

钙钛矿太阳能电池中 NiO_x 空穴传输层材料应用进展

王传坤¹ 聂奎营¹ 张 星¹ 马 恒²

(1.兴义民族师范学院,兴义 562400;2.河南省光伏材料重点实验室,新乡 453007)

摘 要 空穴传输层材料与吸收层的选择性接触对提高钙钛矿太阳能电池的光电转化效率具有重要作用,空穴缓冲层材料直接影响钙钛矿的生长,同时,空穴缓冲层对钙钛矿太阳能电池的稳定性和寿命起到决定性的作用。介绍了氧化镍(NiO)空穴传输层材料的制备方法及其在钙钛矿太阳能电池中的应用,指出通过优化制备方法可以提高 NiO 的透光性和导电性,进而提高钙钛矿太阳能电池的光电转化效率。

关键词 钙钛矿太阳能电池,转换效率,应用,氧化镍

Application progress of NiO_x hole buffer layer in perovskite solar cells

Wang Chuankun¹ Nie Kuiying¹ Zhang Xing¹ Ma Heng²

(1.Xingyi Normal University for Nationalities,Xingyi 562400;

2.Henan Key Laboratory of Photovoltaic Materials,Xinxiang 453007)

Abstract The selective contact between the hole transport material and the absorption layer plays an important role in improving the photoelectric conversion efficiency of perovskite cells. Different hole buffer layer materials have a direct impact on the growth of perovskite. Meanwhile, the hole buffer plays a decisive role in the stability and life of perovskite solar cells. The preparation method and application of NiO as hole transport layer material in perovskite solar cells were introduced. It was pointed out that the light transmittance and conductivity of NiO can be improved by optimizing the preparation method. And then the photoelectric conversion efficiency of perovskite solar cells can be improved.

Key words perovskite solar cell, conversion efficiency, application, NiO

卤化亚甲基铅钙钛矿($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$)(其中 X 为 Cl、Br、I 等卤素单原子或混合原子)光电性能良好,其带隙一般为 1.5 eV 左右^[1],具有双极性输运性能以及激子结合能小、吸收范围广、消光系数高、载流子扩散长度长、寿命长等优点,被广泛应用于新型太阳能池,是未来光伏材料重点发展方向之一。钙钛矿太阳能电池光电转化效率提高较快, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 作为钙钛矿太阳能电池的光学吸收层,2009 年其光电转化效率仅为 3.8%^[2]。目前钙钛矿太阳能电池的光电转化效率为 23.25%^[3]。由于钙钛矿太阳能电池制作成本较低,工艺简单,已成为硅太阳能电池和有机光伏电池的候选电池,未来钙钛矿太阳能电池的商业化应用将逐步成为现实。

在传统的 n-i-p 结构钙钛矿太阳能电池中,器件的光电转化效率很大程度上取决于选择的空穴传输层材料。常见的有机空穴传输层材料包括 2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二苌^[4]、4-(二乙基氨基)苯甲醛二苯胺^[5]或者聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)-聚苯乙烯磺酸(PSS)^[6]等,但材料价格比较昂贵,同时空穴传输层中掺杂吸湿性锂盐或腐蚀性吡啶添加剂,可能导致钙钛矿太阳能电池性能不稳定及光电性能较差。因为掺杂剂对水分高度敏感,阻碍了钙钛矿太阳能电池的商业化应用。PEDOT-PSS 是酸性液体,具有较强的腐蚀性,也会造成器件性能不稳定。常用的无机空穴传输层材料主要是 TiO_2 。 TiO_2 材料表面吸附的氧在光作用下

基金项目:国家自然科学基金(61540016);黔西南州科技局项目(2019-2-55);贵州省科技厅基金(黔科合字[LH[2016]7036];贵州省大学生创新创业项目(201710666037);贵州省教育厅基金(黔教合 KY[2014]318)

作者简介:王传坤(1985-),男,副教授,研究方向为有机半导体器件。

发生分解,使钙钛矿太阳能电池长期暴露在阳光下,导致电池性能不稳定。除此之外,硫氰酸亚铜(CuSCN)^[7]、碘化亚铜(CuI)^[8]、氧化亚铜(Cu_2O)^[9]等广泛应用于钙钛矿太阳能电池中。因此,选择适宜的空穴传输层材料作为钙钛矿材料和金属阴电极之间的空穴缓冲层,不但能提高肖特基(Schottky)接触,有效提高电子和空穴在钙钛矿材料和传输层界面的分离,减少电荷复合概率,而且有利于空穴传输,提高钙钛矿太阳能电池的开路电压、短路电流、填充因数和光电转化效率。

