

综述

异质结构在光伏型卤化物钙钛矿光电转换器件中的应用*

邵育莺 韩悦 李国辉[†] 翟爱平 冀婷 郝玉英 崔艳霞[‡]

(太原理工大学物理与光电工程学院, 太原 030024)

(2020年4月22日收到; 2020年5月15日收到修改稿)

钙钛矿材料由于具有长的载流子扩散长度、较高的吸收系数和较低的缺陷态密度等优点在太阳电池、光电探测器、发光二极管等光电转换器件领域得到广泛应用. 同时, 层状二维材料、低维半导体纳米结构、金属纳米结构和绝缘材料等功能材料因它们特殊的化学、电学和物理性质而越来越受到人们的关注. 为了拓宽钙钛矿材料在光电转换器件的应用, 可将钙钛矿与这些功能材料进行组合, 形成异质结构, 集成两种材料的优点. 钙钛矿/功能材料异质结构可作为界面修饰层、电荷传输层、封装层等应用于卤化物钙钛矿光电转换器件中, 用来抑制光生载流子的复合损耗, 提升载流子的传输性能, 改善器件的稳定性等. 本文综述了钙钛矿与层状二维材料、低维半导体纳米结构、金属纳米结构和绝缘材料等形成的异质结构在光伏型光电转换器件中应用的最新研究进展, 并对该方向未来的发展做出了展望.

关键词: 钙钛矿, 异质结构, 二维材料, 纳米结构**PACS:** 78.56.-a, 79.60.Jv, 88.40.H-, 88.40.hj**DOI:** 10.7498/aps.69.20200591

1 引言

目前市场上用到的光电材料主要是无机半导体材料, 例如单晶半导体硅、锗等, 以及化合物半导体砷化镓、硫化镉等, 由于它们制备成本较高, 制备条件严苛, 人们开始寻求一种成本较低的材料来代替这些无机半导体. 有机-无机杂化的钙钛矿(ABX_3)作为新一代半导体材料出现在人们视野中, 它具有较低的缺陷态密度、带隙可调、光吸收系数较高、载流子迁移距离较长等特点^[1,2], 广泛应用于太阳电池^[3,4]、光电探测器^[5,6]、发光二极管^[3,7,8]、晶体管^[9-11]、激光器^[3,12]等光电器件中. 将光信号转换为电信号的光电转换器件具有3种典型的工

作模式, 即光电导、光伏与晶体管. 在光伏工作模式下, 钙钛矿光电转换器件通常具有垂直结构, 包含了吸光的钙钛矿层、电子和空穴传输层以及两侧的电极层. 此外, 人们还会进一步引入缓冲层或阻挡层以改善载流子传输和电荷阻挡特性, 来提高器件的综性性能. 光伏型光电转换器件主要应用于太阳电池和光电探测两大领域.

虽然钙钛矿材料的制备工艺简单, 但比较常见的甲胺铅碘钙钛矿属于直接带隙半导体, 电子发生跃迁时波矢不变, 这意味着电子在跃迁过程中保持动量守恒, 不需要声子来接受或提供动量, 即电子与空穴只要一相遇就会发生复合, 因而载流子复合损耗较高, 在一定程度上影响了光电转换器件的性能. 将钙钛矿与其他材料复合形成异质结构可以有

* 国家自然科学基金(批准号: 61922060, 61775156)、山西省重点研发计划(国际科技合作)项目(批准号: 201803D421044)和霍英东教育基金会高等院校青年教师基金(批准号: 20171402210001)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: liguohui@tyut.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: yanxiacui@gmail.com

效地解决这个问题。例如,引入功函数与钙钛矿匹配^[13]的半导体材料与其构成异质结构^[11],有助于抑制光生载流子的复合损耗,延长载流子寿命,从而提升载流子收集效率。还可将导电性能良好的半导体材料掺杂在钙钛矿活性层内构成异质结构,提升钙钛矿层的电荷传输效率。此外,由于钙钛矿材料的带隙可调,将钙钛矿材料与其他窄带隙半导体结合在一起,可以拓宽器件的波谱响应范围。将钙钛矿与高稳定性的材料杂化,或将钙钛矿层封装也可提高钙钛矿的稳定性^[14]。因此,钙钛矿与其他材料组成异质结构是获得高效、稳定、性能良好光电器件的一种有效途径。值得一提的是,我们这里所表述的异质结构区别于传统定义的异质结,它不局限于两种活性材料组成异质结构^[15],既可以是半导体与半导体之间,也可以是金属与半导体之间^[16],还可以是绝缘材料与半导体之间^[17],组成的复合结构可以集成两类材料的优势,将更好的应用于光电器件中,改善器件性能。

本文我们以异质结构在光伏型钙钛矿光电转换器件中的应用为主题展开综述,从钙钛矿与层状二维材料、低维半导体纳米结构、金属纳米结构以及绝缘材料形成的异质结构着手,介绍了近年来基于钙钛矿异质结构在光伏型光电转换器件中所取得的突破性进展。最后,我们总结了全文,并对未来异质结构在钙钛矿光电器件中的应用前景做出了展望。

2 基于二维层状材料/钙钛矿异质结构的光电器件

二维材料在光电子领域引起了研究者极大的兴趣。这些材料的晶体结构通常是由多个单原子层通过范德瓦耳斯力集合在一起,在平面内表现出强的共价键和弱的范德瓦耳斯相互作用,特殊的结构使得二维材料表现出优异的光电特性,尤其是良好的层内电荷传输能力^[18]。常见的层状二维材料包括碳基二维材料、过渡金属硫化物等。

2.1 碳基二维材料/钙钛矿异质结构

将石墨烯、氧化石墨烯等电荷迁移率高的碳基层状二维材料用作钙钛矿太阳能电池的电荷传输层,可提高钙钛矿活性层的载流子迁移率,降低空穴和电子的复合损耗。石墨烯、氧化石墨烯与钙钛矿层

组成的异质结构还具有改善钙钛矿与缓冲层界面处的能带弯曲、降低钙钛矿表面缺陷、提高钙钛矿稳定性等功能。

2.1.1 碳基二维材料用作电荷传输层

在光伏型钙钛矿光电转换器件中,理想的电子传输层(ETL)与空穴传输层(HTL)应该是成本较低,化学和热稳定性高,且具有合适的能级可以对电荷进行选择提取的材料。石墨烯及其衍生物由于其双极性输运特性、高电荷迁移率以及通过功能化修饰便可调控费米能级等优点^[19],正逐渐成为一类十分有前途的传输层材料。

首先,碳基二维材料可用来提高钙钛矿光电转换器件中的空穴提取效率。2015年,清华大学Luo等^[20]提出将氧化石墨烯(GO)与Spiro-OMe-TAD组成的复合HTL结构用于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池中,图1(a)给出了器件的结构示意图与能级示意图。结果显示,较纯Spiro-OMe-TAD作HTL的器件,功率转换效率(PCE)提高了53%。GO作为复合HTL结构的一部分,发挥了两重作用:首先,GO能从钙钛矿中提取空穴并将其输送到金属电极;其次,由于Spiro-OMe-TAD导电性能较低,GO可接收Spiro-OMe-TAD提取到的空穴,并将空穴传输到金属电极。2016年,中国科学院物理研究所Feng等^[21]提出在传统的空穴传输材料PEDOT:PSS上加入氨改性的GO,得到了功函数为5.37 eV的HTL,而植入纯GO的HTL的功函数仅为5.19 eV。功函数提高的原因在于氨与GO之间发生了化学反应,在GO表面形成了化学键。他们将植入氨改性GO的复合HTL应用于钙钛矿太阳能电池器件中,改善了PEDOT:PSS与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_x\text{Cl}_{3-x}$ 之间的能级匹配,有效地从钙钛矿中提取了空穴,与掺杂了纯GO的PEDOT:PSS作HTL的电池相比,PCE提高了66%。

其次,碳基二维材料也被用来在钙钛矿光电转换器中作ETL。2017年,Kakavelaki等^[22]将还原氧化石墨烯(rGO)与PCBM组成的复合ETL结构用于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 钙钛矿太阳能电池,器件结构如图1(b)所示。rGO的引入降低了串联电阻,使ETL的导电性能得到了明显提高,实验测得了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 钙钛矿在PCBM和rGO:PCBM不同衬底的光致发光(PL)光谱, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /ETL界面处发生了显著的PL猝灭,这证明rGO

的掺杂成功地提高了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{ETL}$ 界面处的电子提取速率, 与纯 PCBM 作 ETL 的器件相比, PCE 提高了 14%. 2015 年, 韩国成均馆大学 Han 等^[23] 报道了基于纳米 GO 与介孔 TiO_2 纳米颗粒构成的复合 ETL 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池, 复合 ETL 的使用可以降低界面电阻, 提高电荷收集效率, 与纯 TiO_2 纳米颗粒作 ETL 的器件相比, PCE 提升了 13.5%. Wang 等^[24] 利用低温处理法也得到了纳米 GO 与介孔 TiO_2 纳米颗粒构成的复合材料, 将其用作 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 钙钛矿太阳能电池的 ETL, 与纯 TiO_2 纳米颗粒作 ETL 的器件相比, PCE 提升了 56%.

此外, 石墨烯量子点 (GQDs) 也被用来掺杂在传统 ETL 层中, 形成复合 ETL 来提高太阳能电池的电子提取能力. 首先, 2017 年, 浙江大学 Yang 等^[25] 利用 GQDs 高电子迁移率和电导率等特点, 将其植入到传统电子传输材料 PCBM 中, 制备了结构为 ITO/(PCBM:GQDs)/MAPbI₃/Spiro-OMe-TAD/Au 的太阳能电池器件, 测试结果表明旋涂在 PCBM:GQDs 层上的钙钛矿层具有快速而强烈的 PL 猝灭, 这表明在复合 ETL 与钙钛矿界面处的电荷复合损耗减少, 复合 ETL 具有更高的电子提取能力. 2019 年, 宁波大学 Gan 等^[26] 提出将氮掺杂石墨烯量子点 (GN-GQDs) 植入 PCBM 中构成复合 ETL, 并应用于钙钛矿电池中, 获得了高达 19.8% 的 PCE 性能. 一方面, GN-GQDs 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿能级匹配, 有利于电子传输. 另一方面, 具有丰富氮活性位点的 GN-GQDs 参与了钙钛矿膜的结晶过程, 通过路易斯酸/碱相互作用有效钝化了晶界处的陷阱态. 浙江大学 Xie 等^[27] 还采用 SnO_2 :GQDs 复合结构作为钙钛矿太阳能电池的 ETL, 获得了 20.23% 的 PCE, 且电流-电压曲线回滞很小. 研究表明由 GQDs 向 SnO_2 的电子转移填补了 SnO_2 中的电子陷阱, 提高了导带内的电子密度, 从而降低了 SnO_2 的功函数, 并且提高了 SnO_2 的电导率. 复合 ETL 中较高的电导率和较低电子陷阱态密度能够改善电子的提取效率, 进而减少电子和空穴的复合湮灭, 最终提高了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池的 PCE. 西安电子科技大学 Pang 等^[28] 用 GQDs 修饰 SnO_2 作 ETL, GQDs 的引入增加了 MAPbI₃Cl_{3-x} 钙钛矿与 SnO_2 之间能级匹配, 从而使电子的输送和提取获得了更好的效果.

2.1.2 碳基二维材料用作界面钝化层

由于石墨烯具有高的杨氏模量和高的光学透射率, 成为理想的界面钝化材料. 石墨烯及其衍生物被引入钙钛矿与 HTL 之间作界面钝化层. 2013 年, 苏州大学 Wu 等^[29] 制备了结构为 ITO/GO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ /PCBM/ZnO/Al 的太阳能电池, 钙钛矿薄膜在不同基底上的 SEM 图像如图 1(c) 所示, 对比发现 GO 的引入可以使得钙钛矿发生明显的 PL 猝灭, 他们认为 GO 层可以有效钝化钙钛矿的表面陷阱, 降低界面载流子的复合率, 器件的 PCE 为 12.4%. 2017 年, 武汉光电子国家实验室 Li 等^[30] 对 rGO 做了化学修饰得到 rGO-4 FPH, 该材料可以钝化 MAPbI₃Cl_{3-x} 钙钛矿层的表面陷阱, 通过对比有无 rGO-4 FPH 夹层的钙钛矿薄膜的接触角数据, 他们发现沉积 rGO-4 FPH 层后接触角从 77°降至 72°, 这说明 rGO-4 FPH 中的聚芳环和氟苯基团有利于 MAPbI₃Cl_{3-x} 与 Spiro-OMe-TAD 间形成更好的界面接触, 可有效减少界面复合, 所得到的钙钛矿太阳能电池实现了 18.75% 的高效 PCE. 2016 年, Hadadian 等^[31] 首次将氮掺杂的还原氧化石墨烯 (N-rGO) 加入到 $\text{FA}_{0.85}\text{MA}_{0.15}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3$ 钙钛矿与 Spiro-OMe-TAD 的界面处, 通过核磁共振氢谱结合 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试, 证实了 N-rGO 的植入有利于减慢结晶速度, 使钙钛矿晶粒尺寸增大、缺陷减少, 最终带来了器件电流和填充系数的增大. 并且, N-rGO 的引入还可削弱界面处的电子-空穴复合, 改善其开路电压.

