矿层、PCBM 电子传输层和 Ag 电极, 其中基于 NiO 空穴传输层的电池最高效率达到 7.3%, 基于 CuSCN 空穴传输层的电池初步取得 3.8% 的效率。

Chen 等^[84]使用涂布 NiO_x 代替 PEDOT:PSS 作为空穴传输材料, 制备了电池结构为 $\text{ITO}/\text{NiO}_x/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PCBM}/\text{BCP}/\text{Al}$ 的反式平面钙钛矿太阳能电池。通过紫外-臭氧处理 $\text{glass}/\text{ITO}/\text{NiO}_x$ 基底, 调节 NiO_x 的功函, 使之达到与钙钛矿能级匹配的 -5.4 eV, 并改善其光电特性和表面浸润性, 进而提高表面的覆盖率。最后通过调节一步法旋涂钙钛矿层时的转速使得电池的最高效率达到 7.8%。

唐江等^[85]制备电池结构为 $\text{ITO}/\text{NiO}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PCBM}/\text{Al}$, 并通过连续沉积法制备出高质量的钙钛矿薄膜, 结合紫外-臭氧处理, 使电池效率达到了 7.6%。

表 1 几种典型的反式 p-i-n 结构钙钛矿太阳能电池的性能参数

空穴传输层	电池结构	短路电流 (mA cm ⁻²)	开路电压 (V)	填充因子 (%)	电池效率 (%)	参考文献
PEDOT:PSS	ITO/PEDOT:PSS/MAPbI ₃ /PC ₆₁ BM/BCP/Al	10.3	0.6	63	3.9	[51]
	ITO/PEDOT:PSS/MAPbI ₃ /PC ₆₁ BM/Al	10.8	0.91	76	7.4	[56]
	FTO/PEDOT:PSS/MAPbI _{3-x} Cl _x /PC ₆₁ BM/TiO _x /Al	15.8	0.94	66	9.8	[65]
	ITO/PEDOT/PolyTPD/MAPbI ₃ /PCBM/Au	16.1	1.05	67	12.04	[60]
	ITO/PEDOT:PSS/MAPbI _{3-x} Cl _x /PC ₆₁ BM/Al	18.5	0.87	72	11.5	[68]
	ITO/PEDOT/MAPbI _{3-x} Cl _x /PCBM/Bis-C ₆₀ /Ag	17.5	0.92	73	11.8	[69]
	ITO/PEDOT:PSS/MAPbI ₃ /PC ₆₁ BM/C ₆₀ /BCP/Al	19.6	0.99	79.3	15.4	[70]
	ITO/PEDOT/MAPbI ₃ /PCBM/LiF/Al	20.7	0.87	78.3	14.1	[71]
	ITO/PEDOT:PSS/MAPbI ₃ /PC ₆₁ BM/C ₆₀ /BCP/Al	21.0	0.96	76	15.6	[72]
	ITO/PEDOT:PSS/MAPbI _{3-x} Cl _x /PC ₆₁ BM/ZnO/Al	20.5	0.97	80.1	15.9	[73]
	ITO/PEDOT:PSS/MAPbI _{3-x} Cl _x /PC ₆₁ BM/Bis-C ₆₀ /Ag	18.5	0.94	75	13.09	[74]
	ITO/PEDOT:PSS/MAPbI _{3-x} Cl _x /PC ₆₁ BM/PFN/Al	20.3	1.05	80.2	17.1	[59]
	ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT/MAPbI ₃ /PC ₆₀ BM/Ag	21.9	1.05	72	16.5	[61]
	ITO/PEDOT:PSS/MAPbI _{3-x} Cl _x /PC ₆₁ BM/PDINO/Ag	18.8	0.95	78.5	14.0	[75]
	ITO/PEDOT:PSS/MAPbI _{3-x} Cl _x /PC ₆₀ BM/DMAPE-C ₆₀ /Ag	17.9	0.97	77	13.4	[76]
	FTO/PEDOT:PSS/MAPbI _{3-x} Cl _x /PC ₆₁ BM/Al	22.4	0.94	83	17.4	[77]
	ITO/PEDOT:PSS/MAPbI ₃ /C ₆₀ /Bis-C ₆₀ /Ag	21.1	0.92	80	15.44	[78]
	ITO/PEDOT:PSS/MAPbI _{3-x} Cl _x /PC ₆₀ BM/PCBC/Al	22.08	0.98	69.7	15.08	[79]
	ITO/PEDOT:PSS/MAPbI ₃ /PCBM/Au	20.9	1.1	79	18.2	[52]
	ITO/PEDOT:PSS/MAPbI _{3-x} Cl _x /PC ₆₁ BM/ZnO/Al	22.0	1.02	74.2	16.8	[80]
	ITO/PEDOT:PSS/MAPbI ₃ /PC ₇₁ BM/Ca/Al	20.6	1.03	85	18	[81]
	ITO/PEDOT:PSS/PTPADCf ₃ FSO ₃ Na/MAPbI _{3-x} Cl _x /PC ₆₁ BM/PN ₄ N/Ag	20.4	1.07	75.9	16.6	[82]
NiO	ITO/NiO/meso-NiO/MAPbI ₃ /PCBM/BCP/Al	13.24	1.04	69	9.51	[83]
	FTO/NiO/MAPbI _{3-x} Cl _x /PCBM/Ag	14.2	0.79	65	7.26	[66]
	ITO/NiO/MAPbI _{3-x} Cl _x /PCBM/BCP/Al	12.43	0.92	68	7.8	[84]
	ITO/NiO/MAPbI ₃ /PCBM/Al	15.4	1.05	48	7.6	[85]
	FTO/NiO NCs/MAPbI ₃ /PCBM/Au	16.27	0.882	63.5	9.11	[86]
	ITO/sputtered NiO/meso-NiO/MAPbI ₃ /PCBM/BCP/Al	19.8	0.96	61	11.6	[87]
	FTO/NiO/MAPbI ₃ /PCBM/BCP/Au	15.7	1.10	59	9.84	[88]
	ITO/Cu:NiO _x /MAPbI _{3-x} Cl _x /PCBM/Bis-C ₆₀ /Ag	19.01	1.11	73	15.4	[89]
	FTO/NiO/Meso-Al ₂ O ₃ /MAPbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	18.0	1.04	72	13.5	[90]
	ITO/PLD-NiO/MAPbI ₃ /PCBM/LiF/Al	20.2	1.06	81.3	17.3	[91]
	FTO/NiMgLiO/MAPbI ₃ /PCBM/Ti(Nb)O _x /Ag	20.4	1.083	82.7	18.3	[53]

