



主管: 中国科学院

主办:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 中国物理学会发光分会

主编: 申德振

二硫化钨纳米片制备及其钙钛矿太阳能电池空穴传输层应用 王红航,王云祥,杨健君,易子川,徐凯,张小文,刘黎明

引用本文:

王红航,王云祥,杨健君,等.二硫化钨纳米片制备及其钙钛矿太阳能电池空穴传输层应用[J].发光学报,2020,41(2):168-174

WANG Hong-hang, WANG Yun-xiang, YANG Jian-jun, et al. Preparation of WS₂ Nanosheets and Their Application for Hole Transport Layer in Perovskite Solar Cells[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(2): 168–174.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.3788/fgxb20204102.0168

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米ZnO墨水的溶剂及浓度优化及其在钙钛矿太阳能电池中的应用

Solvent and Concentration Optimization of Nano-ZnO Inks and Their Application in Perovskite Solar Cells 发光学报. 2016, 37(3): 265-273 https://doi.org/10.3788/fgxb20163703.0265

利用PNA添加剂来调控钙钛矿薄膜结晶和覆盖率实现高效太阳能电池

Tuning The Crystal-growth and Coverage of Perovskite Thin-films for Highly Efficient Solar Cells by Using Polyacrylonitrile Additive

发光学报. 2017, 38(7): 897-904 https://doi.org/10.3788/fgxb20173807.0897

利用PVP添加剂提高钙钛矿太阳能电池光伏性能

Enhancement of The Photovoltaic Performance of CH3 NH3 PbI3 Perovskite Solar Cells by Using Polyvinylpyrrolidone Additive 发光学报. 2016, 37(1): 56–62 https://doi.org/10.3788/fgxb20163701.0056

利用吡啶添加剂提高钙钛矿太阳能电池的光伏性能

Improvement of The Performance of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Using Pyridine as Additive 发光学报. 2017, 38(11): 1503-1509 https://doi.org/10.3788/fgxb20173811.1503

高效钙钛矿-有机本体异质结杂化串联太阳能电池

Efficient Perovskite-organic Bulk Heterojunction Hybrid Integrated Solar Cells 发光学报. 2015(9): 1047-1052 https://doi.org/10.3788/fgxb20153609.1047

Feb., 2020

文章编号: 1000-7032(2020)02-0168-07

二硫化钨纳米片制备及其钙钛矿太阳能电池空穴传输层应用

王红航1, 王云祥1, 杨健君1, 易子川1, 徐 凯2, 张小文2, 刘黎明1*

- (1. 电子科技大学中山学院 电子薄膜与集成器件国家重点实验室中山分实验室, 广东 中山 528402;
 - 2. 桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要:开发新型无机空穴传输层材料是钙钛矿电池实现商业应用的重要挑战之一。本文开展了二硫化钨纳米片制备及其钙钛矿太阳能电池空穴传输层应用研究。采用液相超声剥离法成功制备了 WS₂ 纳米片,并将其引入钙钛矿太阳能电池中用作空穴传输层。结果表明,当 WS₂ 纳米片溶液浓度为 1 mg/mL 时,制备的 WS₂ 纳米片空穴传输层具有较合适的厚度,并且后续在其上生长的钙钛矿活性层成膜质量高、结晶性能好,电池取得 6.3% 的光电转换效率。结果证实 WS₂ 纳米片可作为新型无机空穴传输层材料用于钙钛矿太阳能电池。

关 键 词: 二硫化钨纳米片; 液相超声剥离法; 钙钛矿太阳能电池; 空穴传输层 中图分类号: T0174 文献标识码: A **DOI**: 10.3788/fgxb20204102.0168

Preparation of WS₂ Nanosheets and Their Application for Hole Transport Layer in Perovskite Solar Cells

WANG Hong-hang¹, WANG Yun-xiang¹, YANG Jian-jun¹, YI Zi-chuan¹, XU Kai², ZHANG Xiao-wen², LIU Li-ming¹*

(1. Zhongshan Branch of State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Zhongshan Institute, Zhongshan 528402, China;

Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)
 * Corresponding Author, E-mail: liulmxps@ 126. com

