

空穴传输材料在钙钛矿太阳能电池中的应用

冀婷¹, 王英奎¹, 张恒康¹, 李国辉¹, 李战峰², 郝玉英¹, 崔艳霞¹

(1. 太原理工大学物理与光电工程学院, 030024, 太原;

2. 太原理工大学新型传感与智能控制教育部重点实验室, 030024, 太原)

摘要: 针对钙钛矿太阳能电池空穴传输材料进行了综述, 主要介绍了近几年钙钛矿太阳能电池发展过程中一些典型的空穴传输材料, 对有机小分子、聚合物和无机材料3类空穴传输材料进行了分析总结。有机小分子空穴传输材料中对2, 2', 7, 7'-四[N, N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9, 9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD)的研究最多, 但其合成复杂, 成本过高, 研发一些低成本的类似物是目前有机小分子空穴传输材料的研究方向; 聚合物空穴传输材料中(3, 4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)、聚[双(4-苯基)(2, 4, 6-三甲基苯基)胺](PTAA)、聚(3-己基噻吩)(P3HT)3者均表现出不错的光电转换效率, 通过掺杂可提高导电性进而提高电池的效率; 无机空穴传输材料中效率最高的是CuSCN与NiO_x, 具有空穴迁移率高、带隙宽、合成简单、生产成本低等优点, 制备的电池均取得了超过20%的光电转换效率。课题组也一直致力于高性能低成本的空穴传输材料的研究, 已经合成了Cz-OMeTAD、SDF-OMeTAD、BDT2FMeDPA3种成本较低性能较好的有机小分子空穴传输材料。通过对目前各种空穴传输材料的优点及相关机制的介绍, 为人们后续不断探索研究, 以及发现更好的空穴传输材料提供帮助。随着更多新的材料被应用以及工艺的不断优化, 空穴传输材料将不断促进钙钛矿太阳能电池的市场化进程, 未来可期。

关键词: 钙钛矿; 太阳能电池; 空穴传输材料

中图分类号: TM914.4 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202010008 **文章编号:** 0253-987X(2020)10-0063-14



OSID 码

Application of Hole Transport Materials to Perovskite Solar Cells

Ji Ting¹, Wang Yingkui¹, Zhang Hengkang¹, Li Guohui¹,

Li Zhanfeng², Hao Yuying¹, Cui Yanxia¹

(1. College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control System, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: This paper reviews the hole transport materials (HTMs) in perovskite solar cells (PSCs). We mainly introduce some typical HTMs in the development of PSCs in recent years, summarize three kinds of HTMs, including organic small molecule, polymer and inorganic HTMs. 2, 2', 7, 7'-tetrakis [N, N-di (p-methoxyphenyl) amino] 9, 9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD) is one of organic small molecule HTMs emphatically researched, whose complex synthesis and high cost spur researchers to explore some low-cost analogues of organic small molecule HTMs. In polymer HTMs, poly (3, 4 ethylenedi-oxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT: PSS), P3HT poly(triaryl amine) (PTAA), and poly (3-hexylthiophene) (P3HT) all exhibit good photoelectric conversion efficiencies in PSCs, and doping can strengthen the

收稿日期: 2020-04-15。 作者简介: 冀婷(1981—),女,副教授;崔艳霞(通信作者),女,教授。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61922060,61775156);山西省自然科学基金资助项目(201803D421044)。

网络出版时间: 2020-06-30

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20200630.0943.002.html>

conductivity and thus improve the efficiency of the PSCs. In inorganic HTMs, CuSCN and NiO_x show the highest efficiencies and have the advantages of high hole mobility, wide band gap, simple synthesis and low production cost. The photoelectric conversion efficiencies have achieved higher than 20%. Our research group pays attention to the high-performance and low-cost HTMs, and has synthesized three kinds of organic small molecule HTMs with lower cost and better performance, i. e. , Cz-OMeTAD, SDF-OMeTAD and BDT2FMeDPA. By means of this introduction of advantages and related mechanisms of various HTMs, we try to provide some suggestions for researchers to explore better HTMs. With the application of new materials and the optimization of fabrication methods, HTMs are expected to continually promote the marketing process of PSCs.

Keywords: perovskite; solar cells; hole transport materials

近年来,能源短缺问题已经成为阻碍经济发展和世界和平的首要问题,是世界各国关注的焦点。传统的化石能源不仅储量有限、不可再生,其使用过程中还会给环境带来巨大污染。太阳能作为一种清洁可再生的能源正受到越来越多的关注,进而带动了全球光伏产业跨越式的发展。目前,市场上主要为第一代硅基太阳能电池,大约占了 90% 的市场份额,其余的约 10% 被以铜铟镓硒、碲化镉为代表的薄膜太阳能电池所占据。然而,硅基太阳能电池原材料成本比较高,制造工艺比较复杂;而以铜铟镓硒为代表的薄膜太阳能电池,虽然在实验室已获得了 19.2% 的光电转换效率,不过其制作过程复杂,成本高,且铟的天然储量相当有限,限制了它的发展;以碲化镉为代表的薄膜太阳能电池,由于镉的毒性会对环境造成危害,碲的天然储量也有限,成本高,也无法大批量的生产。在此背景下,开发新型的高效率、低成本太阳能电池引起各国研究者的巨大兴趣。

钙钛矿太阳能电池是目前高效率、低成本新型太阳能电池的典型代表。自 2009 年被发现以来,钙钛矿太阳能电池凭借良好的吸光性、优异的电荷传输速率、高的光电转换效率、工艺简单等一些优异的特点以及巨大的开发潜力而受到人们的广泛关注,曾被《科学》期刊评为 2013 年的十大突破性科技进展之一,被人们誉为“光伏领域的新希望”。2009 年, Miyasaka 等首先制得第一块钙钛矿太阳能电池^[1],它主要是以 CH₃NH₃PbBr₃ 和 CH₃NH₃PbI₃ 两种钙钛矿材料作为活性层,虽然其光电转换效率仅为 3.8%,但是为后人的研究奠定了基础。随着钙钛矿太阳能电池的发展,其光电转换效率正在不断提高,经过十年的发展,由麻省理工学院和韩国化学技术研究所共同研发的钙钛矿太阳能电池的效率已经取得了跨越式提高。截至 2019 年 8 月,钙钛矿太阳能电池的

实验室效率已经达到 25.2%^[2]。

钙钛矿太阳电池的典型结构由 3 部分组成:①用于吸光的钙钛矿层;其中激子产生并分离成电子和空穴;②载流子传输层,包括电子传输层(将电子从钙钛矿层提取并传输到阴极)以及空穴传输层(将空穴从钙钛矿层提取并传输到阳极);③电极,包括阳极和阴极,主要由 ITO、FTO 以及金属(金、银)等构成。从结构上看,钙钛矿太阳电池分为两种类型:正置结构和倒置结构(见图 1)。其分类由结构中半导体层的排列顺序决定,一般把制备顺序为基底、阴极、电子传输层、钙钛矿吸收层、空穴传输层、阳极的钙钛矿太阳电池称为正置结构器件,反之为倒置结构的器件。钙钛矿太阳电池的能级结构和电荷的转移过程如图 2 所示,太阳光照射到钙钛矿电池后,钙钛矿受光激发产生电子和空穴,电子转移到电子传输层的最低未占分子轨道(LUMO)或导带,再转移到阴极;空穴转移到空穴传输层的最高占据分子轨道(HOMO)或价带,再转移到阳极,最后通过外电路组成回路产生光电流。由此可以看出,电子传输层与空穴传输层在钙钛矿太阳电池中起着至关重要的作用。



图 1 钙钛矿太阳电池结构图

本文以空穴传输层在钙钛矿太阳电池中的应用展开介绍。空穴传输层将钙钛矿层产生的空穴传输到阳极,是一种有选择性的高速率传输空穴的材料,性能好的空穴传输材料能够单一地传输空穴并阻挡

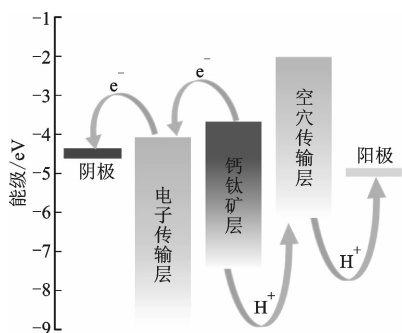


图 2 钙钛矿太阳能电池的能级和电荷转移示意图

电子。另外,空穴传输材料本身的能级要与钙钛矿 HOMO 能级良好匹配,空穴容易从能级低的地方运动到能级高的地方,所以空穴传输材料的 HOMO 能级或价带要高于钙钛矿材料的价带最大值,并低于阳极的功函数,以便于将空穴从钙钛矿层传输至阳极。为了提高钙钛矿太阳能电池效率,需要选择合适的空穴传输层。本文以空穴传输层在钙钛矿太阳能电池中的应用为出发点,归纳了近年来部分研究成果。

