



金属卤化物杂化钙钛矿材料及其光电器件的研究进展

李 登, 崔 灿

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘 要: AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料因其可见光吸收能力强、发光单色性好、激子束缚能低、载流子寿命长和迁移率高等优异的光电性能,在太阳能电池、发光二极管和光电探测器等应用领域具有重大商业价值。重点介绍 AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料及其应用。首先简述了该材料的晶体结构、组成及其光电特性,探讨了其在光电领域有突出表现的原因;然后详细介绍了钙钛矿太阳能电池、发光二极管和光电探测器三种器件的结构、工作原理和研究进展,重点讨论了钙钛矿材料的带隙调节方法;最后指出了钙钛矿器件在商业化道路上所面临的主要挑战。

关键词: 卤化物杂化钙钛矿;光电器件;太阳能电池;发光二极管;能量转换效率;带隙调节

中图分类号: TM914.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)11-0730-10

Research progress of metal halide hybrid perovskite materials and optoelectronic devices

LI Deng, CUI Can

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: AMX_3 halide hybrid perovskite materials have excellent photoelectric properties such as strong visible light absorption power, good luminous monochromaticity, low exciton binding energy, long carrier life time and high mobility coefficient. Hence, they have great commercial value in some fields as solar cells, light-emitting diodes, and photodetectors. Here, AMX_3 halide hybrid perovskite materials and their applications were introduced systematically. Firstly, the crystal structure, chemical composition and optoelectronic properties of AMX_3 hybrid perovskite materials were described briefly, and the reasons for their outstanding performance in the optoelectronic field were discussed. Then, the structures, working principles and research progress of three kinds of optoelectronic perovskite devices (perovskite solar cell, light-emitting diode and optoelectronic device) were introduced in detail, and the bandgap adjustment method of perovskite materials was discussed emphatically. Finally, the main challenges faced by perovskite devices in commercial applications were pointed out.

Key words: halide hybrid perovskites; optoelectronic devices; solar cells; light-emitting diodes; power conversion efficiency; bandgap adjustment

0 引 言

AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料是直接带隙半导体,具有独特的物理和化学性质,如可见光吸收能力强、激子束缚能低(37~75 meV),扩散距离长

(100~1000 nm),生成的载流子迁移率高、寿命长,因其近年来在太阳能电池领域的夺目表现在国际上备受关注^[1-4]。2009年,该型钙钛矿材料首先在太阳能电池领域取得了成功,在近十年的时间内钙钛矿太阳能电池光电转换效率的世界纪录从3.8%提

收稿日期:2019-03-03 网络出版日期:2019-05-05

基金项目:浙江省自然科学基金项目(LY17F040005)

作者简介:李 登(1993-),男,江西上饶人,硕士研究生,主要从事钙钛矿太阳能电池方面的研究。

通信作者:崔 灿, E-mail: cancui@zstu.edu.cn

高到 23.7%^[5-8],被认为是革命性的太阳能电池材料。根据肖克利-奎赛尔(Shockley-Queisser)公式的细致平衡方程^[9],高效的吸光材料通常也适用于制备发光器件和光电探测器。采用 AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料制备的发光二极管(LED)单色性好(半峰宽 20 nm 左右),效率高,外量子效率已达 11.7%,电流效率 43 cd/A^[10]。钙钛矿单晶材料在 X 射线探测器上的应用也有相关报道^[11-13]。此外,钙钛矿材料中 A、M 和 X 离子均可被半径相近的其他离子替代而保持晶体结构不变且不易产生体内缺陷,因此易于通过掺杂对材料的禁带宽度调节等性能进行调节,从而满足其在太阳能电池、固态发光和光电探测器等领域的应用要求。

本文以 AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料为研究对象,首先剖析其独特的分子结构,概述了钙钛矿材料在太阳能电池、LED 和光电探测器方面的应用及进展,然后总结了通过改变材料组分实现能带调控的方法,最后分析了杂化钙钛矿器件在光电领域实现商业化应用面临的主要问题和发展趋势。

1 AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料简介

1956 年,Chynoweth 等^[14]首次在钙钛矿材料 $BaTiO_3$ 中发现了光电流现象。随后人们在 $LiNbO_3$ 等材料中也观察到了光电效应^[15],并认为这主要与材料中的铁电效应有关。后来含有卤素原子的钙钛矿材料开始受到关注。1980 年,首次出现了将无机钙钛矿材料 $KPbI_3$ 用作光伏材料的报道,但遗憾的是没有制备出完整的光伏器件^[16]。

钙钛矿结构的化学分子式为 AMX_3 (如图 1),其中 A 和 M 为阳离子,X 为阴离子,X 分别与 A 和 M 配位形成正八面体结构。杂化型钙钛矿材料中通常 A 为有机阳离子,M 为金属阳离子,并且 A 离子半径较 M 更大。如果分别取 R_A 、 R_M 和 R_X 为 A、M 和 X 的离子半径,则可以通过计算容许因子 t ($t = (R_A + R_X) / \sqrt{2} (R_M + R_X)$) 和八面体因子 μ ($\mu = R_M / R_X$) 两个参数初步判定晶体结构及其稳定性。只有当离子半径满足 $0.80 < t < 1.11$ 和 $0.44 < \mu < 0.90$ 时,材料才能形成稳定的三维钙钛矿结构(尤其,当 $t = 1.00$ 时,晶体结构为对称性最高的立方晶格)。例如:对于钙钛矿材料 $MAPbI_3$ 而言, $R_{(MA)^+}$ 为 0.18 nm, $R_{(Pb)^{2+}}$ 为 0.12 nm, $R_{(I)^-}$ 为 0.22 nm,可计算得出 t 为 0.83, μ 为 0.54,因此 $MAPbI_3$ 可形成稳定的钙钛矿晶体构型。