也可将石墨烯及其衍生物引入钙钛矿与 ETL 之间作界面钝化层^[32]. 2018 年, Tavakoli 等^[33] 在 ZnO ETL 与钙钛矿层的界面之间引入单层石墨烯, 减少了界面缺陷, 使器件的光伏性能得到了改善, PCE 稳定在 19.81%. 2016 年, Agresti^[34] 等在钙钛矿与 ETL(石墨烯薄片掺杂 $m\text{-TiO}_2$) 之间以及钙钛矿与 HTL(Spiro-OMe-TAD) 之间插入 GO 作为界面层^[35], 钝化了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿的上下表面, 使得太阳能电池的 PCE 达到了 18.2%, 较不加 GO 的器件, 性能提高了 11.5%.

2.1.3 碳基二维材料提高器件稳定性

石墨烯还可以用来提升钙钛矿光电转换器件的稳定性. 钙钛矿的降解主要是由阳离子蒸发引起的, 而阳离子蒸发对钙钛矿的微观结构、光与物质

的相互作用以及光电转换效率都有不良影响^[36]. 2015年, Lee等^[37]制备了结构为ITO/GO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Ag的太阳能电池, 在ITO与PEDOT:PSS的界面处引入了GO. 他们分别测量了PEDOT:PSS, GO, GO/PEDOT:PSS上的钙钛矿层在大气环境中放置5天后的XRD谱. 结果表明3种器件的钙钛矿XRD谱中均出现了PbI₂的(001)晶面12.65°对应的新峰. 特别是在无GO的器件中, 随着CH₃NH₃PbI₃的(110)峰降低, PbI₂的(001)峰变得更加明显. 这说明无GO时PEDOT:PSS上的钙钛矿结构发生了严重的退化, 而引入GO的钙钛矿薄膜更加稳定. 2018年, Mahmoudi等^[38]将Ag纳米颗粒与rGO组成的复合物(Ag-rGO)引入了钙钛矿太阳能电池中. 研究表明, MAPbI_{3-x}Cl_x钙钛矿活性层与Ag-rGO之间形成的化学键会加速电荷转移, 抑制碘离子的迁移和扩散, 消除了器件的迟滞效应, 并提高了器件的热稳定性和光稳定性. 将MAPbI_{3-x}Cl_x/Ag-rGO复合器件在相对湿度为45%—55%的室温下放置330天, 记录得到器件的PCE变化曲线如图1(d)所示, 可见含Ag-rGO的太阳能电池的

PCE在330天后几乎保持初始值的100%.

2.1.4 碳基二维材料的其他应用

碳基二维材料还可作为光电转换器件的电极^[39], 石墨烯的高透光率、良好的导电性和柔性使得石墨烯有望成为ITO的代替物. Yoon等^[40]将化学气相沉积法(CVD)制得的单层石墨烯作透明电极应用于柔性CH₃NH₃PbI₃钙钛矿太阳能电池, 并通过在石墨烯上热沉积几纳米厚的三氧化钼层来使石墨烯的功函数与PEDOT:PSS的HOMO能级更接近. 研究表明, 与ITO相比, 石墨烯阳极从PEDOT:PSS中提取空穴的能力有所提高. 该器件结构还具有很好的柔性, 在1000次反复弯曲后, 器件的PCE仍能保持在初始值的90%以上. Sung等^[41]将CVD法生长的石墨烯转移到玻璃衬底上取代ITO作电极, 制备了器件结构为Graphene/(MoO₃:PEDOT:PSS)/MAPbI₃/C₆₀:BCP/LiF/Al的太阳能电池. 研究表明采用石墨烯电极可以提高透光率, 改善钙钛矿的光吸收, 使PCE达到17.1%. 此外, 碳基二维材料的植入还具有提高晶体吸光能力和改善薄膜发光性能等作用^[21,42].

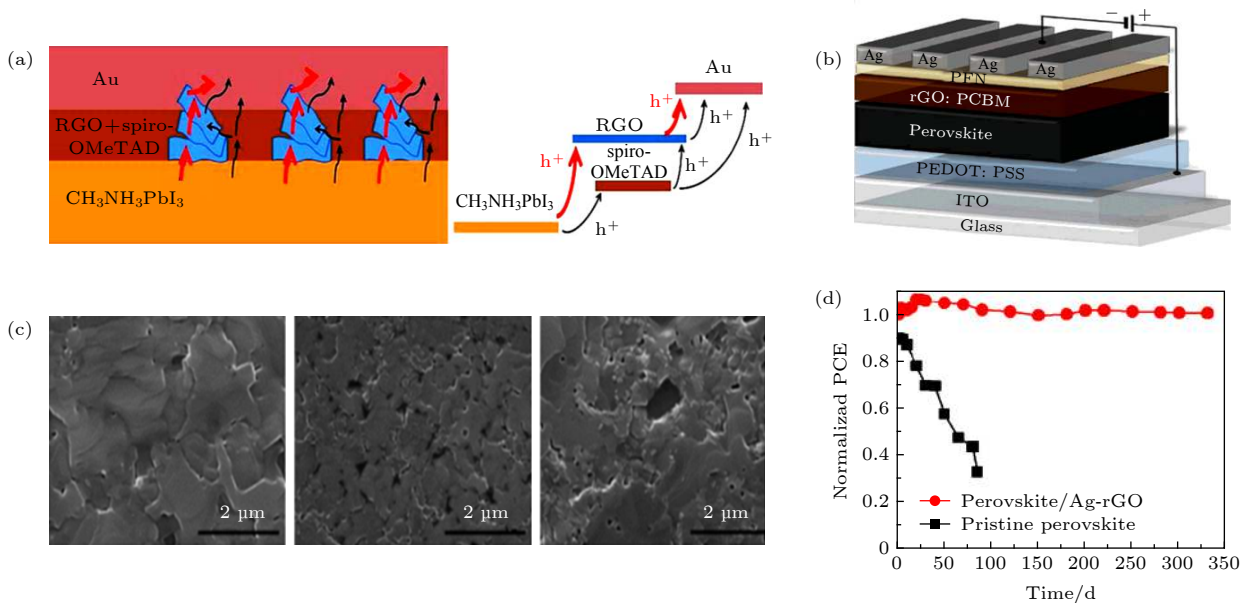


图1 (a)基于GO: Spiro-OMe-TAD复合HTL的钙钛矿太阳能电池的结构示意图和能级示意图^[20]; (b)基于rGO: PCBM复合ETL的钙钛矿太阳能电池的结构图^[22]; (c)钙钛矿薄膜在不同基底(ITO/GO, ITO/PEDOT:PSS和ITO)上的SEM图像^[29]; (d)有无Ag-rGO掺杂的钙钛矿太阳能电池分别在相对湿度为45%—55%的室温下放置330天后器件的PCE变化曲线^[38]

Fig. 1. (a)Structural diagram and energy level diagram of the perovskite solar cell based on the GO: Spiro-OMe-TAD composite HTL^[20]; (b)structural diagram of the perovskite solar cell based on the rGO: PCBM composite ETL^[22]; (c)SEM images of perovskite films on different substrates (ITO/GO, ITO/PEDOT:PSS, and bare ITO)^[29]; (d)PCE degradation trend for the perovskite solar cells with/without Ag-rGO after 330 days storage in 45%–55% relative humidity at room temperature^[38].

2.2 过渡金属硫化物/钙钛矿异质结构

过渡金属硫化物 (TMD) 是另一大类层状二维材料^[43], 其一般公式为 MX_2 , 其中 M 表示过渡金属原子 (Mo、W 等), X 表示硫原子 (S, Se 或 Te). 与零带隙的石墨烯不同, 过渡金属硫化物拥有一定的带隙^[44,45], 同时还有优异的载流子传输特性, 它与钙钛矿形成的异质结构应用在光电转换器中, 也能有效提升器件的性能.

2.2.1 TMD 用作电荷传输层

TMD 可用于钙钛矿光电转换器的 HTL 中, 提高空穴的提取效率. 2016 年, Capasso 等^[46] 将 MoS_2 薄片与 Spiro-OMe-TAD 组成的复合 HTL 用在钙钛矿太阳能电池中, MoS_2 薄片不仅可防止 $CH_3NH_3PbI_3$ 钙钛矿与金属电极之间形成肖特基接触, 还可以高效地从 $CH_3NH_3PbI_3$ 中提取空穴, 并将空穴输送到金属电极, 使太阳能电池的 PCE 达到 13.3%. 随后, 他们又制备了结构如图 2(a) 所示的钙钛矿太阳能电池^[47], MoS_2 与 Spiro-OMe-TAD 组成了复合 HTL, 石墨烯作 ETL, 器件各层的能级如图 2(b) 所示. 由图可见, MoS_2 的价带与 $MAPbI_3$ 钙钛矿的 HOMO 能级相近, 有助于空穴的提取, MoS_2 的导带边缘在钙钛矿的 LUMO 能级以上, 阻断了电子的转移, 最终使得太阳能电池的 PCE 达到 13.5%. 2018 年, Wang 等^[48] 将 MoS_2 纳米薄片植入 PEDOT:PSS 中构成了复合 HTL, 并将其应用在 $CH_3NH_3PbI_3$ 钙钛矿太阳能电池中. 通过测量钙钛矿在不同 HTL 上的稳态 PL, 发现钙钛矿在含 MoS_2 纳米薄片的 HTL 层上存在严重的 PL 猝灭, 证明 MoS_2 纳米薄片可以改善器件的空穴提取效率, 减少界面处载流子复合损失. 与纯 PEDOT:PSS 作 HTL 的参考器件相比, 掺杂了 MoS_2 纳米薄片的 HTL 构成的器件, 在 PCE 性能方面提高了 18.5%. 2019 年, Choi 等^[49] 利用 WSe_2 与 PEDOT:PSS 组成的复合 HTL, 改善了 $MAPbI_3$ 与 PEDOT:PSS 之间的能级匹配, 使空穴从钙钛矿向 HTL 的转移变得更加容易. 2017 年, Uttiya 等^[50] 将经过紫外臭氧预处理的 MoS_2 薄片作为钙钛矿太阳能电池的 HTL, 形成了具有 p-i-n 平面结构的钙钛矿太阳能电池. 研究表明, 经过紫外臭氧预处理后, MoS_2 薄片费米能级向 $CH_3NH_3PbI_3$ 钙钛矿价带边缘移动, 形成了高效的空穴传输通道, 同时起到阻

挡电子的作用. 他们测试了钙钛矿在不同衬底 (玻璃、未经处理的 MoS_2 层和经紫外臭氧处理的 MoS_2 层) 上的 PL 光谱, 发现钙钛矿在经过紫外臭氧处理的 MoS_2 薄片上具有最明显 PL 猝灭效果, 反映出器件的空穴提取效率得到了改善. 2018 年, Najaf 等^[51] 通过液相剥离法将 MoS_2 薄片转化为 MoS_2 量子点, 使得 MoS_2 的光学带隙由薄片时的 1.4 eV 提高到量子点的 3.2 eV, 且 MoS_2 导带由薄片时的 -4.3 eV 提高至量子点的 -2.2 eV. 随后, 他们将剥离出来的 MoS_2 量子点与还原氧化石墨烯组成复合 HTL, 应用在 $CH_3NH_3PbI_3$ 钙钛矿太阳能电池中, 达到了能级匹配的效果, 改善了空穴提取性能, 同时还阻挡了电子, 使得电池的最高 PCE 达到 20.12%.