1 空穴传输材料的应用

空穴传输材料在钙钛矿太阳能电池中发挥着重要的作用,因为它需要快速有效地提取和传输钙钛矿产生的空穴。为了更高效地提取和传输空穴,空穴传输材料应该具备以下特性:①与钙钛矿相匹配的能带结构,HOMO 能级或价带要高于钙钛矿材料的价带,LUMO 能级或导带要高于钙钛矿材料的导带,这样可以保证空穴的传输并阻挡电子的传输;②空穴传输材料的吸收光谱范围要尽可能地不与钙钛矿材料的吸收光谱发生重叠,最好还能起到补充作用,拓宽吸收光谱的范围,这样有助于吸收更多的太阳光,提高钙钛矿太阳能电池的性能;③较高的空穴迁移率,保证钙钛矿材料产生的空穴可以快速传输到电极,以减少空穴发生复合的可能性,而且研究表明,较低的迁移率会显著增加空穴传输过程中的欧姆损耗,从而降低填充因子,当迁移率从 $10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 提高到 $10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 时,填充因子从 22% 提高到 80%^[3];④所制备的薄膜具有良好的疏水性和热稳定性,有助于提高钙钛矿太阳能电池的稳定性;⑤在常见的有机溶剂中有良好的溶解性,可以容易成膜。

空穴传输材料可分为有机材料与无机材料两种,有机又分为小分子和聚合物。有机材料小分子空穴传输材料主要是 2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴 (Spiro-OMeTAD)

等,有机聚合物空穴传输材料主要为(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)和聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA)等。无机空穴传输材料主要有 NiO、CuSCN、CuO 等。

1.1 有机小分子空穴传输材料

1.1.1 Spiro-OMeTAD 目前研究有机小分子材料做钙钛矿太阳能电池空穴传输材料最多的是 Spiro-OMeTAD,这种材料自 1998 年问世以来,在太阳能电池的光电转换效率方面一直表现优异。Spiro-OMeTAD 最初用于染料敏化太阳能电池,只取得了 0.74% 的光电转换效率,使用添加剂 4-tert-butylpyridine (t-BP) 和 lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (LiTFSI),可以提高空穴传输材料的电导率,进而将光电转换效率提高到 2.56%^[4]。2014 年,Jeon 等发现引入甲氧基能够控制材料的氧化还原电位,调节材料的 HOMO 能级,他们制备了基于对位甲氧基的 pp-Spiro-OMeTAD,邻位的 po-Spiro-OMeTAD 以及间位的 pm-Spiro-OMeTAD,通过改变甲氧基的位置,导致材料氧化还原电位的增加,HOMO 能级从 -5.22 eV 下降到 -5.31 eV (见图 3)。用上述 3 种合成材料制备的器件的光电转换效率(η)分别是 14.9%、16.7% 和 13.9%,对应的短路电流密度(J_{sc})分别是 20.70 、 21.20 、 $21.10 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$,开路电压(V_{oc})分别是 1.00、1.02、1.01 V,填充因子(F_F)分别是 71.10%、77.60%、65.20%^[5],如表 1 所示。硫取代基和氮取代基可以有效地调节光电材料的能级,2014 年,Huang 等合成了 3 种用硫、氮作取代基的有机材料 Spiro-S、Spiro-N、Spiro-E。与 Spiro-OMeTAD 相比,这 3 种材料都有更好的浸润性,使得钙钛矿晶粒尺寸更大,成膜更好,其中以 Spiro-S 做空穴传输材料所制备的钙钛矿太阳能电池的性能是 $\eta = 15.92\%$, $J_{sc} = 19.15 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc} = 1.06 \text{ V}$, $F_F = 78.00\%$ ^[6]。虽然 Spiro-OMeTAD 被认为是目前最成功的空穴传输材料,但由于其合成方法繁琐,合成成本较高,限制了其未来大规模应用^[7]。为了解决这些问题,2016 年,Hagfeldt 和他的同事研发了一种低成本的类似物(X59),以此制备的太阳能电池取得了不错的性能, $\eta = 19.8\%$, $J_{sc} = 23.40 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc} = 1.13 \text{ V}$, $F_F = 73.00\%$ ^[8]。2018 年,Xu 等也设计合成了一种低成本的 Spiro-[fluorene-9,90-xanthene] (SFX)(X60),仅需两个合成步骤即可获得,以此材料制备的钙钛矿太阳能电池的性能参数为 $\eta = 19.84\%$, $J_{sc} = 24.20 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc} = 1.14 \text{ V}$,

表 1 有机小分子材料作空穴传输层的器件性能参数

器件结构	$J_{sc}/(10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	$F_F/\%$	$\eta/\%$	年份	文献
ITO/TiO ₂ /Perovskite/Spiro-OMeTAD/Au	24.80	1.07	80.50	21.30	2018	[24]
ITO/TiO ₂ /Perovskite/pm-Spiro-OMeTAD/Au	21.10	1.01	65.20	13.90	2014	[5]
ITO/TiO ₂ /Perovskite/po-Spiro-OMeTAD/Au	21.20	1.02	77.60	16.70	2014	[5]
ITO/TiO ₂ /Perovskite/pp-Spiro-OMeTAD/Au	20.70	1.00	71.10	14.90	2014	[5]
ITO/Spiro-E/Perovskite/PCBM/ZnO nanoparticles/Al	18.24	1.07	80.00	15.75	2016	[6]
ITO/Spiro-N/Perovskite/PCBM/ZnO nanoparticles/Al	16.55	0.96	75.00	11.92	2016	[6]
ITO/Spiro-S/Perovskite/PCBM/ZnO nanoparticles/Al	19.15	1.06	78.00	15.92	2016	[6]
FTO/TiO ₂ /perovskite/X59/Au	23.40	1.13	73.00	19.80	2016	[8]
FTO/TiO ₂ /perovskite/X60/Au	24.20	1.14	71.00	19.84	2016	[9]
ITO/SnO ₂ /C ₆₀ /Perovskite/PPyra-XA/MoO ₃ /Ag	19.10	1.07	78.70	16.08	2017	[10]
ITO/SnO ₂ /C ₆₀ /Perovskite/PPyra-TXA/MoO ₃ /Ag	20.60	1.10	79.70	18.06	2017	[10]
ITO/SnO ₂ /C ₆₀ /Perovskite/PPyra-ACD/MoO ₃ /Ag	11.28	0.77	57.70	5.01	2017	[10]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/H101/Au	20.50	1.04	65.00	13.80	2014	[11]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/EDOT-OMeTPA/Au	18.90	0.95	61.00	11.00	2015	[12]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/KTM3/Au	13.00	1.08	78.30	11.00	2014	[13]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/H111/Au	19.80	1.08	72.00	15.40	2014	[14]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/H112/Au	20.00	1.07	71.00	15.20	2014	[14]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/Di-TPA/Au	20.50	1.03	73.30	15.30	2016	[17]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/Tri-TPA/Au	21.40	1.03	74.40	16.30	2016	[17]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/Tetra-TPA/Au	22.00	1.05	78.00	17.90	2016	[17]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/Z33/Au	20.53	1.09	66.00	15.40	2016	[18]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/Z34/Au	21.25	1.06	70.00	16.10	2016	[18]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/Z35/Au	18.07	0.98	61.00	11.30	2016	[18]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/FA-MeOPh/Au	18.39	0.92	69.80	11.86	2014	[15]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/TPA-MeOPh/Au	17.33	0.99	62.70	10.79	2014	[15]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/OMeTPA-FA/Au	20.98	0.97	67.00	13.63	2014	[16]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/OMeTPA-TPA/Au	20.88	0.95	62.00	12.31	2014	[16]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/HTM1/Au	20.53	1.01	71.70	13.86	2016	[19]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/HTM2/Au	19.09	1.04	70.40	15.24	2016	[19]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/BDT2FMeDPA/Carbon	21.40	1.00	66.00	14.50	2018	[22]
FTO/SnO ₂ /Perovskite/SDF-OMeTAD/Au	19.06	1.10	62.00	13.01	2017	[21]
FTO/SnO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Cz-OMeTAD/Au	22.26	1.14	71.00	17.81	2017	[20]
FTO/TiO ₂ /TiO ₂ and SnO ₂ /Perovskite/V1221/Au	23.63	1.03	73.00	17.81	2020	[23]
FTO/TiO ₂ /TiO ₂ and SnO ₂ /Perovskite/V1225/Au	23.65	1.03	73.10	17.81	2020	[23]

$F_F=71.00\%^{[9]}$ 。后来,为了探索更好的基于 Spiro 的空穴传输材料,2016 年,Chi 等为了探索由氮(N)、氧(O)和硫(S)不同插入元素对其性质的影响,分别合成了 PPyra-ACD, PPyra-XA 和 PPyra-TXA。通过对比分析发现 PPyra-ACD 的空穴迁移率最低,为 $4.39 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, PPyra-XA 的空穴迁移率为 $7.03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, PPyra-TXA 的空穴迁移率为 $9.15 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。硫原子与钙钛矿中铅原子相互作用使 PPyra-TXA 具有更好的空穴提取能力,以 PPyra-TXA 为空穴