Abstract: Developing novel inorganic hole transport layer materials is one of the major challenges for the commercialization application of the perovskite solar cells. The preparation of WS_2 nanosheets and their application for hole transport layer in perovskite solar cells are investigated in this work. WS_2 nanosheets were prepared by liquid phase supersonic exfoliation method. Then by using solution spin-coating method the WS_2 nanosheets thin films were introduced as the hole transport layer (HTL) material in the planar heterojunction perovskite solar cells. The results indicate when the concentration of WS_2 nanosheet solution is 1 mg/mL, the thickness of the WS_2 nanosheet thin films is suitable for the application to the hole transport layer, and the perovskite active layers grown on them have high film quality and good crystallinity. Finally a photoelectric conversion efficiency of 6.3% is obtained. In this study, we demonstrate an effective new use of WS_2 nanosheets HTL in the perovskite solar cells.

Key words: WS2 nanosheets; liquid phase supersonic exfoliation; perovskite solar cells; hole transport layer

收稿日期: 2019-09-30; 修订日期: 2019-11-05

基金项目: 国家重点研发项目(2018YFB0407100-02); 广东省普通高校特色创新类项目(2018KTSCX296); 中山市引进创新创业科研团队计划(170615151170710); 广西自然科学基金(2018GXNSFDA294002); 广西重点研发计划(GuiKeAB19110032); 广西信息材料重点实验室开放基金(191004-K)资助项目

Supported by National Key R&D Program of China (2018YFB0407100-02); Innovative Projects with Features of Regular Institutions of Higher Education in Guangdong Province (2018KTSCX296); Innovation Team of Zhongshan City (170615151170710); Guangxi Natural Science Foundation (2018GXNSFDA294002); Key R&D Program of Guangxi (GuiKeAB19110032); Guangxi Key Laboratory of Information Materials (191004-K)

1 引言

开发新型太阳能电池历来是光伏技术领域的研究课题。近些年来,获得广泛关注的典型的新型太阳能电池主要包括有机太阳能电池、染料敏化太阳能电池、量子点太阳能电池、钙钛矿太阳能电池等[1-2]。其中钙钛矿太阳能电池以有机-无机杂化钙钛矿(Organic-inorganic hybrid perovskite)作为光吸收层材料,该材料具有太阳能电池应用所需的诸多优点,如带隙适中且可调、光吸收系数大、载流子扩散长度较长、载流子迁移率高等[3-5]。鉴于上述独特性能,钙钛矿太阳能电池吸引了人们极大的研究兴趣并取得了巨大进展,其光电转换效率由最初的3.8%迅速提高至目前的23.3% [6-10]。

空穴传输层是常见钙钛矿太阳能电池结构的 重要组成部分,其主要作用是降低载流子复合,增 强光吸收[11]。常用的空穴传输层材料主要是 PEDOT: PSS, 因为它能级匹配性好、载流子迁移 率高并且溶解过程简单。但 PEDOT: PSS 不仅价 格昂贵,而且具有吸湿性和高酸性,容易导致有机 层和有机物降解,影响了器件的长期稳定 性[12-15]。因此,开发低成本、高稳定性的无机空 穴传输层材料是钙钛矿太阳能电池研究的热点之 一[16-18]。二维过渡金属硫化物(2D-TMDs)具有 特殊的结构和优异的光电、物理化学性能,是潜在 的无机空穴传输层材料,近几年吸引了人们极大 的研究兴趣[19-21]。其中,二硫化钨(WS,)为典型 的 TMDs。采用机械剥离、化学气相沉积等方法, 可制备高品质的单层或多层 WS,,但难以实现量 产,且制备工艺与基于溶液法的电池工艺兼容 性差[22]。作为空穴传输层应用,WS,纳米片可 兼顾制备工艺和光电性能的要求。Le 等将 WS, 纳米片用于有机太阳能电池的空穴传输层,通 过紫外臭氧(UVO)处理,调整 WS,纳米片的功 函数,降低活性层与 ITO 电极间的空穴传输势 垒,取得2.4%的光电转换效率^[23]。随后,Kwon 等通过提高 WS₂ 纳米片的均匀性,将效率提高 至3.08%^[24]。Kim 等将 WS, 纳米片用作反型结 构钙钛矿太阳能电池的空穴传输层,获得了 8.02%的光电效率,并证实了WS, 是钙钛矿太阳 能电池中有希望取代不稳定的有机空穴传输层的 候选材料之一[25]。本文首先采用液相超声剥离

