

氧化镍在倒置平面钙钛矿太阳能电池中的应用进展

王佩佩 张晨曦 胡李纳 李仕奇 任炜桦 郝玉英

Research progress of inverted planar perovskite solar cells based on nickel oxide as hole transport layer

Wang Pei-Pei Zhang Chen-Xi Hu Li-Na Li Shi-Qi Ren Wei-Hua Hao Yu-Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 118801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201896

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201896>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化锌纳米棒形貌控制及其在钙钛矿太阳能电池中作为电子传输层的应用

Morphology control of zinc oxide nanorods and its application as an electron transport layer in perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200555>

高效无空穴传输层碳基钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究

Preparation and performance of high-efficient hole-transport-material-free carbon based perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(22): 228801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181457>

n-i-p结构钙钛矿太阳能电池界面钝化的研究进展

Research progress of interface passivation of n-i-p perovskite solar cells

物理学报. 2019, 68(15): 158803 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190468>

钙钛矿太阳能电池研究进展: 空间电势与光电转换机制

Recent advances in perovskite solar cells: Space potential and optoelectronic conversion mechanism

物理学报. 2019, 68(15): 158401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190569>

双添加剂处理电子传输层富勒烯衍生物[6, 6]-苯基-C61丁酸甲酯对钙钛矿太阳能电池性能的影响

Influence of phenyl-C61-butyrac acid methyl ester (PCBM) electron transport layer treated by two additives on perovskite solar cell performance

物理学报. 2017, 66(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.118801>

溶液法制备的金属掺杂氧化镍空穴注入层在钙钛矿发光二极管上的应用

Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed metal-doped nickel oxide hole injection layer

物理学报. 2020, 69(1): 018101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191269>

综述

氧化镍在倒置平面钙钛矿太阳能电池中的应用进展*

王佩佩 张晨曦[†] 胡李纳 李仕奇 任炜桦 郝玉英[‡]

(太原理工大学物理与光电工程学院, 新型传感与智能控制教育部重点实验室, 太原 030024)

(2020年11月11日收到; 2020年12月14日收到修改稿)

近年来有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池 (perovskite solar cells, PSCs) 因具有光电转换效率高、制备工艺简单等优点而受到广泛关注. 空穴传输层 (hole transport layer, HTL) 的选择及其优化对器件的性能至关重要. 氧化镍 (NiO_x) HTL 具有化学稳定性好、空穴迁移率高、制备方法简单等特点, 在 PSCs 中得到了广泛应用. 本综述从 NiO_x HTL 在平面 PSCs 中的应用入手, 系统介绍了通过掺杂和表面修饰法实现对 NiO_x HTL 薄膜的结构和光电性能的改性, 并从能级匹配、空穴迁移率及结晶性等多个角度详细评述了 NiO_x 改性对 PSCs 光电转换效率、填充因子、开路电压、短路电流和稳定性的影响规律, 最后对于 NiO_x 平面 PSCs 的未来进行了展望.

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 界面工程, 无机空穴传输层, 氧化镍

PACS: 88.40.H-, 78.56.-a, 73.50.-h, 68.35.Ja

DOI: 10.7498/aps.70.20201896

1 引言

有机-无机卤化物钙钛矿由于其优异的吸光性能、高载流子迁移率、低缺陷态密度和长的电子空穴扩散长度而成为明星光伏材料. 钙钛矿的一般化学式为 ABX_3 , 其中 A 通常为一价阳离子, 如有机官能团 CH_3NH_3^+ , $\text{CH}_2(\text{NH}_3)_2^+$, Cs^+ 等, B 通常为 Sn^{2+} , Pb^{2+} 和 Ge^{2+} 等, X 为卤素阴离子 Cl^- , Br^- 或 I^- . 经过十余年的发展, 有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池 (perovskite solar cells, PSCs) 的光电转换效率 (photoelectric conversion efficiency, PCE) 已经从 3.8% 提升到 25.5%^[1-4], 可与商用的硅基太阳能电池相媲美.

PSCs 的结构主要分为介孔结构和平面结构, 根据其光生载流子传输方向又分为正置结构和倒置结构 (图 1(a) 为正置介孔结构, 图 1(b) 为倒置介孔结构, 图 1(c) 为正置平面结构, 图 1(d) 为倒置平面结构). 介孔结构是借鉴染料敏化太阳能电池的结构发展而来的, 介孔层对钙钛矿材料起到了很好的支撑作用, 典型介孔结构由 FTO 导电玻璃、电子传输层 (electron transport layer, ETL)、介孔氧化物支架层 (TiO_2 或 Al_2O_3)、钙钛矿层、空穴传输层 (hole transport layer, HTL)、金属电极组合而成. 平面结构电池没有介孔层, 其结构更为简单, 可低温制备, 极大地降低了制造成本, 且与柔性 PSCs 的制备工艺兼容, 因而具有广阔应用前景.

* 国家自然科学基金 (批准号: 62074108)、国家自然科学基金委员会-山西省煤基低炭联合基金 (批准号: U1710115)、山西省科学技术重大专项 (批准号: 20201101012)、山西省科技创新培育团队建设项目 (批准号: 201805D131012-3) 和山西省自然科学基金 (批准号: 201901D211114) 资助的课题.

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

[‡] 通信作者. E-mail: haoyuying@tyut.edu.cn

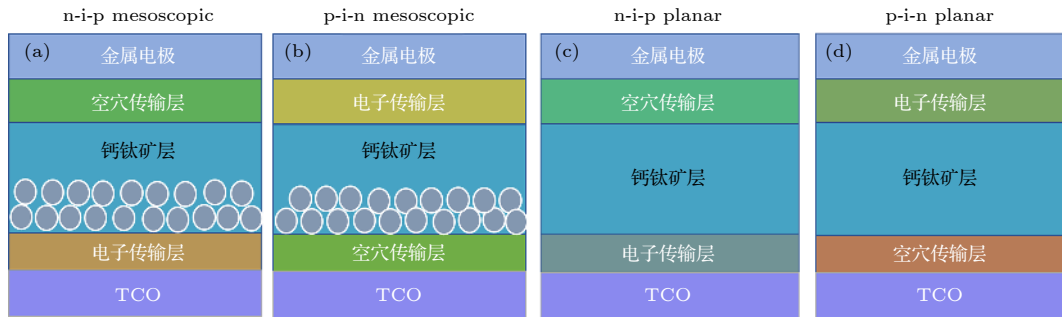


图 1 钙钛矿太阳能电池结构示意图

Fig. 1. Schematic diagram of PSCs.

