

# 低维黑磷制备及其在太阳能电池中的应用研究进展

余夏辉<sup>1,2</sup>, 杜凯翔<sup>1,2</sup>, 杨培志<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 云南 昆明 650500;

<sup>2</sup>云南师范大学太阳能研究所, 云南 昆明 650500

**摘要** 黑磷是一种新型的二维半导体材料, 其具备随层数可调的直接带隙和高载流子迁移率等特性, 与块体黑磷相比, 低维黑磷具有结构、性能优势, 有极大的潜在应用价值。目前, 已有多个课题组成功制备出不同形貌的低维黑磷, 并将其应用于太阳能电池的活性层、电子传输层和空穴传输层中, 使电池的转换效率得到不同程度的提升。具体介绍了低维黑磷的制备方法, 综述了低维黑磷在太阳能电池领域的相关应用研究进展, 提出了亟需解决的问题, 并展望了其未来的发展趋势。

**关键词** 材料; 低维黑磷; 制备; 太阳能电池

**中图分类号** O439 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/LOP56.140001

## Preparation of Low-Dimensional Black Phosphorus and its Application in Solar Cells

Yu Xiahui<sup>1,2</sup>, Du Kaixiang<sup>1,2</sup>, Yang Peizhi<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Renewable Energy Advanced Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Kunming, Yunnan 650500, China;

<sup>2</sup>Solar Energy Research Institute, Yunnan Normal University, Kunming, Yunnan 650500, China

**Abstract** Black phosphorus is a new type of two-dimensional semiconductor material that has attracted extensive attention because of its tunable direct band gap and high carrier mobility. Compared with bulk black phosphorus, low-dimensional black phosphorus has a greater potential application value because of its structural and performance advantages. In recent years, many research groups have successfully prepared low-dimensional black phosphorus with different morphologies and applied them to the active layer, electron transport layer, and hole transport layer of solar cells, such that the conversion efficiency is improved to different degrees. This study introduces a preparation method of low-dimensional black phosphorus, focuses on its research progress in the field of solar cells, puts forward the problems that must be solved, and forecasts the future development trend of low-dimensional black phosphorus.

**Key words** materials; low-dimensional black phosphorus; preparation; solar cells

**OCIS codes** 160.2100; 160.5293; 230.0250; 300.6550

## 1 引言

与传统的体材料不同, 二维材料层内通过化学键键合, 层间通过较弱的范德瓦耳斯力相互作用, 形成特殊的原子结构。特殊的原子结构使二维材料具备一些不同于体材料的优异性能, 已成为近年来的研究热点。例如, 以石墨烯和二硫化钼为代表的二

维材料已得到广泛关注, 然而, 它们的固有属性——石墨烯的零带隙特性以及多层二硫化钼的间接带隙, 在一定程度上制约了它们的应用。

黑磷作为一种新型的二维材料, 具有随层数可调的直接带隙特性, 且具有较高的迁移率/开关比和平面内很强的各向异性等优点, 引起了学者们的研究兴趣。2014 年以来, 关于黑磷的研究迎来井喷式

收稿日期: 2018-12-17; 修回日期: 2019-01-22; 录用日期: 2019-02-26

基金项目: 国家自然科学基金(51362031)、云南省基础研究重点项目(2017FA024)、云南省高校科技创新团队支持计划

\* E-mail: pzhyang@hotmail.com

发展,研究范围涉及块体黑磷、低维黑磷的制备及其抗氧化,黑磷的性能及其应用研究等。获得低成本、高质量的低维黑磷是其广泛应用的关键因素,也是研究的重要目标。本文总结了低维黑磷的制备方法及其在太阳电池中的应用进展,并展望了其发展趋势。

## 2 黑磷的制备

磷具有多种同素异形体,如红磷、白磷、黑磷等,黑磷在自然状态下不存在。块体黑磷通常是在高温高压下由白磷或红磷转化而来。低维黑磷常以块体黑磷为原料,通过机械剥离法或液相剥离法等方法制备。常温下的黑磷为正交晶系,其晶体结构如图1所示,图1(c)中 $a_1$ 、 $a_2$ 为黑磷的晶格常数。

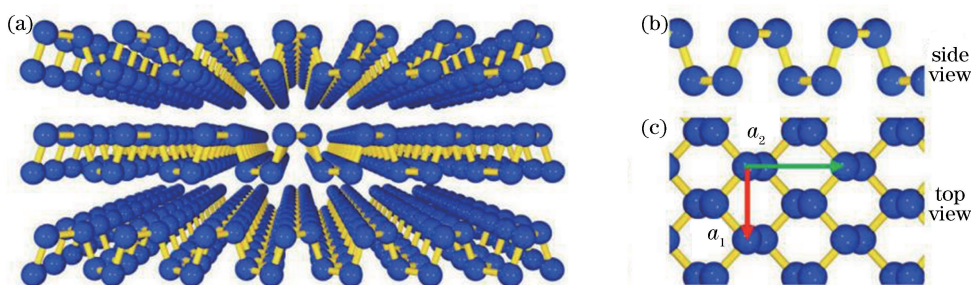


图1 黑磷的晶体结构图。(a)侧视图;(b)单层黑磷侧视图;(c)单层黑磷俯视图

Fig. 1 Crystal structures of black phosphorus. (a) Side view; (b) side view of single layer black phosphorus; (c) top view of single layer black phosphorus

### 2.2 低维黑磷的制备

低维黑磷包括二维纳米片、一维纳米线和零维量子点,目前,已经可以通过机械剥离法、液相剥离法和化学气相沉积(CVD)等制备二维黑磷和零维黑磷量子点(BPQDs)。与块体黑磷相比,低维黑磷具有结构、性能优势以及更大的应用价值。因此,如何高效可控地制备低维黑磷就显得至关重要。低维黑磷的制备现已成为近年来的研究热点。

#### 2.2.1 机械剥离法

机械剥离法是一种常见的二维材料制备方法,该方法通过胶带在体材料表面反复粘撕,并将附着的二维材料转移到 $\text{SiO}_2$ 或Si衬底上,以达到制备二维材料的目的,其表面粘连的残余胶带可利用丙酮和异丙醇清洗去除。此方法最早用于剥离石墨烯,后来被引进到二维黑磷的制备中。2014年,Liu等<sup>[6]</sup>率先通过机械剥离法得到了厚度为0.85 nm的黑磷,虽然该厚度值大于单层黑磷厚度的理论值,但考虑到黑磷与基底材料的不同可能会影响表征结果,且文献表明制备的其他单层二维材料实测厚度