法制备 WS₂ 纳米片,然后基于工艺兼容性好的溶液旋涂法将其引入钙钛矿太阳能电池中用作空穴传输层,并详细研究了 WS₂ 空穴传输层对电池性能的影响规律。

2 实 验

2.1 实验材料及钙钛矿前驱体溶液配制

实验采用的 $PbI_2(99.9\%)$ 和 $PC_{61}BM(>99\%)$ 、 $CH_3NH_3I(99\%)$ 、 BCP(99.9%) 和 Ag(99.999%)、 氯苯(无水级)、 DMF(无水级)、 DMSO(无水级)、 NMP(99.9%) 和异丙醇(99.5%)的采购情况同参考文献[26]。上述试剂均未做进一步提纯处理,样品均利用高精度电子天平准确称取备用。将 PbI_2 、 CH_3NH_3I 溶于 DMF、 DMSO 溶剂中, 70% 加热搅拌配置 $CH_3NH_3PbI_3$ 溶液;将 $PC_{61}BM$ 溶于氯苯中,配制 $PC_{61}BM$ 氯苯溶液(浓度为 20% mL);将 BCP 溶于异丙醇中,配制 BCP 异丙醇溶液(浓度为 0.5% mg/mL)。

2.2 器件结构及制备

电池的基本结构为 ITO/WS₂/MAPbI₃/PCBM/ BCP/Ag,电池制备基于溶液旋涂法。器件阳极氧 化铟锡物(ITO)导电玻璃的表面方块电阻为 10 Ω .将其处理后待用。处理过程依次包括:激光刻 蚀,用洗涤剂擦洗,用去离子水、丙酮、异丙醇依次 超声波清洗 20 min,用氮气枪吹干,最后 UVO 辐 照 10 min。采用液相超声法制备 WS。纳米片溶 液,结合旋涂法制备 2D WS, 薄膜,制备流程如 下:在空气中,称取 0.5,1,2 g 的 WS, 粉末置于烧 杯中,加入到10 mL NMP溶液中,在超声波细胞 破碎仪中超声若干时间,使之分散均匀,然后在室 温下将保存在烧杯中的溶液超声波处理若干小 时,超声处理后将溶液冷藏静置10h;将超声后的 悬浊液转移到离心管中;将离心管置于离心机,以 9000 r/min 离心转速进行离心,离心时间 30 min, 收集上清液的四分之三, 分别得到浓度为 0.5,1,2 的 WS, 溶液。用移液枪取 50 μL WS, 溶 液滴加到 ITO 基底上进行旋涂,旋涂速度为3000 r/min,时间为30 s,最后形成 WS, 纳米片空穴传 输层。为去除残留水分,将旋涂完成后的基片放 置在 120 ℃的热板上 15 min;将基片转移至手套 箱($H_2O < 1.0 \times 10^{-5}$, $O_2 < 1.0 \times 10^{-5}$), 先以 5 000 r/min 旋涂 MAPbI, 溶液, 然后 100 ℃退火 10 min;以2 000 r/min 旋涂 PC₆₁ BM 氯苯溶液制 备电子传输层,其厚度约 50 nm;以 4 000 r/min 旋涂 BCP 异丙醇溶液制备阴极缓冲层,其厚度约 50 nm;最后将样品移入真空无机镀膜腔中,在 1×10^{-3} Pa 真空度下蒸镀 Ag 电极薄膜,其厚度约 100 nm。至此,具有二硫化钨纳米片空穴传输层的钙钛矿型太阳能电池器件制备基本完成,器件的有效面积为 0.15 cm²。

2.3 测试表征

实验中,薄膜表面形貌表征采用扫描电子显微镜(FEI,Inspect);薄膜的结晶状态和化学组成分析采用 X 射线衍射仪(Bede,D1)、拉曼光谱仪(Horiba Jobin Vyon,HR-800)和 X 射线光电子能谱仪(TSE lab,250Xi);器件的 J-V 特性曲线在AM 1.5 G(太阳光模拟器,JapanSAN-EI,ELS 155(XE))100 mW/cm² 光照条件下,采用数字源表(Keithley 2400)进行测试。