在倒置平面 PSCs 中, HTL 作为最先制备的功能层, 主要起着阻挡电子、传输空穴并将其注入电极的作用, 从而可以实现电子-空穴的有效分离; 同时空穴传输材料的应用能够调节界面能级排列, 改善钙钛矿层与阳极之间的肖特基接触, 因而对 PSCs 的性能有着重要的影响. 到目前为止, 应用于倒置平面 PSCs 的 HTL 材料主要分为两大类: 有机物与无机物. 其中常见的有机空穴传输材料有 PTAA^[5,6] 和 PEDOT:PSS^[7,8] 等, 由于合成工艺复杂、条件苛刻、纯化困难的原因, 其价格昂贵; 其次, 空穴迁移率较低, 需加入掺杂剂, 然而掺杂剂的吸湿性和腐蚀性等特点极大影响了器件的稳定性, 因此寻找稳定、可替代的空穴传输材料十分必要. 常见的无机空穴传输材料有: 硫氰酸亚铜 (CuSCN)^[9,10]、碘化亚铜 (CuI)^[11,12]、氧化亚铜 (Cu₂O)^[13,14] 和氧化镍 (NiO_x)^[15,16] 等. 与有机空穴传输材料相比, 无机空穴传输材料因具有化学稳定性高、制备方法简单多样、透光率高以及价格低廉等优点而备受关注. 在这些无机空穴传输材料中, 基于 NiO_x 的 PSCs 可获得较高的光电转化效率, 因而应用十分广泛. 2014 年, Jeng 等^[7] 率先将 NiO_x 作为 HTL 应用于 PSCs, 取得了 7.8% 的 PCE. 2019 年, 上海交通大学韩礼元等^[17] 首次使用 F2HCNQ 修饰 NiO_x, 在倒置刚性基底上获得了 22.13% 的 PCE.

本文聚焦 NiO_x 材料在倒置平面 PSCs 中的应用, 将分别对 NiO_x HTL 的光电特性、制备工艺和修饰改性进行评述.

2 NiO_x 的结构与光电特性

2.1 NiO_x 的结构

NiO_x 与氯化钠的晶体结构类似, 即岩盐结构, 晶格参数为 0.417 nm, 其中 Ni 原子处于中心, 每

个 Ni 原子周围有 6 个距离相近的 O 原子从而形成正八面体, 整个晶体可以看作是呈面心立方排布, Ni 和同样呈面心立方排布的 O 交错而成 (图 2). NiO_x 具有较为特殊的电子结构, 镍原子的 3d, 4s, 4p 轨道均未被占满. 然而由于电子之间的相互作用, 镍原子 3d 轨道上的电子只能被束缚在镍轨道上. 所以, 在室温下, NiO_x 成为一种优良的绝缘体. 然而 NiO_x 薄膜的化学计量比并非总是 1:1^[18,19], 由于 NiO_x 薄膜中镍空位的存在, 空穴会向镍空位集中, 从而显现出 p 型半导体态.

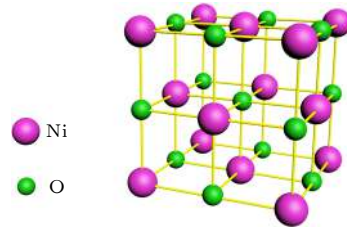


图 2 NiO 的立方晶体结构

Fig. 2. NiO cubic crystal structure.

2.2 NiO_x 的光电特性

NiO_x 属于过渡金属氧化物, 是一种直接带隙、宽禁带半导体, 在电致变色、气体传感器、太阳能电池等领域都显示出广阔的应用前景.

NiO_x 的价带能级大约为 -5.1— -5.4 eV, 导带能级为 -1.6 eV, 光学带隙范围为 3.6—4.0 eV^[18], 在近紫外和可见范围内高度透明, 由于 NiO_x 电极间的界面极化较弱, 其倒置 PSCs 的正向和反向电压扫描中观察到的迟滞现象较低^[20–22], 此外, NiO_x 稳定的晶体结构和非腐蚀性使相应的 PSCs 具有较高的光、热稳定性^[23–25].

然而, 在实际制备 NiO_x 过程中, 很容易出现具有高的电离能的 Ni 空位, 使得非掺杂 NiO_x 中的空穴密度处在较低的水平, NiO_x 薄膜本征导电

率较低; 另外, 由于 NiO_x 和钙钛矿吸收层的费米能级 (Fermi energy level, E_F) 不匹配, 所以接触后界面间的能级偏移相对较大, 内建电场较弱, 空穴抽取能力不足. 低的电导率和不匹配的能级导致钙钛矿界面附近积累空穴, 增加了载流子复合的机会, 从而降低了空穴的收集效率^[26], 这将对外量子效率 (external quantum efficiency, EQE)、填充因子 (fill factor, FF) 和短路电流 (J_{SC}) 等性能参数产生不利影响.

3 NiO_x 传输层的制备工艺

平面倒置器件结构中常用的 NiO_x 薄膜的制备方法包括: 旋涂/喷涂法^[27–29]、电化学沉积法^[30]、溅射法^[18,19] 等.

3.1 旋涂/喷涂法

旋涂/喷涂法是将 NiO_x 前驱液凝胶或纳米晶悬浮液进行旋涂或喷涂沉积的一种方式. 其中凝胶的制取方式是将镍盐和稳定剂溶解在有机溶剂中, 通过水解缩合反应形成前驱体凝胶. 而纳米晶的合成方法是将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分散在去离子水中, 通过加入适量 NaOH 调节溶液 pH 值, 搅拌均匀后, 洗涤沉淀并高温煅烧, 得到深黑色纳米晶粉末. 该方法成本低廉, 易于调控优化, 但薄膜致密性受环境影响较大.

3.2 电沉积法

电沉积法是一种在大衬底上沉积 NiO_x 薄膜的

方法, 其制备原理是将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 中的硝酸根离子在水存在的情况下还原成亚硝酸根离子, 同时生成氢氧根离子, 并与电极上的镍阳离子结合, 形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜, 然后将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 薄膜在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火分解形成 NiO_x 薄膜. 该方法设备简单, 容易操作, 形成的 NiO_x 薄膜均匀、致密.

3.3 溅射法

溅射是一种粒子从固体靶材中喷射出来的过程. 溅射法制备 NiO_x 薄膜有两种方式, 一种是蒸发溅射, 先溅射 Ni 薄膜, 然后氧化成 NiO_x ; 另一种是反应溅射, 在 O_2 氛围下, 使溅射的 Ni 原子与 O_2 反应, 直接在衬底上形成 NiO_x . 溅射 NiO_x 薄膜沉积速率快, 通常表现出择优取向, 重复性好, 适用于大面积生产, 但溅射 NiO_x 薄膜的透光率和导电性较差.