### 2.1 块体黑磷的制备

块体黑磷的首次制备可追溯到1914年,Bridgman等<sup>[1]</sup>在200 °C、1.2 GPa的高压条件下,以白磷为原料制备了具有 $2.69 \text{ g/cm}^3$ 高密度的黑磷多晶,该黑磷多晶在400 °C的高温下不会自燃;1982年,Shirovani等<sup>[2]</sup>在2.3 GPa、500 °C的条件下,在楔形立方高压装置中通过熔融红磷的方法成功制备了大量的黑磷单晶;同年,Endo等<sup>[3]</sup>将黑磷多晶加热至900 °C熔融,再缓慢降温到600 °C,制得了尺寸为 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的黑磷单晶;2007年,Park等<sup>[4]</sup>利用高能球磨法制备了斜方晶系的黑磷;同年,Lange等<sup>[5]</sup>在红磷中加入Au、Sn和 $\text{SnI}_4$ ,加热到600 °C后冷却到室温,首次在低压条件下成功制备了黑磷单晶。

也大于理论值,故结合性能表征,可推测该实验所制备的材料为单层黑磷;Li等<sup>[7]</sup>也利用此方法从块体黑磷单晶中剥离得到厚度为5 nm的二维黑磷,并将其成功应用于场效应晶体管上。

通常,为得到某些特定层数或尺寸的二维材料,常将机械剥离法与刻蚀法结合起来使用,常用的刻蚀方法有激光刻蚀、等离子体刻蚀和退火刻蚀。Lu等<sup>[8]</sup>采用 $\text{Ar}^+$ 等离子体刻蚀减薄的方法得到了不同层数的二维黑磷,如图2所示,制备的二维黑磷样品很好地保持了黑磷的完整性(图2(b)中1L~5L分别为刻蚀减薄后得到的层数)。为了优化剥离工序,也有课题组在使用胶带剥离二维黑磷后,通过干法转移技术将二维黑磷进行转移。该过程有利于增加产率,减少胶带残留污染<sup>[9]</sup>。

采用机械剥离法制备的二维材料不含杂质,较为纯净,可用于材料性能表征,但该方法对操作人员要求较高,且剥离的随机性较大,最终获得的材料厚度不易控制,产量较低,不利于规模化生产。另外,剥离出来的二维黑磷直接暴露于空气中,容易氧化降解。

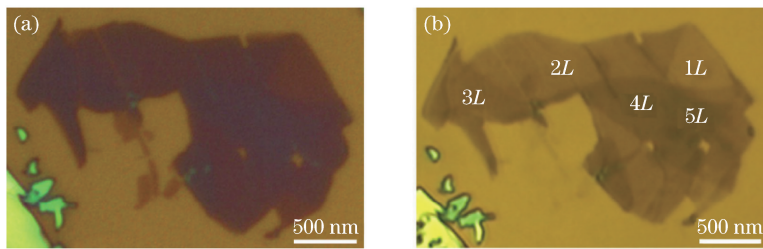


图2 Ar<sup>+</sup>等离子体刻蚀前后黑磷的光学图像。(a)刻蚀前;(b)刻蚀后

Fig. 2 Optical images of black phosphorus before and after Ar<sup>+</sup> plasma etching. (a) Before etching; (b) after etching

### 2.2.2 液相剥离法

液相剥离法是另一种较为常见的二维材料制备方法,该方法通过超声波、微波、电化学等手段提供外部作用力,使溶剂与材料发生相互作用,破坏材料层间的范德瓦耳斯力,从而得到少层甚至单层的二维材料。理想的溶剂需与材料间具有合适的表面能,在剥离材料的同时还具有防止材料重新聚集或沉淀堆叠的作用。

研究人员采用液相剥离法已成功制备出石墨烯、过渡金属硫化物和六方氮化硼等材料,因此将其引入到二维黑磷的制备中来。2014年,Brent等<sup>[10]</sup>首次采用液相法将黑磷分散在N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中水浴超声24h,离心纯化后,得到平均尺寸为200nm的二维黑磷纳米片,延长超声时间后,制得了尺寸更小的二维黑磷;

Guo等<sup>[11]</sup>在NMP中加入饱和NaOH溶液,显著改善了二维黑磷的剥离效果,且使分散液更加稳定,不易团聚;Yasaei等<sup>[12]</sup>研究了不同表面能的溶剂对剥离效果的影响,发现非质子溶剂和极性溶剂有利于黑磷的剥离,常见的有N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO);Zhu等<sup>[13]</sup>研究了异丙醇(IPA)、NMP、DMF、DMSO这4种溶剂的剥离效果,发现溶剂的表面张力越大,剥离所得黑磷的尺寸越小。

液相剥离法常用的有机溶剂一般难以去除,为此,Kang等<sup>[14]</sup>以除氧水为溶剂,同时加入一些表面活性剂辅助进行黑磷的剥离,所剥离出的黑磷片层更薄且更有利于保存;Ambrosi等<sup>[15]</sup>为了排除超声等外部作用力可能给黑磷晶体结构带来的损伤,在酸性水溶液中采用电化学剥离黑磷的方法,制备了尺寸为 $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ 的二维黑磷纳米片,如图3所示。

