

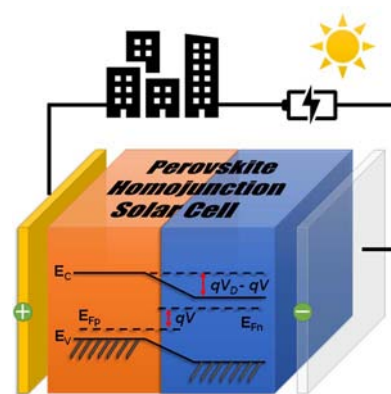
Recent Progress on Perovskite Homojunction Solar Cells

Jun Ji [†], Xin Liu [†], Hao Huang, Haoran Jiang, Mingjun Duan, Benyu Liu, Peng Cui, Yingfeng Li, Meicheng Li ^{*}

State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, School of New Energy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China.

Abstract: Perovskite solar cell is a star of the new generation of photovoltaic technology with the greatest application potential due to its simple preparation process and rapid efficiency improvement. At present, the mainstream perovskite solar cell adopts *p-i-n* structure, using carrier transport materials to extract electrons and holes respectively, so as to realize electric energy output. However, the dependence of traditional *p-i-n* perovskite solar cell on electron transport layer and hole transport layer makes it not a cost-effective cell, and greatly increases the risk of device stability. Therefore, the design and preparation of perovskite *p-n* homojunction to realize carrier separation and transmission is considered as an important direction of structural innovation. In recent years, it has been reported frequently that perovskite photoelectric materials exhibit flexible conductivity from *p*-type, intrinsic to *n*-type depending on self-doping or external impurities doping.

Furthermore, the perovskite *p-n* homojunction has been developed by a combined deposition method, which provide the possibility for designing and preparing perovskite homojunction solar cells (PHSCs). PHSCs abandon the traditional electron transport layer and hole transport layer, simplifying the device structure. It can not only improve the working stability and reduce the production cost, but also further release the application potential of perovskite solar cells in the field of flexibility and translucency, which can promote the practical popularization of perovskite solar cells. Nevertheless, the PHSCs is still in its infancy, and there are many technical problems to be solved which restrict its efficiency and stability improvement as well as its scale and industrial production. Firstly, the doping degree of perovskite materials should be further increased for high efficiency perovskite homojunction. It means that more accurate self-doping method and exogenous doping processes for heavy doping perovskite need to be developed. Secondly, the stability of the perovskite homojunction should be enhanced to promote the practical application, which requires us to start with the three aspects of inhibiting perovskite decomposition, blocking ion migration, and developing the supporting encapsulation technology to carry out relevant research programs. Thirdly, it is an important task for the industrialization of PHSCs to realize the large-scale preparation through combined deposition method, preservation transfer of perovskite films or superficial doping technology. In this paper, the research progress of PHSCs is reviewed in terms of *p*-type/*n*-type doping process and perovskite homojunction. The basic structure, working principle and existing technical problems of PHSCs are discussed in detail. This work has wide ranging impacts beyond solar cells, including emerging applications in light emission, photoelectric detector and neuromorphic computing.



Key Words: Perovskite; *p*-type doping; *n*-type doping; Perovskite homojunction; Solar cell

Received: August 31, 2020; Revised: September 25, 2020; Accepted: September 25, 2020; Published online: October 16, 2020.

[†]These authors contribute equally to this work.

^{*}Corresponding author. Email: mcli@ncepu.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51772096, 51972110), the Beijing Science and Technology Project (Z181100005118002), the Par-Eu Scholars Program, the Science and Technology Beijing 100 Leading Talent Training Project, the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2017ZZD02, 2019QN060) and the NCEPU "Double First-Class" Graduate Talent Cultivation Program.

国家自然科学基金(51772096, 51972110), 北京市科技计划(Z181100005118002), 欧盟奖学金项目, 科技北京百名领军人才培养工程, 中央高校基本科研业务费专项资金(2017ZZD02, 2019QN060), 华北电力大学“双一流”研究生人才培养计划资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

钙钛矿同质结太阳能电池研究进展

纪军[†], 刘新[†], 黄浩, 蒋皓然, 段明君, 刘本玉, 崔鹏, 李英峰, 李美成*

华北电力大学新能源学院, 新能源电力系统国家重点实验室, 北京 102206

摘要: 钙钛矿太阳能电池制备工艺简单, 效率提升迅速, 被认为是最具应用潜力的新一代光伏技术之一。近年来, 大量研究表明, 钙钛矿光电材料可以通过自掺杂或外源掺杂的方式实现薄膜导电类型(*p*型或*n*型)的定向调控; 而具有双层薄膜结构的钙钛矿*p-n*同质结可以通过薄膜双沉积技术制备, 这为钙钛矿同质结太阳能电池的设计与制备提供了技术基础。新型钙钛矿同质结太阳能电池摒弃传统的电子传输层和空穴传输层, 可简化电池结构, 不仅有利于提升电池工作稳定性, 降低成本, 更能进一步释放钙钛矿太阳能电池在柔性和半透明应用中的潜力, 推动钙钛矿电池的实用化进程。本文围绕钙钛矿同质结太阳能电池, 综述了钙钛矿光电材料*p/n*特性掺杂和钙钛矿同质结的研究进展, 讨论了钙钛矿同质结太阳能电池的基本结构和工作原理, 并对其当前存在的技术问题和应用前景进行了总结与展望。