传输材料制备的钙钛矿太阳能电池 $\eta=18.06\%$, $J_{sc}=20.60 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc}=1.10 \text{ V}$, $F_F=0.79\%^{[10]}$ 。
1.1.2 噻吩 噻吩类化合物由于具有良好的光电性能,特别是高的空穴迁移率,被广泛应用于钙钛矿太阳能电池中。2011 年,Grimsdale 等研发了一种基于 3,4-乙炔二氧噻吩(EDOT)的新型有机小分子 H101,以 H101 做空穴传输材料制备的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率达到 $13.8\%^{[11]}$ 。这种新的有机小分子的主要特征是它的合成方法简单,一步法即可合成。2015 年,Petrus 等也设计了一个具有类

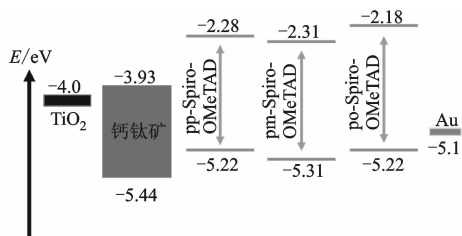


图 3 pm-Spiro-OMeTAD、po-Spiro-OMeTAD、pp-Spiro-OMeTAD 3 种材料太阳电池的能级图^[5]

似结构的有机小分子 EDOT-OMeTPA, 它的合成法也很简便而且反应的唯一副产品是水, 制备的钙钛矿太阳电池 $\eta > 11\%$, $J_{sc} = 18.90 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc} = 0.95 \text{ V}$, $F_F = 78.30\%$ ^[12] (见图 4)。尽管与 H101 相比, 使用 EDOT-OMeTPA 作为空穴传输材料制备的钙钛矿太阳电池的光电转换效率相对较低, 但它的合成步骤简单, 反应产物对环境无污染。2014 年, Mhaisalkar 等设计了一种以 4 个甲氧基三苯胺基团为受体基团的旋转十字型噻吩核小分子, 利用这种新的有机小分子作为空穴传输材料制备的钙钛矿太阳电池获得了 11% 的光电转换效率^[13]。随后他们又合成了另外两个类似的有机小分子 H111 和 H112, 将它们作为空穴传输材料制备的钙钛矿太阳电池分别取得了 15.4% 和 15.2% 的光电转换效率^[14]。这两个新的有机小分子分别被一个和两个 MeO-TPA 基取代, 由于存在许多甲氧基, 提高了它的稳定性和溶解度, 而且其 HOMO 能级更低, 有助于空穴的快速提取, 也改善了开路电压。

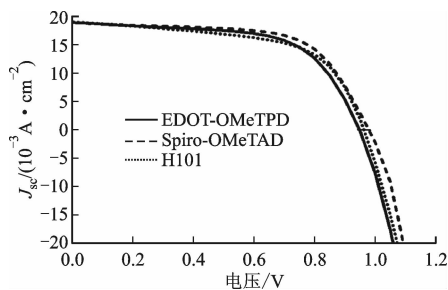


图 4 3 种材料制备的太阳电池的 J - V 曲线^[12]

1.1.3 三苯胺 从化学结构来说, 三苯胺 (TPA) 单元是有机活性材料最常用的组成单元之一, 在有机电致发光二极管、染料敏化太阳电池、有机光伏和有机场效应晶体管中都有广泛的应用, 因为它具有传输空穴的能力。2014 年, Ko 等以 TPA 和熔融三苯胺 (FA) 为核心, 设计了两种材料 TPA-OMePh 和 FA-OMePh, 基于这两种材料的钙钛矿太阳电池的光电转换效率分别为 11.86% 和 10.79%, 略低于基于 Spiro-OMeTAD 的钙钛矿太阳电池的光电转

换效率 (12.75%), 与 Spiro-OMeTAD 相比较, 这两种材料更稳定、合成更简单、价格更低廉^[15]。与上两种材料类似, 随后他们又设计了 OMeTPA-FA 和 OMeTPA-TPA, 是以对甲氧基为侧基, 以 OMeTPA-FA 为空穴传输材料制备的钙钛矿太阳电池取得了更高的性能, $\eta = 13.63\%$, $J_{sc} = 20.98 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc} = 0.97 \text{ V}$, $F_F = 67.00\%$ ^[16]。2016 年, Park 等基于对环芳烃与三苯胺 (TPA) 合成了 Di-TPA、Tri-TPA、Tetra-TPA 3 种空穴传输材料, 用这 3 种材料做空穴传输材料制备钙钛矿太阳电池, 其中 Tetra-TPA 取得了最高的光电转换效率, $\eta = 17.9\%$, $J_{sc} = 22.00 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc} = 1.05 \text{ V}$, $F_F = 78.00\%$ ^[17]。同年, Zhang 等研发了基于四甲氧基三苯胺 (MeOTPA) 的 3 种新型的空穴传输材料 Z33、Z34、Z35, 通过引入与烯烃键连接的对称供电子基团作为 π 桥, 调整它的能级与钙钛矿能级相匹配, 使用 Z34 做空穴传输材料制备的钙钛矿太阳电池的光电转换效率最高, $\eta = 16.1\%$, $J_{sc} = 21.25 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc} = 1.06 \text{ V}$, $F_F = 70.00\%$, 与使用 P 掺杂的 Spiro-OMeTAD 的电池效率相当。而且, 在湿度为 30% 的条件下, 基于 Z33、Z34、Z35 的钙钛矿太阳电池的稳定性优于以 Spiro-OMeTAD 为空穴传输材料的钙钛矿太阳电池 (见图 5)。更重要的是, 这 3 种材料的合成成本远远低于 Spiro-OMeTAD 的合成成本^[18]。

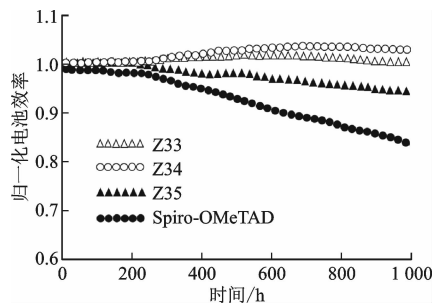


图 5 4 种材料制备的太阳电池稳定性对比曲线^[18]

1.1.4 其他 研究人员还合成了一些其他的有机材料做空穴传输层用于钙钛矿太阳电池中, 如 2016 年, Petrikyte 等基于吡啶和吡唑合成了 HTM1 和 HTM2 两种有机材料, 其中以 HTM2 为空穴传输材料制备的钙钛矿太阳电池取得了 15.24% 的光电转换效率, 与同结构的基于 Spiro-OMeTAD 的器件相比, 虽然效率略低, 但是 HTM2 成本低, 可以在空气中进行操作, 不需要高温退火^[19]。2017 到 2018 年间, 本文课题组先后合成了 Cz-OMeTAD、SDF-OMeTAD、BDT2FMeDPA 3 种空穴传输材料, 其中

基于 Cz-OMeTAD 的钙钛矿太阳能电池取得了 17.8% 的光电转换效率,同结构下 Spiro-OMeTAD 器件取得了 18.6% 的光电转换效率,与 Spiro-OMeTAD 相比,Cz-OMeTAD 的成本要低得多;基于 BDT2FMeDPA 制备的钙钛矿太阳能电池取得了 14.5% 的光电转换效率, J_{sc} 为 $21.40 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, V_{oc} 为 1.00 V, F_F 为 66.00%,器件在空气中表现出良好的稳定性,在空气中放置 30 d 后仍然保持了 90% 以上的初始效率^[20-22]。2020 年,Rakstys 等合成了一套基于碳氮唑单元 π 延伸的新型空穴传输材料 V1207、V1209、V1221、V1225,其中基于 V1221、V1225 的钙钛矿太阳能电池都取得了 17.81% 的光电转换效率,二者相比,基于 V1221 的器件重复性更高,对应的 $J_{sc} = 23.63 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc} = 1.03 \text{ V}$, $F_F = 73.00\%$ ^[23]。

1.2 聚合物空穴传输材料

目前,聚合物做钙钛矿太阳能电池空穴传输材料应用最多的是 PEDOT:PSS、PTAA 以及聚(3-己基噻吩)(P3HT)。其中,PTAA 在以聚合物做空穴传输材料的钙钛矿太阳能电池中保持最高的光电转换效率^[25]。

1.2.1 PEDOT:PSS PEDOT:PSS 是第 1 种应用在倒置结构钙钛矿太阳能电池中的聚合物空穴传输材料,虽然最初制备的钙钛矿太阳能电池光电转换效率只有 1.6%,但为后人的继续研究开辟了道路^[26]。

2014 年,You 等制备了以 PEDOT:PSS 为空穴传输材料的钙钛矿太阳能电池,采用低温处理技术制备的电池 $\eta = 11.5\%$, $J_{sc} = 18.50 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc} = 0.87 \text{ V}$, $F_F = 72.00\%$ ^[27],见表 2。PEDOT:PSS 被广泛应用归因于它透射率高,制造成本低,可在常温下空气中旋涂,但它的能级不能与钙钛矿能级很好地匹配,电导率也较低,所以人们在运用 PEDOT:PSS 时都会进行掺杂^[28]。2017 年,Hu 等发现将 NaCl 引入到 PEDOT:PSS 中能够提高它的导电性和空穴提取能力^[29]。同年,Huang 等首次用多巴胺来修饰 PEDOT:PSS,研发了一种新的空穴传输材料(DA-PEDOT:PSS),由于多巴胺是碱性的,它降低了 PEDOT:PSS 的酸性,从而提高了钙钛矿太阳能电池的稳定性。相比于 PEDOT:PSS,DA-PEDOT 的功能函数更高,以 DA-PEDOT:PSS 为空穴传输材料制备的钙钛矿太阳能电池 $\eta = 16.4\%$, $J_{sc} = 20.10 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc} = 1.05 \text{ V}$, $F_F = 76.00\%$ 。在稳定性方面,氮气环境下放置 28 d 后,基于 DA-PEDOT:PSS 的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率和