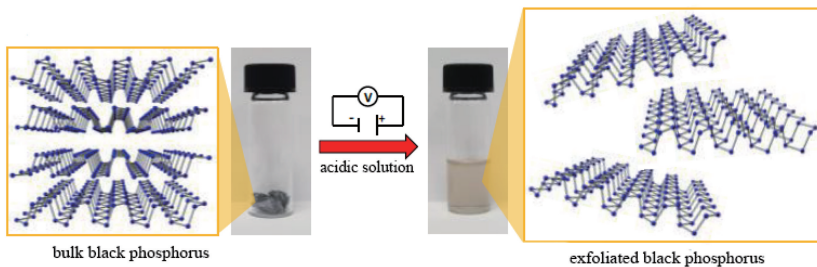


图3 电化学法制备二维黑磷

Fig. 3 Preparation of two-dimensional black phosphorus by electrochemical method

通过改变液相剥离法的实验条件可进一步破坏层内的共价键,因此,此方法是制备黑磷量子点的有效方法。2015年,Zhang等<sup>[16]</sup>以探针超声结合冰浴超声的方法,制备了平均尺寸为4.9nm,平均厚度为1.9nm的黑磷量子点,制备过程如图4所示;Sun等<sup>[17]</sup>采用类似的方法,制备了平均尺寸为2.6nm,平均厚度为1.5nm的黑磷量子点,发现其在808nm处具有较大的消光系数。

基于液相法的溶剂热合成法也是制备纳米材料的常用方法。Xu等<sup>[18]</sup>采用此方法制得了尺寸为2.1nm的黑磷量子点,如图5所示。另外,还可

以尝试采用剪切剥离制备黑磷量子点的方法。Zhu等<sup>[13]</sup>以块体黑磷为原料,利用搅拌机高速旋转产生的剪切力制备黑磷量子点,最终在DMSO溶剂中剥离出平均尺寸为2.25nm,平均厚度为0.92nm的黑磷量子点,如图6所示。为了理解剥离原理,其将实验结果与流体力学理论相结合,证明只要当剪切速率大于 $10^4\text{ s}^{-1}$ 时,即可剥离黑磷量子点。本文作者所在实验室尝试将微波法引入到黑磷量子点的制备,成功制备了形貌均匀的黑磷量子点,发现随着微波功率的增加,黑磷量子点的尺寸减小。



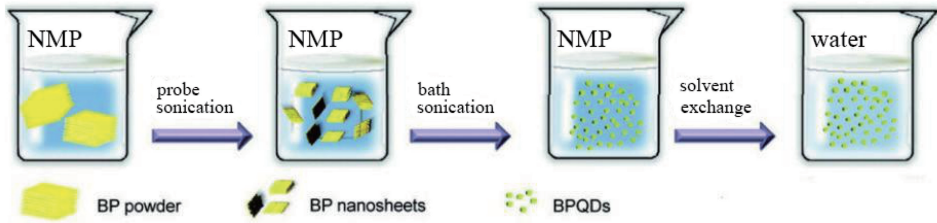


图4 探针超声结合冰浴超声制备黑磷量子点

Fig. 4 Preparation of black phosphorus quantum dots by probe ultrasonic combined with ice bath ultrasonic

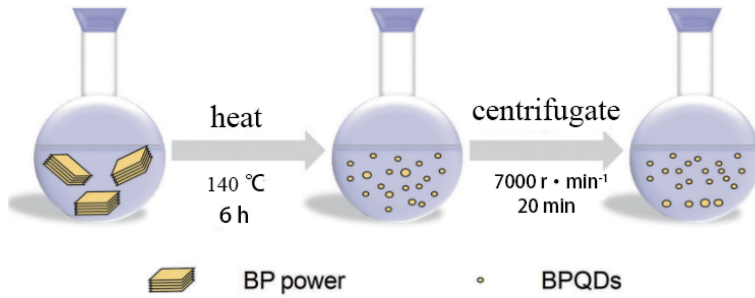


图5 溶剂热法制备黑磷量子点

Fig. 5 Preparation of black phosphorus quantum dots by solvothermal method

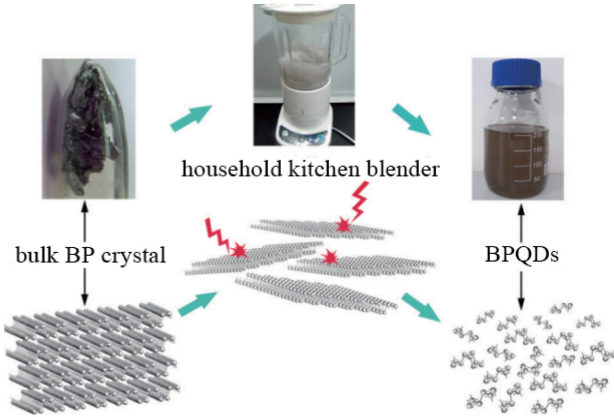


图6 剪切法制备黑磷量子点

Fig. 6 Preparation of black phosphorus quantum dots by shearing method

在液相法制备中,有机溶剂具有隔绝水、氧的作

用,有利于所制备的低维黑磷的保存,但还未找到有效去除残留溶剂的方法。总之,通过改变液相剥离法的工艺条件,如剥离时间、离心转速和选用不同的溶剂等,可得到不同尺寸、厚度的低维黑磷材料。

### 2.2.3 沉积法

化学气相沉积法(CVD)利用一种或多种气相单质或化合物通过化学反应在衬底表面制备薄膜,可生产大面积的二维材料。Smith等<sup>[19]</sup>报道了一种以红磷为原料,利用化学气相沉积法,在硅衬底上原位生长大面积二维黑磷薄膜的方法,并采用该方法制备了平均尺寸为 $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ 的四层二维黑磷,如图7所示。

脉冲激光沉积(PLD)是一种利用激光轰击物体,并将轰击出来的物质沉积在衬底上进而形成薄

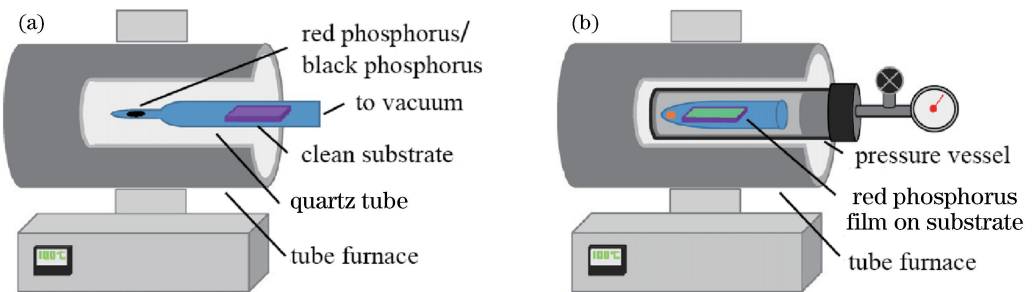


图7 化学气相沉积法示意图。(a)制备红磷薄膜;(b)制备黑磷薄膜

Fig. 7 Diagram of chemical vapor deposition. (a) Preparation of red phosphorus film; (b) preparation of black phosphorus film



