

钙钛矿太阳能电池的大面积成膜方法

吴存存, 孙伟海, 陈志坚, 肖立新*

北京大学物理学院, 人工微结构与介观物理国家重点实验室, 北京 100871

* 联系人, E-mail: lxxiao@pku.edu.cn

2016-08-07 收稿, 2016-08-31 修回, 2016-09-05 接受, 2016-11-21 网络版发表

国家重点研发计划(2016YFB0401003)和国家自然科学基金(61575005, 11574009)资助

摘要 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池因其较高的光电转化效率引起了人们的广泛研究,但在目前所报道的高效率器件中,电池的有效面积通常仅为 0.1 cm^2 左右,达不到工业化的要求.钙钛矿电池的大面积制备是其工业化的必经之路.而制备大面积钙钛矿电池的关键在于制备大面积高质量的钙钛矿薄膜.本文将根据大面积钙钛矿太阳能电池所取得的最新成果,对钙钛矿的成膜方法加以总结和评述,为今后大面积钙钛矿电池的发展提供帮助.

关键词 钙钛矿, 太阳能电池, 大面积成膜

自从2012年固态结构的钙钛矿太阳能电池首先被*Science*^[1]报道后,钙钛矿 ABX_3 ($\text{A}=\text{CH}_3\text{NH}_3(\text{MA})$, $\text{NH}_2\text{CHNH}_2(\text{FA})$ 或者 $\text{C}_8\text{H}_9\text{NH}_3(\text{PEA})$, $\text{B}=\text{Pb}$ 或 Sn , $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I 或混合卤化物)太阳能电池就开始被人们广泛研究^[2-7],其效率也是一路飙升,目前通过认证的效率最高已经可达22.1%(数据来源: <http://www.nrel.gov/ncpv/>).与此同时,钙钛矿电池的大面积制备也引起了人们的研究兴趣^[8-20],在最新报道中,有效面积超过 1 cm^2 的电池效率也可达20%^[11].钙钛矿电池的效率随年份的具体变化如图1所示.钙钛矿太阳能电池的高效率主要归因于钙钛矿材料本身有着合适的禁带宽度和能级结构、高的光吸收系数以及较长的载流子扩散长度^[21,22].测量发现, $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 的电子和空穴扩散长度均可以超过 $1\text{ }\mu\text{m}$ ^[22].根据理论计算,钙钛矿电池的效率可达28%^[23].

在目前的报道中,大部分钙钛矿电池的有效面积还是介于 $0.03\sim 0.2\text{ cm}^2$ 之间,无法满足工业化的需求.与此同时,小面积电池可能引起较大的测量误差.因此,钙钛矿电池的大面积制备就显得尤为关键.制备大面积钙钛矿电池的关键在于制备高质量

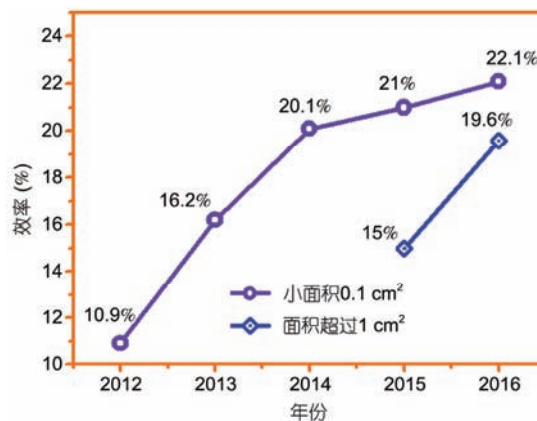


图1 (网络版彩色)钙钛矿电池的效率进展

Figure 1 (Color online) The efficiencies evolution of perovskite solar cells

的钙钛矿薄膜.在目前的报道中,用于制备钙钛矿薄膜的方法主要有旋涂^[24,25]、气相辅助沉积^[26,27]、喷涂^[28]、刮涂^[29]、夹缝式挤压涂布^[30]、喷墨打印^[31]、滚筒印刷^[30,32]、软覆盖沉积法^[33]以及真空闪蒸溶液处理法^[11].利用不同方法所制备的器件效率如表1所示.下面将从成膜效果和材料利用率等方面对以上