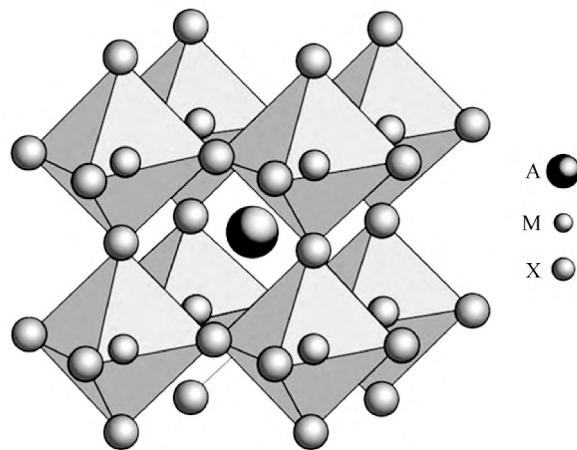


图 1 钙钛矿晶体结构

钙钛矿材料独特的量子限域效应带来了优异的光学和电学特性。首先,钙钛矿材料的激子束缚能小,材料受光激发后产生的激子对容易分离为自由电子和空穴^[17]。其次,钙钛矿材料中载流子迁移率高、平均扩散自由程长。钙钛矿材料中电子和空穴的扩散长度可以通过调节其材料组分和结晶质量进一步提高。再者,可通过材料组分的改变来调节钙钛矿材料的禁带宽度,得到吸光区间在近红外、可见光甚至紫外光谱范围内连续可调的薄膜,因而在光电领域(如太阳能电池、LED、光电探测器等)显现出巨大的应用潜能和商业价值。

2 AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料的应用

卤化物杂化钙钛矿材料因其简单的制备工艺和优异的光学和电学特性,在太阳能电池、LED、光电探测器等光电领域内取得了广泛地应用。

2.1 钙钛矿太阳能电池

钙钛矿太阳能电池是一种多层的薄膜光电器件。一般而言,钙钛矿太阳能电池主要由五层薄膜组成,分别为 ITO 透明电极、电子传输层(ETL)、钙钛矿吸光层、空穴传输层(HTL)和对电极^[18](如图 2)。其工作机理为:a)模拟太阳光经透明电极一侧入射到钙钛矿材料中,带有高能量的光子会激发钙钛矿中价带上的电子至导带,使价带上留有空位,生成光生电子空穴对。b)由于钙钛矿内建电场的存在,致使光生电子被 ETL 抽离,同时光生空穴则被 HTL 抽离,使光生电子和空穴分离。c)电子经由 ETL 到达 ITO 透明电极,空穴经由 HTL 到达对电极上,使得两极间产生光生电压,若两极形成回路则产生光生电流^[18]。

常用 AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿太阳能电池吸光

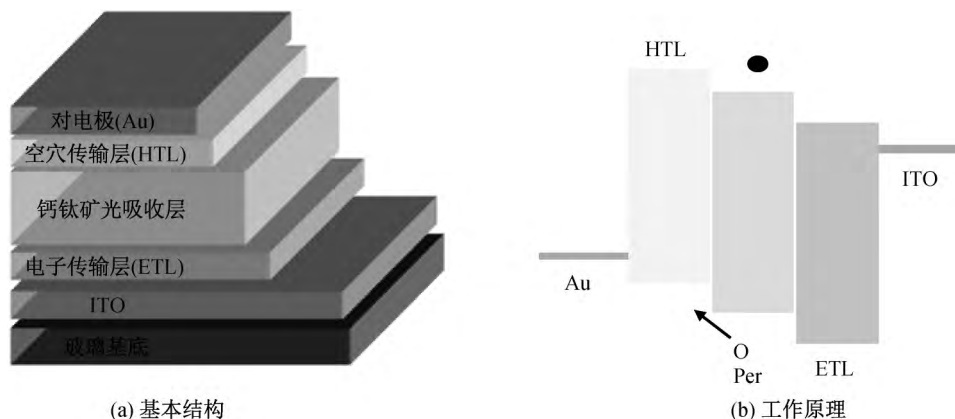


图2 钙钛矿太阳能电池示意图

层材料中,A 位通常指的是有机阳离子,最常用的为 CH_3NH_3^+ ,其他诸如 $\text{NH}_2\text{CHNH}_2^+$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 也有一定的应用。M 位为二价的 Pb^{2+} 或 Sn^{2+} 。X 位为卤族阴离子,即 I^- 、 Cl^- 和 Br^- [19]。以 MAPbI_3 为代表的钙钛矿材料结晶性好,载流子复合率低,载流子扩散长度大,是非常理想的太阳能电池材料。例如 MAPbI_3 是一种直接带隙半导体材料,其禁带宽度为 1.55 eV,具有高的电导率 (10^{-3} S/m^3)、载流子迁移率 ($50 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) 和光吸收系数 ($10^5/\text{cm}$),仅需几百纳米厚的钙钛矿薄膜便可充分吸收可见光范围内的太阳光。

2009 年, Kojima 等 [5] 首次报道了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 作为光敏化剂应用在染料敏化电池中,并获得了 3.8% 的器件效率。2011 年, Im 等 [20] 将 MAPbI_3 做成量子点,使钙钛矿太阳能电池实现高达 6.5% 的光电转换效率。2012 年, Kim 等 [21] 报道了全固态钙钛矿太阳能电池,利用 Spiro-OMeTAD 固态有机聚合物代替传统的液态电解质,制备出的钙钛矿器件的光电转换效率达到了 9.7%。后来, Burschka 等 [1] 以 mp-TiO₂ 结构作为 ETL,采用连续两步沉积法工艺,制备得到了效率高达 14.1% 的钙钛矿太阳能电池。2014 年,通过进一步优化两步旋涂法工艺,以 MAPbI_3 为吸收层的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率达到了 17.0% [22]。