膜的方法。Yang 等<sup>[20]</sup>采用此方法在石墨烯/铜和 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上成功制备了非晶黑磷薄膜。

### 3 低维黑磷在太阳能电池中的应用

低维材料具有独特的结构和性能,与体材料相比,其应用范围更广,在温度传感器<sup>[21]</sup>、发光二极管<sup>[22]</sup>和太阳能电池<sup>[23]</sup>等领域具有巨大的应用潜力。黑磷作为一种新型的二维纳米材料,具有独特的平面各向异性、可调节的直接带隙和较高的载流子迁移率等特点,其固有的双极性导电特性使其在光电领域的应用成为可能。自 2014 年以来,其在太阳能电池等光电领域的应用就得到了广泛关注。理论计算表明,黑磷具有随层数可调的带隙(块体 0.3 eV,单层 2.0 eV),通过改变制备条件,可获得不同带隙的低维黑磷,从而能较好地匹配吸收层材料的能级,改善电池对光的吸收效果,因此,其适合于构建高效、低成本的太阳能电池。目前黑磷在光伏领域的应用研究日益增多,包括异质结太阳能电池、染料敏化太阳能电池、有机太阳能电池和钙钛矿太阳能电池等。

#### 3.1 基于低维黑磷的异质结研究

##### 3.1.1 BN-BP-BN 夹层异质结

二维黑磷在大气条件下的稳定性较差,易与氧气和水反应降解,进而使性能退化。为解决该问题,Chen 等<sup>[24]</sup>设计了一种基于光刻技术,利用双层氮化硼封装二维黑磷的方法,高温退火后可得到高质量的 BN-BP-BN 夹层异质结结构,如图 8 所示。退火改善了二维黑磷的高密度电荷陷阱和声子散射,使得其在室温下的迁移率达到  $1350 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,开关比达到  $10^5$ ,低温下的迁移率高达  $2700 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。此异质结避免了二维黑磷与空气的直接接触,在大气环境下性能稳定,有利于进一步的应用研究。

##### 3.1.2 BP/MoS<sub>2</sub> 异质结

PN 结是现代半导体器件的基本构建模块,如二极管、晶体管和太阳能电池等。Deng 等<sup>[25]</sup>分别用机械剥离法和化学气相沉积法制得了二维黑磷和单层二硫化钼,将 P 型黑磷和 N 型二硫化钼相结合制得了异质结,并应用于可调谐二极管,在波长为 633 nm 处具有 418 mA/W 的最大光电检测响应度,外量子效率为 0.3%;由于黑磷层间的堆叠方式影响带隙,Dai 等<sup>[26]</sup>结合密度泛函理论,研究了叠加方式对双层黑磷电子性质和光学性能的影响,发现采用 AB 堆叠时,带隙为 1.04 eV,而采用 AC 堆叠时,带隙仅为 0.78 eV,其基于单层 MoS<sub>2</sub> 和双层黑磷制得的

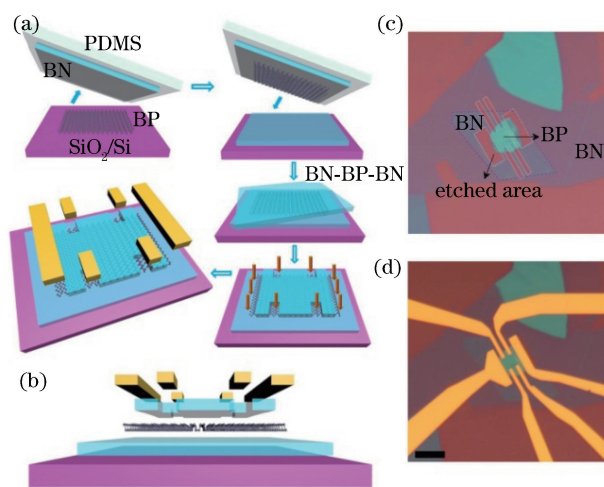


图 8 BN-BP-BN 夹层异质结。(a) 制备工艺图;(b) 器件结构图;(c) O<sub>2</sub> 等离子体刻蚀图;(d) 器件光学图像  
Fig. 8 BN-BP-BN interlayer heterogeneous section. (a) Preparation process diagram; (b) device structural diagram; (c) O<sub>2</sub>-plasma etching; (d) optical image of device

太阳能电池的能量转换效率(PCE)分别达到 18%(AA 堆叠)和 16%(AB 堆叠);Huang 等<sup>[27-28]</sup>结合第一性原理,对 BP/MoS<sub>2</sub> 异质结的结构、电子传输和光学性能等进行了研究,发现外加电场和压应力可调节 BP/MoS<sub>2</sub> 带隙,并观察到了半导体到金属的转变,证明了 BP/MoS<sub>2</sub> 异质结可促进电子和空穴的分离。除太阳能电池外,该结构还在光电探测器、逻辑器件等纳米光电子领域具有广阔的应用前景。

##### 3.1.3 黑磷/PCBM 异质结

Bai 等<sup>[29]</sup>采用研磨和超声结合的方法在 NMP 溶液中制备了黑磷量子点,将其与[6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯(PCBM)结合制得两种不同结构的黑磷/PCBM 异质结,即平面异质结和体异质结,制备路线如图 9 所示。以黑磷/PCBM 异质结为活性层材料,聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)为空穴传输层(HTL)材料,ZnO 为电子传输层(ETL)材料构建太阳能电池,研究发现,黑磷量子点与 PCBM 的能级匹配更利于电荷的传输,如图 10 所示,图中  $E_{bp}$  为黑磷量子点的能级,LOAD 表示负载、外电路,LUMO 表示最低未占分子轨道,HOMO 表示最高占据分子轨道,TV 指理论计算值。与平面异质结相比,体异质结具有更好的吸收谱带和排列良好的分子能级,基于此异质结的太阳能电池转换效率达到了 8.3%,且具有良好的热稳定性和可重复性,为体异质结在太阳能电池中的进一步应用奠定了基础。