基于 PEDOT:PSS 的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率分别保持 85.4% 和 60.4%,基于 DA-PEDOT:PSS 的器件更稳定^[30]。

Liu 等将 F4-TCNQ 作为添加剂引入到 PEDOT:PSS 中,提高了 PEDOT:PSS 的导电性,基于掺杂的 PEDOT:PSS 制备的钙钛矿太阳能电池 $\eta = 17.2\%$, $J_{sc} = 21.93 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc} = 1.02 \text{ V}$, $F_F = 77.00\%$ ^[31]。2018 年,Fan 等首次将偏钨酸铵水合物(AMH)引入到 PEDOT:PSS 中,不仅提高了 PEDOT:PSS 薄膜的导电性而且不影响其透射率,而且在掺杂后的 PEDOT:PSS 表面旋涂钙钛矿,制备的钙钛矿薄膜平均晶粒尺寸较大且光滑致密,掺杂后的 PEDOT:PSS 所制备的钙钛矿太阳能电池 $\eta = 14.61\%$, $J_{sc} = 22.25 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc} = 0.92 \text{ V}$, $F_F = 74.68\%$ ^[32]。Liu 等以 PEDOT:PSS 为空穴传输材料,并将 PEDOT:PSS 作为添加剂加入到钙钛矿中,使钙钛矿膜的质量更好,通过调节不同浓度的 PEDOT:PSS,最终取得了光电转换效率为 17.56% 的钙钛矿太阳能电池, J_{sc} 为 $22.40 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, V_{oc} 为 0.99 V, F_F 为 78.70%^[33]。

随着金属纳米晶在在太阳能电池方面表现出的潜力,Sun 等将金银合金纳米晶掺杂进 PEDOT:PSS 中,以此制备的钙钛矿太阳能电池 $\eta = 16.76\%$, $J_{sc} = 21.89 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc} = 1.02 \text{ V}$, $F_F = 77.20\%$,通过表征发现,器件具有更好的吸光能力,空穴提取速率也提高了^[34](见图 6)。Zhu 等将 CrO_3 加入到 PEDOT:PSS 中,在其上旋涂的钙钛矿薄膜更均匀,并在可见光范围内的吸收得到了增强,制备的钙钛矿太阳能电池 $\eta = 16.9\%$, $J_{sc} = 22.83 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc} = 0.98 \text{ V}$, $F_F = 75.00\%$ ^[35]。

离子液体具有良好的稳定性、高导电性和低流动性也被用做添加剂,2019 年,Zhou 等将离子液体 1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC) 掺杂进 PEDOT:PSS,研究发现,适量的 EMIC 掺杂可以有效地降低 PEDOT:PSS 的功函数,改善 PEDOT:PSS 在钙钛矿太阳能电池中的导电性和表面形貌,基于这种掺杂材料为空穴传输层制备的钙钛矿太阳能电池,分别取得了从 18.4% 到 20.06% 不等的光电转换效率^[28]。

1.2.2 PTAA PTAA 作为空穴传输材料应用于钙钛矿太阳能电池,表现出了优异的性能,不仅具有与钙钛矿相匹配的能级还有更高的传输性能,是目前比较理想的空穴材料。然而 PTAA 作为聚合物有机半导体也存在着导电性差的问题,在实际应用时

表 2 聚合物作空穴传输层的器件性能参数

器件结构	$J_{sc}/(10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	$F_F/\%$	$\eta/\%$	年份	文献
ITO/PEDOT:PSS/Perovskite/PCBM/Al	18.50	0.87	72.00	11.50	2014	[27]
ITO/NaCl-PEDOT:PSS/Perovskite/PCBM/RhB/LiF/Ag	20.50	1.08	81.90	18.10	2017	[29]
ITO/DA-PEDOT:PSS/Perovskite/PCBM/BCP/Ag	20.10	1.05	76.00	16.65	2017	[30]
ITO/F4-TCNQ-PEDOT:PSS/Perovskite/PCBM/BCP/Ag	21.93	1.02	77.00	17.22	2017	[31]
ITO/AMH-PEDOT:PSS/Perovskite/PCBM/Bphen/Ag	22.25	0.92	74.68	15.34	2018	[32]
ITO/PEDOT:PSS/Perovskite/PCBM/Bphen/Ag	22.40	0.99	78.70	17.56	2018	[33]
ITO/AuAg-PEDOT:PSS/Perovskite/PCBM/LiF/Al	21.89	1.02	77.20	16.76	2018	[34]
ITO/CrO ₃ -PEDOT:PSS/Perovskite/PCBM/Ag	22.83	0.98	75.00	15.80	2018	[35]
ITO/EMIC-PEDOT:PSS/Perovskite/PCBM/C ₆₀ /BCP/Ag	22.96	1.09	75.00	18.77	2019	[28]
ITO/TiO ₂ /Perovskite/PTAA/Au	16.50	1.00	72.70	12.00	2013	[36]
ITO/PTAA:F4-TCNQ/Perovskite/PCBM/C ₆₀ /BCP/Ag	21.60	1.09	74.00	17.50	2015	[37]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/PTAA:LAD/Au	21.89	1.03	80.00	18.03	2018	[38]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/PTAA:t-BAP;Li-TFSI/Au	22.34	1.02	78.00	17.77	2018	[38]
ITO/PTAA/Perovskite/PCBM/BCP/Ag	23.17	1.04	79.00	19.07	2018	[51]
FTO/PTAA:CuI/Perovskite/PCBM/BCP/Ag	21.02	1.09	65.00	15.07	2019	[39]
FTO/PTAA:CuSCN/Perovskite/PCBM/BCP/Ag	21.92	1.12	75.00	18.16	2019	[39]
ITO/PTAA/Perovskite/PCBM/BCP/Ag	22.44	1.08	71.00	18.11	2019	[40]
ITO/PTAA/Perovskite/PCBM/Ag	22.50	1.14	83.50	20.80	2020	[41]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/P3HT/Au	14.00	0.99	65.00	9.30	2014	[43]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/P3HT:P2/Au	21.80	0.86	52.00	9.70	2015	[44]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/P3HT:Au/Au	22.05	0.75	64.79	10.71	2015	[45]
ITO/PCBM/Perovskite/P3HT;Li/Au	22.16	0.90	66.40	13.22	2016	[46]
ITO/PCBM/Perovskite/Co-P3HT/Au	21.64	1.05	67.60	15.32	2017	[47]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/P3HT;Li-TFSI:TBP/Au	22.73	1.02	72.50	16.81	2018	[48]
ITO/P3HT/Perovskite/C ₆₀ /BCP/Cu	20.10	1.00	80.00	16.10	2018	[49]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/NBH/WBH/P3HT/Au	24.92	1.15	79.90	22.80	2019	[50]

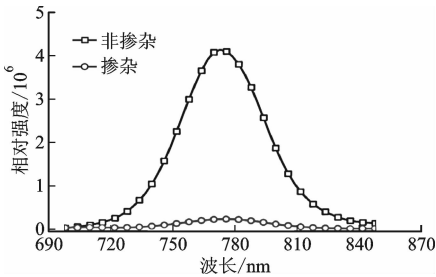


图 6 掺杂与非掺杂的稳态光致发光光谱对比图^[34]

需要对 PTAA 进行掺杂以提高器件的性能。

以 PTAA 为空穴传输材料制备钙钛矿太阳能电池的研究最早是在 2013 年,Seok 等制备了一种三明治结构的钙钛矿太阳能电池,大大提高了电池的开路电压和填充因子,相应的器件性能 $\eta=12\%$, $J_{sc}=16.50 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc}=1.00 \text{ V}$, $F_F=72.70\%$ ^[36]。2015 年,Wang 等将 F4-TCNQ 以不同浓度掺杂进

PTAA 中,通过掺杂使器件的串联电阻降低了 1/3,填充因子以及光电转换效率都得到了相应的提高^[37]。2018 年,Luo 等用路易斯酸掺杂(LAD)PTAA,并与时下应用最多的 Li-TFSI/t-BP 掺杂进行了对比表明,LAD 掺杂过的 PTAA 提高了空穴的提取能力,减少了电荷复合,表现出了更高的光电转换效率,更稳定的性能以及更低的迟滞现象^[38]。陈文波等用 BCF 掺杂 PTAA,提高了 PTAA 的导电性,以此制备的钙钛矿太阳能电池 $\eta=19.07\%$, $J_{sc}=21.37 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc}=1.04 \text{ V}$, $F_F=79.00\%$ 。2019 年,Liu 等又将 CuSCN、CuI 对 PTAA 进行掺杂,以二者所制备的器件性能来看,CuSCN 掺杂的器件性能更好,使用 CuSCN 掺杂的 PTAA 制备的钙钛矿太阳能电池,光电转换效率显著提高,从 14.22% 提高到 18.16% (见图 7),同时开路电压和