引用格式: 吴存存, 孙伟海, 陈志坚, 等. 钙钛矿太阳能电池的大面积成膜方法. 科学通报, 2017, 62: 1457-1463

Wu C C, Sun W H, Chen Z J, et al. Large-area thin film deposition technologies for fabricating hybrid perovskite solar cells (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 1457-1463, doi: 10.1360/N972016-00863

表1 不同方法制备的钙钛矿电池的效率总结

Table 1 Summary on the efficiencies of perovskite solar cells with different techniques

钙钛矿成膜方法	器件结构	电池面积(cm ²)	效率(%)	文献
旋涂+快速结晶	FTO/NiMgLiO/MAPbI ₃ /PCBM/Ti(Nb)O _x /Ag	1.017	15.0	[8]
旋涂+真空闪蒸	FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ :perovskite/spiro-OMeTAD/Au	>1.0	19.6	[11]
刮涂	ITO/PTAA/perovskite/ICBA/C ₆₀ /BCP/Cu	不详	18.3	[31]
夹缝式挤压涂布	ITO/ZnO/perovskite/P ₃ HT/Ag	0.01	11.96	[21]
喷墨打印	FTO/TiO ₂ /perovskite/C	不详	11.6	[22]
喷涂	FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ :perovskite/spiro-OMeTAD/Au	1.0	13.09	[34]
气相辅助沉积	FTO/bl-TiO ₂ /perovskite/spiro-OMeTAD/Au	0.076	15.0	[17]
软覆盖沉积	FTO/NiO/MAPbI ₃ /PCBM/BCP/Ag	>1.0	17.6	[24]

方法加以评述.

1 基于旋涂的钙钛矿成膜方法

1.1 基于旋涂的快速结晶法

在钙钛矿电池的实验研究阶段, 利用一步旋涂的快速结晶法是一种最常用的成膜方法. 该方法操作简单, 同时容易通过转速以及溶液浓度来控制膜的厚度, 基于该方法制备的小面积器件目前已经超过了总数的20%^[35,36]. 2015年, Chen等人^[8]在*Science*上报道的在大面积钙钛矿太阳能电池方面最引人注目的工作(图S1(a)), 该工作是采用n-i-p结构来制备电池, 采用无机材料作为电子传输层和空穴传输层, 同时对其进行重掺杂制备出了无针孔且迁移率快的传输层, 并通过一步旋涂快速结晶的方法来制备钙钛矿薄膜. 以此法制备的钙钛矿电池, 当其有效面积达到1.02 cm²时, 其效率可达16.02%, 其认证效率为15%. 近期, Qiu等人^[37]使用Pb(CH₃CO₂)₂·3H₂O, Cl₂和CH₃NH₃I作为钙钛矿的前驱液. 用旋涂法来制备钙钛矿薄膜的实验过程中, 通过调节PbCl₂的比例来调控钙钛矿薄膜的形貌. 当PbCl₂的含量为20%时, 可以得到最均匀的无针孔钙钛矿薄膜, 采用此法, 可以制备出电池面积达到4 cm²、同时电池效率达到12.6%的高效大面积钙钛矿太阳能电池. 由此可见, 钙钛矿前驱液对其成膜至关重要. 对于旋涂法来说, 其最大的缺点在于材料利用率太低, 通常小于1%, 因此不利于制备大面积钙钛矿薄膜.

1.2 基于旋涂的真空闪蒸溶液处理法

前不久, Gujar和Thelakkat^[12]报道了一种简单的真空闪蒸溶液处理法, 成功制备了一种有效面积超

过1 cm²的钙钛矿电池, 其最高的能量转化效率为20.5%, 认证效率为19.6%. 这一结果远高于之前所报道的大面积钙钛矿电池的效率. 如此优异的结果主要归功于成功制备的高质量钙钛矿薄膜. 如图S1(b)所示, 该方法是先将钙钛矿的前驱体通过旋涂的方法涂在介孔TiO₂表面, 然后放入真空闪蒸罐中去除溶剂, 形成钙钛矿晶体, 最后通过退火处理获得大面积平整、光滑、结晶性好的钙钛矿薄膜. 该方法成功的关键就是第2步的真空闪蒸. 真空闪蒸是一种广泛使用的技术, 已经有较成熟的工艺. 其原理是基于物质的沸点随压强的增大而升高, 随压强的减小而降低. 因此, 可以通过减小压强, 降低物质的沸点, 使液体溶剂快速气化, 从而使晶体析出. 用该方法制备钙钛矿薄膜的关键在于通过控制压强的大小来控制晶体析出的快慢, 从而控制钙钛矿的成膜质量. 通过比较, 该研究发现20 Pa压强下析出的钙钛矿薄膜性能最好, 同时该方法的可重复性极好. 该方法的唯一缺点就是制备过程中涉及到旋涂, 导致材料的利用率较低. 因此, 可以考虑将材料利用率高的成膜方法(例如刮涂和喷墨打印等)与真空闪蒸溶液法结合来制备大面积、高质量的钙钛矿薄膜.