TMD 可用于钙钛矿光电转换器的 ETL 中, 提高电子的提取效率. 2016 年, Ahmed 等^[52] 采用溶胶-凝胶法获得了 TiO_2 和 MoS_2 薄片组成的复合 ETL, 并将其用于改善 $CH_3NH_3PbI_3$ 钙钛矿太阳能电池的性能. MoS_2 薄片的引入钝化了 TiO_2 的缺陷, 显著降低器件的串联电阻, 阻抗分析测试结果如图 2(c) 所示. 研究还表明, MoS_2 薄片的引入使得载流子迁移能力从原来的 $9.49 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 提高至复合 ETL 的 $2.3 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 此外, 他们认为器件在退火时, 适当的引入空气中的水分会使薄膜缺陷减少, 延长载流子的寿命. 吸附在界面的水分子电离成羟基和质子, 也可作为额外的载流子, 有效增加载流子的数量, 从而提高器件的性能. 2019 年, Singh 等^[53] 首次使用纯 MoS_2 薄片作为 $CH_3NH_3PbI_3$ 钙钛矿太阳能电池的 ETL, 器件结构为 FTO/ MoS_2 / $CH_3NH_3PbI_3$ /Spiro-OMe-TAD/Au, 电池的 PCE 为 13.2%. 他们利用一种简单、高效的微波辐射法在 FTO 衬底上直接合成 MoS_2 透明薄膜作 ETL. 该方法生长的 MoS_2 晶体具有较高的导电性和表面粗糙度, 从而使其与 $CH_3NH_3PbI_3$ 活性层的接触面积增大, 有利于电子的提取.

2.2.2 TMDs 可提高器件稳定性

TMD 可以与钙钛矿形成异质结构, 提高钙钛矿光电转换器器件的稳定性. 2017 年, 苏州大学 Huang^[54] 等分别用 MoS_2 或 WS_2 代替了 PEDOT:PSS 作为钙钛矿太阳能电池的 HTL. PEDOT:PSS 具有较高的吸湿性与酸性, 在器件中它与钙钛矿活性层和 ITO 电极接触, 容易造成各层材料降解.

而 MoS₂ 或 WS₂ 表面没有悬空键, 它们的陷阱态密度小, 有较高的稳定性, 可以有效减缓钙钛矿层和电极材料的降解, 提高器件的稳定性. 同样的, Kakavelakis 等 [55] 采用液相剥离法制得了 MoS₂ 薄片, 用于隔离吸湿性较高的 PTAA 与钙钛矿层直接接触, 进一步制备了结构为 ITO/PTAA/MoS₂/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/PFN/Al 的钙钛矿太阳能电池, 获得了 17% 的初始 PCE. 研究表明, MoS₂ 层的存在可以有效阻止 PTAA 层吸收的水分进入钙钛矿层, 防止钙钛矿降解. 在 568 小时后, PCE 仍保持 80% 的初始性能. 2019 年, Ray 等 [56] 将 3-己基取代聚噻吩 (P3 HT) 修饰过的 MoS₂ 纳米混合材料引入 CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x 钙钛矿太阳能电池中, P3 HT-MoS₂ 界面层可以完全覆盖在钙钛矿表面, 阻挡水分子的进入, 通过测量不同衬底 (P3 HT 和 P3 HT-MoS₂) 上钙钛矿薄膜的 XRD, 发现在 P3 HT-MoS₂ 衬底上时钙钛矿降解出的 PbI₂ 的特征峰 (12.8°) 强度最小, 这证明 P3 HT-MoS₂ 引入可以改善钙钛矿的稳定性.

3 基于低维半导体纳米结构/钙钛矿异质结构的光电器件

低维半导体材料从维度上可以分为零维 [57] (0D, 例如量子点、纳米颗粒)、一维 (1D, 例如纳米线、纳米棒、纳米纤维、纳米管) 和二维 [58] (2D, 例如纳米片、纳米盘) 等. 这些具有纳米尺度结构特征的半导体可以做器件的电荷传输层, 为载流子传输提供了较短的路径, 减少了载流子的复合率. 低维半导体纳米结构与钙钛矿形成异质结构时, 还可以将入射光束散射, 提高器件的吸光性能. 此外, 引入窄带隙半导体纳米结构还可拓宽器件的光谱响应, 进而提高钙钛矿光电转换器的性能.

3.1 0D 半导体纳米结构/钙钛矿异质结构

0D 半导体纳米结构尺寸较小, 能涂覆在钙钛矿层表面或者均匀分散在钙钛矿层中. 0D 半导体纳米结构与钙钛矿形成的异质结构, 改善了电荷的提取效率、拓宽了器件的光谱响应范围、提高了钙钛矿材料的稳定性.

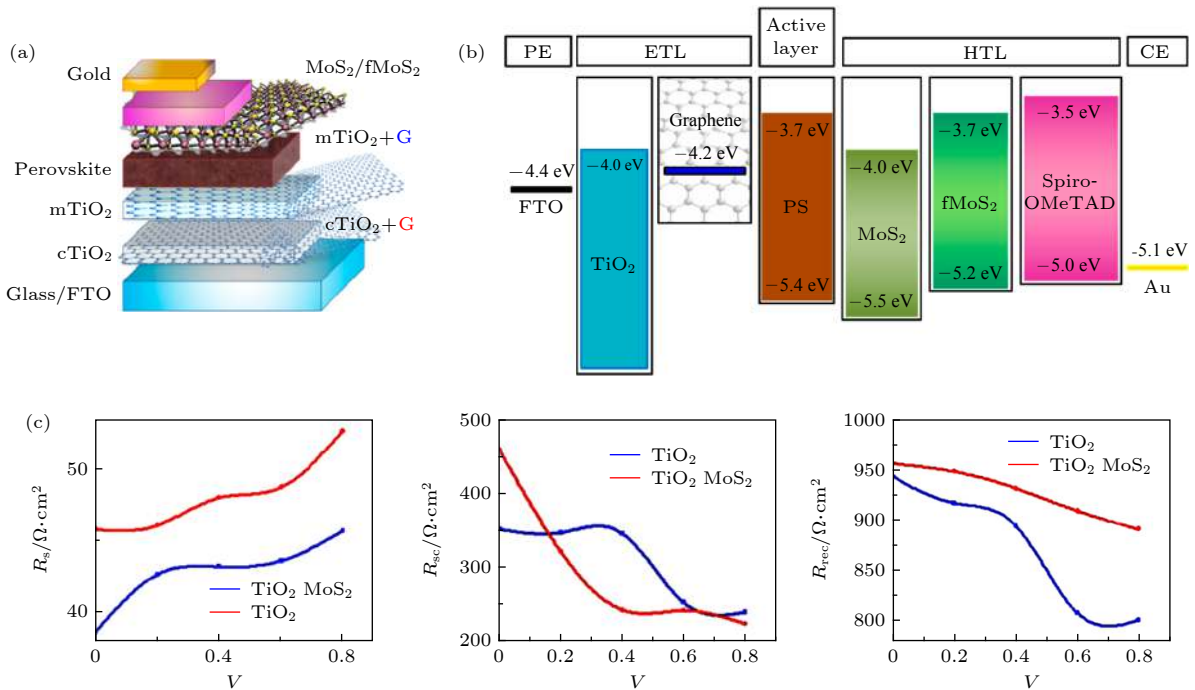


图 2 (a) 基于 MoS₂:Spiro-OMe-TAD 复合 HTL 的钙钛矿太阳能电池的结构图 [47]; (b) 基于 MoS₂:Spiro-OMe-TAD 复合 HTL 的钙钛矿太阳能电池的能级图 [47]; (c) 基于 TiO₂:MoS₂ 复合 ETL 的钙钛矿太阳能电池的阻抗分析图 (R_s 代表串联电阻、 R_{sc} 代表电子选择性接触产生的并联电阻、 R_{rec} 代表与活性层相关的并联电阻) [52]

Fig. 2. (a) Schematic diagram of the perovskite solar cell based on the MoS₂:Spiro-OMe-TAD composite HTL [47]; (b) energy level diagram of the perovskite solar cell based on the MoS₂:Spiro-OMe-TAD composite HTL [47]; (c) impedance analysis spectrum of the perovskite solar cell based on the TiO₂:MoS₂ composite ETL (R_s : the series resistance, R_{sc} : the shunt resistance generated by electron selective contacts, and R_{rec} : the shunt resistance associated with the active layer) [52].

3.1.1 零维纳米结构作电荷传输层

部分金属氧化物纳米颗粒或纳米晶可以用作器件的电荷传输层^[59]. 2016年, Zhu等^[60]将溶胶-凝胶水解法制得的直径为5—10 nm的 SnO_2 纳米颗粒与 C_{60} 混合, 得到复合ETL, 并将其用于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池. SnO_2 纳米颗粒具有高电荷迁移率、低陷阱态密度等优点, 并且 SnO_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 能级匹配^[59], 可以改善电子的提取能力, 从而使器件的PCE达到18.8%. 2018年, Halvani Anaraki等^[61]采用化学水浴沉积方法制备了铌掺杂的 SnO_2 纳米颗粒作为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池的ETL. 一方面, SnO_2 纳米颗粒与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿有良好的能级匹配, 有利于提取电子. 另一方面, 由于铌的掺入, 提高了电子的传输效率, 阻碍了空穴的传输. 一系列有益效果最终带来了PCE达到20.5%的钙钛矿太阳能电池. 类似的, Park等^[62]还将低温溶液法制备的Li掺杂 SnO_2 纳米晶用作 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池的ETL. Li: SnO_2 与 SnO_2 相比, 具有更强的导电性, 能够改善电子收集效率, 进而提高太阳能电池的PCE. 2019年, 清华大学Dong等^[63]采用紫外臭氧预处理法使得FTO或ITO表面亲水性增加, 在表面诱导生成了表面相对平整的 SnO_2 纳米晶, 将其作为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池的ETL. 研究表明, SnO_2 纳米晶与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 活性层形成了良好的界面电耦合效应, 能够提高电子的提取能力. You等^[64]在钙钛矿太阳能电池中分别使用p型 NiO_x 和n型 ZnO 纳米颗粒薄膜作HTL和ETL, 电池各层的能级如图3(a)所示, 由于 NiO_x 的功函数(-5.05 eV)比PEDOT:PSS的(-4.9 eV)更接近 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的价带, ZnO 的功函数(-4.2 eV)则与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 导带十分接近, 电荷传输层提取电子和空穴的能力被大大增强, 使得器件具有较高的开路电压. 此外, 金属氧化物纳米颗粒还可以直接分散在钙钛矿材料中, 促进电荷的高效传输. 2017年, 重庆大学Li等^[65]将 ZnO 纳米颗粒加入到全无机 CsPbBr_3 钙钛矿溶液中, 成功制备了性能良好的光电探测器, 结构如图3(b)所示. ZnO 纳米颗粒使 CsPbBr_3 薄膜的晶粒分布均匀致密, 减少了薄膜的表面缺陷. 此外, ZnO 纳米颗粒还实现了 CsPbBr_3 与电极(ITO和Ag)能级匹配, 降低了能量势垒, 防止了载流子在 CsPbBr_3

薄膜与电极的界面处发生复合, 从而降低了器件的暗电流.

3.1.2 0D 纳米结构改善器件稳定性

金属氧化物纳米颗粒在空气中可以保持稳定的化学物理性质, 它们可以作钙钛矿的保护层应用在钙钛矿光电转换器中. Zhu等^[60]制备了器件结构为FTO/ NiO /MAPbI₃/(C_{60} : SnO_2)/Ag的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳能电池. 将 C_{60} 修饰后的 SnO_2 纳米颗粒层附在钙钛矿表面, 显著改善了钙钛矿的结晶度, 并且有效阻止了钙钛矿与空气中的水分接触, 提高了器件的稳定性. You等^[64]制备的卤化铅钙钛矿太阳能电池中, 分别使用p型 NiO_x 和n型 ZnO 活纳米颗粒薄膜作HTL和ETL, 电池结构为ITO/ NiO_x / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ / ZnO /Al, 其中 ZnO 纳米颗粒能够防止钙钛矿与Al接触而导致的降解. 该器件在空气中室温储存60天后, 仍保持了初始PCE的90%. 2016年, 哈尔滨工业大学Guo等^[66]用醋酸锌在甲醇溶液中水解制备了 ZnO 纳米颗粒, 并对 ZnO 纳米颗粒进行老化处理. 研究表明, 老化处理能够除去 ZnO 纳米颗粒中残留的羟基和乙酸配体, 进而有效防止 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的降解, 起到提高钙钛矿器件稳定性的作用.