4 NiO_x 空穴传输层的改性

到目前为止, 对 NiO_x HTL 的改性方法主要有掺杂和表面修饰两种, 以提高 NiO_x 薄膜的电导率和功函数 (work function, WF).

4.1 掺杂

掺杂可以调控半导体的光电性质, 如电导率, 透明度, WF, 能带结构和载流子密度等. 常用的掺杂方式可分为金属离子掺杂及有机分子掺杂. 表 1 给出了近年来基于掺杂 NiO_x 的 PSCs 的报道.

表 1 基于掺杂 NiO_x 薄膜的 PSCs 的性能
Table 1. Performances of the PSCs based on doped NiO_x films.

| 器件结构 | 电压 V_{oc}/V | 电流 $J_{\text{sc}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$ | 填充因子 FF | 光电转换效率 PCE/% | 掺杂/方法 | 文献 |
|--|--------------------------------|--|------------|-----------------|-------------------------------------|------|
| ITO/F2HCNQ: NiO_x /PMMA/CsMAFA/PCBM/BCP/Ag | 1.14 | 23.44 | 0.83 | 22.13 | F2HCNQ: NiO_x spin-coating | [17] |
| ITO/F6TCNNQ: NiO_x /CsFAMA/PCBM/ZrAcac/Ag | 1.12 | 23.18 | 0.80 | 20.86 | F6TCNNQ/Spin coating | [41] |
| ITO/Cu: NiO_x /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /C ₆₀ /BCP/Ag | 1.12 | 22.28 | 0.81 | 20.26 | Cu: NiO_x NPs/Spin coating | [42] |
| ITO/Li:Co NiO_x /MA ₁₇ FA ₉ PbI ₃ Cl _x /PCBM/BCP/Ag | 1.09 | 23.80 | 0.78 | 20.10 | Li:Co/Spin-coating | [40] |
| ITO/Sr: NiO_x /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /C ₆₀ /BCP/Ag | 1.14 | 22.66 | 0.76 | 19.49 | Sr: NiO_x /Spin-coating | [38] |
| ITO/ NiO_x :AGQDs/CsFAMA/PCBM/BCP/Ag | 1.05 | 22.30 | 0.83 | 19.40 | NiO_x :AGQDs/Spin-coating | [43] |
| FTO/Cs: NiO_x /MAPbI ₃ /PCBM/ZrAcac/Ag | 1.12 | 21.77 | 0.79 | 19.35 | Cs/Spin coating sol | [37] |
| ITO/NiMgO/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/ZnMgO/Al | 1.08 | 21.30 | 0.80 | 18.50 | Mg/Sputtering | [44] |
| FTO/NIR-Co: NiO_x /MAPbI ₃ /PC ₆₁ BM/PEI/Ag | 1.09 | 20.46 | 0.80 | 17.77 | Co/Spin-coating | [35] |
| FTO/NiMgLiO/MAPbI ₃ /PCBM/Ti(Nb)O _x /Ag | 1.07 | 20.21 | 0.75 | 16.20 | Li-Mg/Spray pyrolysis | [45] |

4.1.1 金属离子掺杂剂

对于 NiO_x , 过渡金属元素是最常用的单掺杂元素, 例如铜元素, 它的离子半径与镍相似, 因此倾向于取代晶格中的 Ni 空位. 在 NiO_x 中引入适量的 Cu 有助于调节 NiO_x 膜的透过率、结晶性、晶粒尺寸和电导率. 2015 年, 华盛顿大学的 Jen 研究组 [31] 采用铜掺杂的 NiO_x 薄膜, 使 PSCs 的 PCE 提高到 15.40%. 随后他们改进了 NiO_x 薄膜的制备方法, 又将电池的 PCE 提高到了 17.74% [32]. 中国科学院 Huang 等 [33] 采用磁控溅射法成功制备了 Cu 掺杂的 NiO_x 基 PSCs, 并发现 Cu 掺杂之后, NiO_x 的 WF 从 -4.27 eV 增至 -4.11 eV (图 3(a)). 施加偏置电压时, Cu: NiO_x 薄膜具有更高的电流, 载流子损耗较小, 同时 Cu: NiO_x /钙钛矿界面的空穴传输速率更快. 银元素 (Ag) 是另一种过渡金属掺杂剂, 南昌大学 Wei 等 [34] 通过密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算溶液处理的 Ag: NiO_x 薄膜, 结果表明 Ag 离子在 NiO_x 中的 O 位上起着替代掺杂的作用. Ag 掺杂后, 空穴迁移率从 $0.12 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到 $0.59 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 除贵金属外, 钴元素 (Co) 也被引入 [35], 用于提高 NiO_x 的电导性.

此外, 碱金属和碱土金属元素也可用作掺杂剂, 如锂 (Li) 或铯 (Cs) 等单价碱金属, 由于 Li 的离子半径 (0.76 \AA) 略大于 Ni^{2+} 的离子半径, 它的引入导致 Ni^{3+} 离子浓度增加, NiO_x 薄膜电阻率降低. 2017 年, 济南大学曹炳强团队 [36] 采用脉冲激光沉积法 (plused laser deposition, PLD) 制备了 Li: NiO_x 薄膜, 发现 Li 掺杂可以显著提高薄膜电导率, 促进 NiO_x /钙钛矿界面的电荷提取. 同年, 南方科技大学何祝兵团队 [37] 用 Cs 对 NiO_x 薄膜进行掺杂, Cs: NiO_x 膜表现出更高的导电性 (图 3(b)), 基于 1% Cs: NiO_x 的空穴抽取能力最好, PCE 由 16% 左右提升至 19% 左右. 2019 年, 华东理工大学陈爱平团队 [38] 证明了通过碱土金属 (Mg, Ca, Sr 和 Ba) 掺杂可以有效改善 NiO_x 的性质 (图 3(c), (d)), 提高了 NiO_x 薄膜的空穴电导率, 并使其能更好地与钙钛矿的能带匹配, 基于 Sr 掺杂的 NiO_x 器件的最优 PCE 达到 19.49%, V_{oc} 达到了 1.14 V, 所得器件无迟滞性且稳定性较高.

稀土元素也被广泛应用于各种氧化物半导体掺杂中. 稀土离子因其部分填充的 4f 轨道和空的 5d 轨道而具有丰富的能级结构, 例如钇 (Y) 离子具有 4d¹ 轨道, 并且在稀土元素中具有最小的离子

半径, 从而有利于其取代其他金属离子. 中国计量大学 Hu 等 [39] 采用不同浓度的 Y 掺杂 NiO_x 薄膜, 随着掺杂浓度的提高, NiO_x 薄膜的空穴迁移率逐渐增大. 此外, Y 掺杂也有助于实现无针孔活性层, 促进空穴提取, 减少载流子的复合.