Zhu 等^[86]使用溶胶凝胶法, 制备出以 NiO 纳米晶为 空穴传输层, 电池结构为 FTO/NiO NCs/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Au 的反式结构钙钛矿电池. 这种 NiO 纳米晶体, 有利于两步溶液法制备出连续、致密、结晶性好的钙钛矿层. 当电池的 NiO 纳米晶的厚度为 30~40 nm 时, 电池效率达到 9.11%.

Chen 等^[87]采用低温溅射法制备 NiO_x 薄膜, 用作介孔 NiO/CH₃NH₃PbI₃ 异质结太阳能电池的空穴传输电子阻挡层, 代替了传统的 PEDOT:PSS 和高温制备的 NiO_x. 研究发现, NiO_x 薄膜厚度和氧掺杂量对电池器件的光电性能影响较大, 当掺杂氧气流量为 10% 时, 获得 19.8 mA cm⁻² 的短路电流密度, 11.6% 的光电转换效率.

王鸣魁等^[88]利用反应磁控溅射法制备高透明且均一的 NiO 致密层, 采用溶剂工程技术制备形貌一致、覆盖均匀的钙钛矿薄膜, 使电池的效率提高到 9.84%.

Jen 等^[89]在 NiO_x 薄膜中掺杂 Cu 离子, 提高其导电性. 制备的反式结构的平面电池结构为 ITO/Cu:NiO_x/CH₃NH₃PbI₃/PC₆₁BM/Bis-C₆₀/Ag, 其导电性和钙钛矿薄膜质量的提高, 使得电池效率达到 15.4%. 掺杂后的 NiO 功函较高, 更有利于与较宽禁带宽度的钙钛矿相匹配, 如掺溴钙钛矿, 其中 Cu 掺杂 NiO 的功函与 MAPb(I_{0.6}Br_{0.4})₃ 的价带能级匹配得非常好, 输出电压达到 1.16 V.

陈炜等^[90]制备出电池结构为 ITO/NiO/meso-

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PCBM}/\text{BCP}/\text{Ag}$ 的反式钙钛矿太阳能电池, 其中 10~20 nm 的超薄致密 NiO 与高透明的介孔 Al_2O_3 形成复合界面, 有利于抑制界面复合, 同时最大化光吸收, 使得基于 NiO 的反式钙钛矿电池获得 13.5% 的光电转化效率.

2015 年, Seok 等^[91]采用脉冲激光沉积法, 通过控制氧分压和沉积时间, 制备出高透明的(111)取向的纳米结构的 NiO 薄膜, 设计结构为 $\text{ITO}/\text{NiO}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PCBM}/\text{LiF}/\text{Al}$. 这种 NiO 空穴传输材料确保了空穴的有效传输, 抑制了电子的渗透, 减小了界面复合. 该反式平面结构的钙钛矿电池填充因子高达 0.813, 获得 17.3% 的高光电转换效率.

之后, 陈炜等^[53]用 Li^+ 离子取代 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ 晶格中的 $\text{Ni}(\text{Mg})^{2+}$ 离子, Nb^{5+} 离子取代 TiO_x 非晶网络中的 Ti^{4+} 离子, 设计出结构为 $\text{FTO}/\text{NiMgLiO}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PCBM}/\text{Ti}(\text{Nb})\text{O}_x/\text{Ag}$ 的反式平面结构钙钛矿太阳能电池. 通过实施成功的界面工程, 以稳定、高导电、能带调控的重掺杂型无机界面材料在电极附近分别抽取电子和空穴, 并在大面积范围内控制消除界面缺陷, 使得该电池表现出迄今为止各类钙钛矿太阳能电池中最佳的填充因子, 达 0.83, 开路电压接近 1.1 V, 小面积 (0.09 cm^2) 电池的效率提升到 18.3%, 大面积 (1.02 cm^2) 电池的效率达到 16.2%.

3.3 本课题组在反式结构电池方向的贡献

挑战亦是机遇, 在大多数人关注正式结构电池的时候, 本课题组选择研究较少的反式结构电池进行攻关, 通过不同结构的对比验证, 使得我们对于钙钛矿电池的工作原理、一些独特的性能表现(如迟滞效应、稳定性)有了更深层次的认识, 并逐步提高了器件效率和稳定性. 本文通过以下 3 个阶段性的代表工作来阐述大面积电池认证效率记录产生的全过程和过程中解决的关键性问题.