随着钙钛矿太阳能电池制备工艺的逐渐成熟,钙钛矿太阳能电池的最高效率也不断地被刷新。目前,国际认证的最高效率的钙钛矿太阳能电池由韩国的 Jeon 等 [3] 制备得到。他们采用一种苝修饰的 spiro-OMeTAD 作为 HTL,所得钙钛矿器件的能量转换效率达到了 23.2%。

2.2 钙钛矿 LED

新一代的 LED 器件需要具备发光效率高、色彩

纯度高、发光光谱可调等特点,同时还需采用低温制备工艺以降低制造成本。典型的 AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料发出的光单色性好,同时通过在合成期间(部分)取代阳离子或改变卤化物源可调节钙钛矿材料的禁带宽度,实现不同范围的光谱覆盖,进而获得不同颜色的发光特性,得到发射光谱较窄、谱线重叠较少的发光光谱。钙钛矿材料是直接带隙半导体材料,具有较少的缺陷态密度,激子扩散长度 (100~1000 nm) 长,局部载流子密度高,消光系数大 [23],是 LED 发光层 (EML, emitting layer) 的优质材料,完全满足新一代 LED 的性能要求。

钙钛矿 LED 的结构与钙钛矿太阳能电池的结构类似,主要由透明导电薄膜、ETL、EML、HTL 和对电极五部分组成(如图 3)。根据出射光是在 ETL 端还是在 HTL 端,钙钛矿 LED 可分为正型和反型结构。载流子通过电极注入到发光层后,进行辐射复合发光。

2014 年, Tan 等 [24] 制备了首个基于三维钙钛矿材料的室温下的 LED 发光器件,亮度为 364 cd/m^2 。最初报道的钙钛矿 LED [25] 采用与太阳能电池类似的结构,电致发光亮度 ($7.1 \text{ W}/(\text{sr}\cdot\text{m}^2)$)、EQE (0.48%) 和导通电压均较低(与发光层的带隙相当,即 1.5 V)。2015 年, Hoyer 等 [26] 制备了首个反型 LED,其结构为 ITO/PEDOT:PSS/钙钛矿/F8/Ca/Ag。当钙钛矿层分别为 MAPbI_3 和 MAPbBr_3 时,开启电压分别为 1.5 V 和 3.3 V,对应的 EQE 分别为 0.23% 和 0.10%。

选用能带匹配的电子和空穴传输材料,实现发光淬灭等非辐射复合能量损失的最小化,改善器件各层材料的匹配度以及优化界面层是获得高效 LED 器件的关键所在。钙钛矿材料的电离势和电子亲和势与典型的有机半导体相当,因此钙钛矿

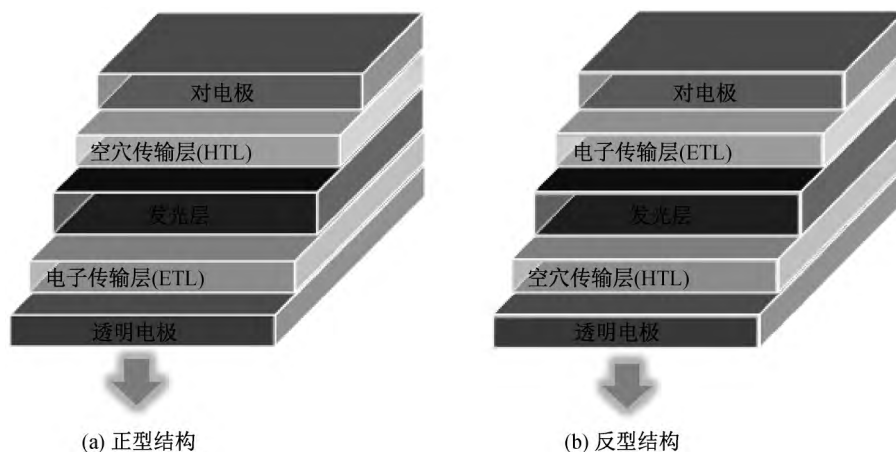
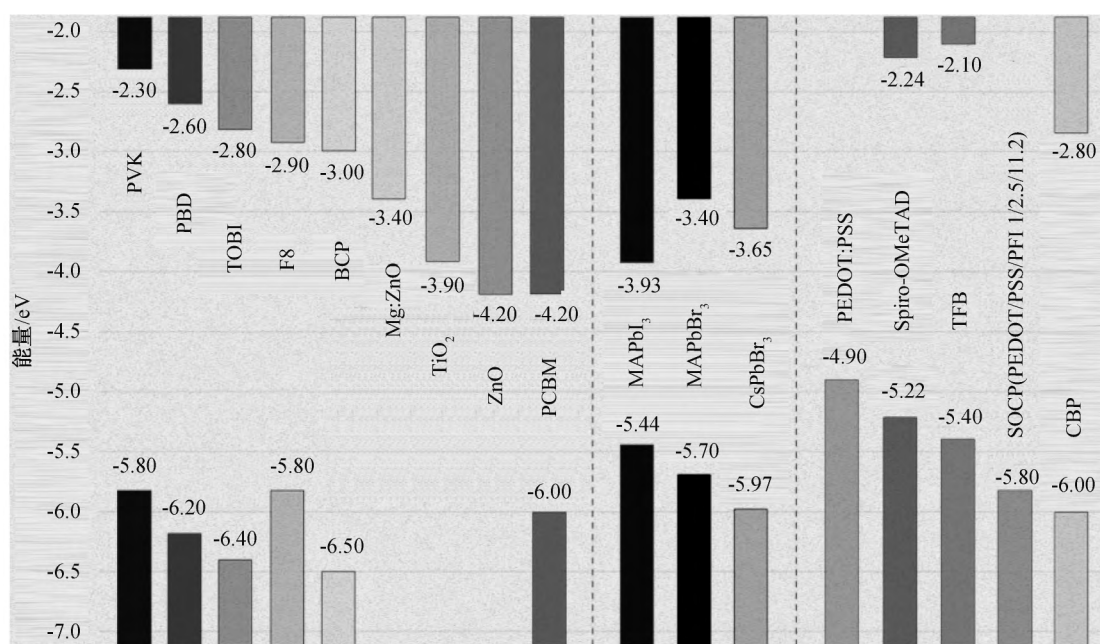