2 可与滚筒印刷兼容的钙钛矿成膜方法

滚筒印刷技术是一种大面积成膜技术, 已经被用于有机光电器件的制备, 该方法通常是与刮涂、夹缝式挤压涂布、喷墨打印、喷涂等方法相结合来实现有机薄膜的大面积制备. 下面将从以下几方面来阐述其在钙钛矿薄膜制备中的研究情况.

(i) 刮涂. 刮涂沉积技术已经普遍用于各类薄膜太阳能电池的制备^[38-40]. 该方法操作简单, 对设备要求较低, 且材料利用率高, 适合大面积制备, 同

时也可以基于柔性衬底来制备。如图S2所示, 2015年Deng等人^[29]用该方法制备了钙钛矿薄膜, 当电池的有效面积为 7.25 mm^2 时, 电池的效率可达15.1%。2016年, Deng等人^[41]又利用刮涂的方法制备了效率超过18%的器件。

(ii) 夹缝式挤压涂布。夹缝式挤压涂布已经成功用于大面积有机光伏器件的制备中^[38,42]。其实验装置如图S3(a)所示^[28], 溶液的出口距离衬底非常近, 可以通过控制溶液的供给量来控制所需薄膜的厚度, 整个过程中所有注入的溶液都可以转移到衬底。2015年, Hwang等人^[30]采用改进的夹缝式挤压涂布技术来制备大面积的钙钛矿薄膜, 其实验装置如图S3(d)所示, 通过第1个夹缝来制备碘化铅薄膜, 附加的夹缝与高压氮气相连, 使前面制备好的碘化铅薄膜迅速干燥, 从而制备出平整致密的薄膜。在该实验中, 制备的器件结构为ITO/ZnO/perovskite/P3HT/Ag, 其中ZnO, perovskite, P3HT都使用夹缝式挤压涂布的方法来制备。当器件的有效面积为 10 mm^2 时, 器件的效率最高可达11.96%, 证明了该方法制备钙钛矿电池的可能性。

(iii) 喷墨打印成膜。相比于传统的印刷技术, 喷墨打印技术是一种新型的全数字化方法, 可以通过计算机的程序控制得到所需要的图案, 该方法已经被用于制备有机光伏器件^[38,40]。其实验装置如图S3(b)所示^[38], 从图中可以看出, 在墨水的供应装置右侧有一块压电材料, 可以通过控制压电材料来控制液滴是否由喷嘴流出, 同时也可以安装多个喷嘴, 这样就容易通过计算机的控制来制备各种印刷图案。2014年, Wei等人^[31]利用喷墨打印的方法制备了结构为 $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{C}$ 的平面结构钙钛矿电池, 其效率可达11.6%。该方法在制备钙钛矿薄膜的过程中需要首先旋涂 PbI_2 , 这会导致材料的利用率大大降低, 同时使制备过程变得复杂, 因此该技术还需要进一步的优化, 最好能开发一种完全依靠喷墨打印技术来制备钙钛矿电池的方法。

(iv) 喷涂。喷涂方法的实验装置与喷墨打印比较类似(图S3(c)), 该装置可以使需要成膜的溶液以雾状的形式喷涂到目标衬底上。该方法可以通过调节喷嘴到衬底的距离、喷雾的速度等来控制薄膜的成膜质量以及膜厚。该方法可以很好地与卷对卷兼容。早在2014年, Barrows等人^[28]就利用该方法制备了平面结构的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 钙钛矿太阳能电池, 其效

率可达11%, 体现出很好的制备大面积钙钛矿薄膜的潜力。最近, Huang等人^[42]使用超声喷涂的方法制备出了有效面积为 1 cm^2 钙钛矿电池, 其效率可达13.09%, 再次证明了喷涂法制备钙钛矿电池的优越性。