关键词: 钙钛矿; *p*型掺杂; *n*型掺杂; 钙钛矿同质结; 太阳能电池

中图分类号: O649

1 引言

随着现代技术的发展和人类对美好环境需求的不断提升, 清洁的可再生能源的开发利用成为新世纪人类能源供给的发展方向。太阳能是清洁的可再生能源, 具有取之不尽, 用之不竭的特点, 有望成为未来人类的主导能源。因此, 太阳能的开发和利用成为能源领域中的重要研究议题。目前, 硅基太阳能电池占据着光伏市场的主流。但是, 硅基光伏组件经过近些年的快速发展, 成本下降空间和效率提升空间有限。因此, 高效、轻便、低成本的薄膜光伏电池的研发成为光伏领域重要的发展方向。尤其是有机-无机杂化钙钛矿薄膜太阳能电池发展迅猛, 实验室光电转换效率已经达到25.2%¹, 直追硅基太阳能电池, 被人们寄予厚望。

尽管钙钛矿太阳能电池在光电转化效率方面展现出了极大的优势, 但在实际应用中仍面临着诸多挑战。首先, 钙钛矿吸光材料易与电子传输层(例如TiO₂, SnO₂, ZnO, [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester等)²⁻⁸和空穴传输层(例如spiro-OMeTAD, PTAA, NiO_x等)⁹⁻¹²发生光催化反应和元素渗透, 从而分解失效¹³⁻¹⁸。其次, 电子传输层

和空穴传输层不仅制备工艺相对复杂, 制备成本较高, 也限制了钙钛矿薄膜电池在柔性和半透明方向的应用¹⁹⁻²²。因此, 研究开发无载流子传输层的新型结构钙钛矿同质结太阳能电池, 对于提高钙钛矿电池的工作稳定性, 简化电池结构, 降低成本, 拓宽应用领域具有重要的科学意义和实用价值。

钙钛矿薄膜的*p*型和*n*型掺杂是设计与构建钙钛矿同质结太阳能电池的基础。一方面, 钙钛矿材料具有独特的自掺杂效应。通过控制钙钛矿前驱体溶液的成分比例和退火过程, 可以有效调控钙钛矿薄膜的导电类型, 薄膜中非平衡载流子浓度的调控幅度高达6个数量级²³⁻²⁶。另一方面, 利用极性材料对钙钛矿薄膜进行界面修饰或在薄膜中引入外源掺杂元素, 也可以实现钙钛矿材料的局域掺杂或体相掺杂, 调节薄膜的*p/n*导电类型²⁷⁻²⁹。基于*p*型和*n*型钙钛矿吸光薄膜的制备工艺, 结合薄膜双沉积技术³⁰, 可以构建出钙钛矿同质结, 进而建立内建电场。内建电场不仅能够促进载流子的分离, 减少载流子的复合; 而且能够实现钙钛矿薄膜中的光生载流子在无传输层的条件下的定向传输与导出。

相比于传统*p-i-n*型钙钛矿太阳能电池, 钙钛矿同质结电池仍处于起步阶段。如何提高钙钛矿薄膜的掺杂上限, 实现自掺杂薄膜的可控制备, 抑制同质结两侧掺杂缺陷的互扩散, 开发钙钛矿同质结的有效表征手段是将来研究工作的重点内容。本文综述了钙钛矿材料掺杂特性和钙钛矿同质结的研究进展, 详细论述了钙钛矿同质结太阳能电池的基本结构和工作原理, 讨论了钙钛矿同质结太阳能电池的研发重点和应用前景, 为进一步优化电池



李美成, 男, 华北电力大学教授, 博导, “长江学者”特聘教授, 国家“万人计划”科技创新领军人才, 享受国务院政府特殊津贴。于哈尔滨工业大学获工学博士学位, 2004–2006年期间在英国剑桥大学进行访问研究。主要研究方向是太阳能电池及太阳能综合利用, 锂离子电池及新型储能技术, 微能源自供电及综合能源系统等。

结构,打破应用壁垒,实现钙钛矿电池的实用化普及提供参考。

2 钙钛矿薄膜的*p/n*特性掺杂

钙钛矿材料可以通过控制薄膜生长条件,例如退火处理的温度²⁴和时间³¹,辐照强度³²,前驱体成分比例^{23,33}等,实现*p*型或*n*型自掺杂。在薄膜生长过程中,随着退火温度的提升,钙钛矿薄膜的费米能级位置升高,幅度可达0.47 eV (图1a)²⁴。霍尔测试证明,钙钛矿薄膜中非平衡载流子(电子)浓

度显著增加(图1b)²⁴,这表明钙钛矿薄膜的掺杂特性向*n*型转变。随着退火时间的延长,钙钛矿中的MA⁺含量减少,晶体的电子结构发生变化³³,钙钛矿薄膜向*n*型转变,费米能级向上偏移约0.5 eV(图1c)³¹。此外,通过调节前驱物中甲基碘化铵(MAI)和碘化铅(PbI₂)的相对含量,可以实现钙钛矿薄膜*n*型掺杂和*p*型掺杂的调控。其中*n*型钙钛矿薄膜中的多数载流子(电子)浓度可以达到 $3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,*p*型钙钛矿薄膜中的多数载流子浓度可以达到 $4.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (图1d)²³。