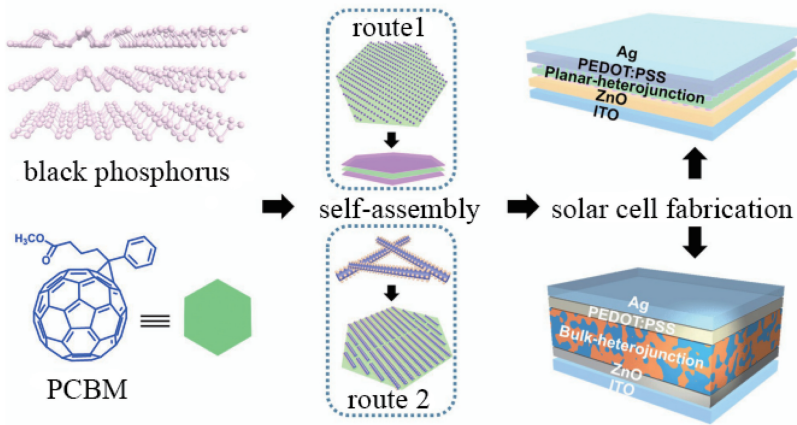


图 9 两种异质结的制备路线

Fig. 9 Preparation route of two kinds of heterojunction

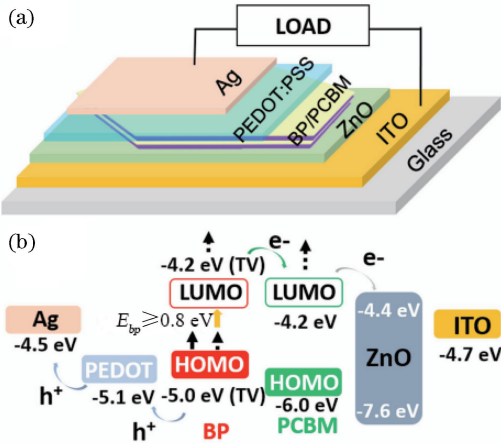


图 10 基于 BP/PCBM 异质结的太阳电池。

(a)结构示意图;(b)能级结构图

Fig. 10 Solar cell based on BP/PCBM heterojunction.

(a) Structural diagram; (b) energy level structure diagram

### 3.2 应用于染料敏化太阳电池

染料敏化太阳电池 (DSSCs) 结构简单, 成本较低, 是目前性价较高的光伏器件之一。近 20 年来, 学者们和工业界一直在寻找新材料以进一步改善电

池性能。Yang 等<sup>[30]</sup> 尝试将黑磷量子点加入准固态双面 N 型 DSSCs 的光阴极, 所制得的染料敏化太阳电池转换效率为 6.85%, 比以纯聚苯胺 (PANI) 为阴极的器件 (5.82%) 提高了 20%, 如图 11 所示。与大多数仅作为光吸收层材料的近红外活性分子染料不同, 黑磷量子点既可作为近红外光吸收层材料, 也可作为电荷传输层材料, 因此, 一定程度上增加了对近红外光的吸收, 减少了电荷的复合, 有利于电荷传输。

### 3.3 应用于有机太阳电池

在有机太阳电池中, 多数二维材料都应用在空穴传输层。Lin 等<sup>[31]</sup> 首次将二维黑磷应用于电子传输层, 由于能级匹配良好, 有利于电子传输, 电池的转换效率达到 8.18% (提高了 11%)。Lin 等制备了常规结构和倒置结构两种有机太阳电池, 以 PTB7 为 N 型活性材料, PC<sub>71</sub>BM 为 P 型活性材料, 分别将二维黑磷旋涂在两种电池的空穴传输层 (PEDOT:PSS) 和电子传输层 (ZnO), 以研究电池性能的变化, 如图 12 所示。当二维黑磷用于空穴传输层时, 电池的短路电流

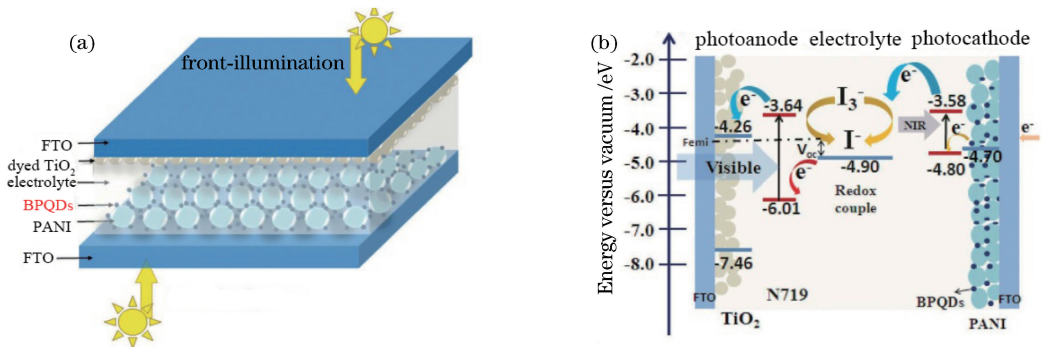


图 11 准固态双面 N 型染料敏化太阳电池。(a)结构示意图;(b)能级图

Fig. 11 Quasi-solid double-sided N-type dye-sensitized solar cell. (a) Structural diagram; (b) energy level diagram