此外, 当钙钛矿量子点作为异质材料引入传统钙钛矿器件中时, 也能促进钙钛矿晶体的生长, 有效减少钙钛矿的缺陷, 提高钙钛矿光电器件的稳定性. 例如, 2019年, Zhang等^[67]发现引入 CsPbBrCl_2 胶体量子点可以减少MAPbI₃的缺陷, 大幅度提高器件的稳定性. 这是由于MAPbI₃薄膜表面存在缺陷, 使它对水分和氧气很敏感, 而 CsPbBrCl_2 量子点薄膜表面吸附的配体既可以阻挡水分渗透, 又可以抑制 MA^+ 从MAPbI₃薄膜中逸出, 两方面综合作用改善了薄膜的稳定性. 他们对引入 CsPbBrCl_2 胶体量子点的钙钛矿太阳能电池进行了500小时的连续光照, 发现器件PCE能够保持在初始值的80%以上. 2018年, 南方科技大学Liu等^[68]在FAMAPbI₃钙钛矿薄膜和HTL之间引入环境稳定性良好的无机钙钛矿 α - CsPbI_3 量子点作为界面层, 其太阳能电池结构如图3(c)所示. 研究结果表明, α - CsPbI_3 量子点包盖在钙钛矿层上, 阻挡了水分破坏FAMAPbI₃, 使得太阳能电池具有良好的稳定性.

3.1.3 0D 纳米结构的其他应用

窄带隙 0D 纳米材料与钙钛矿杂化还可以拓宽器件的光谱响应范围. 2015 年, Liu 等^[69]选取了带隙为 1.1 eV 的 PbS 量子点 (平均直径 5 nm) 与 MAPbI₃ 形成的异质结构, 并将其作为吸光层应用在 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿光电探测器中. 他们分别测试了纯 PbS QDs, 纯 CH₃NH₃PbI₃, PbS QDs/CH₃NH₃PbI₃ 薄膜的光吸收谱, 证明了 PbS QDs/CH₃NH₃PbI₃ 吸收光谱是两种单一材料的叠加, 异质结构的使用使得器件探测光谱范围从 375—800 nm 拓宽至 375—1100 nm, 如图 3(d) 所示. 测试表明, 复合结构光电探测器在可见光和近红外区域探测率分别超过了 10¹³ Jones 和 10¹² Jones.

3.2 1D 半导体纳米结构/钙钛矿异质结构

1D 半导体纳米结构包括纳米棒、纳米纤维、纳米管等, 这些线型结构具有较大的表面积-体积比^[70]和径向电荷输运能力, 当它们与钙钛矿组成异质结构时, 可以为载流子的传输提供较短的路径. 纳米棒阵列结构还可将入射的光束进行多次散射, 从而增加器件的吸光能力.

3.2.1 1D 半导体纳米结构作电荷传输层

2014 年, Dharani 等^[71]采用静电纺丝技术制备的 TiO₂ 纳米线作钙钛矿太阳电池的 ETL, 与传统的介孔 TiO₂ 相比, TiO₂ 纳米线可以减少钙钛矿的缺陷, 降低载流子复合, 保证电子从钙钛矿层中的高效提取. 2016 年, 天津大学 Yu 等^[72]以水浴法生长得到的垂直 ZnO 纳米棒阵列作 ETL, 将 CH₃NH₃PbI₃ 多晶薄膜填充在 ZnO 纳米棒阵列的间隙中, 制得了光伏型光电探测器. 该器件在零偏压下的响应率与探测率均高于传统的 CH₃NH₃PbI₃ 光伏型探测器. 在该复合结构器件中, 电子与空穴在钙钛矿中的传输距离被大大缩短, 从而减少了载流子的复合, ZnO 纳米棒优异的径向电子输运能力将电子高效的输送到 FTO 电极. 2018 年, 湖北大学 Zhou 等^[73]用水浴法制备了镓掺杂的 ZnO 纳米棒 ETL, 并将其应用于 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿光电探测器, 它的亮暗电流比为 2.5×10^3 , 探测率为 1.3×10^{12} Jones. ZnO 纳米棒具有较大的表面积-体积比和高效的径向电子输运能力, 镓的掺杂使 ZnO 纳米棒缺陷态密度减小, 与纯 ZnO 纳

米线与钙钛矿构成的光电探测器相比, 电子的输送能力更强. 浙江大学 Gu 等^[74]制备了以硫化镉纳米棒阵列 (CdS-NRs) 为 ETL 的 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿太阳电池, CdS-NRs 具有良好的电子输送能力, 采用紫外臭氧处理法对 CdS-NRs 表面进行改性, 使氧原子填充到硫空位, 改善了 CdS-NRs 与钙钛矿的能级匹配度, 从而提高了器件电荷传输性能.

3.2.2 1D 半导体纳米结构改善光捕获能力

1D 半导体纳米结构与钙钛矿形成异质结构时, 提升器件的光捕获能力. 2017 年, Gao 等^[75]以 TiO₂ 纳米管阵列为 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿的基底, 如图 3(e) 所示, 将钙钛矿完全填充在纳米管中, 制备了性能良好的太阳电池. 通过对比 TiO₂ 纳米颗粒和 TiO₂ 纳米管的光吸收特性, 发现 TiO₂ 纳米管阵列具有更强的光捕获能力, 在整个可见光区域表现出 90% 以上的光吸收, 从而提高了太阳电池的 PCE. 在这项工作的基础上, 他们又提出了利用超声法和旋涂法制备 TiO₂ 纳米管网络结构^[76], 在该网络结构上进一步旋涂钙钛矿活性层, 制得了垂直结构的钙钛矿太阳电池, 通过对比活性层在不同基底上 (网络结构与阵列结构) 的紫外吸收, 证明了无序排列 TiO₂ 纳米管独特的网络形态特征可以更均匀地增强入射光的散射, 进而提高器件对光的捕获能力.

3.3 2D 半导体纳米结构/钙钛矿异质结构

纳米片是一种常见的 2D 纳米结构, 它在结构上呈现层状, 当半导体纳米片与钙钛矿形成异质结构时, 可减少钙钛矿缺陷, 降低载流子复合率. 纳米片阵列还能将入射光束多次散射, 从而提高器件吸光性能. 2013 年, 武汉光电子国家实验室 Liu 等^[77]用高度结晶的 NiO 纳米片作 HTL 应用于 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿太阳电池. 他们测试了 CH₃NH₃PbI₃ 在 NiO 纳米颗粒和 NiO 纳米片两种不同衬底上的时间分辨 PL 光谱, 如图 3(f) 所示. 与 NiO 纳米颗粒的器件相比, NiO 纳米片中钙钛矿更容易从顶部渗透到底部电极, 在纳米片孔隙中 CH₃NH₃PbI₃ 会结晶形成较大的钙钛矿颗粒, 填充钙钛矿的缺陷, 降低了电荷的复合损耗. NiO 纳米片还有较强的空穴提取能力, 与采用 NiO 纳米颗粒的器件相比, 基于 NiO 纳米片的器件在 PCE 性能方面提高了 15%. 2017 年, Maitani 等^[58]利用自组装技术诱导 TiO₂ 纳米片形成有序的阵列结构, 基于

此可以控制 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 晶体生长取向, 达到改善 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳电池性能的效果. 各向异性的 TiO_2 纳米片阵列是由不同表面活性剂分子进行功能化自组装得到的, 在不同取向的 TiO_2 纳米片阵列上分别旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 会影响钙钛矿晶体的取向和结晶度, 并进一步影响器件的光电特性. 此外, 2D 半导体纳米片阵列与钙钛矿组成的异质结构应用在光电转换器中, 还可增强器件的光吸收能力与机械稳定性. 2018 年, Choi 等 [78] 利用纳米球光刻技术制备了 TiO_2 纳米盘阵列结构, 并将其应用在 $\text{Cs}_{10}(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{90}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ 钙钛矿太阳电池中. 研究表明, 纳米盘阵列具有光子约束效应和光散射效应, 在一定波长范围内可以显著提高活性层的光吸收, 使钙钛矿太阳电池的最佳 PCE 达到 18.7%. 2018 年 7 月, He 等 [79] 制备了一种基于 SnO_2 纳米片与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿异质结构的柔性光电探测器. SnO_2 纳米片的弯曲特性使该探测器具有较高的柔性和机

械稳定性, 在多次反复弯曲后仍保持优异的光电性能.

4 基于金属纳米结构/钙钛矿异质结构的光电器件

金属纳米结构与钙钛矿形成的异质结构也可以应用在光电转换器中. 大多数报道中, 金属纳米结构通过表面等离子激元效应 [80] 或者光散射效应 [81] 增强了钙钛矿层的光吸收. 此外, 金属纳米结构还可以降低激子的结合能, 促进了自由载流子的产生.

4.1 金属纳米结构增强光吸收

金属纳米结构增强钙钛矿层的光吸收有两种途径. 第一种途径是利用金属纳米颗粒 (NPs) 在表面等离子激元共振效应作用下的近场场增强来提高光电转换器中半导体的光吸收性能. 例如, Carretero Palacios 等 [82] 的报道表明, Au-NPs 在

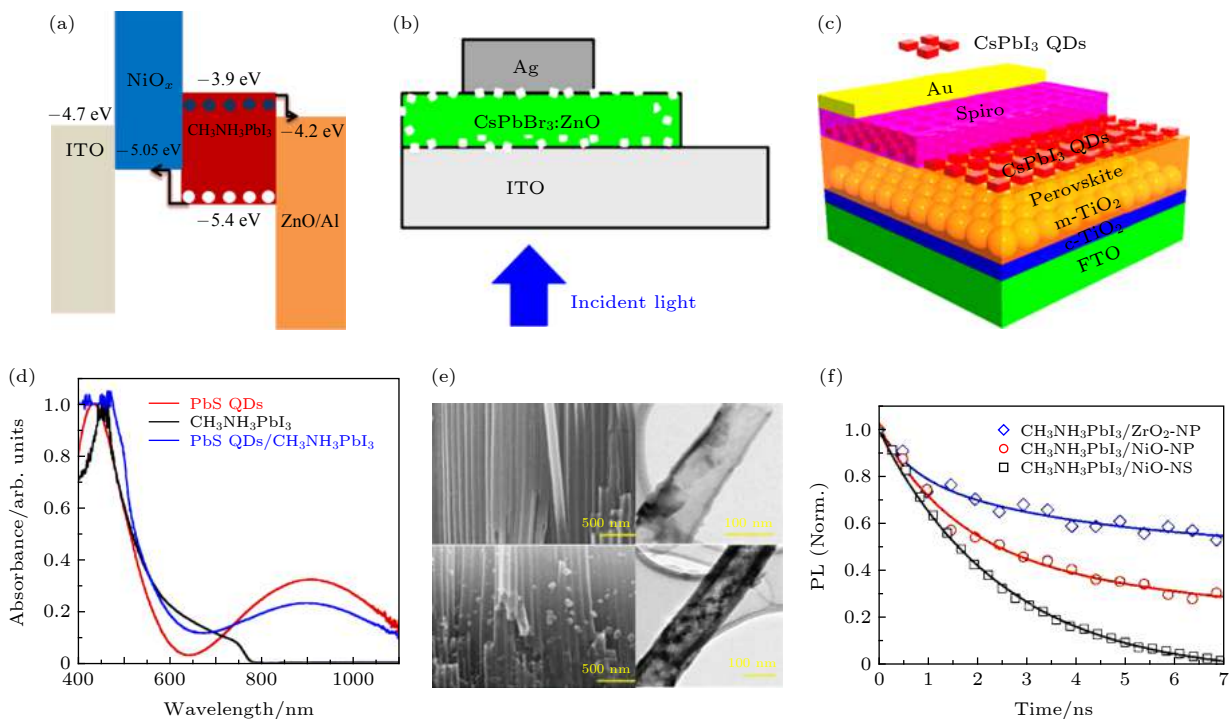


图 3 (a) ZnO 纳米颗粒作 ETL 的钙钛矿太阳电池的能级图 [64]; (b) 基于 $\text{CsPbBr}_3:\text{ZnO}$ 异质结构的光电探测器原理图 [65]; (c) 无机钙钛矿 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ 量子点作为界面层应用在钙钛矿太阳电池中的示意图 [68]; (d) 不同薄膜的光学吸收谱 (纯 PbS QDs, 纯 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, PbS QDs/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) [69]; (e) TiO_2 纳米管填充钙钛矿前后的电镜图对比图 [75]; (f) 不同薄膜 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{NiO-NP}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{NiO-NS}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{ZrO}_2\text{-NP}$) 的时间分辨 PL 图 [77]

Fig. 3. (a) Energy level diagram of the perovskite solar cell based on the ZnO nanoparticles ETL [64]; (b) schematic diagram of the photodetector based on the $\text{CsPbBr}_3:\text{ZnO}$ heterostructure [65]; (c) schematic diagram of the perovskite solar cell using $\alpha\text{-CsPbI}_3$ quantum dots as the interface layer [68]; (d) absorption spectra of different thin films (pristine PbS QDs, pristine $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, and PbS QDs/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) [69]; (e) SEM images of TiO_2 nanotubes before and after the perovskite deposition [75]; (f) time-resolved photoluminescence decays of different thin films ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{NiO-NP}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{NiO-NS}$, and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{ZrO}_2\text{-NP}$) [77].