除了过渡金属、碱金属、碱土金属、稀土等单元素掺杂 NiO_x 薄膜外, 共掺杂 NiO_x 薄膜也被报道. 2019 年, 西安电子科技大学郝跃团队 [40] 选用 Li 和钴 (Co) 共掺杂 NiO_x 有效提高了 PSCs 的器件性能. 与非掺杂和单掺杂的 NiO_x HTL 相比, 一定量的 Li 和 Co 共掺杂进一步提高了 NiO_x 薄膜的导电性和空穴迁移率. 同时, Li 和 Co 共掺杂可以调控 NiO_x 的 E_{F} , Li 掺杂 NiO_x 的 E_{F} 由 -4.84 eV 升至 -4.78 eV, 而 Li 和 Co 掺杂后, E_{F} 降至 -5.27 eV, 因此 Li 和 Co 共掺杂 NiO_x 与钙钛矿之间的能带更加匹配. 此外, Li 和 Co 还提高了钙钛矿薄膜的结晶质量. 最终使 PSCs 的 V_{oc} , J_{sc} , FF 显著改善, 器件的 PCE 从 17.4% 显著增加到 20.1%.

4.1.2 有机分子掺杂

掺杂一些电子亲和力强的有机分子也可有效提高 NiO_x 的电导率. 2018 年, Chen 等 [41] 引入 F6TCNNQ, 研究了 F6TCNNQ 和 NiO_x 之间的电荷转移 (图 3(e)), 结果表明, 对于 F6TCNNQ 修饰的 NiO_x , 相当多的电子从 NiO_x 转移到 F6TCNNQ 分子上, 使 NiO_x 中的空穴数量显著增加, 基于 F6TCNNQ 改性的 NiO_x 器件的 PCE 达到 20.86%. 2020 年, 上海交通大学韩礼元研究组 [17] 采用了化学结构相似的 4 种材料 (TCNQ, F2-TCNQ, F4-TCNQ 和 F2-HCNQ) 修饰 NiO_x 层. 这 4 种分子主要由苯环、氟基和氰基组成, 随着亲电氟基团的增加, TCNQ, F2-HCNQ 和 F4-TCNQ 的电子亲和力逐渐增加. 特别是含有两个以上氰基的 F2-HCNQ 具有最高的电子亲和力, F2HCNQ 中的氰基与 NiO_x 相互作用, 使 NiO_x 薄膜表面的亲电分子电离, 在样品表面产生了负电荷, 增强了从 NiO_x 的价带 (valence band, VB) 到有机分子的最低空轨道能级 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 的电荷转移, 在 NiO_x 的 VB 中留下了额外的导电空穴, 使空穴浓度提高, 有利于提高 NiO_x 的电导率. 具有高电子亲和力的分子能够有效地提取出光生空穴, 增强了 PSCs 的 FF 和 V_{oc} , 使刚性和柔性 PSCs 的 PCE 分别达到 22.13% 和 20.01%.

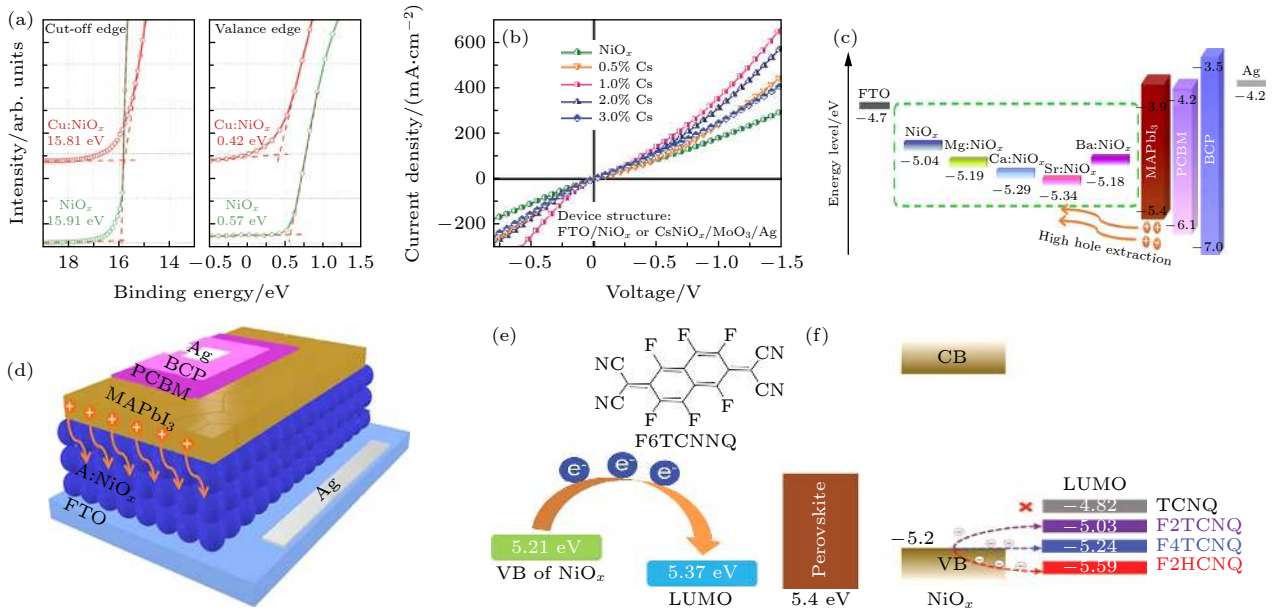


图 3 (a) NiO_x 和 Cu:NiO_x 薄膜的紫外光电子能谱^[33]; (b) 基于 NiO_x 或 Cs:NiO_x 单空穴器件的 J - V 曲线, 器件结构为 FTO/NiO_x 或 $\text{Cs:NiO}_x/\text{MoO}_3/\text{Ag}$ ^[37]; (c) 不同 HTLs 的 PSCs 能级图; (d) 倒置平面 PSCs 的结构^[38]; (e) F6TCNNQ 掺杂分子的化学结构及其与 NiO_x 的能级排列^[41]; (f) NiO_x 与 TCNQ, F2TCNQ, F4TCNQ 和 F2HCNQ 的电荷转移和能级分布示意图^[17]

Fig. 3. (a) Ultraviolet photoelectron spectra of NiO_x and Cu:NiO_x films^[33]; (b) J - V curves of hole only devices with NiO_x or Cs:NiO_x hole extraction layers, the device structure is FTO/NiO_x or $\text{Cs:NiO}_x/\text{MoO}_3/\text{Ag}$ ^[37]; (c) energy-level diagram of the various layers in the PSCs exhibiting the transfer of photoinduced holes; (d) structural illustration of the inverted planar PSCs^[38]; (e) band alignment of NiO_x and molecular dopants of F6TCNNQ and the chemical structure^[41]; (f) schematic of charge transfer and energy level distribution of NiO_x , TCNQ, F2TCNQ, F4TCNQ, and F2HCNQ^[17].