2014 年以前, 本课题组进行了大量的关于 p 型纳米半导体材料用于染料敏化太阳能电池的研究, 其中 p 型纳米材料用于构建介孔光阴极, 用于负载染料分子并收集来自染料的光生空穴. 由于相较于 n 型半导体材料体系的丰富多样, 本征为 p 型半导体的氧化物材料并不多见, 包括 NiO 、 CuO 、 Cu_2O 、 MnO 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 SnO 、 Ag_2O 等, 其中只有 NiO 的化学性质最稳定. Cu_2O 通过晶体结构设计, 其铜铁矿衍生物 CuAlO_2 、 CuCrO_2 、 CuGaO_2 等在之后的研究中也

被证实具有足够的稳定性^[92~97]. NiO 在 p 型染料敏化太阳能电池的应用过程中即被证实, 其自身由于 d-d 跃迁带来的光吸收几乎不会转化为光电流. 并且, 其价带位置与碘电解质氧化还原电位只能产生非常低的开路电压 (~100 mV), 因此, 我们采用 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 固溶体不但可以连续调变其价带位置, 还可以使得光学透明度增加, 在 p 型染料敏化太阳能电池应用时能够同时改善电流和电压^[98].

2014 年 7 月, 本课题组开始进入到钙钛矿太阳能电池研究领域. 切入点也是使用钙钛矿作为敏化剂取代有机染料, 其好处显而易见, 因为钙钛矿无论从消光系数、消光范围, 还是从电学性质均超越其他任何 p 型光敏化剂. 本课题组^[46]仍然采用液态的碘电解质, 用对钙钛矿的溶解作用较弱的乙酸乙酯为溶剂, 采用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 负载在 $2\text{ }\mu\text{m}$ 厚的 NiO 介孔光阴极, 制备敏化结构的 p 型太阳能电池, 如图 4 所示. 与之前报道的基于液态电解质的 p 型染料敏化太阳能电池和 p 型量子点敏化太阳能电池相比, 此太阳能电池短路电流显著提高, 达到了创纪录的 9.47 mA cm^{-2} , 电压也显著提高了差不多 1 倍, 达到约 200 mV. 从这个侧面也证实钙钛矿作为 p 型光敏化剂的优越性. 该工作还明确了导电玻璃表面致密 NiO 层、介孔 NiO 电极在钙钛矿敏化 p 型 NiO 光化学电池中所起的关键作用, 这是最早关注钙钛矿与 NiO 相互作用的工作之一. 重要的研究发现包括: (1) NiO 致密层的存在能够反转该敏化电池的电荷流向(图 5). 这是一个很有意思的现象, 跟染料敏化 NiO 电池或

图4 钙钛矿敏化 p 型介孔 NiO 太阳能电池结构示意图及电流密度-光电压 (J - V) 曲线图(光照与暗态)^[46] (网络版彩图)

图5 钙钛矿敏化太阳能电池的电荷转移示意图. (a) 无NiO致密层; (b) 有NiO致密层(左边为相应的能级图)^[46] (网络版彩图)

量子点敏化 NiO 电池不同, 上述两种电池无论存不存在致密 NiO, 电荷流向均不会反转. 它充分反映出钙钛矿敏化剂导电性质的独特性, 即存在一个钙钛矿自身的电子传输通路与注入到介孔 NiO 中的空穴传输通路之间的竞争, 一旦没有致密 NiO 对空穴选择性收集, 则电子在钙钛矿中的传输将快过空穴在 NiO 中的传输, 电荷流向将因此翻转. 从另一个角度思考, 该结果也反映出该研究中采用喷雾热解的方法制备致密 NiO 是有效的. (2) 介孔 NiO 的存在虽然从电荷转移动力学角度能有效收集钙钛矿敏化剂的光生空穴, 但其本身的光吸收同钙钛矿形成不利竞争, 极大降低了有效光吸收效率. 这一点在随后的系列 NiO 基钙钛矿太阳能电池的研究中得到了充分的印证, 为下一步设计界面材料提供了依据.

2014年Chen等报道的NiO基反式结构钙钛矿太阳能电池中采用的介孔 NiO, 尽管很薄, 但与我们之前论证的结果一致, 即只要致密 NiO 能够完整覆盖导电玻璃, 任何增加 NiO 的厚度都是不应采用的. 这一点在基于 NiO 空穴传输层的有机太阳能电池中, 被Irwin等^[99]揭示得很充分. 他们采用激光脉冲沉积制备的高质量 NiO 薄膜, 厚度在 5、10、20 nm 变化时, 其由厚度引发的光学、电学性质变化足够对电池性能造成重大的影响. 因此, 在第二个关键工作中, 我们采取了“超薄致密 NiO+高透明介孔 Al₂O₃”复合

界面结构的策略, 实现了 p-i-n 反式钙钛矿太阳能电池的高效率^[90]. 在此过程中, 我们量化了喷雾热解得到的 NiO 致密层厚度对电池性能的影响, 确认 30~50 nm 相比 10~20 nm 的 NiO, 已经足够造成电池单色光电转化量子效率(IPCE)和短路电流的明显下降, 以及电池串联电阻的上升和填充因子的下降. 因此, 我们在制备高效率电池时尽量控制致密 NiO 足够薄(<20 nm). 但当时我们无法保证超薄 NiO 的完全致密性, 以及受制备方法所限, 无法保证钙钛矿薄膜的完全连续性. 因此, 我们发现在超薄 NiO 上负载一层很薄的介孔 Al₂O₃ 层能够有效抑制电池的复合损失, 提高并联电阻, 但又几乎不影响电池的 IPCE 和串联电阻. 这是因为 Al₂O₃ 足够透明, 很薄的介孔 Al₂O₃ 的引入几乎不影响钙钛矿的导电性, 还能够形成如图6所描述的双重阻挡效应, 最大限度地减少界面复合. 这其实与 Snaith 等^[28]在其超介孔(meso-superstructure)钙钛矿太阳能电池中添加介孔 Al₂O₃ 的作用相似, 只