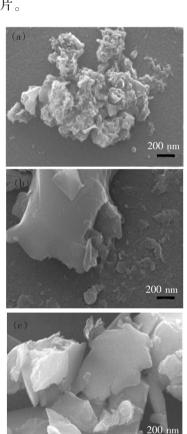
3 结果与讨论

3.1 WS, 纳米片的微结构和组分

如图 1 所示为不同液相超声剥离时间获得的 WS, 纳米片的 SEM 图像。从中可见, 超声 4 h 时,WS2还未被剥离下来,材料的尺寸较大,WS2 存在明显团聚。超声时间为8h时,WS,开始被 剥离下来,片层团聚的现象相比4h减少了很多。 继续延长超声时间,可以明显地观察到 WS,逐渐 被剥离下来,二维层状结构的 WS, 堆积、团聚现 象逐渐减少,片层尺寸逐渐减小。超声时间为12 h后,层状结构较为明显,片层尺寸有了明显的减 小。超声时间为20 h时,剥离效果更加明显,WS, 片层尺寸进一步变小,相当一部分尺寸分布在 200~300 nm 之间,并且数量可观。因此,相比而 言,超声时间为20 h时的剥离效果最好,WS,纳 米片尺寸较小,便于通过溶液旋涂法制备 WS,纳 米片薄膜,适合引入钙钛矿太阳能电池中,用作空 穴传输层[20]。

如图 2 所示为液相超声剥离 20 h 制备的 WS_2 纳米片的拉曼光谱。从图中可以看到 A_{1g} (面内振动) 和 E_{2g}^1 (垂直面内振动) 分别出现在 356. 8 cm $^{-1}$ 和 419. 5 cm $^{-1}$ 处,两峰间距为 62. 7 cm $^{-1}$, 参考 SARKAR^[27] 和 GUTIERREZ^[28] 等对 WS_2 纳米片的拉曼光谱研究结果,可判断本文剥离下来的 WS_2 为 3 ~ 5 层 WS_2 纳米片。从图中还可发现, A_{1g} 声子振动的强度略强于 E_{2g}^1 ,这主要来

源于 S 原子平面内振动的 A_{1g} 占主导^[29]。根据文献报道,如果 E_{2g}^{1} 声子振动的强度高于 A_{1g} 声子振动的强度,则 E_{2g}^{1} 的振动模式为 WS_2 主要的振动模式,该情况说明剥离时 WS_2 结构发生了改变,但这种改变是我们不希望看到的,W—S 的结构受到了影响,造成了 WS_2 结构稳定性降低^[30-31]。上述拉曼光谱分析表明,成功制备了结构稳定的 WS_2 纳米片。



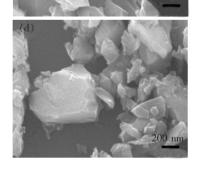


图 1 不同超声剥离时间制备的 WS₂ 纳米片的 SEM 图像。(a)超声剥离 4 h;(b)超声剥离 8 h;(c)超声剥离 12 h;(d)超声剥离 20 h。

Fig. 1 SEM images of WS₂ nanosheets with different super-sonic exfoliation time. (a) Supersonic exfoliation time of 4 h. (b) Supersonic exfoliation time of 8 h. (c) Supersonic exfoliation time of 12 h. (d) Supersonic exfoliation time of 20 h.

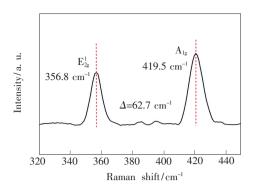
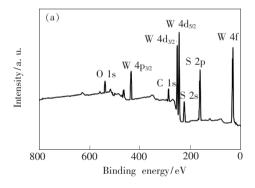