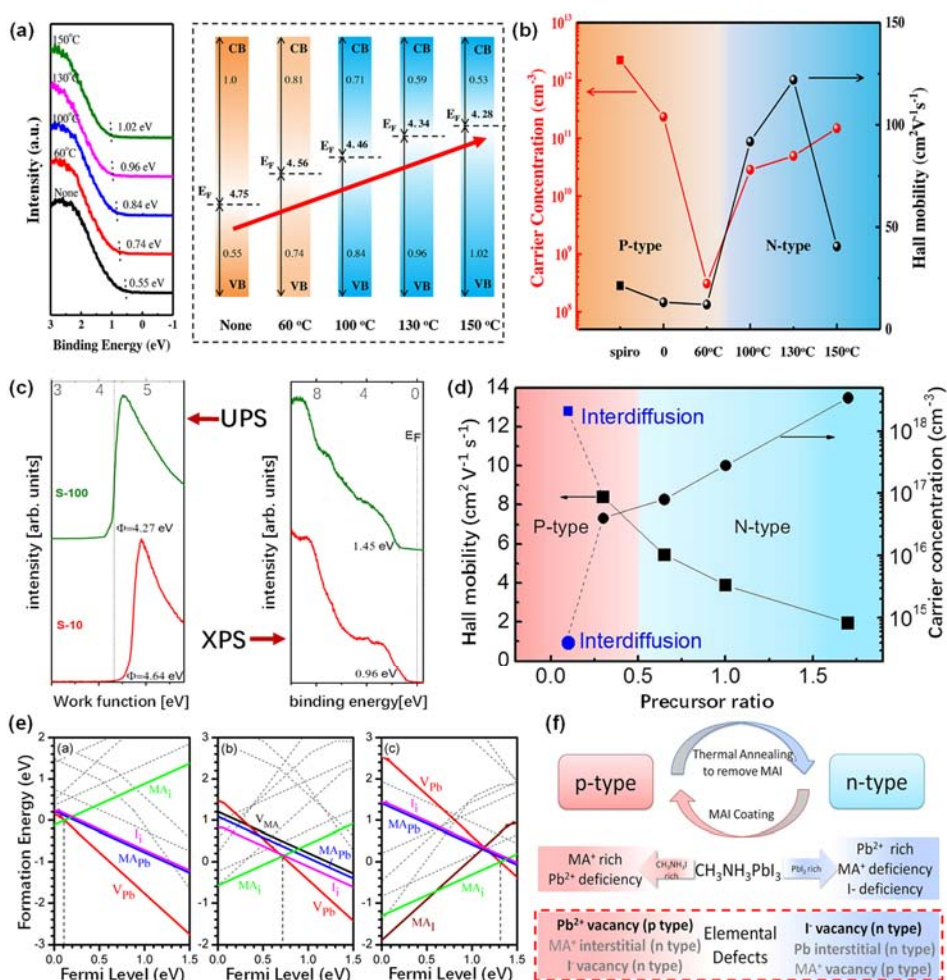


图 1 钙钛矿材料自掺杂机制

Fig. 1 Self-doping mechanism of perovskite materials.

(a) Valence spectra of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films formed by one-step solution method with different annealing temperatures and the energetic levels of the corresponding perovskite films; (b) annealing temperatures dependent carrier concentration and carrier mobility in perovskite films (circle) and the spiro-MeOTAD film (square) by Hall measurement; (c) photoemission spectra of perovskite samples annealed at 100 °C for 10 and 100 min. UPS secondary electron cut-off spectra and XPS valence spectra; (d) composition dependent carrier concentration (circle) and carrier mobility (square) in perovskite films; (e) the formation energies of intrinsic point defects in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; (f) schematic conductivity type conversions in perovskite films by excess $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (left side) or excess PbI_2 (right side). Possible point defects in perovskite films caused by composition variation were illustrated correspondingly. (a, b) Adapted from Wiley publisher²⁴. (c) Adapted from Royal Society of Chemistry publisher³¹. (d, f) Adapted from AIP publishing publisher²³. (e) Adapted from AIP publishing publisher³⁴.

有机-无机杂化钙钛矿材料中的点缺陷是其自掺杂效应的根源。相关研究发现,在钙钛矿($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)材料中,存在大量点缺陷,包括三种空位点缺陷(V_{MA} 、 V_{Pb} 、 V_{I}),三种填隙缺陷(MA_i 、 Pb_i 、 I_i),两种替位缺陷(MA_{Pb} 、 Pb_{MA})和四种反替位缺陷(MA_{I} 、 Pb_{I} 、 I_{MA} 、 I_{Pb})。有相关研究工作对钙钛矿材料中常见点缺陷的形成能进行了模拟计算(图1e)³⁴。发现只有碘填隙原子(I_i),甲氨基填隙离子(MA_i),甲氨基空位(V_{MA}),铅空位(V_{Pb}),甲氨基替位基团(MA_{Pb}),铅替位原子(Pb_{MA})和碘空位(V_{I})的形成能较低,容易出现在钙钛矿体相中。其中, V_{I} 、 MA_i 和 MA_{Pb} 会导致钙钛矿薄膜向 n 型掺杂转变,而 V_{Pb} 和 Pb_{MA} 会促使钙钛矿薄膜向 p 型掺杂转变(图1f)²³。在钙钛矿晶格体系中,具有高电离度的 MA^+ 离子与钙钛矿无机框架不存在键合作用,仅起到支撑晶格的作用,并向体系提供一个电子,达到电学平衡。当体系中的 MA^+ 成为填隙缺陷时,会作为施主杂质,向体系提供非平衡电子,使

得钙钛矿薄膜向 n 型转变。钙钛矿晶格中, I $5p$ 轨道能够与 Pb 的外层 sp 杂化轨道电子形成离子键,构成3D Pb-I 晶格架构。碘原子的缺失使得 Pb 外层电子游离于晶格当中,形成大量非平衡电子,钙钛矿薄膜呈现 n 型掺杂。相反, Pb 原子的缺失,使得未被占据的 I $5p$ 轨道成为受主能级, V_{Pb} 作为受主杂质使得钙钛矿薄膜呈现 p 型掺杂。

外源材料的引入也能引起钙钛矿薄膜 p/n 导电类型的变化。研究表明, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿材料可以通过引入第一主族(IA),第一副族(IB)和第六主族(VIA)的元素进行 p/n 特性的调控³⁵。一方面,在富 I 或者贫 Pb 的条件下, Na 、 K 、 Rb 、 Cu 和 O 元素的引入(以替位原子或填隙原子形式存在),能够形成受主杂质,使钙钛矿薄膜的费米能级下移(图2a, b)³⁵,实现钙钛矿材料的 p 型转变。另一方面,用 Sb 或 Sn 元素对钙钛矿中的金属元素 Pb 进行部分取代^{29,36},或者用 Cl 元素对钙钛矿中的卤族元素 I 进行部分取代(图2c)³⁷,可以实现钙钛矿薄膜的 n 型