以上4种方法均可以与滚筒印刷技术兼容来制备大面积的钙钛矿电池。用刮涂技术制备的钙钛矿薄膜目前在实验中所获得的结果最好, 该方法通过进一步优化有望真正实现钙钛矿电池的大面积制备。

3 其他方法

3.1 气相辅助沉积

2012年, 在钙钛矿电池取得突破性进展之后, 人们就开始尝试使用不同的方法来制备高质量的钙钛矿薄膜。2013年, Liu等人^[26]采用双源共蒸的方法来制备钙钛矿薄膜, 以此来制备平面结构的钙钛矿电池, 使此类电池效率首次突破15%。其实验装置如图S4(a)所示, 2个蒸发源同时分别蒸发 PbI_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 来制备钙钛矿薄膜。近期, Li等人^[43]又使用了一种与该方法类似的封闭空间蒸汽传输法来制备钙钛矿薄膜, 该方法已经被成功用于制备CdTe太阳能电池^[44]。用该方法所制备的钙钛矿电池, 当其有效面积达到 1 cm^2 时, 效率可达13.8%。该方法与传统的旋涂相比, 制备的薄膜厚度均一, 因此比较有利于制备大面积钙钛矿电池, 但是其在制备过程中对原料的浪费较大。

2014年, Xiao等人^[45]通过溶剂退火的方法制备了平整的钙钛矿薄膜, 其具体过程如图S4(c)所示。实验发现, 随着钙钛矿层厚度的增加, 通过溶剂退火处理, 钙钛矿的晶粒也随之增大。同时发现, 当钙钛矿层的厚度达到 $1 \mu\text{m}$ 时, 电池的效率依然可达14.5%, 与钙钛矿层为 630 nm 时所获得的15.6%的效率相比降低较少。近期, Zhang等人^[46]又将这一方法进一步优化, 使用了热退火加溶剂处理, 当钙钛矿层的厚度达到 $1 \mu\text{m}$ 时, 器件效率进一步提升到15%以上。由此可见, 通过该方法制备的钙钛矿薄膜有利于制备大面积电池。同时也可以尝试将刮片技术与溶剂退火的方法结合来制备高质量的大面积钙钛矿薄膜。

3.2 软覆盖沉积

最近, Ye等人^[33]报道了一种采用软覆盖沉积来制备大面积钙钛矿薄膜的方法, 其制备过程的示意图如图S4(b)所示。第1步, 将衬底加热到 210°C , 该温

表2 各种成膜方法的优缺点

Table 2 The advantages and disadvantages of perovskite films fabricated by different techniques

成膜方法	优点	缺点
旋涂+快速结晶	容易操作, 适合实验室研究	材料利用率低, 成膜质量一般
旋涂+真空闪蒸	成膜质量好, 易操作	材料利用率低
刮涂	材料利用率高, 可大面积制备	成膜质量一般
夹缝式挤压涂布	材料利用率高, 可大面积制备	对设备要求比较高, 成膜质量待研究
喷墨打印	材料利用率高, 可大面积制备	电池效率较低
喷涂	材料利用率高, 可大面积制备	实验操作相对复杂
气相辅助沉积	成膜质量好	不容易操作, 材料利用率一般
软覆盖沉积	成膜质量好, 可大面积制备	制备过程中需要将衬底加热到较高的温度

度与钙钛矿前驱液所使用的溶剂的沸点温度相当; 第2步, 在加热的衬底上滴钙钛矿前驱液; 第3步, 将一块软膜覆盖在前驱液上使液体迅速地扩散开; 第4步, 等待25 s后将软膜剥离, 从而得到结晶良好的钙钛矿薄膜. 组装成电池之后, 当其有效面积超过1 cm²时, 光电转化效率可达17.6%. 在该实验中, 通过该方法制备了面积超过51 cm²的钙钛矿薄膜, 同时材料的利用率超过80%. 由此可见, 该方法用于钙钛矿薄膜的大面积制备潜力很大. 其不足的地方在于, 制备过程中的第1步需要将衬底加热到比较高的温度, 这会损耗较多的能量. 因此, 将该方法进一步优化有望比较容易地实现钙钛矿薄膜的大面积制备.

基于以上的讨论, 将各种成膜方法的优缺点总结如表2.