图6 反式平面结构钙钛矿太阳能电池. (a) 结构示意图; (b) 能级图(NiO 致密层/介孔 Al₂O₃ 复合界面的双阻挡效应)^[90] (网络版彩图)

是我们将其作用明确为: (1) 填补致密 NiO 留下的空白 FTO 区域, 减少 FTO 到钙钛矿的电荷回传; (2) 由于其毛细作用吸附钙钛矿溶液, 形成连续的钙钛矿贯通层, 改善钙钛矿层的完整性, 阻断 PCBM 与 NiO 的短路接触. 在该工作中, 我们还对钙钛矿薄膜的两步浸泡法和一步反溶剂萃取法进行了比较. 很明确的, 两步浸泡法要么无法得到 PbI_2 完全转化的钙钛矿薄膜, 要么上表面过分粗糙, 导致 PCBM 无法完整覆盖, 所以很难在高短路电流和高填充因子间达到最佳状态. 此外, 我们发现钙钛矿薄膜中残留的 PbI_2 对电池没有任何好处, 只会影响相应波长范围的 IPCE. 这与其他论文宣称的, 残留的 PbI_2 能形成界面相帮助抑制复合不同^[100-102]. 这个工作比较系统地理解了反式结构电池各层的质量控制对器件性能的影响方式和程度, 也获得了当时 NiO 基反式钙钛矿电池的高效率 13.5%, 并且迟滞效应较小, 在短路、开路 and 最大功率点偏压下电池的连续性能输出很稳定. 为我们进一步改进器件结构, 提高效率和稳定性奠定了坚实的基础.

由于反式结构电池所展示出来的极小迟滞和稳定输出特性对于电池效率认证十分重要, 因此, 我们对反式结构电池做了进一步的优化和研究. 前后共测试了 1.5 万条 $J-V$ 曲线, 逐步摸清了该电池材料体系的关键问题, 形成了一套完整的质量控制方案.

第一步, 是实现全平面结构电池逐层的连续致密性以及表面平整性、无任何形貌缺陷. 比较关键的层包括: (1) 喷雾热解制备的 NiO 基空穴传输层厚度控制在 20 nm, 也能够通过电学监测控制其实现零针眼(pin-hole free); (2) 反溶剂萃取法制备的钙钛矿薄膜, 这层膜很容易受环境、原料、溶剂的影响而产生孔洞, 因此需要细致的检验实现零缺陷; (3) 受限于钙钛矿膜的表面粗糙度, PCBM 层的厚度不能太薄, 需要约 60 nm 才能对钙钛矿膜形成良好的覆盖; (4) TiO_x 基电子传输材料, 由于其导电性很差, 最终通过电学监控得到的优化膜厚为 10 nm. 这里面对于界面层的膜厚控制原则很清楚, 即在保证完整覆盖的前提下, 尽量不要增加界面层膜厚, 否则只会带来电学或光学的损失, 造成电池各项性能参数的劣化. 但显然, 该优化厚度也是受到界面层电导率制约的, 电导率高的界面材料适当厚一点, 对电池性能影响不大, 如 PEDOT:PSS 就是这个情况; 相反, 如果该界面层电导率很低(如 $<10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$), 厚度的优化将变得非

常临界和困难.

因此, 关键性的第二步, 是对界面材料实施固溶体与重掺杂的策略, 以改善界面层的导电性, 如图 7 所示. 界面层的作用在于选择性地收集电子或空穴, 让其中一种载流子顺利通过, 另一种载流子完全阻隔. 载流子先从光吸收层注入(纳秒级)到界面层, 之后发生微秒级的界面传输过程, 这些动力学过程都需要有效监控. 界面材料的能级与导电性、前界面层的透光性都需要综合优化. 热解的 NiO 和 NiMgLiO 薄膜的电导率从 $1.66 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 增加到 $2.32 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. UPS 测试显示, NiO 和 NiMgLiO 相对真空能级的价带位置分别在 -5.2 和 -5.25 eV. 对于电子传输层, TiO_x 通过共水解掺杂 Nb^{5+} 离子, 形成非晶 $\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_x$ 薄膜, 也发现了电导率的增加, 尽管增加的幅度仅为 $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 到 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. 通过 X 射线光电子能谱(XPS)测试发现, 这种增加与 Nb^{5+} 掺杂的 TiO_2 晶态薄膜的原理类似. 由于其电导率仅为 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, 该膜的膜厚需要非常临界的优化为 10 nm 左右, 该膜增加到 20 nm 就会对电池性能造成显著影响. 上下两层界面层电导率的增加对电池性能的影响十分显著, 有效改善了电池的整流作用, 使得基于 MAPbI_3 光吸收层的小面积(0.09 cm^2)电池填充因子达到了 0.83, 效率增加到了 18.3%, 而且 $J-V$ 测试可以做到没有任何迟滞效应(图 8), 迄今为止这是基于 MAPbI_3 光吸收材料的最高光电转化效率. 我们通过暂态、瞬态测试, 从动力学角度发现, 界面层的改进对于光生电荷的有效抽取十分关键. 界面层无阻碍的电荷抽取对于迟滞也非常关键, 任何界面层对电荷抽取造成额外的阻碍, 都会造成某种电荷积累从而导致不平衡输运, 反应为迟滞现象. 最近发表的关于迟滞效应机理的论文也有类似的表述^[48].