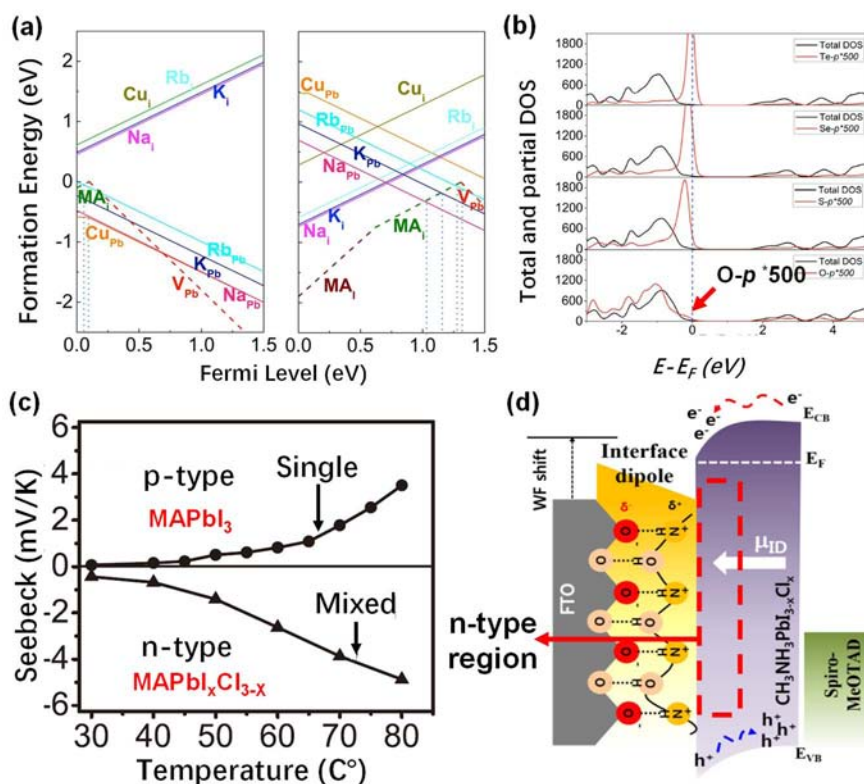


图2 钙钛矿材料的外源掺杂机制

Fig. 2 Exogenous doping mechanism of perovskite materials.

(a) Calculated formations energies of defects formed by group-IA and -IB elements as functions as the Fermi levels at I-rich/Pb-poor and I-poor/Pb-rich conditions. The vertical dotted lines indicate the Fermi level pinning, the Fermi levels are referenced to the VBM; (b) calculated total DOS and partial DOS for acceptors of O_i, S_i, Se_i, and Te_i; (c) the Seebeck effects for organo-metal halide perovskite films based on lateral Au/perovskite/Au device design (Single: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, Mixed: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_{3-x}$); (d) illustration of energy band bending in the perovskite layer with PEIE film. (a, b) Adapted from ACS Publications publisher³⁵. (c) Adapted from Elsevier publisher³⁷. (d) Adapted from Elsevier publisher²⁷.

转变。此外，用聚乙氧基乙烯亚胺(polyethyl-
enimine ethoxylated, PEIE)对钙钛矿表面进行修
饰，可以吸引钙钛矿中的自由电子向表面侧聚集，
形成局域 n 型掺杂效应(图2d)²⁷。

3 钙钛矿同质结的物理机制及制备工艺

掺有施主杂质(V_i , MA_i 等)的 n 型钙钛矿半导
体薄膜和掺有受主杂质(V_{Pb} , V_{MA} 等)的 p 型钙钛矿
半导体薄膜相互接触，会在接触面形成具有整流
特性的 $p-n$ 结³⁸。由光学带隙相同的同种钙钛矿材
料构成的 $p-n$ 结，称为钙钛矿同质结。本节将重点
讨论钙钛矿 $p-n$ 同质结形成的物理过程及其基本
物理特性。

p 型和 n 型钙钛矿半导体有独立的费米能级
(图3a)。 p 型钙钛矿材料的多数载流子为空穴， n
型钙钛矿材料的多数载流子为电子。当 p 型钙钛矿与
 n 型钙钛矿相互接触时，在接触界面产生电子和空
穴的浓度差。在此浓度差的驱动下， p 型钙钛矿中
的空穴向 n 型钙钛矿中扩散，在 p 区留下带负电荷
的受主杂质，形成负的空间电荷区。同时， n 型钙
钛矿中的电子向 p 型钙钛矿中扩散，在 n 区留下带
正电荷的施主杂质，形成正的空间电荷区。正负电
荷区存在电势差，形成从 n 区指向 p 区的电场 F 。在
该电场的作用下，电子沿逆电场方向漂移，空穴沿
电场方向漂移，形成由 n 区到 p 区的漂移电流，与扩
散电流方向相反。随着电荷的扩散，电场 F 逐渐增