4.2 表面改性

表面改性是一种调控薄膜表面性质的简单方法, 可以改善薄膜表面的润湿性和化学相互作用, 调控界面的 WF, 进而起到改善钙钛矿薄膜的结晶质量, 钝化表界面缺陷, 调控界面能级排列的作用. 有机分子、碱氯化物、光学塑料和臭氧等都可以用作 NiO_x 的表面修饰. 表 2 给出了近年来表面改性的 NiO_x 基 PSCs 的报道.

4.2.1 有机分子改性剂

在 NiO_x 和钙钛矿层之间插入有机层, 通过改变有机物的骨架和官能团, 可以很容易地在较大的范围内调整 WF. 南京邮电大学牛巧利等^[46] 用甘油和氯化胆碱修饰 NiO_x 后, 表面润湿性增强. 与原始 NiO_x 薄膜相比, 经甘油、甘油与氯化胆碱同时处理后, 接触角分别降至 4.1° 和 5.6° (图 4(a)), NiO_x 润湿性的改善主要是羟基的作用, 甘油与氯化胆碱同时处理可得到晶粒大、表面光滑均匀的钙钛矿薄膜. 因此, 钙钛矿薄膜缺陷减少, 载流子的寿命延长, 导致 PSC 的 J_{sc} 增强, 最终获得了 14% 的 PCE. 深圳大学屈军乐团队^[47] 在 Cu:NiO_x 的顶

部引入三种小分子即甘氨酸、半胱氨酸和氯酸巯基乙胺进行表面修饰 (图 4(b)), 其中半胱氨酸修饰是最有效的, 利用其巯基 ($-\text{SH}$) 形成 $\text{Ni}-\text{S}$ 键锚定在 Cu:NiO_x 表面, 而其胺基和羧基与随后沉积的钙钛矿层相互作用. 羧基是一种典型的具有较强亲电性的电子基团, 较强的亲电性意味着更高的电子结合能, 因此半胱氨酸中额外的羧基提高了 Cu:NiO_x HTL 的 WF, 优化后 PSC 在可见光区域显示出高于 90% 的 EQE, 在短波长区域 EQE 高达 95%, 且 V_{oc} 高达 1.12 V, PCE 在 18% 以上, 并抑制了 Cu:NiO_x 基器件的迟滞现象.

其次, 通过引入界面修饰层, 可以更好地调整能带结构, 从而抑制界面复合. 华东师范大学陈晓红团队^[48] 用二茂铁羧酸 (FDA) 修饰 NiO_x . 与原始 NiO_x 衬底相比, NiO_x/FDA 上钙钛矿层的晶粒尺寸明显变大 (图 4(c)), XRD 图谱中对应于钙钛矿薄膜 (110), (220) 和 (310) 晶面的特征峰明显增强 (图 4(d)), 这些结果表明, FDA 修饰的 NiO_x 可以有效改善钙钛矿薄膜的结晶度, 有助于减少载流子复合, 从而改善 PSC 的光电流. FDA 修饰的器件载流子传输和收集效率从 88.2% 提高到 98.4%.

表 2 基于改性 NiO_x 薄膜的 PSCs 的性能
Table 2. Performances of the PSCs based on modified NiO_x films.

| 器件结构 | 电压 V _{oc} /V | 电流 J _{sc} /(mA·cm ⁻²) | 填充因子 FF | 光电转换效率 PCE/% | 改性/方法 | 文献 |
|---|--------------------------|---|------------|-----------------|--------------------------------|------|
| ITO/NiO _x /KCl/CsFAMA/PCBM/ZrAcac/Ag | 1.15 | 22.89 | 0.80 | 20.96 | KCl or NaCl/ Spin-coating | [51] |
| ITO/NiO _x /PFN-P2/CsFAMA/C ₆₀ /BCP/Ag | 1.13 | 23.33 | 0.78 | 20.50 | PFN-P2 | [53] |
| FTO/NiO _x /SDBS/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ / PCBM/BCP/Ag | 1.12 | 22.94 | 0.78 | 20.15 | SDBS/Spin-coating | [54] |
| ITO/NiO _x /NH ₄ F/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /C ₆₀ /BCP/Ag | 1.09 | 22.45 | 0.77 | 18.94 | NH ₄ F/Spin-coating | [50] |
| ITO/NiO _x /TPI-6MEO/MAPbI ₃ / PCBM/BCP/Ag | 0.98 | 23.31 | 0.81 | 18.42 | TPI-6MEO/ Spin-coating | [49] |
| ITO/NiO _x /SAM/Perovskite/ PCBM/Bis-C ₆₀ /Ag | 1.11 | 21.70 | 0.76 | 18.40 | Benzoic acid modification | [55] |
| ITO/NiO _x /FDA/CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /PCBM/AgAl | 1.04 | 22.55 | 0.76 | 17.87 | FDA modification | [48] |
| FTO/NiO _x /PTAA/FA _{1-x} MA _x Pb (I _{3-y} Br _y)/PCBM/Au | 1.06 | 21.54 | 0.75 | 17.10 | PTAA/Sol-gel | [56] |