图 3 钙钛矿 LED 结构示意图

图 4 钙钛矿 LED 中不同 ETL、发光层和 HTL 的能谱图^[31]

LED 的电子和空穴注入势垒与有机发光二极管类似,可使用同样的 ETL 和 HTL 材料。常用的钙钛矿 LED 中不同 ETL、发光层和 HTL 的能谱图如图 4 所示。Wang 等^[27]用 PEI 修饰过的 ZnO 替换 TiO_2 来提高 ETL 的电子迁移率,同时用 TFB 作为电子阻挡层,制备得到的 MAPbI_3 基 LED 亮度和 EQE 分别为 $28 \text{ W}/(\text{sr} \cdot \text{m}^2)$ 和 3.5% (开启电压为 2.2 V)。Kim 等^[28]在 PEDOT:PSS 中掺杂 PFI 来调节 PEDOT 的功函数,可有效降低空穴注入势垒,将器件的开启电压从 6.5 V 降到 4.0 V ,EQE 提高到 0.125% 。Ling 等^[29]采用(聚(9-乙烯基咔唑)(PVK)和 2-(4-联苯基)-5-苯基-1,3,4-三嗪(PBD))的共混物作为 LED 中的 ETL,有效地平衡了发光层中的电子和空穴注入,将器件 EQE 从 0.26% 提高到 0.48% 。近年来,钙钛矿发光二极管的外量子

效率已经从 1.0% 提高到 11.7% ,电流效率达到 $43 \text{ cd}/\text{A}$ ^[30],已经具有商业价值。

2.3 钙钛矿光探测器

AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料在可见光波段吸收系数高,部分波段的光吸收效率甚至超过 90% ,而且材料的体缺陷密度极低,饱和电流也相对较低,是较为理想的光电转换材料。此外,这类钙钛矿材料可在低温、非/低真空环境下制备,使用旋涂、喷墨打印、喷雾涂布、溶液法等低成本生长工艺。因此,钙钛矿材料被认为是下一代光电探测器的核心材料,在可见光、UV、X 射线甚至 γ 射线的探测中得到广泛应用^[11, 32-33]。

钙钛矿光探测器的结构与钙钛矿太阳能电池类似,由透明电极、ETL、光敏感层、HTL 和对电极五部分组成。通过在器件两电极端施加反向偏压来实

现光探测功能。用于钙钛矿光探测器的材料与太阳能电池类似,主要是 MAPbX_3 系列的钙钛矿材料,如 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 、 MAPbI_3 和 MAPbCl_3 等。

2014年,Dou等^[34]成功制备出第一个钙钛矿光电探测器,其结构可以表示为 $\text{ITO}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{PCBM}/\text{PFN}/\text{Al}$,实验测得钙钛矿光电探测器的光探测效率为 $4 \times 10^{-14} \text{ cm}/(\text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W})$,然而该探测器性能在空气中极其不稳定。2015年Lee等^[32]用石墨烯做钙钛矿光探测器的电极材料,器件的光响应为 180 A/W ,有效量子效率在

$5 \times 10^{-4} \%$ 左右,光探测效率为 $10^{-9} \text{ cm}/(\text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W})$ 。器件效率虽有所降低,但性能稳定性大幅提高。Yu等^[35]用 ZnO 和 MoO_3 薄膜分别做探测器的 ETL 和 HTL(如图5),大幅改善了探测器的温度和湿度稳定性。该探测器实现了 $250 \sim 800 \text{ nm}$ 波段(UV 和可见光)的光探测,其光响应为 24.3 A/W , 500 nm 波长下探测效率为 $3.56 \times 10^{-14} \text{ cm}/(\text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W})$ 。该器件不仅具有较高的响应速度,而且工作状态下不需要外加偏压。此外,器件的性能稳定性也有所提高,其效率在3个月内仅下降了 9.3% 。

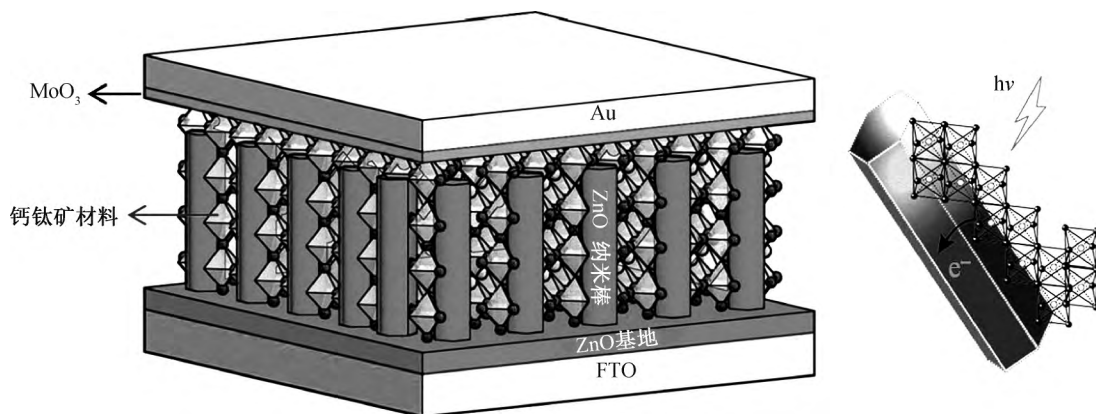


图5 FTO/ZnO/钙钛矿材料/ MoO_3 /Au 结构钙钛矿光探测器^[35]