图 2 WS₂ 纳米片的拉曼光谱 Fig. 2 Raman spectrum of WS₂ nanosheets

如图 3 所示为液相剥离 20 h 制备的 WS₂ 纳米片的 XPS 图谱。由图 3(a) XPS 全谱图可见,样品主要元素组成为 W 和 S。此外,谱图中出现的 O 1s 和 C 1s 的光电子特征峰可归属于表面吸附或污染引入的 O 和 C,由于在大气环境下制备和存放,样品表面很容易引入 O 和 C 污染。图 3(b) 所示为 W 4f 精细谱,其中两个光电峰为对称的高斯-洛伦兹峰,说明 W 没有出现明显的价态叠加。中心结合能位置为 32.8 eV 和 35.4 eV 的两个光电子峰分别对应 W 4f₇₂和 W 4f₅₂,根据文献报道,



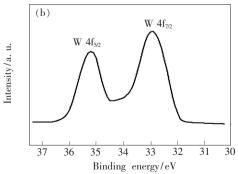


图 3 WS₂纳米片的 XPS 图谱。(a) XPS 全谱图;(b) W 4f 光电子峰。

Fig. 3 XPS spectrum of WS_2 nanosheets. (a) XPS survey spectrum. (b) Photoelectric peak of W 4f.

W 的价态为 + 4 价, 归属于 WS_2 , 说明所制备的 WS_2 , 相对较纯[32-33]。

3.2 基于 WS, 纳米片空穴传输层的电池性能

如前所述,超声剥离 20 h 获得 WS, 纳米片溶 液,再通过溶液旋涂工艺制备了 WS, 纳米片薄 膜,将其作为空穴传输层引入钙钛矿太阳能电池 中。如图 4 所示为 0.5,1,2 mg/mL 3 种不同浓度 WS。纳米片溶液制备的钙钛矿太阳能电池的 J-V 曲线。图 4 中插图为电池器件的能级示意图,可 见 WS。纳米片与相邻的 ITO 阳极和 MAPbI。钙钛 矿活性层实现了较好的能级匹配,可有效传输空 穴,阻挡电子[34]。由图可见 J-V 曲线呈现 S 型, 分析认为,这与 WS。纳米片空穴传输层薄膜的质 量有关。因为通过旋涂法难以获得连续致密并且 是均匀超薄的 WS, 纳米片空穴传输层薄膜,这样 WS。纳米片空穴传输层与 ITO 阳极以及钙钛矿活 性层之间的界面接触较差,增加了器件的串联电 阻,也容易产生漏电。因而在J-V曲线起始段,J快速降低,使得J-V曲线呈现S型。

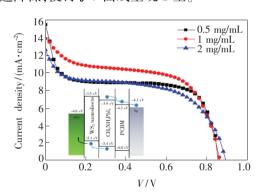


图 4 不同浓度的 WS₂ 纳米片溶液制备的钙钛矿太阳能电池的 *J-V* 曲线,插图为电池能级示意图。

Fig. 4 J-V curves of the perovskite solar cells with different concentrations of WS $_2$ nanosheets. Inset is the energy level diagram of the studied solar cells.

表1列出了电池的主要光电性能参数。结果表明,当 WS₂ 纳米片溶液浓度为1 mg/mL 时,电池性能相比最好,其光电转换效率 PCE 达到6.3%。而 WS₂ 纳米片溶液浓度为0.5 mg/mL时,电池的短路电流 J_{sc} 虽然较高,但填充因子 FF (0.43) 却比1 mg/mL 时(0.51) 低,表明 WS₂ 纳米片溶液浓度为0.5 mg/mL 时制备的钙钛矿活性层质量相对较差 $^{[35]}$ 。当 WS₂ 纳米片溶液浓度达到2 mg/mL 时,制备的电池开路电压 V_{oc} 略有提高,但相比1 mg/mL 时, J_{sc} 和 FF 均不同程度降

低,导致电池的 PCE 明显降低。主要原因是随着 WS₂ 纳米片溶液浓度增加,旋涂制备的 WS₂ 纳米片薄膜厚度增大,导致器件的串联电阻增大,从而影响了电池的光电性能^[36]。

表 1 不同浓度的 WS₂ 纳米片溶液制备的钙钛矿太阳能 电池的性能参数

Tab. 1 Performance parameters of the perovskite solar cells with different concentrations of WS₂ nanosheets