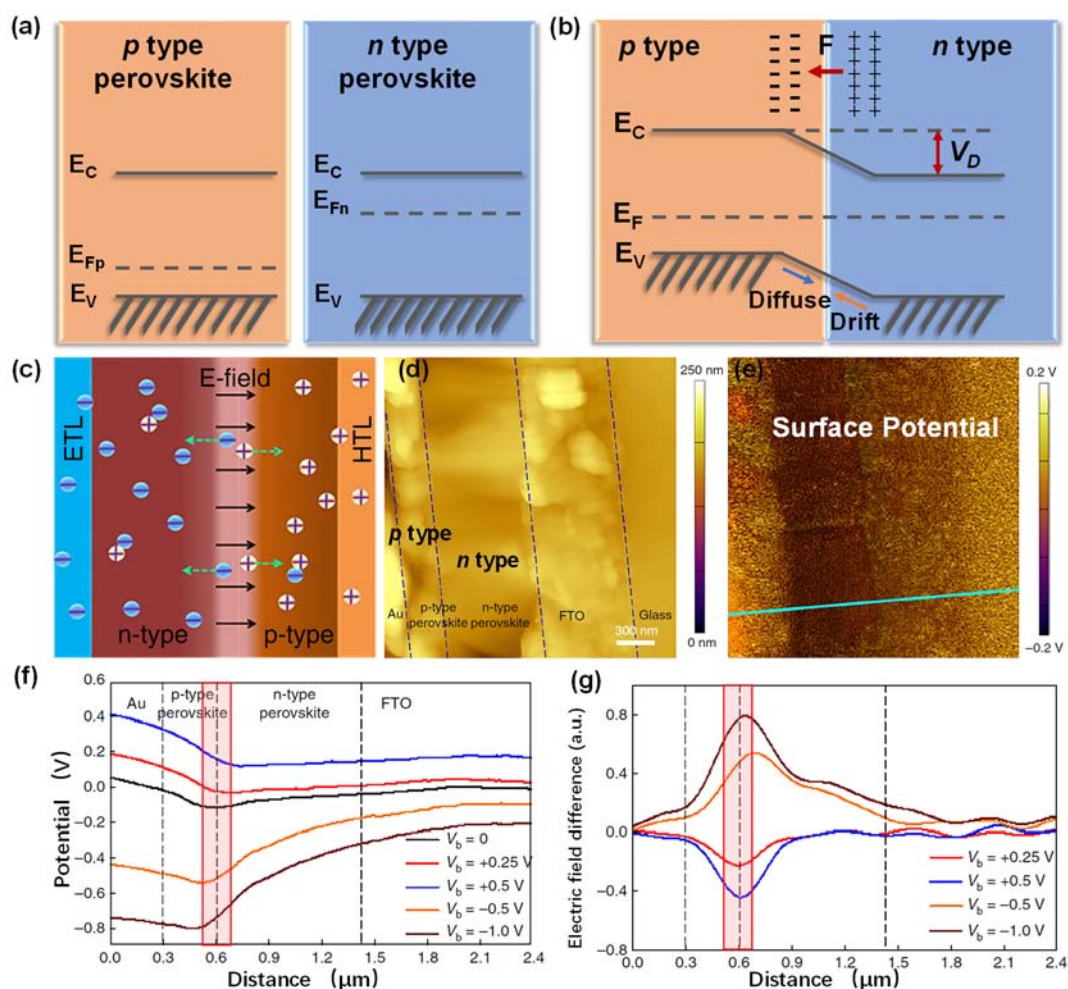


图3 钙钛矿 $p-n$ 同质结

Fig. 3 Perovskite $p-n$ homojunction.

- (a) Schematic diagram of p -type and n -type perovskite energy bands; (b) electric field structure and energy band diagram of perovskite homojunction; (c) diagram of carrier transport in perovskite homojunction structure; (d) AFM topography images of the perovskite solar cells cross section ($V_b = 0$). The dashed blue lines are used to identify the layers in the device; (e) the corresponding KPFM images. The color scale bars of the KPFM indicate the relative scales of the surface potential; (f) potential profiles of the device under the various bias voltages; (g) electric field profiles under the various bias voltages. (c–g) Adapted from Springer Nature publisher³⁰.

强, 漂移电流也逐渐增大。当漂移电流与扩散电流达到平衡时, 电场 F 不再增强, 最终空间电荷区内建立一个平衡电场 F , 称为内建电场(图3b)。与此同时, 两侧钙钛矿的费米能级被拉平。在能带示意图3b中, 为方便表示, p 区空穴准费米能级 E_{Fp} 随能带一起上移, n 区电子准费米能级随 E_{Fn} 一起下移。当钙钛矿层足够厚时, 远离接触界面的部分基本不受载流子扩散和漂移的影响, 近似于没有空间电荷的电中性区。当掺杂特性不同的两层钙钛矿薄膜相互接触时, 将在接触界面附近形成空间电荷区和远离接触面的两侧电中性区, 这三部分共同构成钙钛矿同质 $p-n$ 结, 简称钙钛矿同质结。

钙钛矿同质结的内建电场对应准费米能级 E_{Fp} 和 E_{Fn} 的移动, 内建电场两侧存在电势差 V_D 。 $p-n$ 结两端的电势差 qV_D , 可以写为:

$$qV_D = E_{Fn} - E_{Fp} \quad (1)^{38}$$

其中, q 是单位电荷量, 在准中性区, 电子和空穴的热平衡浓度为:

$$n_n = n_i \exp\left(\frac{E_{Fn} - E_i}{k_B T}\right) \quad (2)^{38}$$

$$n_p = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_{Fp}}{k_B T}\right) \quad (3)^{38}$$

其中, n_n , n_p 分别表示 n 型钙钛矿中电子的热平衡浓度和 p 型钙钛矿中空穴的热平衡浓度, n_i 表示钙钛矿中的本征载流子浓度, E_i 表示钙钛矿的本征费米能级, k_B 玻尔兹曼常数, T 表示开尔文温度, 则 $p-n$ 结两侧势垒高度, 即电势差 V_D 可写成:

$$V_D = \left(\frac{E_{Fn} - E_{Fp}}{q}\right) = \frac{k_B T}{q} \left(\ln \frac{n_n n_p}{n_i^2}\right) \quad (4)^{38}$$

由此可见, 势垒高度是由掺杂浓度, 即多数载流子浓度决定的(钙钛矿中一个受主/施主杂质仅提供一个非平衡载流子)。在钙钛矿同质结太阳能电池中, $p-n$ 结势垒高度对电池性能具有重要的影响。一方面势垒高度的增加, 能够提高载流子的分离效率, 减小载流子注入浓度, 有利于提高开路电压; 另一方面势垒高度的增加意味着掺杂浓度的提升, 会减小载流子的扩散自由程, 降低开路电压。所以 $p-n$ 结的势垒高度对光伏电池来说有一个最优值。通过对最优势垒高度的计算, 可以指导钙钛矿掺杂浓度的调节。