可见光谱范围内产生局域表面等离子共振, 使得更多的光被钙钛矿层吸收. 2016年, 中南大学 Wu 等^[83] 制备了器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/Au-NRs@SiO₂/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Al 的太阳能电池, 如图 4(a) 所示. 其中, Au-NRs@SiO₂ 代表了 SiO₂ 包裹的金纳米棒, 其作为活性层和 HTL 之间的界面层被引入钙钛矿太阳能电池中, 纳米棒在不同波长处激发了横向和纵向形式的局域表面等离子共振, 而且, 相邻的纳米棒之间也会形成耦合共振, 多种共振模式共同作用使得钙钛矿薄膜中的光吸收在宽谱范围内得到了改善. 2016年, Sawanta 等^[84] 采用静电纺丝和原位合成技术制得了内嵌 Au-NPs 的 TiO₂ 纳米纤维, 将其作为 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿太阳能电池的 ETL. 研究表明, Au-NPs 引起的局域表面等离子共振效应可以有效地增强 TiO₂ 和钙钛矿的光吸收, 提高太阳能电池的整体性能. 2016年, Balakrishnan 等^[85] 通过在 CsPbBr₃ 钙钛矿晶体溶液中添加 AuBr₃ 和 AuCl₃ 等金盐来制备 CsPbBr₃ 钙钛矿与金的异质结构, 金盐表面结合的油胺配体不仅能使钙钛矿稳定, 而且还能促

进金盐的还原, 使金纳米粒子在钙钛矿上成核, 通过结晶形成的金纳米颗粒又可以显著增强钙钛矿的光吸收特性, 提高光能收集效率. 2019年, 太原理工大学 Han 等^[86] 基于二维钙钛矿 (PEA)₂(MA)₂Pb₃I₁₀ 与金银合金纳米三棱柱 (AuAg-NPrisms) 组成的异质结构制备了太阳能电池, 器件的结构与能级关系如图 4(b) 所示, 其中 AuAg-NPrisms 外用一层 SiO₂ 包覆 (AuAg-NPrisms@SiO₂), 用于防止激子猝灭. 他们通过测量 TEM 与紫外吸收光谱, 发现 AuAg-NPrisms@SiO₂ 的形状大小不相同, 会使界面层具有较宽的吸收光谱, 其次 AuAg-NPrisms@SiO₂ 能引起表面等离子共振效应使钙钛矿活性层的吸收增强, 较不加 AuAg-NPrisms@SiO₂ 界面层的电池, PCE 提高了 34.1%.

第二种途径则是利用金属纳米结构的光散射效应增加入射光路径的长度, 将光重新耦合到光电器件中. 2015年, Hsu 等^[87] 制备的器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/Ag-NPL/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Al 的太阳能电池, 其中银纳米片 (Ag-NPL) 作为活性层与 HTL 之间的界面层, 激发了散射效应, 从

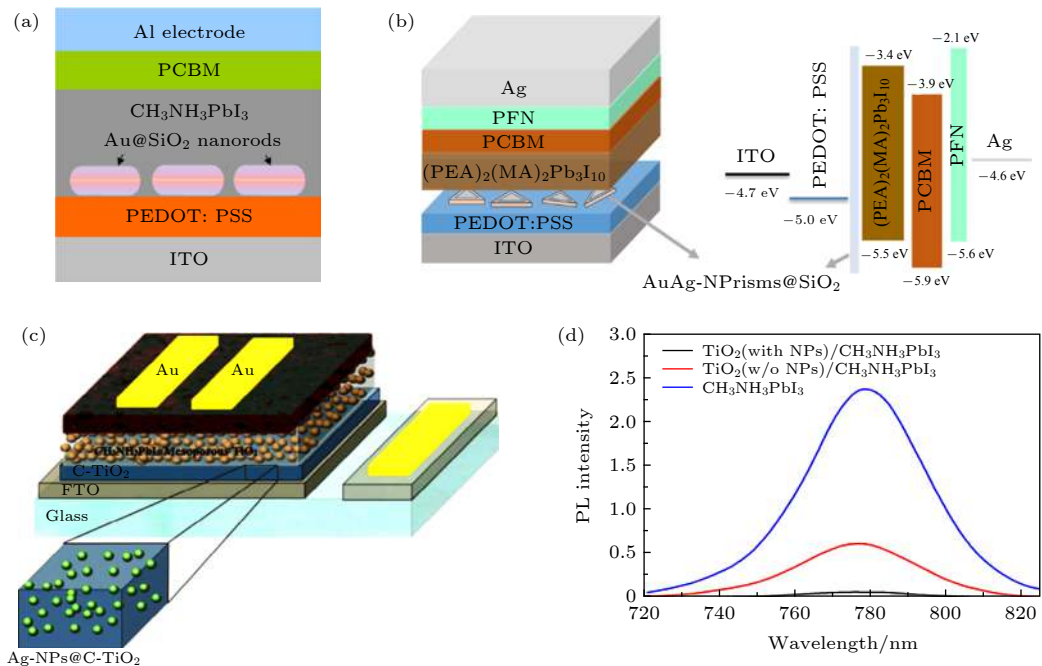


图 4 (a) 基于 Au-NRs@SiO₂/CH₃NH₃PbI₃ 异质结构的钙钛矿太阳能电池的原理图^[83]; (b) 与 AuAg-NPs@SiO₂ 相结合的二维钙钛矿太阳能电池的结构图和能级图^[86]; (c) CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿太阳能电池的结构为 FTO/Ag-NPs@compact-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃:TiO₂/Au^[88]; (d) 不同薄膜的稳态 PL 谱 (CH₃NH₃PbI₃, TiO₂/CH₃NH₃PbI₃, TiO₂:AuAg-NPs/CH₃NH₃PbI₃)^[92]

Fig. 4. (a) Schematic diagram of the perovskite solar cell with CH₃NH₃PbI₃/Au-NRs@SiO₂ heterostructure^[83]; (b) schematic diagram and energy level diagram of the quasi-2D perovskite solar cell incorporated with AuAg-NPs@SiO₂^[86]; (c) schematic diagram of the perovskite solar cell with a configuration of FTO/Ag-NPs@compact-TiO₂/CH₃NH₃PbI₃:TiO₂/Au^[88]; (d) steady-state PL spectra of different films (CH₃NH₃PbI₃, TiO₂/CH₃NH₃PbI₃, and TiO₂:AuAg-NPs/CH₃NH₃PbI₃)^[92].

而为入射光提供了较长路径, 有效地提高了器件的外量子效率. 2016年, Nourolahi 等^[88]将银纳米颗粒 (Ag-NPs) 与介孔 TiO_2 构成的复合 ETL 应用在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳电池中, 器件结构如图 4(c) 所示. Ag-NPs 的散射效应有效扩展了入射光的传播路径, 增加了钙钛矿层中的光吸收效率. 将 Ag-NPs 掺入介孔 TiO_2 层中, 还缩短了钙钛矿与 ETL 之间电子传递的时间, 最终获得较高的 PCE. 2017年, 河南大学 Zhang 等^[89]将金纳米棒 ($\text{Au-NRs}@\text{SiO}_2$) 引入 $(\text{FAI})_{0.81}(\text{PbI}_2)_{0.85}(\text{MAPbBr}_3)_{0.15}$ 钙钛矿与 Spiro-OMe-TAD 的界面之间, 由于 Au-NRs 比 Au-NPs 具有更大的光散射截面, Au-NRs 的散射效应更明显, 因此增强了钙钛矿层中的光吸收, 显著提高了器件的 PCE.

4.2 金属纳米结构可以提高激子解离

部分文献报道了钙钛矿光电转换器性能的提高是由于金属纳米结构降低了激子结合能^[90], 有利于激子解离, 促进了自由载流子的产生. 2013年, Zhang 等^[91]首次将 Au-NPs @ SiO_2 掺入 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿层中, 使太阳电池中的光电流的产生效率有了显著的提高. 但他们认为, 这不是由于光吸收增强导致的, 通过对 PL 光谱的研究, 他们证明钙钛矿吸收层中的激子结合能在 Au-NPs @ SiO_2 的加入下从 100 meV 降低到 35 meV, 从而产生了更多的自由载流子, 增强了光电流. 2015年, 北京大学 Lu 等^[92]将金-银合金纳米颗粒 (AuAg-NPs) 添加到介孔 TiO_2 中与钙钛矿构成异质结构, 测试不同复合薄膜 (纯 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{TiO}_2:\text{AuAg-NPs}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 的稳态 PL 如图 4(d) 所示, 由图可见, $\text{TiO}_2:\text{AuAg-NPs}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 结构 PL 猝灭最明显, 说明在 TiO_2 与钙钛矿界面处由于金属纳米结构所引起的近场增强带来了高效的激子解离. 类似的, Ye 等^[93]将 Au-NPs @ SiO_2 添加到介孔 TiO_2 层中, 进一步制备了 $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.81}\text{MA}_{0.15})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.836}\text{Br}_{0.15})_3$ 钙钛矿太阳电池, 结果表明 Au-NPs @ SiO_2 降低了激子结合能, 提高了电池的 PCE.

5 基于绝缘材料/钙钛矿异质结构的光电器件

在光伏型钙钛矿光电转换器中, 钙钛矿还可以

与绝缘薄膜形成异质结构. 通常绝缘材料在环境中较为稳定, 将它们加载在钙钛矿层表面, 能有效防止钙钛矿材料的降解, 提高光电器件的稳定性. 绝缘材料还可以修饰钙钛矿与电荷传输层, 其绝缘性可以有效减少载流子的复合损耗, 进而提高光电器件性能. 常用于钙钛矿光电转换器中的绝缘材料包含绝缘聚合物、有机胺类和部分无机材料等.

5.1 绝缘聚合物/钙钛矿异质结构

常用的绝缘聚合物有聚苯乙烯 (PS)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 等. 它们可以提高钙钛矿薄膜的稳定性, 也可以作为钙钛矿光电器件的界面修饰材料, 抑制界面电荷复合^[94].

5.1.1 绝缘聚合物可以减少界面复合

绝缘聚合物可在钙钛矿与 HTL 之间作为界面层, 有效阻挡电子, 促进空穴传输. 2016年, 厦门大学 Wen 等^[95]采用自旋镀膜法将 PS 悬浮液沉积在钙钛矿层上, 成功制备了 PCE 达到 17.8% 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿太阳电池. 该器件的能级结构如图 5(a) 所示, 钙钛矿与 Spiro-OMe-TAD 之间的能级匹配, 使得光生空穴从钙钛矿的价带经过超薄绝缘 PS 层传输到 Spiro-OMe-TAD 的价带, 同时又阻止了光生电子的隧穿, 从而抑制了界面处载流子的复合. 2018年, Yavari 等^[96]将 PVP 聚合物引入 $\text{Cs}_{0.05}(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ 钙钛矿太阳电池中, 器件结构为 $\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{Perovskite}/\text{PVP}/\text{Spiro-OMe-TAD}/\text{Au}$, 如图 5(b) 所示, 其中 PVP 层修饰了 Spiro-OMe-TAD 层的缺陷, 减少了界面处电荷的复合损耗, 改善了空穴的提取和传输. 2018年, 深圳大学 Li 等^[97]利用 PVP 绝缘层将无机 NiMgO_x /HTL 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 钙钛矿层分离, 制备了 p-i-n 倒置结构太阳电池. 研究表明, PVP 的引入有效抑制了界面电荷的复合, 提高了电池的开路电压, 使得电池的 PCE 达到 19.3%. 深圳大学 Zhang 等^[98]分别将 PMMA 或 PS 绝缘材料作为钝化层插入 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{HTL}$ 界面之间, 制备了 PCE 为 20.3% 的钙钛矿太阳电池. PMMA 或 PS 的引入钝化了界面缺陷, 抑制了界面处电荷复合. 此外, 绝缘的 PMMA 或 PS 层能阻止电子从钙钛矿层向 HTL 隧穿, 并将空穴提取到电极上. Chaudhary 等^[99]在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿与 Spiro-OMe-TAD 之间引

入 PVP 作界面修饰层, 充当电子屏障, 以减少界面电荷复合, 显著提高了器件的开路电压和 PCE. 类似的, 也可将聚合物插入钙钛矿与 ETL 之间. 黄劲松团队^[100]在钙钛矿层与 ETL 之间引入 PS 绝缘层, 通过对比钙钛矿薄膜的 PL 图, 证明了 PS 绝缘层可以减少电荷复合损耗, 有效阻挡空穴与阴极接触.