$n(WS_2)$	$J_{ m sc}/$	$V_{ m oc}/$	FF	PCE/
(mg • mL ⁻¹)	$(mA \cdot cm^{-2})$	V		%
0.5	15.54	0.85	0.43	5.7
1	13.92	0.86	0.51	6.3
2	12.65	0.89	0.45	5.1

本文的参比电池的基本结构为 ITO/PEDOT: PSS/MAPbI₃/PCBM/BCP/Ag,其中用 WS₂ 纳米片空穴传输层薄膜直接取代了 PEDOT: PSS。其中参比电池的 J_{sc} = 22. 42 mA/cm², V_{oc} = 0. 76 V, FF为 0.7, PCE为 11. 9%。相比而言,采用 WS₂ 纳米片空穴传输层的电池的 J_{sc} 、FF和 PCE均有较大幅度降低。这主要归因于 WS₂ 纳米片空穴传输层的成膜质量较差。本文证实 WS₂ 纳米片可作为空穴传输层候选材料的同时,也表明提高电池性能的关键是优化成膜工艺,制备高质量的WS,纳米片空穴传输层薄膜。

钙钛矿活性层薄膜的微观形貌和结晶状态是影响钙钛矿电池性能的关键因素之一。分析认为,当 WS₂ 纳米片溶液浓度为 1 mg/mL 时,制备的 WS₂ 纳米片薄膜具有较合适的厚度,并且有利于后续制备高质量的钙钛矿活性层薄膜。为了验证上述结论,采用 SEM 和 XRD 表征了 WS₂ 纳米片溶液浓度为 1 mg/mL 时,所制备钙钛矿活性层薄膜的微结构。

如图 5 所示,给出了 WS_2 纳米片薄膜上生长的 $MAPbI_3$ 钙钛矿活性层的 SEM 图像。从图 5 可见,钙钛矿薄膜连续致密,薄膜的晶粒尺寸较大,典型尺寸为 500 nm 左右。

图 6 为 WS₂ 纳米片薄膜上生长的 MAPbI₃ 钙钛矿活性层的 XRD 图谱。图中 3 个尖锐的衍射峰分别归属于 MAPbI₃ 的(110)、(220)和(114)衍射峰,并且没有发现 PbI₂ 和 CH₃NH₃I 的衍射峰,说明 PbI₂ 与 CH₃NH₃I 完全反应生成了钙钛矿活性层薄膜,并且成膜质量高、结晶性能好^[37]。这

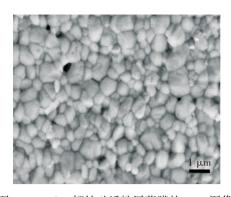


图 5 MAPbI₃ 钙钛矿活性层薄膜的 SEM 图像 Fig. 5 SEM image of MAPbI₃ perovskite active layer

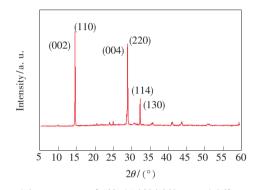


图 6 MAPbI₃ 钙钛矿活性层的 XRD 图谱 Fig. 6 XRD spectrum of MAPbI₃ perovskite active layer

也进一步说明了 WS₂ 纳米片溶液浓度为 1 mg/mL 时,有利于实现综合性能较好的钙钛矿太阳

4 结 论

能电池。

开发新型无机空穴传输层材料是钙钛矿太 阳能电池研究的一个热点,而二维过渡金属硫 化物具有特殊的结构和优异的光电、物理化学 性能,是潜在的无机空穴传输层材料。本文首 先采用液相超声剥离法制备 WS, 纳米片,通过 SEM、拉曼光谱、XPS 等表征证明所制备的 WS, 纳米片具有较高品质。基于溶液旋涂法,将 WS。纳米片引入了钙钛矿太阳能电池中用作空 穴传输层。重点研究了 WS, 纳米片溶液浓度对 电池光电性能的影响。结果表明,当 WS,纳米 片溶液浓度为1 mg/mL 时,制备的 WS,纳米片 空穴传输层具有较合适的厚度,并且后续在其 上生长的钙钛矿活性层成膜质量高、结晶性能 好,电池最终取得了6.3%的光电转换效率。结 果证实 WS。纳米片可作为新型无机空穴传输层 材料用于钙钛矿太阳能电池。

参考文献:

- [1] YAN JF, SAUNDERS BR. Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer: fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells [J]. RSC Adv., 2014,4(82):43286-43314.
- [2] CHOI M J, KIM Y, LIM H, et al. . Quantum-dot solar cells; tuning solute-redistribution dynamics for scalable fabrication of colloidal quantum-dot optoelectronics [J]. Adv. Mater. , 2019,31(32):1970225.
- [3] GALAGAN Y. Perovskite solar cells; toward industrial-scale methods [J]. J. Phys. Chem. Lett., 2018, 9 (15); 4326-4335.
- [4] CHEN Y C, ZHANG L R, ZHANG Y Z, et al. . Large-area perovskite solar cells—a review of recent progress and issues [J]. RSC Adv. , 2018,8(19):10489-10508.
- [5] ZHOU C K, LIN H R, LEE S, et al. . Organic-inorganic metal halide hybrids beyond perovskites [J]. Mater. Res. Lett., 2018,6(10):552-569.
- [6] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al.. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. J. Am. Chem. Soc., 2009,131(17):6050-6051.
- [7] SALIBA M. Perovskite solar cells must come of age [J]. Science, 2018,359(6374);388-389.
- [8] WU R Y, YAO J J, WANG S L, et al.. Ultracompact, well-packed perovskite flat crystals: preparation and application in planar solar cells with high efficiency and humidity tolerance [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11 (12): 11283-11291.
- [9] GAO L L, SPANOPOULOS I, KE W J, et al. . Improved environmental stability and solar cell efficiency of (MA, FA) PbI₃ perovskite using a wide-band-gap 1D thiazolium lead iodide capping layer strategy [J]. ACS Energy Lett., 2019,4(7): 1763-1769.
- [10] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY(NREL). Best research-cell efficiencies [EB/OL]. [2019-09-29]. https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies. 20191106. pdf
- [11] COURTIER N E, CAVE J M, FOSTER J M, et al.. How transport layer properties affect perovskite solar cell performance: insights from a coupled charge transport/ion migration model [J]. Energy Environ. Sci., 2019, 12(1):396-409.
- [12] HUANG X, GUO H, YANG J, et al.. Moderately reduced graphene oxide/PEDOT: PSS as hole transport layer to fabricate efficient perovskite hybrid solar cells [J]. Org. Electron., 2016,39:288-295.
- [13] KAWANO K, PACIOS R, POPLAVSKYY D, et al. . Degradation of organic solar cells due to air exposure [J]. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2006, 90(20):3520-3530.
- [14] JØRGENSEN M, NORRMAN K, KREBS F C. Stability/degradation of polymer solar cells [J]. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2008, 92(7):686-714.
- [15] DEJONG M P, VAN IJZENDOORN L J, DE VOIGT M J A. Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(14);2255-2257.
- [16] KHADKA D B, SHIRAI Y, YANAGIDA M, et al.. Unraveling the impacts induced by organic and inorganic hole transport layers in inverted halide perovskite solar cells [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11(7):7055-7065.
- [17] OUYANG D, HUANG Z F, CHOY W C H. Solution-processed metal oxide nanocrystals as carrier transport layers in organic and perovskite solar cells [J]. Adv. Funct. Mater., 2019,29(1):1804660-1-18.
- [18] ZHENG J H, LONG H, YUN J S, et al. . Solution-processed, silver-doped NiO_x as hole transporting layer for high-efficiency inverted perovskite solar cells [J]. ACS Appl. Energy Mater. , 2018,1(2):561-570.
- [19] HUANG P, WANG Z W, LIU Y F, et al.. Water-soluble 2D transition metal dichalcogenides as the hole-transport layer for highly efficient and stable p-i-n perovskite solar cells [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9(30):25323-25331.
- [20] DASGUPTA U, CHATTERJEE S, PAL A J. Thin-film formation of 2D MoS₂ and its application as a hole-transport layer in planar perovskite solar cells [J]. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2017,172:353-360.
- [21] BALIS N, STRATAKIS E, KYMAKIS E. Graphene and transition metal dichalcogenide nanosheets as charge transport layers for solution processed solar cells [J]. *Mater. Today*, 2016, 19(10):580-594.
- [22] VANLE Q, CHOI J Y, KIM S Y. Recent advances in the application of two-dimensional materials as charge transport layers