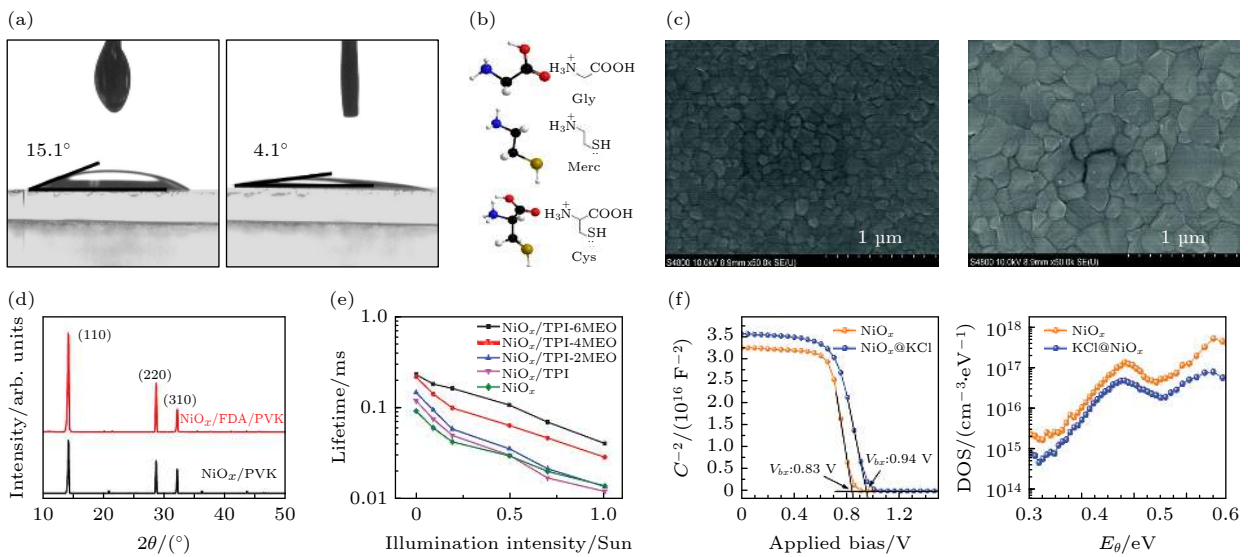


图 4 (a) 钙钛矿前驱体在 NiO_x 薄膜以及甘油处理后 NiO_x 膜上的接触角 [46]; (b) 三种氨基酸的三维分子模型 [47]; (c) NiO_x 和 NiO_x/FDA 薄膜上钙钛矿层的 SEM 图像; (d) NiO_x 和 NiO_x/FDA 薄膜上钙钛矿层的 X 射线衍射图 [48]; (e) 基于 TPV 实验计算的具有不同 HTLs 器件的载流子复合寿命与光强度关系图 [49]; (f) 在 10 kHz 下 KCl 修饰前后 NiO_x 基 PSCs 的 Mott-Schottky 图, 以及基于 TPV 实验计算的 KCl 修饰前后 NiO_x 基 PSCs 的陷阱态密度谱 [51]

Fig. 4. (a) Contact angles of the solvents of perovskite precursor solution on NiO_x: pristine film and with glycerol treatment [46]; (b) molecular 3D models and formula of three amino acids [47]; (c) SEM images of the perovskite layer on NiO_x and NiO_x/FDA films; (d) XRD patterns of the perovskite layer on NiO_x and NiO_x/FDA films [48]; (e) recombination lifetime versus light intensity plots of complete cells having various HTLs, calculated by TPV experiments [49]; (f) Mott-Schottky plots for the CsFAMA perovskite PSCs with pristine and KCl-modified NiO_x HTLs at 10 kHz and trap density of states (DOS) spectra for CsFAMA perovskite PSCs with pristine and KCl-modified NiO_x HTLs [51].

最终经 FDA 改性后的 NiO_x 基倒置器件的 PCE 达到 18.20%。2019 年, 韩国公州国立大学 Park 团队 [49] 引入甲氧基功能化的三苯胺-咪唑衍生物, 同时以其作为空穴传输材料和界面修饰层, 通过调节甲氧基单元的数量改变了它们的能级, 从而更好地与钙钛矿能级相匹配。同时这些含有氮和氧原子的有机分子作为 Lewis 碱, 可以钝化钙钛矿和 NiO_x 层中的缺陷, 经瞬态光电压 (transient photovo-

ltage, TPV) 计算可得具有不同 HTLs 器件的载流子复合寿命与光强度关系图 (图 4(e)). 显然, 所有样品的载流子寿命均随着光强的增强而降低, 并且样品的寿命随着有机 HTL 中甲氧基单元数量的增加而增加, 其中 TPI-6MEO 作为界面钝化层的样品在整个光强度范围内具有最长的载流子寿命, 这表明 TPI-6MEO 的缺陷钝化效果最好。北京科技大学马瑞新团队 [50] 提出以氟化铵 (NH₄F) 作为界

面改性剂也表现出了类似的效果. NH_4F 的钝化行为抑制了载流子的界面复合, 促进了电荷转移. 随着短路电流的改善, 相应倒置结构器件的 PCE 从 17.17% 提高到了 18.94%.

4.2.2 碱氯化物改性剂

用碱氯化物进行界面改性也可改善钙钛矿薄膜的有序性, 进而降低缺陷密度. 2019 年, 南方科技大学何祝兵团队^[51]通过碱氯化物改性 NiO_x , 发现插入 NaCl 缓冲层有助于 NiO_x 与钙钛矿形成有序的界面, 从而有效降低了钙钛矿薄膜表面缺陷的形成. 同时碱氯化物处理的样品内建电势更高, 薄膜表面陷阱和体陷阱态密度都有所减少 (图 4(f)). 碱氯化物界面改性不仅提高了器件的效率, 也增强了其稳定性, 并有效抑制了离子扩散, 与标准器件相比, 经 NaCl 处理的 NiO_x 薄膜器件, V_{oc} 实现了从 1.07 eV 到 1.15 eV 的明显提高, PCE 接近 21%, 经改性的器件在空气环境下老化 150 d 后依然保持了器件初始效率的 94.9%.

4.2.3 光学塑料改性剂

光学塑料具有良好的可塑性, 重量轻, 成本低廉, 也适用于界面的改性. 常见的透明塑料有聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚苯乙烯 (PS)、聚碳酸酯 (PC) 等. 上海交通大学沈文忠团队^[52]采用电沉积法制备了 NiO_x 薄膜, 通过在钙钛矿吸收层和电荷传输层之间添加 PS 层来提高 PSCs 的性能. 钙钛矿层的顶部和底部同时被超薄的双层 PS 钝化和保护, 在氯苯 (CB) 中混合的 PS 用作反溶剂, 减缓了钙钛矿晶体的生长. 利用双钝化层实现钙钛矿/HTL 和钙钛矿/ETL 界面陷阱态的有效钝化, 从而在 FF 基本不变的情况下增加了 V_{oc} 和 J_{sc} , V_{oc} 高达 1.149 V, PCE 为 19.99%.

4.2.4 紫外臭氧处理

紫外线臭氧 (ultra-violet ozone, UVO) 处理是提高 NiO_x 薄膜质量的常用方法. 这种处理法可以增加 Ni^{3+} 的含量, 有助于减少界面处的漏电流和电荷复合, 促进载流子密度和薄膜电导率的提高^[57,58]. 此外, 还可以改善 NiO_x 薄膜的润湿特性. 例如, 2019 年, 上海交通大学沈文忠研究组^[59]采用电化学沉积的方法制备出 NiO_x 薄膜后, 进一步采用 UVO 对 NiO_x 处理不同的时长, 调控 NiO_x 中 Ni/O 的化学计量比和薄膜的电导率, 改善 NiO_x

薄膜的润湿性, 并让其能带发生位移, 使价带顶 (valence band maximum, VBM) 与钙钛矿层更加匹配. 经过 UVO 处理后, 制备的 NiO_x 薄膜的 WF 从 4.79 eV 增加到 4.86 eV, VBM 从 -5.27 eV 移动到 -5.34 eV.