为进一步改善钙钛矿电子传输特性,研究者制备了钙钛矿的单晶光探测器。Adinolfi等^[36]通过反温度结晶法(利用钙钛矿溶液在高温下溶解度下降)在ITO上成功制备了毫米级的 MAPbCl_3 单晶薄膜。在入射 4 nW 的UV光时,光响应为 18 A/W 。Ding等^[37]以 γ 内丁酯为溶剂,以MAI和 PbI_2 为前驱体溶质,制备得到基于 MAPbI_3 的金属/半导体/金属结构的光探测器。器件在 780 nm 波长下的光响应为 2.531 A/W ,EQE为 396.2% ,性能优于同结构类型的 GaN 、 GaAs 和 GaP 光探测器。

随着钙钛矿晶体质量的提高,研究者相继制备了X射线和 γ 射线探测器。Chung等^[38]尝试以直接禁带半导体材料 CsPbBr_3 为吸光层,制备了相应的 γ 射线探测器。Chen等^[39]首次将钙钛矿材料用于高能X射线的探测,其器件结构可以表示为 $\text{ITO}/\text{PEDOT:PSS}/\text{MAPbI}_3/\text{PCBM}/\text{Al}$,器件光响应为 12 A/W 。一般而言,X射线能量范围为 $10 \text{ keV} \sim 1 \text{ MeV}$,钙钛矿材料完全吸收该能量范围的X射线需要的厚度为 $10 \sim 100 \text{ }\mu\text{m}$ ^[40],比吸收可见光光子所需材料厚度高两个量级。因此钙钛矿X射线探测器制备的关键在于生长出足够厚且质量足够高的钙钛矿单晶材料。

3 AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料的带隙调控

AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料在太阳能电池、发光二极管、光探测器等领域应用广泛。这些应用需要材料具有特定的光电性能,如:太阳能电池用钙钛矿材料的吸收谱与太阳光谱的匹配度是决定电池能量转换效率的重要因素之一;发光二极管用钙钛矿材料的发光波长和波峰半高宽在显示领域和照明领域有不同的需求;光探测器需要高质量的钙钛矿单晶来实现对高能入射光子的有效探测。因此了解如何通过改变A、M、X的组成来改变钙钛矿晶体结构,掌握 AMX_3 能带调控规律,制备出高性能的器件,具有重要的科学意义和商业价值。

3.1 AMX_3 结构中A元素对禁带宽度的影响

在钙钛矿晶体结构中,A离子的主要作用在于维持晶格的电荷平衡,A离子的大小会使 MX_4^{6-} 的八面体结构中的M—X键压缩或膨胀,引起晶格畸变,从而改变材料的禁带宽度以及光学、电学特性^[41]。以 APbI_3 为例,如果A离子半径变大,钙钛矿晶体结构会扩张,禁带宽度变小,相应的光吸收谱和发射谱会出现红移现象;但A离子过大,会导致结构的容许因子 t 不满足要求,原有的三维结构会

遭到破坏而形成二维结构。到目前为止,被证实能与 APbI_3 形成稳定的三维结构的小尺寸一价阳离子包括 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 MA^+ 和 FA^+ 。

钙钛矿太阳能电池中经常替换掉阳离子来优化钙钛矿材料的吸收光谱及电池的开路电压和短路电流。Im 等^[42]和 Eperon 等^[43]先后研究了甲胺基、乙胺基和甲脒基三类有机胺基离子对于 APbX_3 晶格结构的影响,发现甲胺基和甲脒基更适用于杂化卤化物钙钛矿材料的合成。甲脒基钙钛矿禁带宽度较窄,会使得器件的光谱吸收限红移^[44],相应器件短路电流密度 J_{sc} 较高。相对而言,甲胺基钙钛矿太阳能电池则具有更高的开路电压 V_{oc} 。Gao 等^[45]将甲脒基和甲胺基两种有机离子掺杂,得到同时具备高 V_{oc} 和高 J_{sc} 的钙钛矿太阳能电池。使用离子半径更小的 Cs^+ 替代 A 得到的 CsPbCl_3 晶体(容许因子 t 为 0.87)较 MAPbCl_3 ($t=0.94$)和 FAPbCl_3 ($t=1.02$)对蓝光部分的光吸收更强,且温度和湿度稳定性更好^[46]。由于 CsPbI_3 晶体中 Pb^{2+} 和 I^- 离子失配度较大,容易在溶液中解离,故而在常温下很难制备^[47]。

钙钛矿 LED 器件中经常替换掉阳离子对钙钛矿材料的发光光谱进行调节。例如将 CsPbBr_3 中的 Cs^+ 替换成 MA^+ 得到 MAPbBr_3 ,使得材料的光致激发谱峰位从 510.2 nm 红移到 525.4 nm^[48]。通过 OAX 和 MAX(OA 为辛基铵离子 $(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3)$,X 为 I^- 、 Br^- 或 Cl^-)的混合物作为钙钛矿薄膜的前驱体,能引入低维层状钙钛矿,进而钝化薄膜表面并细化成膜晶粒,显著提高钙钛矿薄膜的发光量子产额。研究表明,通过增加钙钛矿前驱体溶液中 OA 的含量,钙钛矿薄膜的光致激发谱峰位将发生蓝移^[49]。

3.2 AMX_3 结构中 M 元素对禁带宽度的影响

在 AMX_3 结构中,M—X—M 的键角对材料的禁带宽度调节有着重要的影响。例如,M—I—M 键角依 Ge、Sn、Pb 的顺序递减,M—I 键的共价性质也随之减弱,对应的两原子的电负性差异增大,相应的钙钛矿材料带宽依次增加($\text{AGeI}_3 < \text{ASnI}_3 < \text{APbI}_3$),稳定性依次增强^[50]。研究者试图用 Ge 和 Sn 代替 AMI_3 钙钛矿电池中的 Pb 来降低其环境毒性,但通常替换得到的钙钛矿材料不稳定,容易分解,因此未能得到广泛应用。Zuo 等^[51]曾将 Pb 与 Sn 按一定比例结合,制备得到的钙钛矿器件兼备高稳定性和高能量转换效率等优点。Ge(II)氧化态稳定性差,相应钙钛矿材料稳定性差,故而少有 AGeX_3 ($\text{A} = \text{MA}, \text{FA}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)系列钙钛矿器件的报道。