在钙钛矿 $p-n$ 结中, 空间电荷区两侧的宽度与其掺杂浓度的积是常数, 即保持电中性之意。空间电荷区主要分布在低掺杂区。在受主杂质/施主杂质完全离化且只提供一个非平衡载流子的情况下, 钙钛矿材料的掺杂浓度与非平衡载流子浓度

相等。即:

$$\frac{x_n}{x_p} = \frac{N_A}{N_D} = \frac{n_p}{n_n} \quad (5)^{38}$$

其中, x_n , x_p 分别代表 n 型侧和 p 型侧空间电荷区宽度, N_A 、 N_D 分别代表施主杂质和受主杂质的掺杂浓度, 在热平衡条件下, 空间电荷区总宽度可写成:

$$W = x_n + x_p = \left[\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_S}{q} \left(\frac{N_D + N_A}{N_D N_A} \right) V_D \right]^{1/2} \\ = \left[\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_S}{q} \left(\frac{n_n + n_p}{n_n n_p} \right) V_D \right]^{1/2} \quad (6)^{38}$$

其中, ε_0 , ε_S 分别为真空介电常数与钙钛矿半导体介电常数。钙钛矿 $p-n$ 结中空间电荷区是实现载流子分离和定向运输的有效区间, 空间电荷区的宽度影响着光伏器件的电流输出。空间电荷区宽度的计算对不同掺杂类型钙钛矿层的厚度设计有着重要的指导意义。

通过薄膜双沉积工艺, 可以成功制备钙钛矿 $p-n$ 同质结。基于钙钛矿薄膜组分调控和退火处理, 利用一步旋涂法和蒸发沉积工艺, 可以在 n 型掺杂的钙钛矿薄膜上沉积一层 p 型掺杂的钙钛矿薄膜, 形成同质 $p-n$ 结³⁰。钙钛矿同质结的内建电场, 可以实现载流子的定向传输, 减少内部复合(图3c)。原子力显微镜形貌图表明, 双沉积工艺可以制备出平整均匀的双层钙钛矿薄膜, 且界面接触紧密(图3d)。开尔文原子力显微镜在不同偏压下对钙钛矿电池进行测试, 发现钛矿层中由 p 区向 n 区方向电势会发生不同程度的降低, 由此推导出在 $p-n$ 两侧的接触区域, 存在一个内建电场(图2e-g)。这表明 n 型和 p 型钙钛矿层的相互接触能够形成有效的 $p-n$ 同质结。这为新型钙钛矿同质结电池奠定了理论基础和实践基础。

在钙钛矿同质结太阳能电池中, $p-n$ 结是实现光电转换的关键结构。钙钛矿同质结太阳能电池的发展, 需要对钙钛矿 $p-n$ 同质结的电场、电势与载流子分布、载流子输运方程和伏安特性等物理特性进行更深入的研究。

4 钙钛矿同质结太阳能电池基本原理

传统结构的钙钛矿太阳能电池依靠两端的载流子传输层对光生载流子进行选择性的抽取, 将电子和空穴进行分离和传输, 使得电子和空穴分别在电池两极聚集, 产生电动势。钙钛矿同质结太阳能电池, 则利用 $p-n$ 结的光生伏特效应的, 通过内建电场实现光生载流子的分离和传输, 进而完成光电转

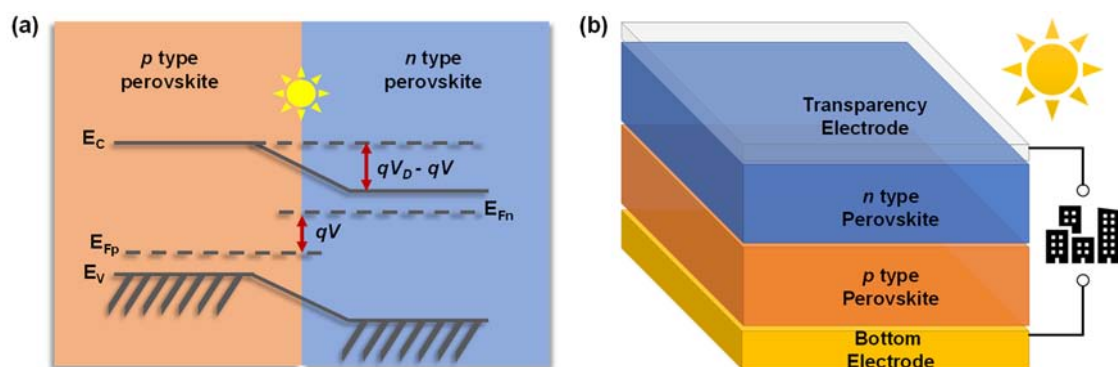


图4 钙钛矿太阳能电池基本原理

Fig. 4 Basic principles of perovskite solar cells.

(a) Schematic diagram of perovskite homojunction photovoltaic effect; (b) the working mechanism of perovskite homojunction solar cell.