进一步的, 我们综合评价了结构为 $\text{FTO}/\text{NiMgLiO}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PCBM}/\text{Ti}(\text{Nb})\text{O}_x/\text{Ag}$ 的反式 p-i-n 平面结构电池的性能. 尤其是稳定性方面, 其与正式结构电池有很大的不同, 我们的界面材料没有任何不稳定因素存在. NiMgLiO 、PCBM、 $\text{Ti}(\text{Nb})\text{O}_x$ 与钙钛矿化学相容性很好. PCBM 的疏水性质和无机界面层都对钙钛矿层起到了保护作用. 与迄今为止报道的各类型钙钛矿太阳能电池相比, 该器件的稳定性属于最好的水平, 如图 9 所示, 1000 h 持续光照老化前后的性能衰减 $<10\%$.

最后, 由于解决了钙钛矿太阳能电池的高效率、迟滞现象、器件稳定性、大面积器件均匀性和一致性

图 7 基于重掺杂无机界面层的反式 p-i-n 平面结构钙钛矿太阳能电池结构示意图^[53] (网络版彩图)

图 8 (a) 取决于扫描条件的电池迟滞效应; (b) 统计 40 块不同批次(小面积)电池性能的均一性和正反扫差异^[53] (网络版彩图)

图 9 一批次 10 块大面积(1.02 cm²)电池 1000 h 连续光照老化测试结果(测试光强: 100 mW cm⁻²; 环境温度: 25℃; 短路情况连续电流输出). (a) 归一化效率衰减<10%; (b) 效率绝对值衰减统计图^[53] (网络版彩图)

等重要问题, 因此我们得以首次在国际权威太阳能电池认证机构 AIST 认证成功大面积(>1 cm²)钙钛矿太阳能电池国际最高效率(15%), 首次将大面积钙钛

矿太阳能电池写进权威太阳能效率记录表 Solar Cell Efficiency Tables (Version 46), 列入 Table I. 这之前韩国 Seok 等在新port 认证的小面积电池结果

不同, 他们的认证结果列入 Table III, 被归类为“Notable Exceptions”和“Not Class Records”^[40]. 小面积测试容易引起较大测量误差. 大面积器件往往因为界面存在针孔和裂缝使得电池效率下降迅速. 最近, *Nature* 子刊针对严格测试的重要性等问题连续发表了几篇评论文章^[103~106]. *Science* 特别评论指出: 大面积钙钛矿电池认证成功, 使得钙钛矿太阳能电池的性能指标首次能够与其他类型太阳能电池在同一个标准下进行比较^[41]. Grätzel 等^[107]接受英国皇家化学学会专访时以“Thin Film Perovskite Solar Cell Passes the Efficiency Test”为题正面评价了该工作.

3.4 反式结构电池的前景与展望

我们将反式平面结构电池的效率提高到了创记录的 18.3%, 且填充因子 0.83 (小面积电池)比正式结构小面积电池的认证结果更高, 这仅仅是基于 MAPbI₃ 得到的结果. 通过进一步改进钙钛矿薄膜质量和组分(如以 NH₂-CH=NH₂⁺离子取代 CH₃NH₃⁺离子), 相信反式结构电池的效率记录可以很快推进到

20%甚至更高的水平. 迟滞效应小、稳定性好等因素, 我们认为反式结构的钙钛矿电池在认证时更有优势, 更容易取得成功.

而关于稳定性则需要做更多更深入的研究工作, 目前的器件仍存在一定程度的衰减(尽管衰减较小), 除了所使用钙钛矿材料 CH₃NH₃PbI₃ 自身可能的分解外, 可能与封装强度也有关. 通过成分调控将 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿材料的结晶温度(反之也是晶体退化温度)从目前的 70~80℃ 提升到 100~120℃ 以上, 研究解决卤化物钙钛矿材料离子移动等深层次的稳定性问题, 并采用更可靠的封装方式避免湿气的缓慢渗透, 将有可能得到寿命足够长的电池器件. 最后, 在关注钙钛矿太阳能电池器件高效和稳定性的同时, 通过尝试替换或掺杂其他无毒金属元素, 减少钙钛矿材料中有毒重金属 Pb 的含量, 研发出稳定、高效的无铅和少铅钙钛矿太阳能电池. 一旦高效率、低成本、稳定、环保四要素全部满足, 钙钛矿太阳能电池大规模产业化应用的前景将十分可观, 有可能颠覆未来光伏产业的格局, 为解决能源和环境问题提供切实可行的技术方案.

参考文献

- Green MA. *Prog Photovolt: Res Appl*, 2001, 9: 123–135
- Green MA. *Prog Photovolt: Res Appl*, 2009, 17: 183–189
- Jackson P, Hariskos D, Lotter E, Paetel S, Wuerz R, Menner R, Wischmann W, Powalla M. *Prog Photovolt: Res Appl*, 2011, 19: 894–897
- Parida B, Iniyan S, Goic R. *Renew Sust Energy Rev*, 2011, 15: 1625–1636
- Science News. *Science*, 2013, 342: 1438–1439
- http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- Kamat PV. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 3713–3714
- Gao P, Grätzel M, Nazeeruddin MK. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2448–2463
- Park NG. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 2423–2429
- Xing G, Mathews N, Sun S, Lim SS, Lam YM, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum TC. *Science*, 2013, 342: 344–347
- Grätzel M. *Nat Mater*, 2014, 13: 838–842
- Borriello I, Cantele G, Ninno D. *Phys Rev B*, 2008, 77: 235214
- Li C, Lu X, Ding W, Feng L, Gao Y, Guo Z. *Acta Crystallogr Sect B*, 2008, 64: 702–707
- Green MA, Ho-Baillie A, Snaith HJ. *Nat Photonics*, 2014, 8: 506–514
- Ogomi Y, Morita A, Tsukamoto S, Saitho T, Fujikawa N, Shen Q, Toyoda T, Yoshino K, Pandey SS, Ma T, Hayase S. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 1004–1011
- Hao F, Stoumpos CC, Cao DH, Chang RPH, Kanatzidis MG. *Nat Photonics*, 2014, 8: 489–494
- Hao F, Stoumpos CC, Chang RPH, Kanatzidis MG. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8094–8099
- Zuo F, Williams ST, Liang PW, Chueh C, Liao C, Jen AKY. *Adv Mater*, 2014, 26: 6454–6460
- Noel NK, Stranks SD, Abate A, Wehrenfennig C, Guarnera S, Haghighirad A, Sadhanala A, Eperon GE, Pathak SK, Johnston MB, Petrozza A, Herz LM, Snaith HJ. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 3061–3068
- Hao F, Stoumpos CC, Guo P, Zhou N, Marks TJ, Chang RPH, Kanatzidis MG. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 11445–11452
- Krishnamoorthy T, Ding H, Yan C, Leong WL, Baikie T, Zhang Z, Sherburne M, Li S, Asta M, Mathews N, Mhaisalkar SG. *J Mater*