短路电流以及填充因子也都得到提高,器件的稳定性也得到了改善^[39]。

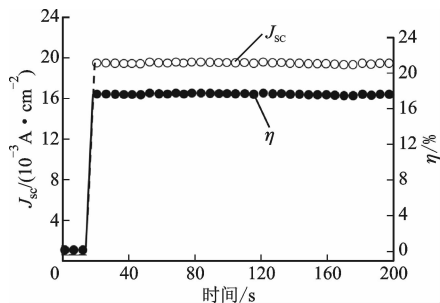


图7 器件的电流密度与光电转换效率的变化情况^[39]

Zhao 等发现人们最常用的掺杂剂 F4-TCNQ、Li-TFSI、t-BP 虽然取得了可观的电池效率,但有着一些缺点。F4-TCNQ 价格昂贵;Li-TFSI 具有吸湿性,易溶于液体,会导致空穴传输层和钙钛矿材料的快速衰变,锂离子会加剧迟滞效应;t-BP 的沸点较低,这意味着制备的器件在储存或工作过程中会损坏,而且 t-BP 会腐蚀钙钛矿材料,这些都会影响器件的稳定性,随后他们采用低温法制备了以非掺杂 PTAA 为空穴传输材料的倒置平面钙钛矿太阳能电池 $\eta = 18.11\%$, $J_{sc} = 22.44 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc} = 1.08 \text{ V}$, $F_F = 71.00\%$ ^[40]。2020 年, Xu 等通过将 PTAA 与聚苯乙烯(PS)混合旋涂薄膜,最后再将 PS 洗去得到无掺杂的 PTAA 薄膜,利用 PS 的结构化让 PTAA 发生形变,降低了内部光学反射,提高了器件的性能,制备的钙钛矿太阳能电池 $\eta = 20.8\%$, $J_{sc} = 22.50 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc} = 1.14 \text{ V}$, $F_F = 83.50\%$,如果在玻璃上使用防反射涂层,让更多的光进入器件,光电转换效率能够进一步提高到 21.6% ^[41]。

1.2.3 P3HT 2013 年, Bi 等首次以 P3HT 为空穴传输材料制备了钙钛矿太阳能电池,取得了 1.6% 的光电转换效率^[42]。虽然效率不高,但 P3HT 也是一种优异的空穴传输材料,具有优异的光电性能、低成本和易于制造等优点,于是人们开始研究这种材料。2014 年, GIACOMO 等以 P3HT 为空穴传输材料制备的钙钛矿太阳能电池取得了 9.3% 的光电转换效率(见图 8), J_{sc} 为 $14.00 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, V_{oc} 为 0.99 V , F_F 为 65.00% ,是当时所能达到的最高效率,同时也说明 P3HT 有作为高效钙钛矿太阳能电池的空穴传输材料的潜力^[43]。2015 年, Zhang 等将 Li-TFSI 和 D-TBP 作为添加剂掺杂进 P3HT 中,增强了电荷传输,减少了界面上的电荷复合,取得了 9.7% 的光电转换效率^[44]。随后 Wang 等又以金颗粒

粒进行掺杂,使得 P3HT 导电性和载流子迁移率提高了约 4 倍,以此制备的钙钛矿太阳能电池 $\eta = 10.71\%$, $J_{sc} = 22.05 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc} = 0.75 \text{ V}$, $F_F = 64.79\%$,取得了一个小突破^[45]。2016 年, Park 等发现 Li 掺杂过的 P3HT 具有更高的空穴提取效率,与金电极的接触电阻率也更低,以此制备钙钛矿太阳能电池 $\eta = 13.2\%$, $J_{sc} = 22.16 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc} = 0.90 \text{ V}$, $F_F = 66.40\%$ ^[46]。2017 年, Jung 等运用 Co(II)-TFSI 对 P3HT 进行 p 型掺杂,增强了 P3HT 的电导率,并导致 HOMO 能级下移,得到 $\eta = 16.28\%$, $J_{sc} = 21.64 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc} = 1.05 \text{ V}$, $F_F = 67.60\%$ ^[47]。

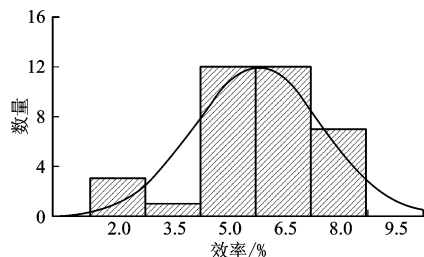


图8 基于 P3HT 制备的太阳能电池取得的效率分布^[43]

2018 年, Nia 等以无掺杂的 P3HT 为空穴传输材料,利用一种晶体工程的方法沉积了钙钛矿薄膜,这种方法显著提高了 P3HT 与钙钛矿层的直接接触,制备的钙钛矿太阳能电池取得了 16.8% 的光电转换效率^[48]。Nehe 等研究发现,氧等离子体处理可以提高 p 型聚合物的导电性,有利于更有效地提取电荷,因此他们用氧等离子体处理了聚合物 P3HT,制备了倒置结构的钙钛矿太阳能电池,基于这种无掺杂的 P3HT 的钙钛矿太阳能电池也取得了大于 16% 的光电转换效率^[49]。目前,使用 P3HT 为空穴传输材料的钙钛矿太阳能电池的光电转换效率大多都在 16% 左右,最近 Jung 等也是以无掺杂的 P3HT 做空穴传输材料制备了钙钛矿太阳能电池,在钙钛矿层上引入一种双层卤化物结构,目的是有效地减少钙钛矿层与 P3HT 层的界面复合,以此制备的钙钛矿太阳能电池 $\eta = 22.7\%$, $J_{sc} = 24.92 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc} = 1.15 \text{ V}$, $F_F = 79.90\%$ ^[50]。

1.3 无机空穴传输材料

无机半导体材料具有空穴迁移率高、带隙宽、合成简单、生产成本低等优点,作为空穴传输材料方面表现出了良好的应用前景,目前常用的无机材料有 Cu_2O 、 CuI 、 CuSCN 、 NiO 等。

1.3.1 CuO 和 Cu_2O CuO 和 Cu_2O 是非常典型的 p 型半导体,非常适合作钙钛矿太阳能电池的空穴

传输材料,因为 CuO 和 Cu_2O 的能带与钙钛矿的能带很匹配。Pal 等采用连续离子层吸附的方法制备了 Cu_2O 薄膜,并制备了 $\text{ITO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PCBM}/\text{Al}$ 结构的钙钛矿太阳能电池,取得了 8.23% 的光电转换效率^[52],见表 3。Ding 等设计了一种简便的低温方法来制备 CuO 和 Cu_2O 薄膜,分别获得了 12.16% 和 13.35% 的光电转换效率^[53]。最近, Liu 等使用硅烷偶联剂对 Cu_2O 量子点进行处理, Cu_2O 硅烷偶联剂作用下进行自组装,最后再洗去硅烷偶联剂(见图 9),得到 $\eta=18.9\%$, $J_{\text{sc}}=22.20 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{\text{oc}}=1.15 \text{ V}$, $F_{\text{F}}=74.20\%$ ^[54]。

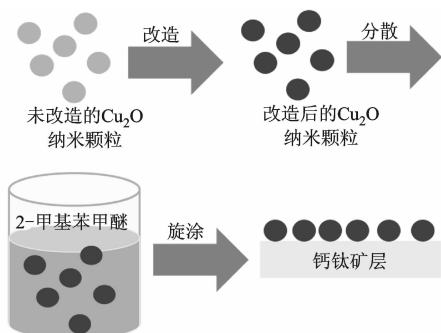


图 9 Cu_2O 薄膜的沉积过程示意图^[54]

1.3.2 CuI 2014 年,Christians 等第 1 次用 CuI 作空穴传输材料制备钙钛矿太阳能电池,取得了约 6% 的光电转换效率^[55]。虽然效率不高,但是 CuI 的空穴迁移率非常高,比 Spiro-OMeTAD 的大 5 个数量级,所以值得进一步探索^[56]。 CuI 在钙钛矿器件中应用的一个问题是利用溶液制备比较难,因为用于溶解 CuI 的溶剂也能溶解钙钛矿层。为此, Li 等采用了一种喷射的方法沉积了一层 CuI 薄膜,由此制备的钙钛矿太阳能电池得了 17.6% 的光电转换效率^[57]。