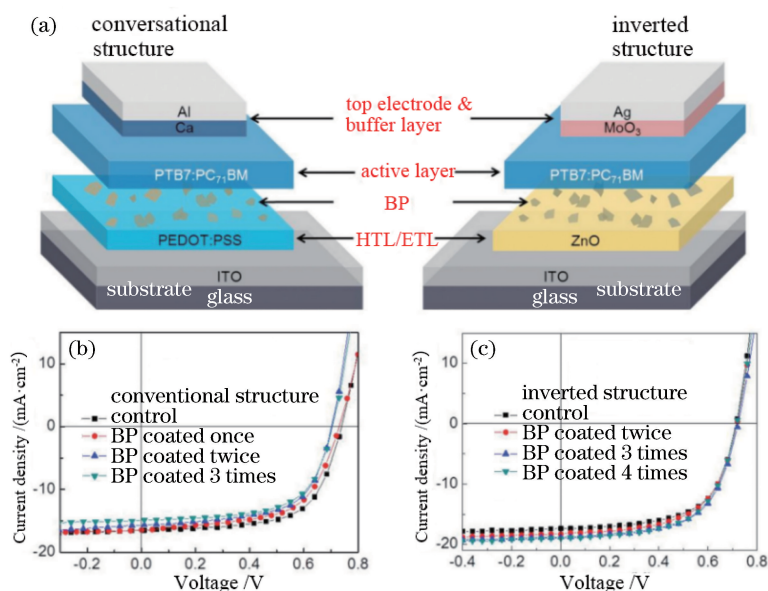


图 12 两种有机太阳能电池。(a) 太阳能电池的结构示意图；(b) 常规结构的  $J$ - $V$  特性曲线；(c) 倒置结构的  $J$ - $V$  特性曲线  
Fig. 12 Two kinds of organic solar cells. (a) Diagram of solar cell; (b)  $J$ - $V$  characteristic curve of conventional structure; (c)  $J$ - $V$  characteristic curve of inverted structure

密度( $J_{sc}$ )和开路电压( $V_{oc}$ )均下降,电池转换效率下降,电池性能降低的原因可能是所制备的二维黑磷带隙与空穴传输层不匹配,影响了空穴的传输;而二维黑磷用于电子传输层时,二维黑磷与 ZnO 和 PC<sub>71</sub>BM 之间的能带匹配良好,电池的短路电流密度和开路电压得到提升,电池的转换效率提高。进一步优化工艺后发现,当旋涂次数为 3 次,即黑磷厚度为 10 nm 时,效率提升幅度最大。

近年来,硅基有机/无机光伏器件得到了快速发展。在与 Si 形成异质结的各种有机材料中, PEDOT:PSS 因导电性好、易于旋涂等优点而被广泛采用,但开路电压过低易导致电池效率不高。Li 等<sup>[32]</sup>将液相法制得的尺寸为 6 nm 的黑磷量子点用于 Si/有机混合太阳能电池的空穴传输层,使其转换效率从 10.03% 提高到 13.60%,主要原因是 BPQDs 带来更高的内建电势,提高了开路电压( $V_{oc}$ )和填充因子(FF),改善了电池在可见区域的光子响应。

体异质结有机太阳能电池具有成本低、质量小和易于批量制备等优点,但有机半导体载流子迁移率相对较低,为保证电荷的有效传输,活性层通常不能太厚,这在一定程度上限制了光吸收。通过添加二维材料等方法可降低串联电阻( $R_s$ ),增加分流电阻( $R_{sh}$ ),从而增加短路电流( $J_{sc}$ )、开路电压( $V_{oc}$ )、填充因子,最终提高电池的转换效率。Zhao 等<sup>[33]</sup>采用一步溶剂热法以白磷为原料制备了二维黑磷,然后将其加入活性层材料中,并以 PTB7-Th 聚合物为

供体,PC<sub>71</sub>BM 为受体制得太阳能电池。当活性层厚度为 150 nm 时,二维黑磷的加入使电池的填充因子提高了 74.2%,PCE 达到 10.5% (提高了 20%)。虽然大尺寸二维黑磷会使得电池内部接触面较粗糙,但效率提升显著,其原因是二维黑磷的加入虽然没有增加光吸收,但降低了载流子复合率,提升了载流子迁移率,有利于活性层中空穴的传输。

### 3.4 应用于钙钛矿太阳能电池

零维量子点和二维材料杂化的结构为异质结的研究提供了更多的可能性,现已成为近期的研究热点,特别是在高性能光电器件领域。在光电流产生过程中,零维材料具有吸收截面大、尺寸可调、带隙宽和量子效率高优点。因此,为有效利用光能,Huang 等<sup>[34]</sup>设计了一种在二维黑磷上原位生长钙钛矿纳米晶的方法,如图 13 所示。结果表明,该方法简单,易操作,黑磷和钙钛矿异质结结合得较好,器件具有良好的光学和电子可调性。

选择钙钛矿太阳能电池空穴传输层材料的关键因素是:其价带最大能级,即最高占据分子轨道(HOMO)应低于钙钛矿,且具有合适的空穴迁移率和良好的热稳定性。Muduli 等<sup>[35]</sup>制备了平均尺寸为 63 nm,带隙为 1.8 eV 的二维黑磷,并将其用于钙钛矿太阳能电池的空穴传输层,使电池转换效率从 13.1% 提高到 16.4%;Chen 等<sup>[36]</sup>以红磷为原料在高温高压下合成黑磷,采用超声法在异丙醇(IPA)中制备了平均大小为 5.2 nm 的黑磷量子点,空穴迁移