- Chem A*, 2015, 3: 23829–23832
- 22 Park B, Philippe B, Zhang X, Rensmo H, Boschloo G, Johansson EMJ. *Adv Mater*, 2015, 27: 6806–6813
- 23 陈炜, 王欢, 张文君. 一种 Sr-Pb 二元金属复合钙钛矿材料及其制备和应用方法. 中国专利, CN201510397349.8, 2015-7-7
- 24 陈炜, 徐尧, 王欢. 一种二元金属复合钙钛矿材料、制备方法及其应用. 中国专利, CN201511000522.2, 2015-12-24
- 25 Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6050–6051
- 26 Im JH, Lee CR, Lee JW, Park SW, Park NG. *Nanoscale*, 2011, 3: 4088–4093
- 27 Kim HS, Lee CR, Im JH, Lee KB, Moehl T, Marchioro A, Moon SJ, Humphry-Baker R, Yum JH, Moser JE, Grätzel M, Park NG. *Sci Rep*, 2012, 2: 591
- 28 Lee MM, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami TN, Snaith HJ. *Science*, 2012, 338: 643–647
- 29 Burschka J, Pellet N, Moon SJ, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin MK, Grätzel M. *Nature*, 2013, 499: 316–319
- 30 Liu M, Johnston MB, Snaith HJ. *Nature*, 2013, 501: 395–398
- 31 Jeon NJ, Noh JH, Kim YC, Yang WS, Ryu S, Seok SI. *Nat Mater*, 2014, 13: 897–903
- 32 Mei A, Li X, Liu L, Ku Z, Liu T, Rong Y, Xu M, Hu M, Chen J, Yang Y, Grätzel M, Han H. *Science*, 2014, 345: 295–298
- 33 Zhou H, Chen Q, Li G, Luo S, Song TB, Duan HS, Hong Z, You J, Liu Y, Yang Y. *Science*, 2014, 345: 542–546
- 34 Jeon NJ, Noh JH, Yang WS, Kim YC, Ryu S, Seo J, Seok SI. *Nature*, 2015, 517: 476–480
- 35 Yang WS, Noh JH, Jeon NJ, Kim YC, Ryu S, Seo J, Seok SI. *Science*, 2015, 348: 1234–1237
- 36 Snaith HJ. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 3623–3630
- 37 Hodes G, Cahen D. *Nat Photonics*, 2014, 8: 87–88
- 38 Service RF. *Science*, 2014, 344: 458
- 39 <http://www.rsc.org/chemistryworld/2015/02/meteoritic-rise-perovskite-solar-cells-under-scrutiny-over-efficiencies>
- 40 Green MA, Emery K, Hishikawa Y, Warta W, Dunlop ED. *Prog Photovolt: Res Appl*, 2015, 23: 805–812
- 41 Sessolo M, Bolink HJ. *Science*, 2015, 350: 917
- 42 Im JH, Chung J, Kim SJ, Park NG. *Nanoscale Res Lett*, 2012, 7: 1–7
- 43 Kakiage K, Kyomen T, Hanaya M. *Chem Lett*, 2013, 42: 1520–1521
- 44 Zhao Y, Zhu K. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 2880–2884
- 45 Li W, Li J, Wang L, Niu G, Gao R, Qiu Y. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 11735–11740
- 46 Wang H, Zeng X, Huang Z, Zhang W, Qiao X, Hu B, Zou X, Wang M, Cheng Y, Chen W. *ACS Appl Mater Interf*, 2014, 6: 12609–12617
- 47 Chen HW, Sakai N, Ikegami M, Miyasaka T. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 164–169
- 48 Wu B, Fu K, Yantara N, Xing G, Sun S, Sum TC, Mathews N. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1500829
- 49 Liu J, Wu Y, Qin C, Yang X, Yasuda T, Islam A, Zhang K, Peng W, Chen W, Han L. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2963–2967
- 50 Qin P, Tanaka S, Ito S, Tetreault N, Manabe K, Nishino H, Nazeeruddin MK, Grätzel M. *Nat Commun*, 2014, 5: 3834
- 51 Jeng JY, Chiang YF, Lee MH, Peng SR, Guo TF, Chen P, Wen TC. *Adv Mater*, 2013, 25: 3727–3732
- 52 Heo JH, Han HJ, Kim D, Ahn TK, Im SH. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 1602–1608
- 53 Chen W, Wu Y, Yue Y, Liu J, Zhang W, Yang X, Chen H, Bi E, Ashraful I, Gratzel M, Han L. *Science*, 2015, 350: 944–948
- 54 Snaith HJ, Abate A, Ball JM, Eperon GE, Leijtens T, Noel NK, Stranks SD, Wang JTW, Wojciechowski K, Zhang W. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 1511–1515
- 55 Stranks SD, Eperon GE, Grancini G, Menelaou C, Alcocer MJP, Leijtens T, Herz LM, Petrozza A, Snaith HJ. *Science*, 2013, 342: 341–344
- 56 Sun S, Salim T, Mathews N, Duchamp M, Boothroyd C, Xing G, Sum TC, Lam YM. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 399–407
- 57 Kim HB, Choi H, Jeong J, Kim S, Walker B, Song S, Kim JY. *Nanoscale*, 2014, 6: 6679–6683
- 58 Bai S, Jin Y, Gao F. *Adv Funct Mater*, 2015: 535–566
- 59 You J, Yang YM, Hong Z, Song TB, Meng L, Liu Y, Jiang C, Zhou H, Chang WH, Li G, Yang Y. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 183902
- 60 Malinkiewicz O, Yella A, Lee YH, Espallargas GM, Graetzel M, Nazeeruddin MK, Bolink HJ. *Nat Photonics*, 2014, 8: 128–132
- 61 Lin Q, Armin A, Nagiri RCR, Burn PL, Meredith P. *Nat Photonics*, 2015, 9: 106–112
- 62 Lim KG, Kim HB, Jeong J, Kim H, Kim JY, Lee TW. *Adv Mater*, 2014, 26: 6461–6466
- 63 Yan W, Li Y, Sun W, Peng H, Ye S, Liu Z, Bian Z, Huang C. *RSC Adv*, 2014, 4: 33039–33046
- 64 Wu Z, Bai S, Xiang J, Yuan Z, Yang Y, Cui W, Gao X, Liu Z, Jin Y, Sun B. *Nanoscale*, 2014, 6: 10505–10510
- 65 Docampo P, Ball JM, Darwich M, Eperon GE, Snaith HJ. *Nat Commun*, 2013, 4: 1–6
- 66 Subbiah AS, Halder A, Ghosh S, Mahuli N, Hodes G, Sarkar SK. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 1748–1753