1.3.3 CuSCN CuSCN 在可见光和红外区域具有良好的透明性,且迁移率较高,化学性质稳定,是钙钛矿太阳能电池中空穴传输材料的不错选择。2014 年, Ito 等将 CuSCN 作为空穴传输材料应用在钙钛矿太阳能电池中,取得了 4.85% 的光电转换效率^[58]。紧接着 Chavhan 等以 CuSCN 为空穴传输材料制备的钙钛矿太阳能电池取得了约 6.4% 的光电转换效率^[59]。2015 年, Zhao 等使用二丙基硫醚溶解 CuSCN 制备了 CuSCN 薄膜,取得了 10.8% 的光电转换效率,高于基于 PEDOT:PSS 的对比器件 9.7% 的光电转换效率^[60]。随着不断的研究,基于 CuSCN 为空穴传输材料的钙钛矿太阳能电池飞速发展,2016 年, Seok、Nazeeruddin、Wang 等都取得了 16% 左右

的光电转换效率^[61-63]。由于 CuSCN 本身化学性质稳定,制造成本相对较低,基于 CuSCN 的钙钛矿太阳能电池的效率也提升至超过 20%^[64-69]。

NiO_x 也被作为空穴传输材料应用于钙钛矿太阳能电池中。早在 2013 年, Docampo 等就将 NiO 作为空穴传输材料应用到钙钛矿太阳能电池中,但器件的性能并不高^[70]。但是 NiO 具有良好的空穴传输能力且与钙钛矿的能级相匹配,是一种很有前景的空穴传输材料。2014 年, Jeng 等以 NiO_x 为空穴传输材料制备的钙钛矿太阳能电池 $\eta=7.8\%$, $J_{\text{sc}}=12.43 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{\text{oc}}=0.92 \text{ V}$, $F_{\text{F}}=68.00\%$ 。与之对比的基于 PEDOT:PSS 的钙钛矿太阳能电池 η 为 3.9%^[71]。随后人们以不同的方式沉积 NiO_x 层来制备钙钛矿太阳能电池, Subbiah 等报道了电镀 NiO_x 制备空穴传输层的倒置结构的钙钛矿太阳能电池,取得 $\eta=7.3\%$, $J_{\text{sc}}=14.90 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{\text{oc}}=0.94 \text{ V}$, F_{F} 为 75.00%^[72]。Cui 等采用磁控溅射法制备 NiO_x 层,获得了 9.83% 的光电转换效率和较高的开路电压,达到了 1.10 V^[73]。Wang 等采用低温溅射的方法沉积 NiO_x 薄膜,转换效率得到了大大提高,达到了 11.6%, $J_{\text{sc}}=19.80 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{\text{oc}}=0.96 \text{ V}$, $F_{\text{F}}=61.00\%$ ^[74]。2016, Seo 等通过原子层沉积制备超薄的 NiO 薄膜,基于这种超薄 NiO 空穴传输层制备的钙钛矿太阳能电池 $\eta=16.4\%$, $J_{\text{sc}}=21.87 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{\text{oc}}=1.04 \text{ V}$, $F_{\text{F}}=72.00\%$ ^[75]。2017 年, Hu 等发现在钙钛矿中加入 Cs^+ 会使得钙钛矿在 NiO 上形成更高质量的薄膜,所以他们以 NiO 做空穴传输材料并在钙钛矿中加入 Cs^+ , 结果是 $\eta=18.2\%$, $J_{\text{sc}}=22.50 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{\text{oc}}=1.10 \text{ V}$, $F_{\text{F}}=73.80\%$ ^[76]。随后 Yanagida 等基于 $\text{ITO}/\text{NiO}_x/\text{Perovskite}/\text{PCBM}/\text{Ag}$ 器件结构,优化了 NiO_x 的厚度,在 35 nm 的时候器件性能最优^[77]。2018 年, Tang 等采用非极性的 2-乙基己酸镍为溶剂制备了高透明的 NiO 薄膜,取得了 18.15% 的光电转换效率,优于用传统的溶胶凝胶法沉积 NiO 制备的钙钛矿太阳能电池^[78]。Zhao 等同时优化了 NiO 和 PCBM 掺杂浓度、钙钛矿和 NiO 的厚度两个参数,研究发现,当 NiO 和 PCBM 的掺杂浓度分别为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 钙钛矿和 NiO 的厚度分别为 450 nm 和 30 nm 时,钙钛矿太阳能电池的光电转换效率最高, $\eta=18.0\%$, $J_{\text{sc}}=22.70 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{\text{oc}}=1.09 \text{ V}$, $F_{\text{F}}=73.00\%$ ^[79]。最近 Xiao 等将金纳米颗粒掺入到 NiO_x 薄膜中,使得 NiO_x 的载流子浓度提高了 3 倍,结果是 $\eta=20.2\%$,

表 3 无机材料作空穴传输层的器件性能参数

器件结构	$J_{sc}/(10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	$F_F/\%$	$\eta/\%$	年份	文献
ITO/Cu ₂ O/Perovskite/PCBM/Al	16.52	0.89	56.00	8.23	2016	[52]
ITO/Cu ₂ O/Perovskite/PCBM/Ca/Al	16.52	1.07	75.51	13.35	2015	[53]
ITO/CuO/Perovskite/PCBM/Ca/Al	15.82	1.06	72.54	12.16	2015	[53]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/Cu ₂ O/Au	22.20	1.15	74.20	18.90	2019	[54]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/CuI/Au	17.80	0.55	62.00	6.00	2014	[55]
FTO/Na-TiO ₂ /Perovskite/CuI/Au	22.78	1.00	75.00	17.60	2017	[57]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/CuSCN/Au	14.50	0.63	53.00	4.85	2014	[58]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/CuSCN/Au	14.40	0.73	61.70	6.40	2014	[59]
ITO/CuSCN/Perovskite/PCBM/LiF/Ag	15.76	1.06	63.20	10.80	2015	[60]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/CuSCN/Au	23.10	1.04	75.30	18.00	2016	[61]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/CuSCN/Au	21.80	1.10	69.20	16.60	2016	[62]
ITO/CuSCN/Perovskite/PCBM/PDINO/Al	21.40	1.05	73.10	16.40	2016	[63]
ITO/CuSCN/Perovskite/PCBM/LiF/Ag	23.30	1.09	71.00	17.20	2017	[64]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/CuSCCN/Au	23.09	1.01	73.10	17.10	2017	[65]
ITO/CuI/CuSCN/Perovskite/PCBM/PEI/Ag	22.33	1.11	76.00	18.76	2018	[66]
ITO/CuSCN/Perovskite/PCBM/PEI/Ag	20.76	1.10	73.00	16.66	2018	[66]
ITO/SnO ₂ /Perovskite/PDMS/CuSCN/Au	>23.00	>1.01	>77.50	19.04	2019	[67]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/CuSCN/Au	21.26	1.13	75.30	18.09	2020	[68]
FTO/TiO ₂ /Perovskite/CuSCN/Au	23.24	1.11	78.20	20.40	2017	[69]
ITO/NiO _x /Perovskite/PCBM/BCP/Al	12.43	0.92	68.00	7.80	2014	[71]
FTO/NiO/Perovskite/PCBM/Ag	14.90	0.94	75.00	7.26	2014	[72]
FTO/NiO/Perovskite/PCBM/Au	15.17	1.10	59.00	9.84	2014	[73]
ITO/NiO _x /Perovskite/PCBM/BCP/Al	19.80	0.96	61.00	11.60	2014	[74]
ITO/NiO/Perovskite/PCBM/Ag	21.87	1.04	72.00	16.40	2016	[75]
FTO/NiO/Perovskite/PCBM/Ag	22.50	1.10	73.80	18.20	2017	[76]
FTO/NiO/Perovskite/PCBM/Ag	22.92	0.99	80.30	18.15	2018	[78]
FTO/NiO/Perovskite/PCBM/Ag	22.70	1.09	73.00	18.10	2018	[79]
FTO/Au-NiO _x /Perovskite/PCBM/Ag	22.80	1.12	79.00	20.20	2019	[80]

$J_{sc} = 22.80 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $V_{oc} = 1.12 \text{ V}$, $F_F = 79.00\%$,而没有加金纳米颗粒的器件只取得了 17.8% 的光电转换效率^[80] (见图 10)。

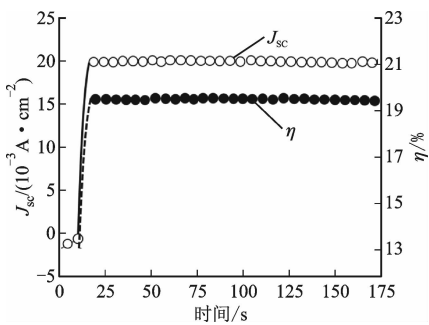


图 10 NiO 中加入金颗粒制备的太阳电池的电流密度与转换效率随时间的变化曲线^[80]

2 总 结

钙钛矿太阳电池自从 2009 年诞生开始,其光电转换效率不断提高,表现出了良好的发展前景。其中,空穴传输层材料在发展过程中起到了很大的作用,通过改变空穴传输层材料不但提高了电池的光电转换效率,而且对电池的稳定性、成本、大规模制作等方面都大有提高。