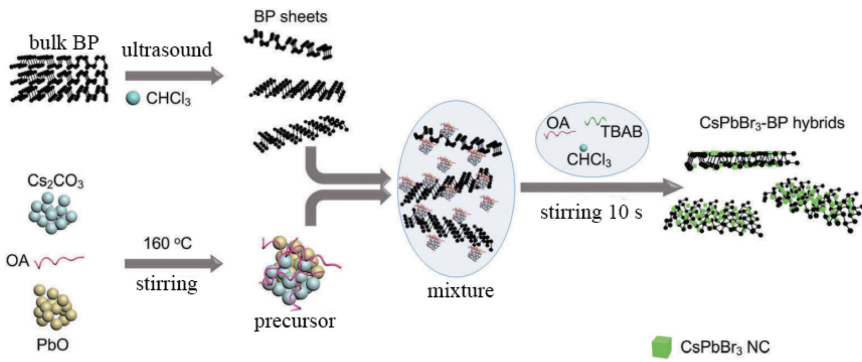


图 13 黑磷/钙钛矿杂化结构合成图

Fig. 13 Synthesis diagram of black phosphorus/perovskite hybrid structure

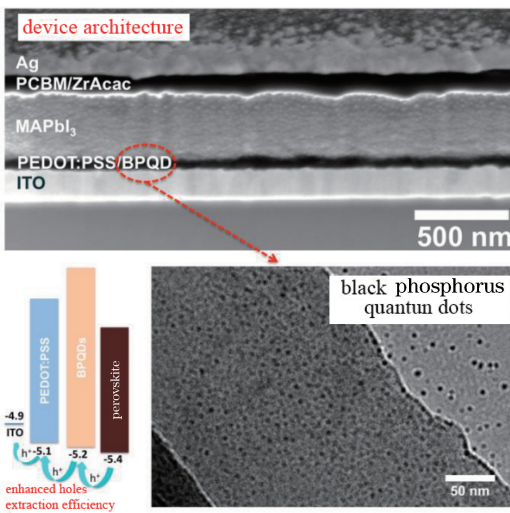


图 14 杂化钙钛矿太阳能电池结构图

Fig. 14 Structural diagram of hybrid perovskite solar cells

率超过  $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 然后将其旋涂到 PEDOT:PSS 上, 作为倒置 P-I-N 平面混合钙钛矿太阳能电池的空穴传输层材料, 如图 14 所示。结果表明, 加入黑磷量子点改善了器件的性能, 使其转换效率从 14.10% 提高到 16.69%, 原因是黑磷量子点可加快空穴的传输, 抑制阳极界面处的激子再结合; 通过优化黑磷量子点薄膜的厚度, 可得到最佳的增强效果。

在钙钛矿电池中, 电子传输层通常为  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$  等金属氧化物或  $\text{C}_{60}$ 、PCBM 等有机材料, 与常用的空穴传输层材料相比, 这些材料的迁移率较低, 限制了电池效率的进一步提高。更重要的是, 这些材料由于热稳定性和化学稳定性较差, 在紫外线照射下会催化钙钛矿分解, 导致器件严重失稳。黑磷量子点的双极性和可调带隙有助于电子的传输, 防止空穴注入电子传输层, 抑制电子和空穴的重组。Fu 等<sup>[37]</sup> 将黑磷量子点作为钙钛矿电池的电子

传输层材料, 制备了转换效率达 11.26% 的平面钙钛矿太阳能电池, 与不加黑磷量子点的电池相比, PCE 提高了 3.15 倍。通过对黑磷量子点进行化学改性有望进一步提高电池效率。

Li 等<sup>[38]</sup> 将黑磷量子点掺杂到钙钛矿电池的吸收层中, 制备了 ITO/PEDOT:PSS/钙钛矿(带或不带 BPQDs)/PC<sub>61</sub>BM/Ag 结构的太阳能电池, 其效率从 11.8% 提高到 12.4%, 开路电压从 0.9 V 提高到 0.95 V。研究 SEM 和 PL 谱后发现, 黑磷量子点的引入为钙钛矿晶粒长大提供了形核位点, 最终形成了更大的晶粒。钙钛矿晶粒尺寸越大, 晶界越小, 越有利于降低缺陷能级, 减少电子与空穴的复合, 使器件具有更高的开路电压。

结合上述研究可以发现, 在太阳能电池中使用低维黑磷提高电池效率的常用方法有两种: 一是应用于电池活性层。由于低维黑磷具有随层数可调节的直接带隙特性, 通过改变制备参数, 可以获得带隙较合适的低维黑磷, 与原有吸收层材料相结合, 可以拓宽太阳能电池对光谱的吸收范围, 增强对不同波段光的吸收, 进而提高太阳能电池的功率转换效率。二是应用于空穴传输层和电子传输层。低维黑磷载流子迁移率高和双极性的特性, 有利于空穴与电子的传输, 且不同带隙的低维黑磷可以很好地匹配空穴传输层、电子传输层与活性层材料之间的能级, 有利于电子空穴对的分离, 减少电荷的复合。从现有研究来看, 低维黑磷在活性层与空穴传输层中的应用潜力较大。

低维黑磷在太阳能电池中的应用研究还不够深入, 特别是在钙钛矿电池中, 还有很多研究内容可以尝试, 如将其应用于吸收层和传输层的界面, 以达到优化界面, 减少电荷陷阱, 从而降低能量损失的效果。与此同时, 有机无机相结合的新型太阳能电池本

身就存在稳定性较差的问题,且低维黑磷遇水、氧易降解,如何解决该问题还需进一步的系统研究。

## 4 结束语

通过机械剥离法、液相剥离法和化学气相沉积等多种方法可以成功制备低维黑磷,可调节的直接带隙特性使其能实现宽光谱吸收,高的载流子迁移率使其具有广阔的应用潜力。低维黑磷可用于太阳能电池的空穴传输层、电子传输层和活性层等,有利于提升电池效率。

虽然迄今已成功制备低维黑磷,但其制备、性质和应用研究都处于初级阶段,还有以下问题亟待解决:1) 如何根据实际应用所需,低成本、简单、高效地制备特定形貌的低维黑磷;2) 不同制备方法获得的低维黑磷以及不同形态下低维黑磷的性能有何变化规律,如何通过掺杂、化学修饰等手段调控低维黑磷的性能;3) 低维黑磷易与水、氧反应,现采用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 包覆、制备夹层异质结等方法虽可在一定程度上缓解低维黑磷的氧化,但尚需找到更好的方法,使得低维黑磷在大气环境下不发生降解,器件性能不发生退化;4) 理论上,将低维黑磷用于太阳能电池后,其效率应有大幅提升,但目前制作的太阳能电池的效率仍不够高,如何通过低维黑磷性能的改善和电池结构的优化设计进一步提高电池的效率仍需深入研究。