1 NiO 空穴传输层材料的制备方法及其在钙钛矿太阳能电池中的应用

1.1 脉冲激光沉积法

脉冲激光沉积(PLD)法是利用激光对物体进行轰击,然后将轰击出来的物质沉淀在不同的衬底上,得到沉淀或者薄膜的一种方法。该方法具有沉积速率快、实验周期短、衬底温度低、制备的薄膜均匀等优点,可用于制备多种薄膜材料。

Park 等^[10]采用 PLD 法制备纳米 NiO 薄膜,通过控制氧分压和沉积时间,制备了不同厚度的纳米 NiO 薄膜,作为钙钛矿太阳能电池的空穴缓冲层。钙钛矿太阳能电池的基本结构为氧化镍/甲基胺碘化铅钙钛矿/富勒烯衍生物($\text{NiO}/\text{MAPbI}_3/\text{PCBM}$)。研究表明,在氧分压为 26.6Pa,纳米 NiO 薄膜厚度为 150nm 时,钙钛矿太阳能电池的光电转化效率最大(17.3%),填充因数为 0.813。

钙钛矿太阳能电池性能提高得益于纳米 NiO 薄膜提高了空穴和电子分离速率,减少了空穴和电子在运输过程中的重组。因此,纳米 NiO 薄膜在有效提取空穴和防止电子泄漏方面发挥了关键作用。

Qiu 等^[11]利用 PLD 法制备 NiO 薄膜。结果表明,制备的 NiO 薄膜具有较高的结晶度、透明度和电学性能。NiO 薄膜经 450℃退火后,钙钛矿太阳能电池具有较高的量子效率和开路电压及短路电流密度。NiO 薄膜退火后表现出增强的平面内晶体定向性、高透射率和均匀的表面形貌,因此,钙钛矿太阳能电池的功率转换效率从退火前的 5.38% 提高到 12.59%。该课题组通过掺杂 Li 制备了 Li 掺杂 NiO 薄膜,研究发现 Li 掺杂 NiO 薄膜的导电性能显著增强,使钙钛矿太阳能电池的光电转化效率从 12.59% 提高到 15.51%。从钙钛矿太阳能电池的量子曲线可以看出,经过 400℃退火处理后,器件

的量子效率最大。

1.2 磁控溅射法

磁控溅射法是在高真空条件下充入适量的氩气,在阴极(柱状靶或平面靶)和阳极(镀膜室壁)之间施加几百 kV 直流电压,在镀膜室内产生磁控型异常辉光放电,使氩气发生电离。采用该方法制备的薄膜具有镀膜层与基材的结合力强、镀膜层致密均匀等优点。

Cui 等^[12]采用磁控溅射法制备了结晶度增强、透射率高、表面形貌均匀的 NiO 薄膜。采用磁控溅射法制备 NiO 基 p-i-n 结构平面钙钛矿太阳能电池,其光电转化效率可提高到 9.83%,开路电压达到 1.10V,比传统喷雾热解法制备的 NiO 作为空穴传输层的钙钛矿太阳能电池的光电转化效率提高 33% 左右。

Wang 等^[13]采用低温磁控溅射法,在纯氩气氛下制备 NiO_x 薄膜,研究了 NiO_x 薄膜厚度和氧掺杂对钙钛矿太阳能电池光伏性能的影响。结果表明,采用不同厚度的 NiO_x 薄膜作为钙钛矿太阳能电池的空穴传输层,对钙钛矿太阳能电池性能具有重要影响。在转速 3000r/min、4000r/min 和 5000r/min 条件下,该课题组制备了不同厚度的 NiO_x 薄膜。研究表明,在转速 5000r/min 条件下制备的 NiO_x 薄膜作为空穴传输层时,钙钛矿太阳能电池的性能最佳,钙钛矿太阳能电池的光电转换效率从 8.89% 提高到 10.7%。通过改变 Ar 和 O_2 的流量比例,可以进一步优化 NiO_x 薄膜的性能,当氧流量比例为 10% 时,钙钛矿太阳能电池的光电转化效率可以达到 11.6%。该工艺为制备高性价比、大面积的钙钛矿太阳能电池提供了新的制备途径。

1.3 溶液沉积法

Hu 等^[14]采用溶液沉积法制备 NiO 薄膜,将其作为平面倒置型钙钛矿太阳能电池的空穴传输层。NiO 薄膜经过紫外线处理后,其结合能比处理前减小 0.25eV, NiO 薄膜的功函数从 5.03eV 增加到 5.26eV。紫外线处理能除去 NiO 薄膜表面吸附的杂质,提高 NiO 薄膜透光性,用 NiO 薄膜作为空穴传输层的钙钛矿太阳能电池光电转化效率超过 7.6%,开路电压为 1.05V,填充因数为 0.48,短路电流密度为 15.4mA/cm²。