- 67 You J, Meng L, Song TB, Guo TF, Yang YM, Chang WH, Hong Z, Chen H, Zhou H, Chen Q, Liu Y, Marco ND, Yang Y. *Nat Nanotechnol*, 2016, 11: 75–81
- 68 You J, Hong Z, Yang YM, Chen Q, Cai M, Song TB, Chen CC, Lu S, Liu Y, Zhou H, Yang Y. *ACS Nano*, 2014, 8: 1674–1680
- 69 Liang PW, Liao CY, Chueh CC, Zuo F, Williams ST, Xin XK, Lin J, Jen AKY. *Adv Mater*, 2014, 26: 3748–3754
- 70 Xiao Z, Bi C, Shao Y, Dong Q, Wang Q, Yuan Y, Wang C, Gao Y, Huang J. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2619–2623
- 71 Seo J, Park S, Chan Kim Y, Jeon NJ, Noh JH, Yoon SC, Seok SI. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2642–2646
- 72 Xiao Z, Dong Q, Bi C, Shao Y, Yuan Y, Huang J. *Adv Mater*, 2014, 26: 6503–6509
- 73 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: 1749–1758
- 74 Chueh CC, Liao CY, Zuo F, Williams ST, Liang PW, Jen AKY. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 9058–9062
- 75 Min J, Zhang ZG, Hou Y, Ramirez Quiroz CO, Przybilla T, Bronnbauer C, Guo F, Forberich K, Azimi H, Ameri T, Spiecker E, Li Y, Brabec CJ. *Chem Mater*, 2015, 27: 227–234
- 76 Azimi H, Ameri T, Zhang H, Hou Y, Quiroz COR, Min J, Hu M, Zhang ZG, Przybilla T, Matt GJ, Spiecker E, Li Y, Brabec CJ. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1401692
- 77 Nie W, Tsai H, Asadpour R, Blancon JC, Neukirch AJ, Gupta G, Crochet JJ, Chhowalla M, Tretiak S, Alam MA, Wang HL, Mohite AD. *Science*, 2015, 347: 522–525
- 78 Liang PW, Chueh CC, Williams ST, Jen AKY. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1402321
- 79 Liu X, Jiao W, Lei M, Zhou Y, Song B, Li Y. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 9278–9284
- 80 Zhang LQ, Zhang XW, Yin ZG, Jiang Q, Liu X, Meng JH, Zhao YJ, Wang HL. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 12133–12138
- 81 Wu CG, Chiang CH, Tseng ZL, Nazeeruddin MK, Hagfeldt A, Grätzel M. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 2725–2733
- 82 Xue Q, Chen G, Liu M, Xiao J, Chen Z, Hu Z, Jiang XF, Zhang B, Huang F, Yang W, Yip HL, Cao Y. *Adv Energy Mater*, 2016, 2: 1502021
- 83 Wang KC, Jeng JY, Shen PS, Chang YC, Diao EW, Tsai CH, Chao TY, Hsu HC, Lin PY, Chen P, Guo TF, Wen TC. *Sci Rep*, 2014, 4: 4756
- 84 Jeng JY, Chen KC, Chiang TY, Lin PY, Tsai TD, Chang YC, Guo T, Chen P, Wen TC, Hsu YJ. *Adv Mater*, 2014, 26: 4107–4113
- 85 Hu L, Peng J, Wang W, Xia Z, Yuan J, Lu J, Huang X, Ma W, Song H, Chen W, Cheng Y, Tang J. *ACS Photonics*, 2014, 1: 547–553
- 86 Zhu Z, Bai Y, Zhang T, Liu Z, Long X, Wei Z, Wang Z, Zhang L, Wang J, Yan F, Yang S. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 126: 12779–12783
- 87 Wang KC, Shen PS, Li MH, Chen S, Lin MW, Chen P, Guo TF. *ACS Appl Mater Interf*, 2014, 6: 11851–11858
- 88 Cui J, Meng F, Zhang H, Cao K, Yuan H, Cheng Y, Huang F, Wang M. *ACS Appl Mater Interf*, 2014, 6: 22862–22870
- 89 Kim JH, Liang P, Williams ST, Cho N, Chueh C, Glaz MS, Ginger DS, Jen AKY. *Adv Mater*, 2015, 27: 695–701
- 90 Chen W, Wu Y, Liu J, Qin C, Yang X, Islam A, Cheng Y, Han L. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 629–640
- 91 Park JH, Seo J, Park S, Shin SS, Kim YC, Jeon NJ, Shin H, Ahn TK, Noh JH, Yoon SC, Hwang CS, Seok SI. *Adv Mater*, 2015, 27: 4013–4019
- 92 Xiong D, Zeng X, Zhang W, Wang H, Zhao X, Chen W, Cheng YB. *Inorg Chem*, 2014, 53: 4106–4116
- 93 Xu Z, Xiong D, Wang H, Zhang W, Zeng X, Ming L, Chen W, Xu X, Cui J, Wang M, Powar S, Bach U, Cheng YB. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 2968–2976
- 94 Xiong D, Xu Z, Zeng X, Zhang W, Chen W, Xu X, Wang M, Cheng YB. *J Mater Chem*, 2012, 22: 24760–24768
- 95 Xiong D, Zhang W, Zeng X, Xu Z, Chen W, Cui J, Wang M, Sun L, Cheng YB. *ChemSusChem*, 2013, 6: 1432–1437
- 96 Xu X, Zhang B, Cui J, Xiong D, Shen Y, Chen W, Sun L, Cheng YB, Wang M. *Nanoscale*, 2013, 5: 7963–7969
- 97 Xu X, Cui J, Han J, Zhang J, Zhang Y, Luan L, Alemu G, Wang Z, Shen Y, Xiong D, Chen W, Wei Z, Yang S, Hu B, Cheng Y, Wang M. *Sci Rep*, 2014, 4: 1–8
- 98 Huang Z, Zeng X, Wang H, Zhang W, Li Y, Wang M, Cheng YB, Chen W. *RSC Adv*, 2014, 4: 60670–60674
- 99 Irwin MD, Buchholz DB, Hains AW, Chang RP, Marks TJ. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 2783–2787
- 100 Liu F, Dong Q, Wong MK, Djurišić AB, Ng A, Ren Z, Shen Q, Surya C, Chan WK, Wang J, Ng AMC, Liao C, Li H, Shih K, Wei C, Su H, Dai J. *Adv Energy Mater*, 2016, doi: 10.1002/aenm.201502206
- 101 Kim YC, Jeon NJ, Noh JH, Yang WS, Seo J, Yun JS, Ho-Baillie A, Huang S, Green MA, Seidel J, Ahn TK, Seok SI. *Adv Energy Mater*, 2015, doi: 10.1002/aenm.201502104
- 102 Bi D, Tress W, Dar MI, Gao P, Luo J, Renevier C, Schenk K, Abate A, Giordano F, Correa Baena JP, Decoppet JD, Zakeeruddin SM, Nazeeruddin MK, Grätzel M, Hagfeldt A. *Sci Adv*, 2016, 2: e1501170
- 103 Beard MC, Luther JM, Nozik AJ. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 951–954
- 104 Zimmermann E, Ehrenreich P, Pfadler T, Dorman JA, Weickert J, Schmidt-Mende L. *Nat Photonics*, 2014, 8: 669–672