5.1.2 绝缘聚合物可以提高器件稳定性

绝缘聚合物可以阻挡钙钛矿与水和空气的接触, 使器件性能更加稳定. 东华大学 Xiong 等^[101]将 PVP 聚合物加入到有机-无机杂化钙钛矿溶液中, 获得了稳定、均匀、缺陷较少的钙钛矿薄膜, 钙钛矿薄膜表面 SEM 图像如图 5(c) 所示. 除了促进钙钛矿膜的形成外, 疏水性 PVP 还可以保护钙钛矿层不受空气和湿度的影响. 此外, 由于 PVP 与钙钛矿的相互作用是通过聚合物链 C=O 键形成的氢键来实现的, 这使钙钛矿也具备了良好的柔性, 在弯曲半径为 0.5 cm 的条件下弯曲 1000 次, 器件仍能保持初始 PCE 的 73%. 2017 年, Chaudhary

等^[99]将疏水性聚合物 PVP 加载在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿薄膜表面, 阻碍了水分子的进入, 提高了器件的稳定性. 在相对湿度为 50% 的室温下放置 30 天, 器件的 PCE 变化曲线如图 5(d) 所示, 由此可见, 含 PVP 的太阳电池的 PCE 在 30 天后仍保持在初始值的 85% 以上.

5.2 有机胺类/钙钛矿异质结构

常见的有机胺类材料有苯乙胺 (PEA)、聚醚酰亚胺 (PEI)、聚乙烯亚胺 (PEIE)、双边烷基胺 (BAA)、乙胺 (EA)、丙胺 (PA)、丁胺 (BAI) 等. 有机胺类材料具有较强的疏水性, 与钙钛矿形成异质结构, 可以提高钙钛矿的稳定性. 此外, 有机胺层引入钙钛矿光电器件, 可以减少界面电荷复合.

5.2.1 有机胺类材料可以提高器件稳定性

三维钙钛矿的结构为 ABX_3 型, 可将有机胺离子作为配体交替的插入, 这样有机胺层与 A 位原有离子相互交替, 形成低维钙钛矿结构. 有机胺层与 A 位原有离子层之间具有范德瓦耳斯力, 使得

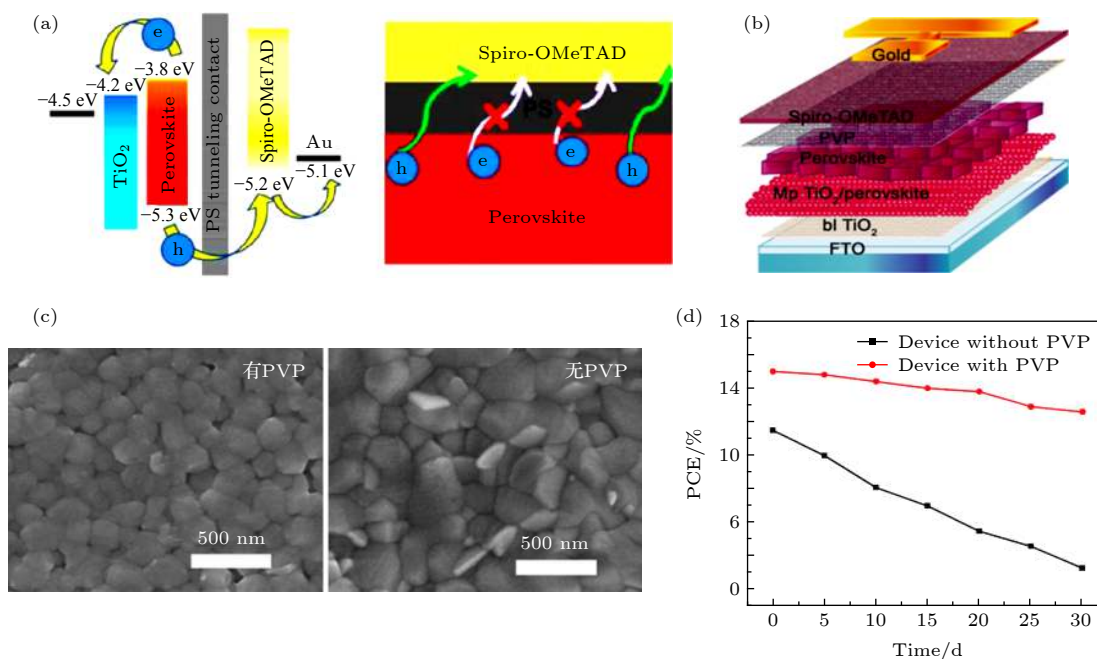


图 5 (a) 含 PS 层的钙钛矿太阳电池的能级图和钙钛矿层与 HTL 层之间的电荷传输示意图^[95]; (b) PVP 作界面层的钙钛矿太阳电池的结构图^[96]; (c) 有无 PVP 绝缘材料时钙钛矿薄膜表面的 SEM 对比图^[101]; (d) 有无 PVP 绝缘材料的钙钛矿太阳电池在相对湿度为 50% 的室温下储存 30 天后, 器件的 PCE 的变化曲线^[99]

Fig. 5. (a) Energy level diagram of the perovskite solar cell incorporated with a PS layer and schematic diagram illustrating the carrier transfer at the interface between the perovskite and HTL layers^[95]; (b) schematic diagram of the perovskite solar cell with a PVP layer inserted between the perovskite and the HTL^[96]; (c) SEM images of the perovskite films with/without PVP^[101]; (d) PCE degradation trend for perovskite solar cells devices with/without PVP after 30 days storage in 50% relative humidity at room temperature^[99].

钙钛矿的结构不容易被破坏. 同时, 有机胺本身具有疏水性, 可以减缓钙钛矿降解, 提高钙钛矿的稳定性^[102]. 2019年, 上海交通大学 Liu 等^[103]使用乙胺碘、丙胺碘、丁胺碘 3 种有机铵碘盐分别对 CsPbI₂Br 全无机钙钛矿薄膜进行表面处理. 研究表明, 丁胺碘处理后的钙钛矿太阳电池的稳定性最佳. 随着碳链长度增加, 形成的有机分子层疏水性增加, 从而起到保护钙钛矿的作用. 上海科技大学 Liao 等^[104]将传统的三维钙钛矿 FASnI₃ 中引入 PEA 制备了 (PEA)₂(FA)_{n-1}Sn_nI_{3n+1} 低维钙钛矿太阳电池. 研究表明, 当 $n \approx 9$ 时, 钙钛矿晶粒高度取向, 增强薄膜质量. 钙钛矿纳米层边界存在的大的 PEA 分子, 以及通过操纵膜的组成而获得的致密薄膜, 可以阻止氧扩散到钙钛矿晶格中, 提高了器件的稳定性. Wu 等^[105]将双侧烷基胺 (BAA) 添加剂加入到 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿前驱体溶液中, BAA 分子具有 NH₂-R-NH₂ 结构, 可将钙钛矿膜中未配位的离子有效钝化, 有助于得到缺陷较少的致密钙钛矿膜, 提高太阳电池的 PCE 和稳定性. 在没有封装的情况下, 器件在 600 h 的潮湿空气中表现出优良的稳定性.

5.2.2 有机胺类材料可减少电荷复合损耗

有机胺层的插入改变了钙钛矿与电荷传输层之间的界面能级, 减少了界面电荷复合损耗. Chen 等^[106]用 PEI 作为 PEDOT:PSS 与 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿之间的界面修饰层, PEI 使 PEDOT:PSS 的功函数从 -5.06 eV 改变为 -4.08 eV, 达到与钙钛矿能级匹配的效果, 从而改善了电子的提取. 南昌大学 Yao 等^[107]在 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿前驱体溶液中引入多胺阳离子聚合物 PEI, 制备了低维 (PEI)₂(MA)_{n-1}Pb_nI_{3n+1} 钙钛矿太阳电池. 有机-无机结构之间的强相互作用使得钙钛矿的光学带隙减小, 电荷传输能力增强, 显著提高了器件的 PCE. Cohen 等^[108]在 CH₃NH₃PbBr₃ 的前驱体溶液中添加一定比例的 PEABr 合成了 (PEA)₂(MA)_{n-1}Pb_nBr_{3n+1} 低维钙钛矿, 并将其用作太阳电池的活性层. PEA 中的苯环会阻碍电荷传输, 当无机层增多时会对苯环产生压力, 苯环间的压力越大, 电子与空穴产生所消耗的能量越少. 同时, 根据密度泛函理论计算, 随 n 值增加钙钛矿的电导率也会增加. 研究表明, 当 $n \approx 40, 50, 60$ 时, 低维钙钛矿太阳电池的开路电压明显高于三维钙钛矿太阳电池.

5.3 无机绝缘薄膜/钙钛矿异质结构

Al₂O₃、SiO₂ 等无机材料也有较好的绝缘性, 且在大气中物理化学性质稳定, 与钙钛矿形成的异质结构, 也能够防止钙钛矿降解, 抑制载流子复合, 提高光电转换器的性能^[109].

Malgorzata 等^[110]在室温下利用原子层沉积技术在已经放置了一段时间的 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿薄膜上制备一层薄的 Al₂O₃, 他们发现 Al₂O₃ 的沉积厚度会影响钙钛矿的降解速率和电池的 PCE, 最优的 Al₂O₃ 的沉积厚度为 0.7 nm. 2016 年, 北京科技大学 Si 等^[111]利用超薄的 Al₂O₃ 绝缘层将 ZnO ETL 与 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿层分离, 有效地阻止了钙钛矿与空气和水分的接触, 提高了 CH₃NH₃PbI₃ 的稳定性. 他们还确定了当 Al₂O₃ 层的厚度为 0.4 nm 时, 可有效抑制由 ZnO 与钙钛矿界面处电子反向透射引起的载流子复合, 电池的 PCE 可达到 15.55%, 与无 Al₂O₃ 层的太阳电池相比, PCE 提高了 44%. Sutherland 等^[112]制备了基于 FTO/TiO₂/(Al₂O₃:PCBM)/CH₃NH₃PbI₃/Spiro-OMe-TAD/Au 结构的光电探测器, 在 ETL 与钙钛矿层之间引入 Al₂O₃:PCBM 复合薄膜, 使电子能够被更有效地提取到 ETL, 同时还能有效降低器件的暗电流, 器件在 400—780 nm 范围内实现了接近 10¹² Jones 的探测率, 在整个可见光和近红外区域内都表现出很高的灵敏度. 2016 年, 北京大学 Yu 等^[113]将 SiO₂ 与 CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x 钙钛矿形成的异质结构应用在太阳电池中, SiO₂ 的导带高于钙钛矿, 导致电子较难注入. 通过测量 SiO₂ 与钙钛矿复合薄膜的荧光寿命, 证明了 SiO₂ 能有效抑制载流子的复合, 削弱迟滞效应, 最终实现了 16.2% 的 PCE. 武汉大学 Cheng 等^[114]将在 TiO₂ 衬底上旋涂 SiO₂ 材料制得了介孔 SiO₂ 层, 将其与钙钛矿形成的异质结构应用在 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿太阳电池中, SiO₂ 层的引入使钙钛矿层变厚, 增加了器件的光吸收和短路电流密度. 同时, 该 SiO₂ 层作为绝缘层, 抑制了 TiO₂ 层与碳电极的电荷复合, 从而提高了器件的开路电压和填充因子.