3.3 AMX_3 结构中 X 元素对禁带宽度的影响

AMX_3 中 X 元素通常为 I、Br 和 Cl。钙钛矿材料中 X 元素的成分配比可以通过调节前驱体溶液中各组分的含量比例来进行精确控制,实现钙钛矿带隙的连续调节,使得材料的吸收、发射光谱覆盖整个可见光,以满足钙钛矿材料在太阳能电池和 LED 等领域的应用。一般而言, Cl^- 、 Br^- 和 I^- 的离子半径依次增大,元素电负性减弱,与金属离子 M 形成的 M—X 键共价作用增强;同时晶格常数也依次变大,禁带宽度依次变小(3.11、2.30 eV 和 1.55 eV),相应材料吸收光谱发生红移^[52]。

钙钛矿材料的发光光谱亦可通过调节 X 成分来实现。Protesescu 等^[53]通过改变 CsPbX_3 材料中 X 离子的种类及化学计量比,实现了材料发光光谱在可见光波段的全覆盖,而且所得材料在 410 nm ($\text{X} = \text{Cl}^-$),525 nm ($\text{X} = \text{Br}^-$)和 700 nm ($\text{X} = \text{I}^-$)窄波段范围内量子产率和色谱纯度均很高。

值得注意的是,前驱体溶液中的 X 元素在薄膜生长过程中并不能完全进入到钙钛矿的晶格中,但 X 元素引入会对薄膜的结晶生长过程产生一定的影响,使得材料的表面形貌、结晶性能、化学稳定性和电学性能发生一定程度的改变。Lee 等^[54]在 MAPbI_3 结晶过程中引入 Cl^- ,然而由于 Cl^- 与 I^- 的离子半径差别较大, Cl^- 的引入只起到中间过渡的作用,最终进入钙钛矿薄膜的 Cl^- 离子浓度非常低,因此材料的光学性能无明显变化。但是少量的 Cl^- 大幅提高了 MAPbI_3 薄膜的环境稳定性和导电性,并使材料中的载流子扩散长度大大增加。Liang 等^[55]通过混合三种卤素制备卤化铅钙钛矿 $\text{MAPb}(\text{I}_{1-y}\text{Br}_y)_x\text{Cl}_{3-x}$,在一定程度上拓宽了 MAPbI_3 系列材料的禁带宽度调节范围。

4 钙钛矿器件商业化的主要挑战

AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料因其独特的物理化学特性和低制备成本在光电领域(如太阳能电池、LED 和光探测器等)具有重大商业价值。在实现大规模商业应用之前,研究者需要解决钙钛矿材料的两个主要难题:a)提高材料稳定性,实现钙钛矿器件长久高效稳定运行;b)钙钛矿器件的大面积、低成本制备工艺。

AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料的稳定性一直是其应用的重大障碍,研究者至今尚未完全了解其退化甚至失效的原因。现有研究表明,钙钛矿材料对环境湿度和温度非常敏感。Burschka 等^[56]发

现钙钛矿薄膜需要在湿度低于1%的环境下制备,且未封装的薄膜放在空气中(湿度在 $(30\pm 5)\%$)会出现褪色现象。提高器件稳定性的思路之一是采用具备高温稳定性和高防水性能的材料。Habisreutinger等^[57]借用3-己基噻吩的聚合物(P3HT)的高温稳定性和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的防水能力,采用P3HT/PMMA双层膜替代spiro-OMeTAD层,制备出了具有优异的温湿度稳定性的钙钛矿太阳能电池。提高器件稳定性的另一个思路是界面工程。通过对器件各层材料间的界面进行修饰,消除界面缺陷和能级失配等带来的器件性能的下降。此外,有研究学者提出了提高钙钛矿材料中电子维度的理论^[58],研究表明:降低电子维度会增大材料能隙和载流子有效质量,从而降低材料的光学吸收和缺陷容忍度。因此提高钙钛矿材料的电子维度也是制备高稳定性钙钛矿器件的一种思路。

目前钙钛矿器件的发展仍处在实验室制备研发阶段,高效率钙钛矿器件的有效面积一般较小,与实际的商业化应用还有较大差距。现有已公开报道的效率最高的钙钛矿太阳能电池采用一种苋修饰的spiro-OMeTAD作为HTL^[3],所得钙钛矿器件的光电转换效率达到了23.2%,然而这一高效率器件的有效面积仅为 0.094 cm^2 。现今钙钛矿器件的主流制备工艺旋涂法难以制备大面积、连续的钙钛矿薄膜。因此要实现钙钛矿器件的商业应用,必需研发高效、大面积的钙钛矿薄膜制备工艺。Barrows等^[59]课题组在2014年发展了急速喷涂这种低成本、高效率制备工艺,获得覆盖率超过85%的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 钙钛矿薄膜,制备出来的电池效率为11.06%,为钙钛矿薄膜的大面积制备提供了一条可行的途径。Wei等^[60]在基底上先后喷涂 PbI_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 制备 MAPbI_3 钙钛矿薄膜,以C颗粒做电极,用喷墨打印的方法制备了钙钛矿电池。Cho等^[61]用全印刷的方法制备钙钛矿LED,在低EQE时(1%左右)亮度达到 $2.1\times 10^4\text{ cd/m}^2$ 。更多的大面积、低成本钙钛矿器件制备工艺的探索仍在进行中。

5 结 论

钙钛矿太阳能电池以其高吸光系数、超长载流子扩散长度以及低成本等优点,在众多新型太阳能电池中脱颖而出。在LED、光电探测器等领域,钙钛矿材料的研究也取得了许多突破性进展,展现了