- 105 Jayawardena KDGI, Rozanski LJ, Mills CA, Silva SRP. *Nat Photonics*, 2015, 9: 207–208
- 106 Bringing solar cell efficiencies into the light [Editorial]. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 657. <http://www.nature.com/nnano/journal/v9/n9/full/nnano.2014.206.html?message-global=remove>
- 107 <http://www.rsc.org/chemistryworld/2015/10/thin-film-perovskite-solar-cell-passes-efficiency-test-0>

Inverted “p-i-n” structure perovskite solar cells

Yao Xu, Xianwei Zeng, Wenjun Zhang, Jingchao Xu, Wei Chen^{*}

Wuhan National Laboratory for Optoelectronics; Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

^{*}Corresponding author (email: wnlochenwei@hust.edu.cn)

Abstract: In recent years, the power conversion efficiencies (PCEs) of organic-inorganic metal halide perovskite solar cells (PSCs) have been dramatically elevated from 3.8% to 21.0%. This remarkable progress is closely associated with the specific photoelectrical properties of perovskite light absorbers, such as appropriate and direct band gap, low excitation binding energy, high molar extinction coefficient, and specific dipolar charge transfer property. However, there have been some challenging issues of stability and hysteresis, which should be urgently addressed for high efficiency photovoltaic devices. In this short overview, we combine the latest evolution on PSCs device structures in the world and our research progress on inverted p-i-n structure solar cells, and try to clarify some intrinsic difference among structures and some general principle to design high performance PSCs with high stability and eliminated hysteresis. The current status of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) and nickel oxide (NiO) p-type hole transport layer have been specially summarized.

Keywords: perovskite solar cell, inverted planar structure, nickel oxide, hole transport layer, interfacial engineering, hysteresis, large area, stability

doi: 10.1360/N032016-00024