5 总结与展望

NiO_x 由于其良好的空穴提取能力、高光热稳定性、可低温大规模制备的巨大潜力, 被广泛用于 PSCs 中. 目前, NiO_x 基平面 PSCs 的最高 PCE 已到 22.13%. 但与目前报道的 PSCs 的最高效率相比, 还有较大的提升空间. 对于 NiO_x 基平面 PSCs 来说, 限制其性能的主要因素是: 相对于钙钛矿层, NiO_x 的本征电导率较低, 能级不够匹配, 浸润性不够理想, 另外, 低温制备的 NiO_x 薄膜容易产生一些缺陷. 针对这些缺点, 可以从以下两方面进行改进. 1) 使用金属离子掺杂剂和有机分子掺杂剂等掺杂方式进行改性, 在保持 NiO_x 高透明度的同时, 降低缺陷密度, 提高载流子迁移率, 并且使其功函数与钙钛矿层的能级更加匹配, 从而提高器件的光电转化效率, 还可使器件更为稳定. 2) 采用有机分子、碱氯化物、光学塑料和臭氧等多种表面改性方式, 提高 NiO_x 的成膜均匀性, 钝化界面缺陷, 抑制载流子的界面复合; 并通过界面修饰, 改善 NiO_x 薄膜的润湿性, 提高钙钛矿薄膜的成膜质量, 降低钙钛矿薄膜的体缺陷及表面缺陷; 还可以调节能带结构, 使价带与钙钛矿层更加匹配, 提高了 NiO_x 的空穴抽取性能, 从而提高了器件的光电转化效率.

未来还需进一步优化 NiO_x 薄膜的制备方法, 可以尝试采用不同形貌、结构的 NiO_x 薄膜, 提高 NiO_x 的透光性和导电性, 改善成膜质量, 降低缺陷密度, 提高器件性能; 并通过多种新型掺杂剂和表面改性剂的优化, 提高电池的光电转化效率; 还可以通过分析不同添加剂在 NiO_x 成核和结晶过程中的作用, 理解钙钛矿层结晶性动力学过程, 建立合理的大数据调控方式, 采用多种形式、多种材料的协同调控机制, 改善器件的性能. 另外, 双空穴传输层也是一类值得尝试的提高器件性能的方法. 随着 PSCs 的进一步发展, 通过合理的设计以开发出性能更好的 NiO_x 空穴传输材料, 并利用其可低温成膜的优势, 推进 PSCs 向着低温、柔性、大规模制备方向发展.