6 总结与展望

二维层状材料、低维半导体纳米结构、金属纳米结构以及绝缘材料等独特的性能和结构特征使

它们在提高光伏型钙钛矿光电转换器性能方面发挥着重要作用. 当这些材料作为光伏型钙钛矿光电转换器的电荷传输层时, 能够与钙钛矿层形成较好的能级匹配, 有利于空穴和电子的高效提取; 当它们作为光伏型光电转换器的界面修饰材料时, 可以提高钙钛矿的结晶度, 减少表面缺陷, 有效降低界面处载流子的复合损耗; 当它们作为钙钛矿的界面封装层时, 能够减少空气和水分与钙钛矿接触, 有效防止钙钛矿降解, 以此提高器件的稳定性; 窄带隙半导体、具有阵列结构的半导体层等与钙钛矿形成异质结构时, 可拓宽器件的光谱响应, 提高器件的光吸收性能. 总之, 将这些功能材料与钙钛矿材料组成异质结构, 是获得高性能、低成本光伏型光电转换器的一种有效途径. 异质结构不仅在光伏型钙钛矿光电转换器中能发挥良好的作用, 在光电导型^[115]、晶体管型^[116]光电转换器中也有潜在的应用价值. 本文所综述的异质结构在光伏型钙钛矿光电转换器中的应用, 同时也为晶体管型、光电导型钙钛矿光电器件的研究提供了研究思路.

此外, 钙钛矿光电转换器件的商业化应用仍面临一定的挑战. 首先, 光电器件需要在空气中具有更高的稳定性, 目前基于异质结构钙钛矿光伏型光电器件的稳定性长达 330 天^[38], 但这对于商业应用远远不够. 其次, 钙钛矿的无毒性也是研究者们重点关注的问题^[117,118]. 这些问题的有效解决都将为钙钛矿光电器件服务社会铺平道路.

参考文献

- [1] Fang H H, Raissa R, Abdu Aguye M, Adjokatse S, Blake G R, Even J, Loi M A 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 2378
- [2] Du M H 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 9091
- [3] Sun J, Wu J, Tong X, Lin F, Wang Y, Wang Z M 2018 *Adv. Sci. (Weinh)* **5** 1700780
- [4] Ma Y, Liu Y, Shin I, Hwang I W, Jung Y K, Jeong J H, Park S H, Kim K H 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 33925
- [5] Liu Y, Zhang Y, Yang Z, Ye H, Feng J, Xu Z, Zhang X, Munir R, Liu J, Zuo P, Li Q, Hu M, Meng L, Wang K, Smilgies D M, Zhao G, Xu H, Yang Z, Amassian A, Li J, Zhao K, Liu S F 2018 *Nat. Commun* **9** 5302
- [6] Yang Z, Deng Y, Zhang X, Wang S, Chen H, Yang S, Khurgin J, Fang N X, Zhang X, Ma R 2018 *Adv. Mater.* **30** 1704333
- [7] Veldhuis S A, Boix P P, Yantara N, Li M, Sum T C, Mathews N, Mhaisalkar S G 2016 *Adv. Mater.* **28** 6804
- [8] Yan F, Xing J, Xing G, Quan L, Tan S T, Zhao J, Su R, Zhang L, Chen S, Zhao Y, Huan A, Sargent E H, Xiong Q, Demir H V 2018 *Nano Lett.* **18** 3157
- [9] Wang Y, Zhang Y, Lu Y, Xu W, Mu H, Chen C, Qiao H, Song J, Li S, Sun B, Cheng Y B, Bao Q 2015 *Adv. Opt. Mater.* **3** 1389
- [10] Dang V Q, Han G S, Trung T Q, Duy L T, Jin Y U, Hwang B U, Jung H S, Lee N E 2016 *Carbon* **105** 353
- [11] Huo C, Liu X, Wang Z, Song X, Zeng H 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1800152
- [12] Li Z, Moon J, Gharajeh A, Haroldson R, Hawkins R, Hu W, Zakhidov A, Gu Q 2018 *ACS Nano* **12** 10968
- [13] Liu X, Yu D, Song X, Zeng H 2018 *Small* **14** 1801460
- [14] Qiu L, Ono L K, Qi Y 2018 *Mater. Today Energy* **7** 169
- [15] Rothenbach N, Gruner M E, Ollefs K, Schmitz Antoniak C, Salamon S, Zhou P, Li R, Mo M, Park S, Shen X, Weathersby S, Yang J, Wang X J, Pentcheva R, Wende H, Bovensiepen U, Sokolowski Tinten K, Eschenlohr A 2019 *Phys. Rev. B* **100** 174301
- [16] Jing H, Ling F, Liu X, Chen Y, Zeng W, Zhang Y, Fang L, Zhou M 2019 *Electron. Struct.* **1** 015010
- [17] Wang H, Xu M, Zheng R K 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 017301 (in Chinese) [王慧, 徐萌, 郑仁奎 2020 物理学报 **69** 017301]
- [18] You P, Tang G, Yan F 2019 *Mater. Today Energy* **11** 128
- [19] Wang J X, Bi Z N, Liang Z R, Xu X Q 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 058801 (in Chinese) [王军霞, 毕卓能, 梁柱荣, 徐雪青 2016 物理学报 **65** 058801]
- [20] Luo Q, Zhang Y, Liu C, Li J, Wang N, Lin H 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 15996
- [21] Feng S, Yang Y, Li M, Wang J, Cheng Z, Li J, Ji G, Yin G, Song F, Wang Z, Li J, Gao X 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 14503
- [22] Kakavelakis G, Maksudov T, Konios D, Paradisanos I, Kioseoglou G, Stratakis E, Kymakis E 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1602120
- [23] Han G S, Song Y H, Jin Y U, Lee J W, Park N G, Kang B K, Lee J K, Cho I S, Yoon D H, Jung H S 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 23521
- [24] Wang J T W, Ball J M, Barea E M, Abate A, Alexander Webber J A, Huang J, Saliba M, Mora Sero I, Bisquert J, Snaith H J, Nicholas R J 2013 *Nano Lett.* **14** 724
- [25] Yang Z, Xie J, Arivazhagan V, Xiao K, Qiang Y, Huang K, Hu M, Cui C, Yu X, Yang D R 2017 *Nano Energy* **40** 345
- [26] Gan X, Yang S, Zhang J, Wang G, He P, Sun H, Yuan H, Yu L, Ding G, Zhu Y J 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 37796
- [27] Xie J, Huang K, Yu X, Yang Z, Xiao K, Qiang Y, Zhu X, Xu L, Wang P, Cui C, Yang D 2017 *ACS Nano* **11** 9176
- [28] Pang S, Zhang C, Zhang H, Dong H, Chen D, Zhu W, Xi H, Chang J, Lin Z, Zhang J, Hao Y 2020 *Appl. Surf. Sci.* **507** 145099
- [29] Wu Z, Bai S, Xiang J, Yuan Z, Yang Y, Cui W, Gao X, Liu Z, Jin Y, Sun B 2014 *Nanoscale* **6** 10505
- [30] Li H, Tao L, Huang F, Sun Q, Zhao X, Han J, Shen Y, Wang M 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 38967
- [31] Hadadian M, Correa Baena J P, Goharshadi E K, Ummadisingu A, Seo J Y, Luo J, Gholipour S, Zakeeruddin S M, Saliba M, Abate A, Gratzel M, Hagfeldt A 2016 *Adv. Mater.* **28** 8681
- [32] Li X G, Zhang X, Shi Z J, Zang H J, Zhu C J, Zhan Y Q 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 158803 (in Chinese) [李晓果, 张欣, 施则骄, 张海娟, 朱成军, 詹义强 2019 物理学报 **68** 158803]
- [33] Tavakoli M M, Tavakoli R, Yadav P, Kong J 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 679
- [34] Agresti A, Pescetelli S, Palma A L, Del Rio Castillo A E, Konios D, Kakavelakis G, Razza S, Cinà L, Kymakis E, Bonaccorso F, Di Carlo A 2017 *ACS Energy Letter.* **2** 279

- [35] Agresti A, Pescetelli S, Taheri B, Del Rio Castillo A E, Cinà L, Bonaccorso F, Di Carlo A 2016 *ChemSusChem* **9** 2609
- [36] Wang Z, Ou Q, Zhang Y, Zhang Q, Hoh H Y, Bao Q 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 24258
- [37] Lee D Y, Na S I, Kim S S 2016 *Nanoscale* **8** 1513
- [38] Mahmoudi T, Wang Y, Hahn Y B 2018 *ACS Energy Letter* **4** 235
- [39] Fan W L, Yang Z L, Zhang Z Y, Qi J J 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 228801 (in Chinese) [范伟利, 杨宗林, 张振云, 齐俊杰 2018 *物理学报* **67** 228801]
- [40] Yoon J, Sung H, Lee G, Cho W, Ahn N, Jung H S, Choi M 2013 *Energy Environ. Sci.* **10** 337
- [41] Sung H, Ahn N, Jang M S, Lee J K, Yoon H, Park N G, Choi M 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1501873
- [42] Guo X, Han B, Gao Y, Liu D, Chen J, Chen P, Xu L, Cui C 2020 *Mater. Res. Express* **7** 016415
- [43] Chen S, Shi G 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605448
- [44] Shi E, Gao Y, Finkenauer B P, Akriti, Coffey A H, Dou L 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 6046
- [45] Li W S, Zhou J, Wang H C, Wang S X, Yu Z H, Li S L, Shi Y, Wang X R 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 218503 (in Chinese) [李卫胜, 周健, 王瀚宸, 汪树贤, 于志浩, 黎松林, 施毅, 王欣然 2017 *物理学报* **66** 218503]
- [46] Capasso A, Matteocci F, Najafi L, Prato M, Buha J, Cinà L, Pellegrini V, Carlo A D, Bonaccorso F 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1600920
- [47] Agresti A, Pescetelli S, Palma A L, Martín García B, Najafi L, Bellani S, Moreels I, Prato M, Bonaccorso F, Di Carlo A 2019 *ACS Energy Letter* **4** 1862
- [48] Wang D, Elumalai N K, Mahmud M A, Yi H, Upama M B, Lee Chin R A, Conibeer G, Xu C, Haque F, Duan L, Uddin A 2018 *Synth. Met.* **246** 195
- [49] Choi Y, Jung S, Oh N K, Lee J, Seo J, Kim U, Koo D, Park H 2019 *ChemNanoMat* **5** 1050
- [50] Dasgupta U, Chatterjee S, Pal A J 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **172** 353
- [51] Najafi L, Taheri B, Martín García B, Bellani S, Di Girolamo D, Agresti A, Oropesa Nuñez R, Pescetelli S, Vesce L, Calabrò E, Prato M, Del Rio Castillo A E, Di Carlo A, Bonaccorso F 2018 *ACS Nano* **12** 10736
- [52] Ahmed M I, Hussain Z, Khalid A, Amin H M N, Habib A 2016 *Mater. Res. Express* **3** 045022
- [53] Singh R, Giri A, Pal M, Thiagarajan K, Kwak J, Lee J J, Jeong U, Cho K 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 7151
- [54] Huang P, Wang Z, Liu Y, Zhang K, Yuan L, Zhou Y, Song B, Li Y 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 25323
- [55] Kakavelakis G, Paradisanos I, Paci B, Generosi A, Papachatzakis M, Maksudov T, Najafi L, Del Rio Castillo A E, Kioseoglou G, Stratakis E, Bonaccorso F, Kymakis E 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1702287
- [56] Ray R, Sarkar A S, Pal S K 2019 *Sol. Energy* **193** 95
- [57] Deng Y L, Xu Z Y, Cai K, Ma F, Hou J, Peng S L 2019 *Chin. Phys. B* **28** 098802
- [58] Maitani M M, Satou H, Ohmura A, Tsubaki S, Wada Y 2017 *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** 08M
- [59] Jiang Q, Zhang X, You J 2018 *Small* **14** 1801154
- [60] Zhu Z, Bai Y, Liu X, Chueh C C, Yang S, Jen A K Y 2016 *Adv. Mater.* **28** 6478
- [61] Halvani Anaraki E, Kermanpur A, Mayer M T, Steier L, Ahmed T, Turren Cruz S H, Seo J, Luo J, Zakeeruddin S M, Tress W R, Edvinsson T, Grätzel M, Hagfeldt A, Correa Baena J P 2018 *ACS Energy Letter* **3** 773
- [62] Park M, Kim J Y, Son H J, Lee C H, Jang S S, Ko M J 2016 *Nano Energy* **26** 208
- [63] Dong Q, Li J, Shi Y, Chen M, Ono L K, Zhou K, Zhang C, Qi Y, Zhou Y, Padture N P, Wang L Z 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1900834
- [64] You J, Meng L, Song T B, Guo T F, Yang Y M, Chang W H, Hong Z, Chen H, Zhou H, Chen Q, Liu Y, De Marco N, Yang Y 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 75
- [65] Li C, Han C, Zhang Y, Zang Z, Wang M, Tang X, Du J 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **172** 341
- [66] Guo Y, Li X, Kang L L, He X, Ren Z Q, Wu J D, Qi J Y 2016 *RSC Adv.* **6** 62522
- [67] Zheng X, Troughton J, Gasparini N, Lin Y, Wei M, Hou Y, Liu J, Song K, Chen Z, Yang C, Turedi B, Alsalloum A Y, Pan J, Chen J, Zhumekenov A A, Anthopoulos T D, Han Y, Baran D, Mohammed O F, Sargent E H, Bakr O M 2019 *Joule* **3** 1963
- [68] Liu C, Hu M, Zhou X, Wu J, Zhang L, Kong W, Li X, Zhao X, Dai S, Xu B, Cheng C 2018 *NPG Asia. Mater.* **10** 552
- [69] Liu C, Wang K, Du P, Wang E, Gong X, Heeger A J 2015 *Nanoscale* **7** 16460
- [70] Song Z M, Zhao D X, Guo Z, Li B H, Zhang Z Z, Shen D Z 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 052901 (in Chinese) [宋志明, 赵东旭, 郭振, 李炳辉, 张振中, 申德振 2012 *物理学报* **61** 052901]
- [71] Dharani S, Mulmudi H K, Yantara N, Thu Trang P T, Park N G, Graetzel M, Mhaisalkar S, Mathews N, Boix P P 2014 *Nanoscale* **6** 1675
- [72] Yu J, Chen X, Wang Y, Zhou H, Xue M, Xu Y, Li Z, Ye C, Zhang J, van Aken P A, Lund P D, Wang H 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 7302
- [73] Zhou H, Yang L, Gui P, Grice C R, Song Z, Wang H, Fang G 2019 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **193** 246
- [74] Gu Z, Chen F, Zhang X, Liu Y, Fan C, Wu G, Li H, Chen H 2015 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **140** 396
- [75] Gao X, Li J, Baker J, Hou Y, Guan D, Chen J, Yuan C 2014 *Chem. Commun. (Camb)* **50** 6368
- [76] Gao X, Li J, Gollon S, Qiu M, Guan D, Guo X, Chen J, Yuan C 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 4956
- [77] Liu Z, Zhang M, Xu X, Cai F, Yuan H, Bu L, Li W, Zhu A, Zhao Z, Wang M, Cheng Y B, He H 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 24121
- [78] Choi D H, Nam S K, Jung K, Moon J H 2019 *Nano Energy* **56** 365
- [79] He J, Wu J, Hu S, Shen H, Hu X 2019 *Opt. Mater.* **88** 689
- [80] Yu H K, Liu B D, Wu W L, Li Z Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 149101 (in Chinese) [虞华康, 刘伯东, 吴婉玲, 李志远 2019 *物理学报* **68** 149101]
- [81] Baek S W, Noh J, Lee C H, Kim B, Seo M K, Lee J Y 2013 *Sci. Rep.* **3** 1726
- [82] Carretero Palacios S, Calvo M E, Míguez H 2015 *J. Phys. Chem.* **119** 18635
- [83] Wu R, Yang B, Zhang C, Huang Y, Cui Y, Liu P, Zhou C, Hao Y, Gao Y, Yang J 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 6996
- [84] Sawanta S M, Chang S S, Chang K H 2016 *Nanoscale* **8** 2664
- [85] Balakrishnan S K, Kamat P V 2016 *ACS Energy Lett.* **2** 88
- [86] Han N, Ji T, Wang W, Li G, Li Z, Hao Y, Wu Y, Cui Y 2019 *Org. Electron.* **74** 190
- [87] Hsu H L, Juang T Y, Chen C P, Hsieh C M, Yang C C, Huang C L, Jeng R J 2015 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **140** 224
- [88] Nourolahi H, Behjat A, Hosseini Zarch S M M, Bolorizadeh M A 2016 *Sol. Energy* **139** 475
- [89] Zhang X, Liu J, Kou D, Zhou W, Zhou Z, Tian Q, Meng Y,