4 总结与展望

就钙钛矿电池目前的发展来看, 其效率已经可

以和传统的硅基太阳能电池相媲美, 其大面积制备也是钙钛矿电池发展的必经之路. 本文从钙钛矿电池的成膜方法入手, 以成膜质量和原材料的利用率作为出发点对其加以探讨. 主要有以下结论: (1) 传统的旋涂法与真空闪蒸溶液处理法相结合可以得到高质量的钙钛矿薄膜, 有利于制备大面积的钙钛矿电池, 但由于旋涂法的原料利用率太低, 该方法只适用于实验室的研究, 很难应用于实际生产; (2) 在可以与滚筒印刷兼容而成膜的方法中, 刮涂法已经取得了很好的实验结果, 而夹缝式挤压涂布、喷墨打印、喷涂等方法还需要进一步的探究; (3) 在其他成膜方法中, 软覆盖沉积法已经取得了很好的实验效果, 该方法经过进一步的优化也有可能实现钙钛矿电池的大面积制备.

根据以上结论, 将刮涂法与真空闪蒸溶液处理法相结合, 有望制备出高质量的大面积钙钛矿薄膜, 从而为钙钛矿电池的发展开辟新的道路.

参考文献

- Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 2012, 338: 643–647
- Liu D, Kelly T L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques. *Nat Photon*, 2014, 8: 133–138
- Zheng L, Chung Y H, Ma Y, et al. A hydrophobic hole transporting oligothiophene for planar perovskite solar cells with improved stability. *Chem Commun*, 2014, 50: 11196–11199
- Zheng L, Zhang D, Ma Y, et al. Morphology control of the perovskite films for efficient solar cells. *Dalton Trans*, 2015, 44: 10582–10593
- Jeon N J, Noh J H, Yang W S, et al. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature*, 2015, 517: 476–480
- Quan L N, Yuan M, Comin R, et al. Ligand-stabilized reduced-dimensionality perovskites. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2649–2655
- Hao F, Stoumpos C C, Cao D H, et al. Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells. *Nat Photon*, 2014, 8: 489–494