这种材料的巨大商业价值。 AMX_3 型卤化物杂化钙钛矿材料在光电领域的卓越表现,主要归因于其独特的量子限域效应带来的理想的光电器件用材料性能,如光吸收系数高、激子束缚能低、载流子扩散长度大、发光能谱窄等。此外,这种钙钛矿材料的合成方法多样且组分调控方法简单,由此带来钙钛矿材料的禁带宽度、吸收/发射光谱范围连续可调,在钙钛矿器件的材料选择和性能优化上提供了广泛的选择空间和操作空间;同时也提高了钙钛矿器件与传统器件制备的工艺兼容性,降低了生产成本。由此可见,钙钛矿材料在材料科学和器件工程两方面都具有其他材料难以比拟的优势,极具商业前景。

钙钛矿材料在光电领域的大规模商业应用仍有很多问题需要解决。针对钙钛矿材料的稳定性问题,应对材料在空气中极易分解的原因进行进一步研究,找到有效提高材料稳定性的方法。此外,不断优化和改进钙钛矿薄膜的制备工艺,以实现薄膜的大面积制备,也是钙钛矿器件领域亟待解决的问题。常用铅基钙钛矿材料含有重金属元素铅,铅元素的大量使用会造成严重的环境问题,而现有非铅基钙钛矿材料的光电性能较差,因此,寻找铅的替代元素依然任重而道远。相信随着钙钛矿太阳能器件研究的继续深入,通过不断的理论探索和工艺优化,这些问题终将被一一解决,钙钛矿器件终将得到更广泛的应用。

参考文献:

- [1] Burschka J, Pellet N, Moon S J, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells[J]. *Nature*, 2013, 499(7458): 316-319.
- [2] Yang W S, Park B W, Jung E H, et al. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells[J]. *Science*, 2017, 356(6345): 1376-1379.
- [3] Jeon N J, Na H, Jung E H, et al. A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(8): 682-689.
- [4] 许利刚, 邱伟, 陈润锋, 等. ZnO 电极修饰层在钙钛矿太阳能电池中的应用[J]. *物理化学学报*, 2018, 34(1): 36-48.
- [5] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.

- [6] Bi D Q, Yi C Y, Luo J S, et al. Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21%[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(10): 16142-16146.
- [7] National Renewable Energy Laboratory (NREL). Research Cell Efficiency Records[EB/OL]. (2019-02-22) [2019-03-04]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [8] Shin S S, Yeom E J, Yang W S, et al. Colloidally prepared La-doped BaSnO₃ electrodes for efficient, photostable perovskite solar cells[J]. *Science*, 2017, 356(6334): 167-171.
- [9] Shockley W, Queisser H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells[J]. *Journal of Applied Physics*, 1961, 32(3): 510-519.
- [10] Dohner E R, Hoke E T, Karunadasa H I. Self-assembly of broadband white-light emitters[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(5): 1718-1721.
- [11] Kim Y C, Kim K H, Son D Y, et al. Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging[J]. *Nature*, 2017, 550(7674): 87-91.
- [12] Pan W C, Wu H D, Luo J J, et al. Cs₂AgBiBr₆ single-crystal X-ray detectors with a low detection limit[J]. *Nature Photonics*, 2017, 11(11): 726-732.
- [13] 沈典典, 张翔晖. 有机无机杂化型钙钛矿材料光电探测器研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2018, 37(2): 7-18.
- [14] Chynoweth A G. Pyroelectricity, internal domains, and interface charges in triglycine sulfate[J]. *Physical Review*, 1960, 117(5): 1235-1243.
- [15] Cao D W, Wang C Y, Zheng F G, et al. High-efficiency ferroelectric-film solar cells with an n-type Cu₂O cathode buffer layer[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(6): 2803-2809.
- [16] Salau A M. Fundamental absorption edge in PbI₂: KI alloys[J]. *Solar Energy Materials*, 1980, 2(3): 327-332.
- [17] Sun S Y, Salim T, Mathews N, et al. The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(1): 399-407.
- [18] 宋镇. 空穴传输层对钙钛矿器件光电性能及稳定性的影响研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2018.
- [19] 雷刚. 有机-无机杂化薄膜太阳能电池的界面修饰及能带工程[D]. 南京: 南京邮电大学, 2018.
- [20] Im J H, Lee C R, Lee J W, et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(10): 4088-4093.
- [21] Kim H S, Lee C R, Im J H, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%[J]. *Scientific Reports*, 2012, 2(8): 591.
- [22] Im J H, Jang I H, Pellet N, et al. Growth of CH₃NH₃PbI₃ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(11): 927-932.
- [23] De Wolf S, Holovsky J, Moon S J, et al. Organometallic halide perovskites: Sharp optical absorption edge and its relation to photovoltaic performance[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(6): 1035-1039.
- [24] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(9): 687-692.
- [25] Jaramillo-Quintero O A, Sanchez R S, Rincon M, et al. Bright visible-infrared light emitting diodes based on hybrid halide perovskite with spiro-OMeTAD as a hole-injecting layer[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(10): 1883-1890.
- [26] Hoyer R L Z, Chua M R, Musselman K P, et al. Enhanced performance in fluorene-free organometal halide perovskite light-emitting diodes using tunable, low electron affinity oxide electron injectors[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(8): 1414-1419.
- [27] Wang J P, Wang N N, Jin Y Z, et al. Interfacial control toward efficient and low-voltage perovskite light-emitting diodes[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(14): 2311-2316.
- [28] Kim Y H, Cho H, Heo J H, et al. Multicolored Organic/Inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(7): 1248-1254.
- [29] Ling Y C, Yuan Z, Tian Y, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite nanoplatelets[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(2): 305-311.
- [30] Kulbak M, Cahen D, Hodes G. How important is the organic part of lead halide perovskite photovoltaic cells? efficient CsPbBr₃ cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, 6(13): 2452-2456.
- [31] Veldhuis S A, Boix P P, Yantara N, et al. Perovskite materials for light-emitting diodes and lasers[J].