总之,低维黑磷是一种潜力巨大的新型材料,在提高光电器件性能、降低光电器件成本方面已显示出良好的应用前景,值得进一步深入研究。

## 参 考 文 献

- [1] Bridgman P W. Two new modifications of phosphorus[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1914, 36(7): 1344-1363.
- [2] Shirovani I. Growth of large single crystals of black phosphorus at high pressures and temperatures, and its electrical properties [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1982, 86(1): 203-211.
- [3] Endo S, Akahama Y, Terada S I, *et al.* Growth of large single crystals of black phosphorus under high pressure[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1982, 21(8): L482-L484.
- [4] Park C M, Sohn H J. Black phosphorus and its composite for lithium rechargeable batteries [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(18): 2465-2468.
- [5] Lange S, Schmidt P, Nilges T.  $\text{Au}_3\text{SnP}_7$  @ black phosphorus: an easy access to black phosphorus[J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(10): 4028-4035.
- [6] Liu H, Neal A T, Zhu Z, *et al.* Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4): 4033-4041.
- [7] Li L K, Yu Y J, Ye G J, *et al.* Black phosphorus field-effect transistors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 372-377.
- [8] Lu W L, Nan H Y, Hong J H, *et al.* Plasma-assisted fabrication of monolayer phosphorene and its Raman characterization[J]. *Nano Research*, 2014, 7(6): 853-859.
- [9] Buscema M, Groenendijk D J, Blanter S I, *et al.* Fast and broadband photoresponse of few-layer black phosphorus field-effect transistors[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(6): 3347-3352.
- [10] Brent J R, Savjani N, Lewis E A, *et al.* Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(87): 13338-13341.
- [11] Guo Z N, Zhang H, Lu S B, *et al.* From black phosphorus to phosphorene: basic solvent exfoliation, evolution of Raman scattering, and applications to ultrafast photonics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(45): 6996-7002.
- [12] Yasaei P, Kumar B, Foroozan T, *et al.* High-quality black phosphorus atomic layers by liquid-phase exfoliation[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(11): 1887-1892.
- [13] Zhu C Y, Xu F, Zhang L, *et al.* Ultrafast preparation of black phosphorus quantum dots for efficient humidity sensing[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(22): 7357-7362.
- [14] Kang J, Wells S A, Wood J D, *et al.* Stable aqueous dispersions of optically and electronically active phosphorene [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113(42): 11688-11693.
- [15] Ambrosi A, Sofer Z, Pumera M. Electrochemical exfoliation of layered black phosphorus into phosphorene[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(35): 10443-10445.
- [16] Zhang X, Xie H M, Liu Z D, *et al.* Black phosphorus quantum dots [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(12): 3653-3657.
- [17] Sun Z, Xie H, Tang S, *et al.* Ultrasmall black phosphorus quantum dots: synthesis and use as photothermal agents [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(39): 11526-11530.

- [18] Xu Y H, Wang Z T, Guo Z N, *et al.* Solvothermal synthesis and ultrafast photonics of black phosphorus quantum dots [J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(8): 1223-1229.
- [19] Smith J B, Hagaman D, Ji H F. Growth of 2D black phosphorus film from chemical vapor deposition [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(21): 215602.
- [20] Yang Z B, Hao J H, Yuan S G, *et al.* Field-effect transistors based on amorphous black phosphorus ultrathin films by pulsed laser deposition [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(25): 3748-3754.
- [21] Yan J H, Xu S F, Shen X H, *et al.* All fiber-optic sensor measuring optical power density and temperature based on PbSe quantum dots [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(10): 100602. 严金华, 徐帅锋, 沈旭辉, 等. 基于 PbSe 量子点的全光纤光功率密度和温度传感器 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(10): 100602.
- [22] Chen W B, Ma H, Ye J X, *et al.* Research progress on quantum dot light emitting diodes [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(11): 110003. 陈雯柏, 马航, 叶继兴, 等. 量子点发光二极管的研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(11): 110003.
- [23] Tan H, Ni Z Y, Pi X D, *et al.* Research progress in application of silicon quantum dots in optoelectronic devices [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(3): 030006. 谭华, 倪朕伊, 皮孝东, 等. 硅量子点在光电器件中的应用研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(3): 030006.
- [24] Chen X L, Wu Y Y, Wu Z F, *et al.* High-quality sandwiched black phosphorus heterostructure and its quantum oscillations [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7315.
- [25] Deng Y X, Luo Z, Conrad N J, *et al.* Black phosphorus-monolayer MoS<sub>2</sub> van der Waals heterojunction p-n diode [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(8): 8292-8299.
- [26] Dai J, Zeng X C. Bilayer phosphorene: effect of stacking order on bandgap and its potential applications in thin-film solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(7): 1289-1293.
- [27] Huang L, Huo N J, Li Y, *et al.* Electric-field tunable band offsets in black phosphorus and MoS<sub>2</sub> van der Waals p-n heterostructure [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(13): 2483-2488.
- [28] Huang L, Li Y, Wei Z M, *et al.* Strain induced piezoelectric effect in black phosphorus and MoS<sub>2</sub> van der Waals heterostructure [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 16448.
- [29] Bai L Y, Sun L Q, Wang Y, *et al.* Solution-processed black phosphorus/PCBM hybrid heterojunctions for solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(18): 8280-8286.
- [30] Yang Y, Gao J, Zhang Z, *et al.* Black phosphorus based photocathodes in wideband bifacial dye-sensitized solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(40): 8937-8944.
- [31] Lin S H, Liu S H, Yang Z B, *et al.* Solution-processable ultrathin black phosphorus as an effective electron transport layer in organic photovoltaics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(6): 864-871.
- [32] Li Q D, Yang J W, Huang C, *et al.* Solution processed black phosphorus quantum dots for high performance silicon/organic hybrid solar cells [J]. *Materials Letters*, 2018, 217: 92-95.
- [33] Zhao Y, Chen T L, Xiao L G, *et al.* Facile integration of low-cost black phosphorus in solution-processed organic solar cells with improved fill factor and device efficiency [J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 345-353.
- [34] Huang H, Li J, Yi Y, *et al.* *In situ* growth of all-inorganic perovskite nanocrystals on black phosphorus nanosheets [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(19): 2365-2368.
- [35] Muduli S K, Varrla E, Kulkarni S A, *et al.* 2D black phosphorous nanosheets as a hole transporting material in perovskite solar cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 371: 156-161.
- [36] Chen W, Li K W, Wang Y, *et al.* Black phosphorus quantum dots for hole extraction of typical planar hybrid perovskite solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(3): 591-598.
- [37] Fu N Q, Huang C, Lin P, *et al.* Black phosphorus quantum dots as dual-functional electron-selective materials for efficient plastic perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(19): 8886-8894.
- [38] Li K W, Wan Z Y, Lin X N. Black phosphorus quantum dots as doping material to increase efficiency of typical planar hybrid perovskite solar cells [J]. *DEStech Transactions on Materials Science and Engineering*, 2017: 10824.