- 8 Chen W, Wu Y, Yue Y, et al. Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers. *Science*, 2015, 350: 944–948
- 9 Razza S, Giacomo F D, Matteocci F, et al. Perovskite solar cells and large area modules (100 cm²) based on an air flow-assisted PbI₂ blade coating deposition process. *J Power Sources*, 2015, 277: 286–291
- 10 Yang M, Zhou Y, Zeng Y, et al. Square-centimeter solution-processed planar CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells with efficiency exceeding 15%. *Adv Mater*, 2015, 27: 6363–6370
- 11 Li X, Bi D, Yi C, et al. A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells. *Science*, 2016, 353: 58–62
- 12 Gujar T P, Thelakkat M. Highly reproducible and efficient perovskite solar cells with extraordinary stability from robust CH₃NH₃PbI₃: Towards large-area devices. *Energy Technol*, 2016, 4: 449–457
- 13 Guo Q, Li C, Qiao W, et al. The growth of a CH₃NH₃PbI₃ thin film using simplified close space sublimation for efficient and large dimensional perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 1486–1494
- 14 Chen X, Cao H, Yu H, et al. Large-area, high-quality organic-inorganic hybrid perovskite thin films via a controlled vapor-solid reaction. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 9124–9132
- 15 Chang C Y, Chang Y C, Huang W K, et al. Achieving high efficiency and improved stability in large-area ITO-free perovskite solar cells with thiol-functionalized self-assembled monolayers. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 7903–7913
- 16 Chang C Y, Huang W K, Chang Y C, et al. A solution-processed n-doped fullerene cathode interfacial layer for efficient and stable large-area perovskite solar cells. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 640–648
- 17 Gouda L, Gottesman R, Tirosh S, et al. Vapor and healing treatment for CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x films toward large-area perovskite solar cells. *Nanoscale*, 2016, 8: 6386–6392
- 18 Yang Z, Cai B, Zhou B, et al. An up-scalable approach to CH₃NH₃PbI₃ compact films for high-performance perovskite solar cells. *Nano Energy*, 2015, 15: 670–678
- 19 Luo P, Liu Z, Xia W, et al. A simple *in situ* tubular chemical vapor deposition processing of large-scale efficient perovskite solar cells and the research on their novel roll-over phenomenon in *J-V* curves. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 12443–12451
- 20 Asif A A, Singh R, Alapatt G F. Technical and economic assessment of perovskite solar cells for large scale manufacturing. *J Renew Sustain Energy*, 2015, 7: 043120
- 21 Gonzalez-Pedro V, Juarez-Perez E J, Arsyad W S, et al. General working principles of CH₃NH₃PbX₃ perovskite solar cells. *Nano Lett*, 2014, 14: 888–893
- 22 Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, et al. Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 μm in an organometal trihalide perovskite absorber. *Science*, 2013, 342: 341–344
- 23 Wei S Y, Sun W H, Chen Z J, et al. The analysis of the efficiency of solar cells (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 1748–1753 [魏世源, 孙伟海, 陈志坚, 等. 太阳能电池效率分析. *科学通报*, 2016, 61: 1748–1753]
- 24 Eperon G E, Burlakov V M, Docampo P, et al. Morphological control for high performance, solution-processed planar heterojunction perovskite solar cells. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 151–157
- 25 Im J H, Jang I H, Pellet N, et al. Growth of CH₃NH₃PbI₃ cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells. *Nat Nanotechnol*, 2014, 9: 927–932
- 26 Liu M, Johnston M B, Snaith H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 2013, 501: 395–398
- 27 Chen Q, Zhou H, Hong Z, et al. Planar heterojunction perovskite solar cells via vapor-assisted solution process. *J Am Chem Soc*, 2013, 136: 622–625
- 28 Barrows A T, Pearson A J, Kwak C K, et al. Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2944–2950
- 29 Deng Y, Peng E, Shao Y, et al. Scalable fabrication of efficient organolead trihalide perovskite solar cells with doctor-bladed active layers. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 1544–1550
- 30 Hwang K, Jung Y S, Heo Y J, et al. Toward large scale roll-to-roll production of fully printed perovskite solar cells. *Adv Mater*, 2015, 27: 1241–1247
- 31 Wei Z, Chen H, Yan K, et al. Inkjet printing and instant chemical transformation of a CH₃NH₃PbI₃/nanocarbon electrode and interface for planar perovskite solar cells. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 13239–13243
- 32 Hu Q, Wu H, Sun J, et al. Large-area perovskite nanowire arrays fabricated by large-scale roll-to-roll micro-gravure printing and doctor blading. *Nanoscale*, 2016, 8: 5350–5357
- 33 Ye F, Chen H, Xie F, et al. Soft-cover deposition of scaling-up uniform perovskite thin films for high cost-performance solar cells. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 2295–2301

- 34 Huang H, Shi J, Zhu L, et al. Two-step ultrasonic spray deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ for efficient and large-area perovskite solar cell. *Nano Energy*, 2016, 27: 352–358
- 35 Saliba M, Matsui T, Seo J Y, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 1989–1997
- 36 Bi D, Tress W, Dar M I, et al. Efficient luminescent solar cells based on tailored mixed-cation perovskites. *Sci Adv*, 2016, 2: e1501170
- 37 Qiu W, Merckx T, Jaysankar M, et al. Pinhole-free perovskite films for efficient solar modules. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 484–489
- 38 Søndergaard R R, Hösel M, Krebs F C. Roll-to-roll fabrication of large area functional organic materials. *J Polym Sci B Polym Phys*, 2013, 51: 16–34
- 39 Brown T M, De Rossi F, Di Giacomo F, et al. Progress in flexible dye solar cell materials, processes and devices. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 10788–10817
- 40 Burgués-Ceballos I, Stella M, Lacharmoise P, et al. Towards industrialization of polymer solar cells: Material processing for upscaling. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 17711–17722
- 41 Deng Y, Dong Q, Bi C, et al. Air-stable, efficient mixed-cation perovskite solar cells with Cu electrode by scalable fabrication of active layer. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1600372
- 42 Andersen T R, Dam H F, Hösel M, et al. Scalable, ambient atmosphere roll-to-roll manufacture of encapsulated large area, flexible organic tandem solar cell modules. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2925–2933
- 43 Li G, Ho J Y L, Wong M, et al. Low cost, high throughput and centimeter-scale fabrication of efficient hybrid perovskite solar cells by closed space vapor transport. *Phys Status Solidi RRL*, 2015, 10: 153–157
- 44 Vigil-Galán O, Vaillant L, Mendoza-Pérez R, et al. Influence of the growth conditions and postdeposition treatments upon the grain boundary barrier height of CdTe thin films deposited by close space vapor transport. *J Appl Phys*, 2001, 90: 3427–3431
- 45 Xiao Z, Dong Q, Bi C, et al. Solvent annealing of perovskite-induced crystal growth for photovoltaic-device efficiency enhancement. *Adv Mater*, 2014, 26: 6503–6509
- 46 Zhang F, Song J, Zhang L, et al. Film-through large perovskite grains formation via a combination of sequential thermal and solvent treatment. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 8554–8561