- Wu S, Cao A, Ouyang C 2017 *Solar RRL* **1** 1700151
- [90] Kakavelakis G, Alexaki K, Stratakis E, Kymakis E 2017 *RSC Advances* **7** 12998
- [91] Zhang W, Saliba M, Stranks S D, Sun Y, Shi X, Wiesner U, Snaith H J 2013 *Nano Lett.* **13** 4505
- [92] Lu Z L, Pan X J, Ma Y Z, Li Y, Zheng L L, Zhang D F, Xu Q, Chen Z J, Wang S F, Qu B, Liu F, Huang Y D, Xiao L X, Qi H G 2015 *RSC Adv.* **5** 11175
- [93] Ye T, Ma S, Jiang X, Wei L, Vijila C, Ramakrishna S 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1606545
- [94] Chueh C C, Li C Z, Jen A K Y 2015 *Energy. Environ. Sci.* **8** 1160
- [95] Wen X R, Wu J M, Ye M D, Gao D, Lin C J 2016 *Chem. Commun.* **52** 11355
- [96] Yavari M, Mazloum Ardakani M, Gholipour S, Tavakoli M M, Taghavinia N, Hagfeldt A, Tress W 2018 *ACS Omega* **3** 5038
- [97] Li G, Deng S, Zhang M, Chen R, Xu P, Wong M, Kwok H S 2018 *Solar RRL* **2** 1800151
- [98] Zhang F, Song J, Hu R, Xiang Y, He J, Hao Y, Lian J, Zhang B, Zeng P, Qu J 2018 *Small* **14** e1704007
- [99] Chaudhary B, Kulkarni A, Jena A K, Ikegami M, Udagawa Y, Kunugita H, Ema K, Miyasaka T 2017 *ChemSusChem* **10** 2473
- [100] Wang Q, Dong Q, Li T, Gruverman A, Huang J 2016 *Adv. Mater.* **28** 6734
- [101] Xiong H, Giovanni DeLucab, Rui Y C, Zhang B X, Li Y G, Zhang Q H, Wang H Z, Elsa Reichmanis 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 35385
- [102] Yang J a, Qin T, Xie L, Liao K, Li T, Hao F 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 10724
- [103] Liu X M, Li Y H, Wang X T, Zhao Y X 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 158805 (in Chinese) [刘晓敏, 李亦回, 王兴涛, 赵一新 2019 物理学报 **68** 158805]
- [104] Liao Y, Liu H, Zhou W, Yang D, Shang Y, Shi Z, Li B, Jiang X, Zhang L, Quan L N, Quintero Bermudez R, Sutherland B R, Mi Q, Sargent E H, Ning Z 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 6693
- [105] Wu Q W, Yang Z B, Peter N. Rudd, Shao Y C, Dai X Z, Wei H T, Zhao J J, Fang Y J, Wang Q, Liu Y, Deng Y H, Xiao X, Feng Y X, Huang J 2019 *Sci. Adv.* **5** 8925
- [106] Chen L, Xie X, Liu Z, Lee E C 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 6974
- [107] Yao K, Wang X, Xu Y x, Li F, Zhou L 2016 *Chem. Mater.* **28** 3131
- [108] Cohen B E, Wierzbowska M, Etgar L 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1604733
- [109] Zhou L, Zhu J, Xu Y F, Shao Z P, Zhang X H, Ye J J, Huang Y, Zhang C N, Dai S Y 2016 *Acta Phys. Sin.* **32** 1207 (in Chinese) [周立, 朱俊, 徐亚峰, 邵志鹏, 张旭辉, 叶加久, 黄阳, 张昌能, 戴松元 2016 物理化学学报 **32** 1207]
- [110] Malgorzata Kot, Chittaranjan Das, Wang Z P, Karsten Henkel, Zied Rouissi, Konrad Wojciechowski, Henry J Snaith, Schmeisser D 2016 *ChemSusChem* **9** 1
- [111] Si H, Liao Q, Zhang Z, Li Y, Yang X, Zhang G, Kang Z, Zhang Y 2016 *Nano Energy* **22** 223
- [112] Sutherland B R, Johnston A K, Ip A H, Xu J, Adinolfi V, Kanjanaboos P, Sargent E H 2015 *ACS Photonics* **2** 1117
- [113] Yu X, Chen S, Yan K, Cai X, Hu H, Peng M, Chen B, Dong B, Gao X, Zou D 2016 *J. Power Sources* **325** 534
- [114] Cheng N, Liu P, Bai S, Yu Z, Liu W, Guo S S, Zhao X Z 2016 *J. Power Sources* **321** 71
- [115] Ma C, Shi Y, Hu W, Chiu M H, Liu Z, Bera A, Li F, Wang H, Li L J, Wu T 2016 *Adv. Mater.* **28** 3683
- [116] Lee Y, Kwon J, Hwang E, Ra C H, Yoo W J, Ahn J H, Park J H, Cho J H 2015 *Adv. Mater.* **27** 41
- [117] Yao Z, Yang Z, Liu Y, Zhao W, Zhang X, Liu B, Wu H, Liu S 2017 *Rsc Adv.* **7** 38155
- [118] Chuantian Z, Liming D 2017 *Angew. Chem.* **129** 6628

REVIEW

Application of heterostructures in halide perovskite photovoltaic devices^{*}

Xi Yu-Ying Han Yue Li Guo-Hui[†] Zhai Ai-PingJi Ting Hao Yu-Ying Cui Yan-Xia[‡]*(College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)*

(Received 22 April 2020; revised manuscript received 15 May 2020)

Abstract

Perovskites are widely used in various kinds of optoelectronic devices, including solar cells, photodetectors, light-emitting diodes, etc., due to their excellent properties such as long carrier diffusion length, high absorption coefficient, low trap state density and so on. Functional materials such as layered two-dimensional materials (graphene, transition metal dichalcogenides, etc.), low-dimensional semiconductor nanostructures (nanoparticles, quantum dots, nanowires, nanotubes, nanorods, nanopieces, etc.), metallic nanostructures (Au, Ag, etc.) and insulating materials (insulating polymer, organic amine, inorganic insulating film, etc.) have attracted more and more attention due to their special chemical, electrical and physical properties. In order to broaden the application of perovskites in photovoltaic devices, perovskites can be combined with various functional materials to form heterostructures so as to combine the advantages of the two types of materials. The heterostructures of perovskites/functional materials can be used as the interface modification layer in halide perovskites photovoltaic devices, to improve the crystallinity of perovskite, effectively reduce the surface defects and suppress the carrier recombination loss at the interface. The heterostructures of perovskites/functional materials can be used as the charge transporting layer in halide perovskites photovoltaic devices, can match well with the perovskite energy levels, which is beneficial to the efficient extraction of holes and electrons. The heterostructures of perovskites/functional materials also can be used as encapsulation layer in halide perovskites photovoltaic devices, to reduce the contact between water and perovskite, it can effectively prevent the degradation of perovskite, to improve the device stability. In addition, the semiconductor with narrow bandgap or array structure can be used to broaden the spectral response and to improve the light absorption of the perovskite photovoltaic devices. In a word, the heterostructures of perovskites/functional materials are applied to devices is an effective way to obtain high performance and low cost photovoltaic devices. In this review, recent works on the applications of the heterostructures in halide perovskite photovoltaic devices are comprehensively presented and discussed. The progress and advantages of the heterostructures as the interface modification layer, charge transporting layers and encapsulation layer in halide perovskite photovoltaic devices are systemically reviewed. Finally, we summarize the whole paper and give a prospect for the development of heterostructures based perovskite photovoltaic devices in the future.

Keywords: perovskite, heterostructures, two-dimensional materials, nanostructures**PACS:** 78.56.-a, 79.60.Jv, 88.40.H-, 88.40.hj**DOI:** 10.7498/aps.69.20200591

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61922060, 61775156), the Key Research Project Support of Shanxi Provincial Research Foundation, China (Grant No. 201803D421044), and the Fok Ying-Tong Education Foundation for Young Teachers in the Higher Education Institutions of China (Grant No. 20171402210001).

[†] Corresponding author. E-mail: liguohui@tyut.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: yanxiacui@gmail.com