化过程。

钙钛矿同质结在光照下能够产生光生伏特效应。当光照射到钙钛矿材料，能量大于禁带宽度的光子被钙钛矿吸收，激发价带电子，产生可自由移动的电子和空穴。光生电子和空穴在内建电场的作用下分别向两侧漂移。光生空穴沿电场方向向 p 区漂移，光生电子则逆电场方向向 n 区漂移，产生自 n 区向 p 区的光生电流。光生载流子在电池两端堆积形成一个与内建电场方向相反的电场 $-qV$ ，在该电场的作用下，产生与光生电流方向相反的正向结电流，当两侧电流相等时， $-qV$ 趋于稳定，在 $p-n$ 结两端建立起稳定的电势差，即光生电压。此时，若 $p-n$ 结处于开路状态，光生电压 qV 即为开路电压。若外电路处于短路状态， $qV=0$ ，正向结电流为零，外电路电流即为短路电流，也就是理想情况下的光电流³⁸。

基于钙钛矿同质结的光生伏特效应，光生电子和空穴可以在内建电场力的驱动下分别向电池两端漂移、积累，形成光生电场，产生电动势(图4a)。再经由电极的集流和传输，向外电路输出电能，完成钙钛矿同质结电池的光电转换过程(图4b)。

5 总结与展望

钙钛矿同质结太阳能电池摒弃传统的电子传输层和空穴传输层，简化了电池结构，降低了电池成本。同时，消除了载流子传输层光催化侵蚀与元素渗透带来的钙钛矿材料降解问题，有利于提高器件的工作稳定性，对钙钛矿太阳能电池的实用化进程起到了积极的推动作用。此外，没有了载流子传输层带来的束缚，钙钛矿太阳能电池有望在柔性和半透明组件领域大放异彩，有利于钙钛矿电池组件与建筑的一体化融合，拓宽了组件的应用场景，

为进一步推动太阳能的分布式利用，缓解能源紧缺问题，提供更先进的技术支持。其独特的钙钛矿同质 $p-n$ 结结构，也有望在发光元件、光电探测和神经网络计算等领域发挥重要作用。但钙钛矿同质结电池的研发仍处于起步阶段，尚有许多制约其效率和稳定性提升，以及规模量产的技术问题亟待解决。

我们认为，将来钙钛矿同质结太阳能电池的研究可主要从三方面展开。第一，须进一步提高钙钛矿材料的掺杂浓度。钙钛矿材料的自掺杂特性是其特有的核心优势之一，进一步研究钙钛矿材料自掺杂现象的物理根源，模拟计算钙钛矿自掺杂浓度的物理极限及其最优值，设计研发更加精准可控的自掺杂工艺，实现钙钛矿高浓度稳定自掺杂。同时，研究适用于钙钛矿材料的外源掺杂材料和工艺，为实现钙钛矿同质结的优化设计提供技术基础。第二，深入研究钙钛矿同质结的稳定性。钙钛矿材料具有较高的离子迁移率，这使得钙钛矿材料的自掺杂效应存在消退风险。掺杂特性相反的点缺陷的迁移和钝化，可能会降低钙钛矿材料的掺杂浓度，减弱钙钛矿 $p-n$ 结对光生载流子的分离作用。因此，开发抑制离子迁移的相关技术是解决钙钛矿同质结电池工作稳定性的重要研究内容。第三，开发钙钛矿同质 $p-n$ 结大面积制备技术，挖掘钙钛矿薄膜的保型转移、钙钛矿层的浅表掺杂等先进技术在制备大面积钙钛矿 $p-n$ 同质结方面的应用潜力，是实现钙钛矿同质结太阳能电池工业化生产的重要研究方向。

本文围绕钙钛矿同质结太阳能电池，综述了钙钛矿材料掺杂特性调控的研究进展，讨论了钙钛矿同质结太阳能电池的基本原理，并对其潜在的技术难点和应用前景进行了总结和展望。钙钛矿薄膜导电特性的掺杂调控技术相对比较成熟，且钙