- Advanced Materials, 2016, 28(32): 6804-6834.
- [32] Lee Y, Kwon J, Hwang E, et al. High-performance perovskite-graphene hybrid photodetector [J]. Advanced Materials, 2015, 27(1): 41-46.
- [33] Saidaminov M I, Adinolfi V, Comin R, et al. Planar-integrated single-crystalline perovskite photodetectors [J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 8724.
- [34] Dou L T, Yang Y, You J B, et al. Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity [J]. Nature Communications, 2014, 5(5): 5404.
- [35] Yu J C, Chen X, Wang Y, et al. A high-performance self-powered broadband photodetector based on a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite/ ZnO nanorod array heterostructure [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(30): 7302-7308.
- [36] Adinolfi V, Ouellette O, Saidaminov M I, et al. Fast and sensitive solution-processed visible-blind perovskite UV photodetectors [J]. Advanced Materials, 2016, 28(33): 7264-7268.
- [37] Ding J X, Du S J, Zhao Y, et al. High-quality inorganic-organic perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals for photo-detector applications [J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(1): 276-284.
- [38] Chung D Y, Kanatzidis M G, Meng F, et al. Synthesis, purification, and characterization of perovskite semiconductor CsPbBr_3 as a new candidate for γ -ray detector (Conference Presentation) [C]// Proceedings of SPIE: Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XVIII. San Diego, United States: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 2016: 996819.
- [39] Chen C G, Li C, Zhang H, et al. Solution-processed perovskite for direct X-ray detection [C]// 2016 IEEE 16th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), 22-25 Aug. 2016, Sendai, Japan. IEEE, 2016: 101-104.
- [40] Yakunin S, Sytnyk M, Kriegner D, et al. Detection of X-ray photons by solution-processed lead halide perovskites [J]. Nature Photonics, 2015, 9(7): 444-449.
- [41] Nagane S, Bansode U, Game O, et al. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{(3-x)}(\text{BF}_4)_x$: Molecular ion substituted hybrid perovskite [J]. Chemical Communications, 2014, 50(68): 9741-9744.
- [42] Im J H, Chung J, Kim S J, et al. Synthesis, structure, and photovoltaic property of a nanocrystalline 2H perovskite-type novel sensitizer $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ [J]. Nanoscale Research Letters, 2012, 7(1): 353.
- [43] Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, et al. Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells [J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(1): 151-157.
- [44] Yang T Y, Gregori G, Pellet N, et al. The significance of ion conduction in a hybrid organic-inorganic lead-iodide-based perovskite photosensitizer [J]. Angewandte Chemie, 2015, 127(27): 8016-8021.
- [45] Gao P, Grätzel M, Nazeeruddin M K. Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(8): 2448-2463.
- [46] Kulbak M, Gupta S, Kedem N, et al. Cesium enhances long-term stability of lead bromide perovskite-based solar cells [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7(1): 167-172.
- [47] Li Z, Yang M J, Park J S, et al. Stabilizing perovskite structures by tuning tolerance factor: Formation of formamidinium and cesium lead iodide solid-state alloys [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(1): 284-292.
- [48] Akkerman Q A, D'Innocenzo V, Accornero S, et al. Tuning the optical properties of cesium lead halide perovskite nanocrystals by anion exchange reactions [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(32): 10276-10281.
- [49] Pathak S, Sakai N, Wisnivesky Rocca R, et al. Perovskite crystals for tunable white light emission [J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(23): 8066-8075.
- [50] Knutson J L, Martin J D, Mitzi D B. Tuning the band gap in hybrid tin iodide perovskite semiconductors using structural templating [J]. Inorganic Chemistry, 2005, 44(13): 4699-4705.
- [51] Zuo F, Williams S T, Liang P W, et al. Binary-metal perovskites toward high-performance planar-heterojunction hybrid solar cells [J]. Advanced Materials, 2014, 26(37): 6454-6460.
- [52] Huang L Y, Lambrecht W R L. Electronic band structure, phonons, and exciton binding energies of halide perovskites CsSnCl_3 , CsSnBr_3 , and CsSnI_3 [J]. Physical Review B, 2013, 88(16): 4977-4984.
- [53] Protesescu L, Yakunin S, Bodnarchuk M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$): Novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut [J]. Nano Letters, 2015, 15(6): 3692-3696.

- [54] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, et al. Efficient hybrid solar cells based on meso — superstructured organometal halide perovskites[J]. *Science*, 2012, 338 (6107): 643-647.
- [55] Liang P W, Chueh C C, Xin X K, et al. High — performance planar-heterojunction solar cells based on ternary halide large-band-gap perovskites[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(1): 1400960.
- [56] Burschka J, Pellet N, Moon S J, et al. Sequential deposition as a route to high — performance perovskite-sensitized solar cells[J]. *Nature*, 2013, 499 (7458): 316-319.
- [57] Habisreutinger S N, Leijtens T, Eperon G E, et al. Carbon Nanotube/Polymer composites as a highly stable hole collection layer in perovskite solar cells[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(10): 5561-5568.
- [58] Xiao Z W, Meng W W, Wang J B, et al. Searching for promising new perovskite — based photovoltaic absorbers: The importance of electronic dimensionality [J]. *Materials Horizons*, 2017, 4(2): 206-216.
- [59] Barrows A T, Pearson A J, Kwak C K, et al. Efficient planar heterojunction mixed — halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(9): 2944-2950.
- [60] Wei Z H, Chen H N, Yan K Y, et al. Inkjet printing and instant chemical transformation of a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Nanocarbon electrode and interface for planar perovskite solar cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(48): 13239-13243.
- [61] Cho H, Jeong S H, Park M H, et al. Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light — emitting diodes[J]. *Science*, 2015, 350(6265): 1222-1225.

(责任编辑:唐志荣)