补充材料

- 图 S1 钙钛矿电池的结构、电子和空穴传输层结构及钙钛矿制备过程
- 图 S2 利用刮涂法制备钙钛矿薄膜
- 图 S3 不同的成膜方法示意图
- 图 S4 钙钛矿薄膜制备方法示意图

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com。补充材料为作者提供的原始数据，作者对其学术质量和内容负责。

Summary for “钙钛矿太阳能电池的大面积成膜方法”

Large-area thin film deposition technologies for fabricating hybrid perovskite solar cells

WU CunCun, SUN WeiHai, CHEN ZhiJian & XIAO LiXin*

State Key Laboratory for Mesoscopic Physics, Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

* Corresponding author, E-mail: lxxiao@pku.edu.cn

Organic-inorganic hybrid perovskite solar cells have attracted tremendous research interests due to their amazing light to electric power conversion efficiencies (PCEs). In the past four years, the PCE of perovskite solar cells has significantly increased up to 22.1%, which outperforms several other types of third-generation solar cells and becomes the most promising candidate to compete with the traditional silicon-based solar cells. This result is mainly owing to some excellent properties of the hybrid perovskite active layer, such as a high absorption coefficient, an appropriate band gap and a long carrier diffusion length. Nevertheless, most of the reported high efficiencies were only achieved with very small active areas in the range of 0.03 to 0.2 cm², which is likely to cause measurement errors. What is worse, the material utilization ratio is only 1% during film deposition, hindering the industrial production of perovskite solar cells in the future. Therefore, a large-scale production process has become a big challenge to realize the purpose of commercial applications.

To date, the best certified PCE of 19.6% has been obtained with an active area exceeding 1 cm². The most important aspect is fabricating large-area uniform, pinhole-free and large crystal grain perovskite thin films for scaling up high PCE perovskite solar cells. To realize the purpose of large-area, high-quality perovskite film fabrication, a range of thin film fabrication techniques have been proposed, including spin-coating, vacuum flash-assisted solution process (VASP), doctor blading, slot-die coating, inkjet printing, spray coating, vapor assisted deposition and soft-cover deposition. This review aims at giving an overview of these thin film deposition techniques for the processing of perovskite thin film fabrication. By comparing the film quality and material utilization ratio corresponding to different film deposition methods, the studies on perovskite thin film fabrication techniques are summarized.

Among these techniques, spin-coating has been widely used in laboratory for perovskite film fabrication, but the material utilization ratio is usually less than 1%, hindering the fabrication of perovskite film with large-area. Spin-coating combined with VASP exhibits an amazing result for high-quality perovskite film fabrication, but it still has a low material utilization ratio in spin-coating process. Other techniques, like doctor blading, slot-die coating and inkjet printing are suitable for large-area perovskite film fabrication with high material utilization ratio. Spray coating and soft-cover deposition also have shown great potential for large-area perovskite film fabrication. The PCEs of perovskite solar cells have reached 13% and 17% with an active area exceeding 1 cm², respectively. Particularly, a high-quality perovskite film with a large-area of 51 cm² was obtained by soft-cover deposition, which made this technique more promising for the development of perovskite solar cells in the future.

Based on this review, we suggest that VASP is a suitable technique for depositing high-quality large-area perovskite film. It would be a promising technique to combine VSAP with other techniques, such as doctor blading, inkjet printing, etc., to enhance material utilization ratio for large-scale perovskite solar cells. In addition, some simpler and lower-cost techniques should be developed for the fabrication of perovskite solar cells in the future.

perovskite thin film, solar cell, large-area thin film deposition

doi: 10.1360/N972016-00863