本文介绍了近年来钙钛矿太阳电池中不同类型空穴传输材料的研究进展。有机小分子空穴传输材料主要以 Spiro-OMeTAD 为主,但由于其成本较高、合成复杂,因此目前大多数研究都集中在开发一些具有相似结构、性能的低成本的替代物。聚合物

空穴传输材料呈现出了 PEDOT: PSS、P3HT、PTAA 三足鼎立的局面,三者在电池效率方面都取得了不错的成绩,作为聚合物半导体三者在实际运用中都需要对其进行掺杂使用才能达到更好的效果,在今后的研究中可以探索一下不同的掺杂材料对其性能的影响。目前,无机空穴传输材料中取得效率最高的是 NiO_x 与 CuSCN ,与有机小分子和聚合物空穴传输材料相比具有合成简单、生产成本低等优点,值得进一步研究。

尽管不同的空穴传输材料各具特色,但是集效率高、性质稳、成本低、易合成等优点于一身的材料还有待进一步研究。寻找一种完美的空穴传输材料是一项艰巨的长期任务。随着人们不断探索研究,更多新的材料被应用以及工艺的不断优化,空穴传输材料将不断促进钙钛矿太阳能电池的市场化进程,未来可期。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] LABORATORY N R E. Best research-cell efficiency chart [EB/OL]. [2019-12-10]. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [3] ALNUAIMI A, ALMANSOURI I, NAYFEH A. Effect of mobility and band structure of hole transport layer in planar heterojunction perovskite solar cells using 2D TCAD simulation [J]. *Journal of Computational Electronics*, 2016, 15(3): 1110-1118.
- [4] KRUGER J, PLASS R, CEVEY L, et al. High efficiency solid-state photovoltaic device due to inhibition of interface charge recombination [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(13): 2085-2087.
- [5] JEON N J, LEE H G, KIM Y C, et al. O-Methoxy substituents in spiro-OMeTAD for efficient inorganic-organic hybrid perovskite solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(22): 7837-7840.
- [6] HU Zhao, FU Weifei, YAN Lijia, et al. Effects of heteroatom substitution in spiro-bifluorene hole transport materials [J]. *Chemical Science*, 2016, 7(8): 5007-5012.
- [7] LIU Fan, LI Qianqian, LI Zhen. Hole-transporting materials for perovskite solar cells [J]. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2018, 7(11): 2182-2200.

- [8] BI D, XU B, GAO P, et al. Facile synthesized organic hole transporting material for perovskite solar cell with efficiency of 19.8 [J]. *Nano Energy*, 2016, 23(23): 138-144.
- [9] XU B, BI D, HUA Y, et al. A low-cost spiro[fluorene-9,9'-xanthene]-based hole transport material for highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells and perovskite solar cells [J]. *Energy and Environmental Science*, 2016, 9(3): 873-877.
- [10] WANG Yang, ZHU Zonglong, CHUEH C C, et al. Spiro-phenylpyrazole-9,9'-thioxanthene analogues as hole-transporting materials for efficient planar perovskite solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(19): 1700823.
- [11] LI Hairong, FU Kunwu, HAGFELDT A, et al. A simple 3,4-ethylenedioxythiophene based hole-transporting material for perovskite solar cells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(16): 4085-4088.
- [12] PETRUS M L, BEIN T, DINGEMANS T J, et al. A low cost azomethine-based hole transporting material for perovskite photovoltaics [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2015, 3(23): 12159-12162.
- [13] KRISHNAMOORTHY T, FU K, BOIX P P, et al. A swivel-cruciform thiophene based hole-transporting material for efficient perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2014, 2(18): 6305-6309.
- [14] LI Hairong, FU Kunwu, BOIX P P, et al. Hole-transporting small molecules based on thiophene cores for high efficiency perovskite solar cells [J]. *Chem Sus Chem*, 2014, 7(12): 3420-3425.
- [15] CHOI H, PARK S, PAEK S, et al. Efficient star-shaped hole transporting materials with diphenylethynyl side arms for an efficient perovskite solar cell [J]. *J Mater Chem: A*, 2014, 2(45): 19136-19140.
- [16] CHOI H, PAEK S, LIM N, et al. Efficient perovskite solar cells with 13.63% efficiency based on planar triphenylamine hole conductors [J]. *Chemistry: A European Journal*, 2014, 20(35): 10894-10899.
- [17] PARK S, HEO J H, YUN J H, et al. Effect of multi-armed triphenylamine-based hole transporting materials for high performance perovskite solar cells [J]. *Chemical Science*, 2016, 7(8): 5517-5522.
- [18] ZHANG F, LIU X, YI C, et al. Dopant-free donor(D)- π -D- π -D conjugated hole-transport materials for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Chem Sus Chem*, 2016, 9(18): 2578-2585.
- [19] PETRIKYTE I, ZIMMERMANN I, RAKSTYS K, et

- al. Efficiency enhancement of perovskite solar cells via incorporation of phenylethenyl side arms into indolo-carbazole-based hole transporting materials [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(16): 8530-8535.
- [20] CHEN Zhiliang, LI Hui, ZHENG Xiaolu, et al. Low-cost carbazole-based hole-transport material for highly efficient perovskite solar cells [J]. *Chem Sus Chem*, 2017, 10(15): 3111-3117.
- [21] LI Zhanfeng, CHEN Jinbo, LI Hui, et al. A facile synthesized 'spiro' hole-transporting material based on spiro[3.3]heptane-2, 6-dispirofluorene for efficient planar perovskite solar cells [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(66): 41903-41908.
- [22] REN Jingkun, QU Jishuang, CHEN Jinbo, et al. Fluorinated dopant-free hole-transporting material for efficient and stable perovskite solar cells with carbon cathode [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 401: 29-36.
- [23] RAKSTYS K, PAEK S, DREVILKAUSKAITE A, et al. Carbazole-terminated isomeric hole-transporting materials for perovskite solar cells [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020, 12(17): 19710-19717.
- [24] 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.
- [25] YANG W S, NOH J H, JEON N J, et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange [J]. *Science*, 2015, 348(6240): 1234-1237.
- [26] JENG Jun-Yuan, CHIANG Yi-Fang, LEE Mu-Huan, et al. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(27): 3727-3732.
- [27] YOU Jingbi, HONG Ziruo, YANG Y M, et al. Low-temperature solution-processed perovskite solar cells with high efficiency and flexibility [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(2): 1674-1680.
- [28] ZHOU Xianrong, HU Manman, LIU Chang, et al. Synergistic effects of multiple functional ionic liquid-treated PEDOT: PSS and less-ion-defects S-acetylthiocholine chloride-passivated perovskite surface enabling stable and hysteresis-free inverted perovskite solar cells with conversion efficiency over 20% [J]. *Nano Energy*, 2019, 63: 103866.
- [29] HU Lijun, SUN Kuan, WANG Ming, et al. Inverted planar perovskite solar cells with a high fill factor and negligible hysteresis by the dual effect of NaCl-Doped PEDOT: PSS [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(50): 43902-43909.
- [30] HUANG Ju, WANG Kaixuan, CHANG Jingjing, et al. Improving the efficiency and stability of inverted perovskite solar cells with dopamine-copolymerized PEDOT: PSS as a hole extraction layer [J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2017, 5(26): 13817-13822.
- [31] LIU Dongyang, LI Yong, YUAN Jianyu, et al. Improved performance of inverted planar perovskite solar cells with F4-TCNQ doped PEDOT: PSS hole transport layers [J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2017, 5(12): 5701-5708.
- [32] FAN Pu, ZHENG Ding, ZHENG Yifan, et al. Efficient and stable planar p-i-n perovskite solar cells by doping tungsten compound into PEDOT: PSS to facilitate perovskite crystalline [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 283: 922-930.
- [33] LIU Zhiyong, LIU Kaikai, WANG Huihui, et al. Solvent engineering approach via introducing poly(3,4-ethylene dioxothiophene)-poly(styrene sulfonate) (PEDOT: PSS) into photosensitive absorber layer for ambient temperature processed efficient inverted planar perovskite solar cells [J]. *Solar Energy*, 2018, 176: 1-9.
- [34] SUN Ziqi, XIAHOU Yujiao, CAO Tiantian, et al. Enhanced p-i-n type perovskite solar cells by doping AuAg@AuAg core-shell alloy nanocrystals into PEDOT: PSS layer [J]. *Organic Electronics*, 2018, 52: 309-316.
- [35] ZHU Jiayun, NIU Kai, LI Meng, et al. PEDOT: PSS-CrO₃ composite hole-transporting layer for high-performance p-i-n structure perovskite solar cells [J]. *Organic Electronics*, 2018, 54: 9-13.
- [36] HEO J H, IM S H, NOH J H, et al. Efficient inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(6): 486.
- [37] WANG Qi, BI Cheng, HUANG Jinsong. Doped hole transport layer for efficiency enhancement in planar heterojunction organolead trihalide perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2015, 15: 275-280.
- [38] LUO Junseng, XIA Jianxing, YANG Hua, et al. Toward high-efficiency, hysteresis-less, stable perovskite solar cells: unusual doping of a hole-transporting material using a fluorine-containing hydrophobic Lewis acid [J]. *Energy and Environmental Science*, 2018, 11(8): 2035-2045.
- [39] LIU Yawen, LIU Zhihai, LEE E C. High-perform-