钛矿同质结在前期研究中被成功制备，钙钛矿同质结太阳能电池具有可靠的理论和技术基础，有望成为钙钛矿电池领域的新星。

References

- (1) <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200803.pdf> (accessed Aug 9, 2020).
- (2) Giordano, F.; Abate, A.; Correa Baena, J. P.; Saliba, M.; Matsui, T.; Im, S. H.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Hagfeldt, A.; Graetzel, M. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10379. doi: 10.1038/ncomms10379
- (3) Wei, D.; Ji, J.; Song, D.; Li, M.; Cui, P.; Li, Y.; Mbengue, J. M.; Zhou, W.; Ning, Z.; Park, N. G. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 1406. doi: 10.1039/C6TA10418E
- (4) Jiang, Q.; Zhang, L.; Wang, H.; Yang, X.; Meng, J.; Liu, H.; Yin, Z.; Wu, J.; Zhang, X.; You, J. *Nat. Energy* **2016**, *2*, 16177. doi: 10.1038/nenergy.2016.177
- (5) Huang, H.; Liu, X.; Duan, M.; Ji, J.; Jiang, H.; Liu, B.; Sajid, S.; Cui, P.; Wei, D.; Li, Y.; Li, M. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 5039. doi: 10.1021/acsaem.0c00563
- (6) Han, J.; Kwon, H.; Kim, E.; Kim, D. W.; Son, H. J.; Kim, D. H. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 2105. doi: 10.1039/C9TA12750J
- (7) Jeng, J. Y.; Chen, K. C.; Chiang, T. Y.; Lin, P. Y.; Tsai, T. D.; Chang, Y. C.; Guo, T. F.; Chen, P.; Wen, T. C.; Hsu, Y. J. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4107. doi: 10.1002/adma.201306217
- (8) Liu, B.; Cui, R.; Huang, H.; Guo, X.; Dong, J.; Yao, H.; Li, Y.; Zhao, D.; Wang, J.; Zhang, J.; Chen, Y.; Sun, B. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 3145. doi: 10.1039/C9TA10763K
- (9) Liu, Q.; Fan, L.; Zhang, Q. E.; Zhou, A. A.; Wang, B.; Bai, H.; Tian, Q.; Fan, B.; Zhang, T. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 3098. doi: 10.1002/cssc.201700872
- (10) Yoo, J. J.; Wieghold, S.; Sponseller, M. C.; Chua, M. R.; Bertram, S. N.; Hartono, N. T. P.; Tresback, J. S.; Hansen, E. C.; Correa-Baena, J. P.; Bulović, V.; et al. *Energ. Environ. Sci.* **2019**, *12*, 2192. doi: 10.1039/C9EE00751B
- (11) Kim, Y.; Jung, E. H.; Kim, G.; Kim, D.; Kim, B. J.; Seo, J. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1801668. doi: 10.1002/aenm.201801668
- (12) Zhao, X.; Chen, J.; Park, N. G. *Sol. RRL* **2019**, *3*, 1800339. doi: 10.1002/solr.201800339
- (13) Leijtens, T.; Eperon, G. E.; Pathak, S.; Abate, A.; Lee, M. M.; Snaith, H. J. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2885. doi: 10.1038/ncomms3885
- (14) Ji, J.; Liu, X.; Jiang, H.; Duan, M.; Liu, B.; Huang, H.; Wei, D.; Li, Y.; Li, M. *iScience* **2020**, *23*, 101013. doi: 10.1016/j.isci.2020.101013
- (15) Divitini, G.; Cacovich, S.; Matteocci, F.; Cinà, L.; Di Carlo, A.; Ducati, C. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 15012. doi: 10.1038/nenergy.2015.12
- (16) Luo, J.; Jia, C.; Wan, Z.; Han, F.; Zhao, B.; Wang, R. *J. Power Sources* **2017**, *342*, 886. doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.010
- (17) Lu, Y.; Ge, Y.; Sui, M. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37*, 2007088. [卢岳, 葛杨, 隋曼龄. 物理化学学报, **2021**, *37*, 2007088.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202007088
- (18) Ge, Y.; Mu, X. L.; Lu, Y.; Sui, M. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2020**, *36*, 1905039. [葛杨, 牟许霖, 卢岳, 隋曼龄. 物理化学学报, **2020**, *36*, 1905039.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201905039
- (19) Poorkazem, K.; Liu, D.; Kelly, T. L. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 9241. doi: 10.1039/C5TA00084J
- (20) Ahn, S. M.; Jung, E. D.; Kim, S. H.; Kim, H.; Lee, S.; Song, M. H.; Kim, J. Y. *Nano Lett.* **2019**, *19*, 3707. doi: 10.1021/acs.nanolett.9b00796
- (21) You, P.; Liu, Z.; Tai, Q.; Liu, S.; Yan, F. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3632. doi: 10.1002/adma.201501145
- (22) Ou, X. L.; Feng, J.; Xu, M.; Sun, H. B. *Opt. Lett.* **2017**, *42*, 1958. doi: 10.1364/OL.42.001958
- (23) Wang, Q.; Shao, Y.; Xie, H.; Lyu, L.; Liu, X.; Gao, Y.; Huang, J. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 163508. doi: 10.1063/1.4899051
- (24) Cui, P.; Wei, D.; Ji, J.; Song, D.; Li, Y.; Liu, X.; Huang, J.; Wang, T.; You, J.; Li, M. *Sol. RRL* **2017**, *1*, 1600027. doi: 10.1002/solr.201600027
- (25) Semonin, O. E.; Elbaz, G. A.; Straus, D. B.; Hull, T. D.; Paley, D. W.; Van der Zande, A. M.; Hone, J. C.; Kymissis, I.; Kagan, C. R.; Roy, X.; Owen, J. S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 6092. doi: 10.1021/acs.jpcclett.7b03064
- (26) Shi, T.; Yin, W. J.; Hong, F.; Zhu, K.; Yan, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 103902. doi: 10.1063/1.4914544
- (27) Song, S.; Moon, B. J.; Hörantner, M. T.; Lim, J.; Kang, G.; Park, M.; Kim, J. Y.; Snaith, H. J.; Park, T. *Nano Energy* **2016**, *28*, 269. doi: 10.1016/j.nanoen.2016.06.046
- (28) Bin, Z.; Li, J.; Wang, L.; Duan, L. *Energ Environ. Sci.* **2016**, *9*, 3424. doi: 10.1039/C6EE01987K
- (29) Zhang, J.; Shang, M. H.; Wang, P.; Huang, X.; Xu, J.; Hu, Z.; Zhu, Y.; Han, L. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 535. doi: 10.1021/acsenerylett.6b00241
- (30) Cui, P.; Wei, D.; Ji, J.; Huang, H.; Jia, E.; Dou, S.; Wang, T.; Wang, W.; Li, M. *Nat. Energy* **2019**, *4*, 150. doi: 10.1038/s41560-018-0324-8
- (31) Ralaivarisoa, M.; Busby, Y.; Frisch, J.; Salzmann, I.; Pireaux, J. J.; Koch, N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 828. doi: 10.1039/C6CP06347K
- (32) Frolova, L. A.; Dremova, N. N.; Troshin, P. A. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14917. doi: 10.1039/C5CC05205J
- (33) Naikaew, A.; Prajongtat, P.; Lux-Steiner, M. C.; Arunchaiya, M.; Dittrich, T. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 232104. doi: 10.1063/1.4922554
- (34) Yin, W. J.; Shi, T.; Yan, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 063903.

doi: 10.1063/1.4864778

(35) Shi, T.; Yin, W. J.; Yan, Y. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 25350.

doi: 10.1021/jp508328u

(36) Stoumpos, C. C.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G. *Inorg. Chem.*

2013, *52*, 9019. doi: 10.1021/ic401215x

(37) Liu, Q.; Hsiao, Y. C.; Ahmadi, M.; Wu, T.; Liu, L.; Haacke, S.; Wang,

H.; Hu, B. *Org. Electron.* **2016**, *35*, 216.

doi: 10.1016/j.orgel.2016.05.025

(38) Xiong, S.; Zhu, M. *Solar cell foundation and application*, 2nd Ed.;

Science Press: Beijing, 2009; pp. 43–132. [熊绍珍; 朱美芳. 太阳能

电池基础与应用, 第2版. 北京: 科学出版社, 2009: 43–132.]