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 60
- [2] Lee M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T, Snaith H 2012 *Science* **338** 643
- [3] Zhou H, Chen Q, Li G, Luo S, Song T, Duan H, Hong Z, You J, Liu Y, Yang Y 2014 *Science* **345** 542
- [4] Best Research-Cell Efficiency Chart from NREL <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [5] Kim Y, Jung E H, Kim G, Kim D, Kim B J, Seo J 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1801668
- [6] Wang M, Wang H, Li W, Hu X, Sun K, Zang Z 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 26421
- [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 2014 *Adv. Mater.* **26** 4107
- [8] Seo J, Park S, Kim Y C, Jeon N J, Noh J H, Yoon S C, Seok S I 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2642
- [9] Lyu M, Chen J, Park N G 2019 *J. Solid State Chem.* **269** 367
- [10] Chowdhury T H, Akhtaruzzaman M, Kayesh M E, Kaneko R, Noda T, Lee J J, Islam A 2018 *Sol. Energy* **171** 652
- [11] Sepalage G A, Meyer S, Pascoe A, Scully A D, Huang F, Bach U, Cheng Y B, Spiccia L 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 5650
- [12] Chen W, Deng L, Dai S, Wang X, Tian C, Zhan X, Xie S, Huang R, Zheng L 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 19353
- [13] Zuo C, Ding L 2015 *Small* **11** 5528
- [14] Yu W, Li F, Wang H, Alarousu E, Chen Y, Lin B, Wang L, Hedhili M N, Li Y, Wu K, Wang X, Mohammed O F, Wu T 2016 *Nanoscale* **8** 6173
- [15] Yang Y, Chen H, Zheng X, Meng X, Zhang T, Hu C, Bai Y, Xiao S, Yang S 2017 *Nano Energy* **42** 322
- [16] Islam M B, Yanagida M, Shirai Y, Nabetani Y, Miyano K 2017 *ACS Omega* **2** 2291
- [17] Ru P, Bi E, Zhang Y, Wang Y, Kong W, Sha Y, Tang W, Zhang P, Wu Y, Chen W, Yang X, Chen H, Han L 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1903487
- [18] Yin X, Guo Y, Xie H, Que W, Kong L B 2019 *Solar RRL* **3** 1900001
- [19] Zheng X, Song Z, Chen Z, Bista S S, Gui P, Shrestha N, Chen C, Li C, Yin X, Awni R A, Lei H, Tao C, Ellingson R J, Yan Y, Fang G 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 1972
- [20] Xu L, Chen X, Jin J, Liu W, Dong B, Bai X, Song H, Reiss P 2019 *Nano Energy* **63** 103860
- [21] Kim H S, Jang I H, Ahn N, Choi M, Guerrero A, Bisquert J, Park N G 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4633
- [22] Yin X, Que M, Xing Y, Que W 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 24495
- [23] Wang Y, Mahmoudi T, Rho W Y, Yang H Y, Seo S, Bhat K S, Ahmad R, Hahn Y B 2017 *Nano Energy* **40** 408
- [24] Sajid S, Elseman A M, Huang H, Ji J, Dou S, Jiang H, Liu X, Wei D, Cui P, Li M 2018 *Nano Energy* **51** 408
- [25] Yan X, Zheng J, Zheng L, Lin G, Lin H, Chen G, Du B, Zhang F 2018 *Mater. Res. Bull.* **103** 150
- [26] Corani A, Li M H, Shen P S, Chen P, Guo T F, El Nahhas A, Zheng K, Yartsev A, Sundstrom V, Jr Ponceca C S 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 1096
- [27] Scheideler W J, Rolston N, Zhao O, Zhang J, Dauskardt R H 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1803600
- [28] Seo Y H, Cho I H, Na S I 2019 *J. Alloys Compd.* **797** 1018
- [29] Kaneko R, Kanda H, Sugawa K, Otsuki J, Islam A, Nazeeruddin M K 2019 *Solar RRL* **3** 1900172
- [30] Park I J, Kang G, Park M A, Kim J S, Seo S W, Kim D H, Zhu K, Park T, Kim J Y 2017 *Chem. Sus. Chem.* **10** 2660
- [31] Kim J H, Liang P W, Williams S T, Cho N, Chueh C C, Glaz M S, Ginger D S, Jen A K 2015 *Adv. Mater.* **27** 695
- [32] Jung J W, Chueh C C, Jen A K 2015 *Adv. Mater.* **27** 7874
- [33] Huang A, Lei L, Chen Y, Yu Y, Zhou Y, Liu Y, Yang S, Bao S, Li R, Jin P 2018 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **182** 128
- [34] Wei Y, Yao K, Wang X, Jiang Y, Liu X, Zhou N, Li F 2018 *Appl. Surf. Sci.* **427** 782
- [35] Lee P H, Li B T, Lee C F, Huang Z H, Huang Y C, Su W F 2020 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **208** 110352
- [36] Qiu Z, Gong H, Zheng G, Yuan S, Zhang H, Zhu X, Zhou H, Cao B 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 7084
- [37] Chen W, Liu F Z, Feng X Y, Djurišić A B, Chan W K, He Z B 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1700722
- [38] Ge B, Qiao H, Lin Z, Zhou Z, Chen A, Yang S, Hou Y, Yang H 2019 *Sol. RRL* **3** 1900192
- [39] Hu Z, Chen D, Yang P, Yang L, Qin L, Huang Y, Zhao X 2018 *Appl. Surf. Sci.* **441** 258
- [40] Wang S, Zhang B, Feng D, Lin Z, Zhang J, Hao Y, Fan X, Chang J 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 9270
- [41] Chen W, Zhou Y, Wang L, Wu Y, Tu B, Yu B, Liu F, Tam H W, Wang G, Djurišić A B, Huang L, He Z 2018 *Adv. Mater.* **30** 1800515
- [42] Chen W, Wu Y, Fan J, Djurišić A-B, Liu F, Tam H W, Ng A, Surya C, Chan W K, Wang D, He Z 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1870091
- [43] Wang Z, Rong X, Wang L, Wang W, Lin H, Li X 2020 *ACS Appl. Mater. & Interfaces* **12** 8342
- [44] Li G, Jiang Y, Deng S, Tam A, Xu P, Wong M, Kwok H S 2017 *Adv. Sci.* **4** 1700463
- [45] Chen W, Wu Y, Yue Y, Liu J, Zhang W, Yang X, Chen H, Bi E, Ashraful I, Michael G, Han L 2015 *Science* **350** 944
- [46] Niu Q L, Deng Y, Cui D, Lv H, Duan X, Li Z, Liu Z, Zeng W, Xia R, Tan W, Min Y 2019 *J. Mater. Sci.* **54** 14134
- [47] He J, Xiang Y, Zhang F, Lian J, Hu R, Zeng P, Song J, Qu J 2018 *Nano Energy* **45** 471
- [48] Zhang J, Luo H, Xie W, Lin X, Hou X, Zhou J, Huang S, Ouyang W, Sun Z, Chen X 2018 *Nanoscale* **10** 5617
- [49] Li Z, Jo B H, Hwang S J, Kim T H, Somasundaram S, Kamaraj E, Bang J, Ahn T K, Park S, Park H J 2019 *Adv. Sci.* **6** 1802163
- [50] Wang S, Zhu Y, Wang C, Ma R 2020 *Org. Electron.* **78** 105627
- [51] Chen W, Zhou Y, Chen G, Wu Y, Tu B, Liu F Z, Huang L, Ng A M C, Djurišić A B, He Z 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1970068
- [52] Wang T, Cheng Z, Zhou Y, Liu H, Shen W 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 21730
- [53] Zhao J, Tavakoli R, Tavakoli M-M 2019 *Chem. Commun* **55** 9196
- [54] Wang T, Xie M, Abbasi S, Cheng Z, Liu H, Shen W 2020 *J. Power Sources* **448** 227584
- [55] Wang Q, Chueh C C, Zhao T, Cheng J, Eslamian M, Choy W C H, Jen A K 2017 *Chem. Sus. Chem.* **10** 3794
- [56] Du Y, Xin C, Huang W, Shi B, Ding Y, Wei C, Zhao Y, Li Y, Zhang X 2018 *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6** 16806
- [57] Zhai Z, Huang X, Xu M, Yuan J, Peng J, Ma W 2013 *Adv. Energy Mater.* **3** 1614
- [58] Sun Y, Chen W, Wu Y, He Z, Zhang S, Chen S 2019 *Nanoscale* **11** 1021
- [59] Wang T, Ding D, Zheng H, Wang X, Wang J, Liu H, Shen W 2019 *Solar RRL* **3** 1900045

REVIEW

Research progress of inverted planar perovskite solar cells based on nickel oxide as hole transport layer*

Wang Pei-Pei Zhang Chen-Xi[†] Hu Li-Na Li Shi-Qi
Ren Wei-Hua Hao Yu-Ying[‡]

(College of Physics and Optoelectronics, Key Lab of Advanced Transducers and Intelligent Control System, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(Received 11 November 2020; revised manuscript received 14 December 2020)

Abstract

In recent years, organic-inorganic hybrid perovskite solar cells (PSCs) have attracted wide attention due to their high photoelectric conversion efficiency and simple preparation process. Hole transport layer (HTL) is one of the most critical components in PSCs. As a kind of inorganic HTL material, nickel oxide (NiO_x) has been widely used in perovskite solar cells because of its excellent advantages, such as outstanding chemical stability, high carrier mobility, simple methods for its preparation, etc. In this paper, the applications of NiO_x HTL in planar PSCs are systematically summarized from the aspects of the improvement of its structure and photoelectric properties by doping and interface modification. The reasons for affecting the device performances, *i.e.* fill factor, open-circuit voltage, short-circuit current, photoelectric conversion efficiency, and stability are emphatically analyzed from several aspects, such as energy level matching, hole mobility and crystallinity. In addition, the future development directions of the planar PSCs are prospected.

Keywords: perovskite solar cells, interface engineering, inorganic hole transport layer, nickel oxide

PACS: 88.40.H-, 78.56.-a, 73.50.-h, 68.35.Ja

DOI: [10.7498/aps.70.20201896](https://doi.org/10.7498/aps.70.20201896)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62074108), the Joint Foundation of National Natural Science Foundation of China and Shanxi Coal-Based Low-Carbon Nurturing Project (Grant No. U1710115), the Major Special Projects of Shanxi Province in Science and Technology, China (Grant No. 20201101012), the Platform and Base Special Project of Shanxi, China (Grant No. 201805D131012-3), and the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 201901D211114).

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

[‡] Corresponding author. E-mail: haoyuying@tyut.edu.cn