- in organic and perovskite solar cells [J]. Flat Chem., 2017,2:54-66.
- [23] VANLE Q, NGUYEN T P, KIM S Y. UV/ozone-treated WS₂ hole-extraction layer in organic photovoltaic cells [J]. *Phys. Status Solidi*, 2014,8(5):390-394.
- [24] KWON K C, KIM C, VAN LE Q, et al. . Synthesis of atomically thin transition metal disulfides for charge transport layers in optoelectronic devices [J]. ACS Nano, 2015,9(4):4146-4155.
- [25] KIM Y G, KWON K C, VAN LE Q, et al. . Atomically thin two-dimensional materials as hole extraction layers in organolead halide perovskite photovoltaic cells [J]. J. Power Sources, 2016,319:1-8.
- [26] 王云祥,张继华,吴艳花,等. 基于氧化石墨烯空穴传输层的钙钛矿太阳能电池 [J]. 光子学报, 2019,48(3): 0316001-1-7.
 - WANG Y X, ZHANG J H, WU Y H, et al. . Perovskite solar cells based on graphene oxide hole transport layer [J]. Acta Photon. Sinica, 2019,48(3):0316001-1-7. (in Chinese)
- [27] SARKAR A S, PAL S K. Phonon shift in chemically exfoliated WS₂ nanosheet [J]. AIP Conf. Proc., 2018,1942(1): 090046-1-4.
- [28] GUTIÉRREZ H R, PEREA-LÓPEZ N, ELÍAS A L, et al. . Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular WS, monolayers [J]. Nano Lett., 2013, 13(8):3447-3454.
- [29] CHAKRABORTY B, MATTE H S S R, SOOD A K, et al. . Layer-dependent resonant Raman scattering of a few layer MoS₂ [J]. J. Raman Spectrosc., 2013,44(1):92-96.
- [30] THRIPURANTHAKA M, KASHID R V, ROUT C S, et al. . Temperature dependent Raman spectroscopy of chemically derived few layer MoS₂ and WS₂ nanosheets [J]. Appl. Phys. Lett., 2014,104(8):081911-1-5.
- [31] LIU Y, WANG W, WANG Y W, et al. . Homogeneously assembling like-charged WS₂ and GO nanosheets lamellar composite films by filtration for highly efficient lithium ion batteries [J]. Nano Energy, 2014,7:25-32.
- [32] ZHANG D Q, LIU T T, LIANG S, et al. . An electromagnetic wave absorbing material with potential application prospects-WS₂ nanosheets [J]. Integr. Ferroelectr., 2019,200(1):108-116.
- [33] RAZA F, PARK J H, LEE H R, et al.. Visible-light-driven oxidative coupling reactions of amines by photoactive WS₂ nanosheets [J]. ACS Catal., 2016,6(5):2754-2759.
- [34] SANG Y H,ZHAO Z H,ZHAO M W, et al. . From UV to near-infrared, WS₂ nanosheet: a novel photocatalyst for full solar light spectrum photodegradation [J]. Adv. Mater., 2015,27(2):363-369.
- [35] IM J H, KIM H S, PARK N G. Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: one-step *versus* two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃ [J]. *APL Mater.*, 2014,2(8):081510-1-8.
- [36] KIM G W, SHINDE D V, PARK T. Thickness of the hole transport layer in perovskite solar cells; performance *versus* reproducibility [J]. RSC Adv., 2015,5(120):99356-99360.
- [37] LI L, SHI C W, DENG X L, et al.. High-crystallinity and large-grain CH₃NH₃PbI₃ thin films for efficient TiO₂ nanorod array perovskite solar cells [J]. Micro Nano Lett., 2018,13(1):131-134.



王红航(1979 -),女,河南邓州人,硕士,讲师,2005年于北京工业大学获得硕士学位,主要从事新型光电材料和器件方面的研究。

E-mail: honghangwang@ 163. com



刘黎明(1974 -),男,湖南永州人,博士,教授,2011 年于中国兵器科学研究院获得博士学位,主要从事新型光电材料和器件方面的研究。

E-mail: liulmxps@126.com