- ance inverted perovskite solar cells using doped poly (triarylamine) as the hole transport layer [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(3): 1932-1942.
- [40] ZHAO Qian, WU Runsheng, ZHANG Zheling, et al. Achieving efficient inverted planar perovskite solar cells with nondoped PTAA as a hole transport layer [J]. *Organic Electronics*, 2019, 71: 106-112.
- [41] XU Cunyun, HU W, WANG G, et al. Coordinated optical matching of a texture interface made from demixing blended polymers for high-performance inverted perovskite solar cells [J]. *ACS Nano*, 2020, 14 (1): 196-203.
- [42] BI Dongqin, YANG L, BOSCHLOO G, et al. Effect of different hole transport materials on recombination in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite-sensitized mesoscopic solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(9): 1532-1536.
- [43] DI GIACOMO F, RAZZA S, MATTEOCCHI F, et al. High efficiency $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}(3-x)\text{Cl}_x$ perovskite solar cells with poly(3-hexylthiophene) hole transport layer [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 251: 152-156.
- [44] BI Haibo, ZHANG Yang. Influence of the additives in poly (3-hexylthiophene) hole transport layer on the performance of perovskite solar cells [J]. *Materials Letters*, 2015, 161: 767-769.
- [45] WANG J Y, HSU F C, HUANG J Y, et al. Bifunctional polymer nanocomposites as hole-transport layers for efficient light harvesting: application to perovskite solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(50): 27676-27684.
- [46] PARK M, PARK J S, HAN I K, et al. High-performance flexible and air-stable perovskite solar cells with a large active area based on poly (3-hexylthiophene) nanofibrils [J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2016, 4(29): 11307-11316.
- [47] JUNG J W, PARK J S, HAN I K, et al. Flexible and highly efficient perovskite solar cells with a large active area incorporating cobalt-doped poly (3-hexylthiophene) for enhanced open-circuit voltage [J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2017, 5(24): 12158-12167.
- [48] NIA N Y, ZENDEHDEL M, CINA L, et al. A crystal engineering approach for scalable perovskite solar cells and module fabrication: a full out of glove box procedure [J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2018, 6(2): 659-671.
- [49] ZHANG S, STOLTERFOHT M, ARMIN A, et al. Interface engineering of solution-processed Hybrid organohalide perovskite solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(25): 21681-21687.
- [50] JUNG E H, JEON N J, PARK E Y, et al. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene) [J]. *Nature*, 2019, 567(7749): 511.
- [51] 陈文波. 以 PTAA 为空穴传输层的倒置平面钙钛矿太阳能电池研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018: 51-52.
- [52] CHATTERJEE S, PAL A J. Introducing Cu_2O thin films as a hole-transport layer in efficient planar perovskite solar cell structures [J]. *Journal of Physical Chemistry: C*, 2016, 120(3): 1428-1437.
- [53] ZUO Chuantian, DING Liming. Solution-processed Cu_2O and CuO as hole transport materials for efficient perovskite solar cells [J]. *Small*, 2015, 11(41): 5528-5532.
- [54] LIU Chang, ZHOU Xianrong, CHEN Shuming, et al. Hydrophobic Cu_2O quantum dots enabled by surfactant modification as top hole-transport materials for efficient perovskite solar cells [J]. *Advanced Science*, 2019, 6(7): 1801169.
- [55] CHRISTIANS J A, FUNG R C, KAMAT P V. An inorganic hole conductor for organo-lead halide perovskite solar cells: improved hole conductivity with copper iodide [J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(2): 758-64.
- [56] GHARIBZADEH S, NEJAND B A, MOSHAI A, et al. Two-step physical deposition of a compact CuI hole-transport layer and the formation of an interfacial species in perovskite solar cells [J]. *Chem Sus Chem*, 2016, 9(15): 1929-1937.
- [57] QASIM K, WANG Baoping, ZHANG Yupeng, et al. Solution-processed extremely efficient multicolor perovskite light-emitting diodes utilizing doped electron transport layer [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(21): 1606874.
- [58] ITO S, TANAKA S, VAHLMAN H, et al. Carbon-double-bond-free printed solar cells from $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CuSCN}/\text{Au}$: structural control and photoaging effects [J]. *Chem Phys Chem*, 2014, 15 (6): 1194-1200.
- [59] CHAVHAN S, MIGUEL O, GRANDE H J, et al. Organo-metal halide perovskite-based solar cells with CuSCN as the inorganic hole selective contact [J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2014, 2(32): 12754-12760.
- [60] ZHAO K, MUNIR R, YAN B, et al. Solution-processed inorganic copper(I) thiocyanate (CuSCN) hole

- transporting layers for efficient p-i-n perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2015, 3(41): 20554-20559.
- [61] JUNG M, KIM Y C, JEON N J, et al. Thermal stability of CuSCN hole conductor-based perovskite solar cells [J]. *Chem Sus Chem*, 2016, 9(18): 2592-2596.
- [62] MADHAVAN V E, ZIMMERMANN I, ROLDAN-CARMONA C, et al. Copper thiocyanate inorganic hole-transporting material for high-efficiency perovskite solar cells [J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1(6): 1112-1117.
- [63] XIAO Rui, HOU Yasen, FU Yongping, et al. Photocurrent mapping in single-crystal methylammonium lead iodide perovskite nanostructures [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(12): 7710-7717.
- [64] WIJEYASINGHE N, REGOUTZ A, EISNER F, et al. Copper (I) thiocyanate (CuSCN) hole-transport layers processed from aqueous precursor solutions and their application in thin-film transistors and highly efficient organic and organometal halide perovskite solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(35): 1701818.
- [65] YANG I S, SOHN M R, SUNG S D, et al. Formation of pristine CuSCN layer by spray deposition method for efficient perovskite solar cell with extended stability [J]. *Nano Energy*, 2017, 32: 414-421.
- [66] WANG Haoxin, YU Ze, LAI Jianbo, et al. One plus one greater than two: high-performance inverted planar perovskite solar cells based on a composite CuI/CuSCN hole-transporting layer [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2018, 6(43): 21435-21444.
- [67] KIM J, LEE Y, YUN A J, et al. Interfacial modification and defect passivation by the cross-linking interlayer for efficient and stable CuSCN-based perovskite solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(50): 46818-46824.
- [68] MADHAVAN V E, ZIMMERMANN I, BALOCH A A B, et al. CuSCN as hole transport material with 3D/2D perovskite solar cells [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(1): 114-121.
- [69] ARORA N, DAR M I, HINDERHOFER A, et al. Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20% [J]. *Science*, 2017, 358(6364): 768-771.
- [70] DOCAMPO P, BALL J M, DARWICH M, et al. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates [J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 1-6.
- [71] JENG J Y, CHEN Kuocheng, CHIANG T Y, et al. Nickel oxide electrode interlayer in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite/PCBM planar-heterojunction hybrid solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(24): 4107-4113.
- [72] SUBBIAH A S, HALDER A, GHOSH S, et al. Inorganic hole conducting layers for perovskite-based solar cells [J]. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5(10): 1748-1753.
- [73] CUI Jin, MENG Fanping, ZHANG Hua, et al. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ -based planar solar cells with magnetron-sputtered nickel oxide [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(24): 22862-22870.
- [74] WANG Kuo-Chin, SHEN Po-Shen, LI Ming-Hsien, et al. Low-temperature sputtered nickel oxide compact thin film as effective electron blocking layer for mesoscopic $\text{NiO}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite heterojunction solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(15): 11851-11858.
- [75] SEO S, PARK I J, KIM M, et al. An ultra-thin, undoped NiO hole transporting layer of highly efficient (16.4%) organic-inorganic hybrid perovskite solar cells [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(22): 11403-11412.
- [76] HU Chen, BAI Yang, XIAO Shuang, et al. Tuning the A-site cation composition of FA perovskites for efficient and stable NiO-based p-i-n perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2017, 5(41): 21858-21865.
- [77] YANAGIDA M, SHIMOMOTO L, SHIRAI Y, et al. Effect of carrier transport in NiO on the photovoltaic properties of lead iodide perovskite solar cells [J]. *Electrochemistry*, 2017, 85(5): 231-235.
- [78] TANG Lijuan, CHEN Xiao, WEN Tianyu, et al. A solution-processed transparent NiO hole-extraction layer for high-performance inverted perovskite solar cells [J]. *Chemistry: A European Journal*, 2018, 24(12): 2845-2849.
- [79] ZHAO Peng, LIU Ziyi, LIN Zhenhua, et al. Device simulation of inverted $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite solar cells based on PCBM electron transport layer and NiO hole transport layer [J]. *Solar Energy*, 2018, 169: 11-18.
- [80] XIAO Shuang, XU Fang, BAI Yang, et al. An ultra-low concentration of gold nanoparticles embedded in the NiO hole transport layer boosts the performance of p-i-n perovskite solar cells [J]. *Solar RRL*, 2019, 3(2): 1800278.

(编辑 杜秀杰)