Yin 等^[15]采用溶液沉积法制备 NiO_x 薄膜,以 NiO_x 薄膜作为空穴传输层,富勒烯衍生物(PCBM)作为电子传输层。优化后钙钛矿太阳能电池的基本

参数如下:短路电流密度为 $20.51\text{mA}/\text{cm}^2$,开路电压为 0.998V ,填充因数为 0.7751 。钙钛矿太阳能电池经过正向和反向测试时,钙钛矿太阳能电池几乎消除了磁滞现象。Yin 等^[16]通过溶液沉积法在柔性基底制备 NiO 薄膜。结果表明,以 NiO 薄膜作为空穴传输层的柔性钙钛矿太阳能电池,其光电转换效率为 13.43% 。该方法为制备大容量的柔性钙钛矿太阳能电池提供了参考。

Liu 等^[17]制备了 p-i-n 结构的倒置型钙钛矿太阳能电池,并采用紫外线对 NiO_x 薄膜进行处理。研究表明,紫外线处理增强了 NiO_x 薄膜润湿性,改变了钙钛矿材料形态,有利于钙钛矿材料的吸附和空穴的提取,从而显著提高填充因数(从 0.684 提高到 0.742)和短路电流密度(从 $16.73\text{mA}/\text{cm}^2$ 提高到 $20.66\text{mA}/\text{cm}^2$)。优化后倒置型钙钛矿太阳能电池的光电转化效率为 15.9% ,而柔性钙钛矿太阳能电池的光电转化效率为 11.8% 。在 p-i-n 结构的钙钛矿太阳能电池中,合成的 NiO_x 用紫外线处理后可以直接沉积在钙钛矿膜上作为空穴传输层,但不会对钙钛矿材料造成分解。

1.4 其他方法

Seo 等^[18]采用原子沉积法制备 NiO 薄膜,制备的 NiO 薄膜质量好,无针孔,厚度均匀,有利于空穴的传输。用 NiO 薄膜作为空穴传输层的倒置型钙钛矿太阳能电池,其光电转化效率、开路电压和填充系数均达到最大,光电转化效率为 16.40% ,开路电压为 1.04V ,填充系数为 0.72 。钙钛矿太阳能电池的磁滞现象几乎消失。

Trifiletti 等^[19]通过热蒸发法制备 NiO 纳米晶体。以纳米晶 NiO 和 PCBM 分别作为空穴传输层和电子传输层。纳米晶 NiO 有利于空穴和电子的转移,提高了钙钛矿太阳能电池的光电转化效率。

Zhu 等^[20]采用溶胶-凝胶法制备了 NiO 纳米晶体,将其作为空穴传输层。 NiO 纳米晶体与甲基胺碘化铅钙钛矿($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)膜界面的空穴提取和输运能力高于有机 PEDOT:PSS 层。以 NiO 纳米晶体薄膜作为空穴传输层的钙钛矿太阳能电池,其光电转化效率达到 9.11% 。

1.5 NiO 掺杂

Kim 等^[21]采用溶液沉积法制备 Cu 掺杂 NiO_x 作为空穴传输层。与未掺杂 NiO_x 作为空穴传输层的钙钛矿太阳能电池相比, Cu 掺杂 NiO_x 作为空穴传输层后,钙钛矿太阳能电池短路电流密度和填充

因数损失减小,光电转化效率高达 15.40% 且稳定性良好。掺杂 Cu 后 NiO_x 具有更好的导电性,增加了 Cu 掺杂 NiO_x 的价带。空穴在 $\text{Cu}:\text{NiO}_x$ 和钙钛矿材料界面复合的概率减小,提高了器件的开路电压。Jung 等^[22]制备了 Cu 掺杂 NiO_x 薄膜,将其作为空穴传输层用于钙钛矿太阳能电池。结果表明, Cu 摩尔分数为 5% 时,以 Cu 掺杂 NiO_x 薄膜作为空穴缓冲层的器件,其光电转化效率高达 14.98% ,远高于 PEDOT:PSS 和 NiO_x 作为空穴缓冲层的钙钛矿太阳能电池的光电转化效率。

Chen 等^[23]利用 Cs 掺杂 NiO_x 作为空穴传输层。当 Cs 摩尔分数为 1% 时, Cs 掺杂 NiO_x 薄膜光滑透明。 Cs 掺杂 NiO_x 具有较好的导电性和较高的功函数。优化后的钙钛矿太阳能电池光电转化效率为 19.35% 。 Cs 掺杂 NiO_x 提高钙钛矿太阳能电池的光电转化效率归功于其能有效地提取空穴以及能在更宽的波段吸收光子。与 NiO_x 作为空穴缓冲层的器件相比,以 Cs 掺杂 NiO_x 作为空穴缓冲层的器件具有更高的量子效率。

Huang 等^[24]采用直流磁控溅射将 Co 掺杂 NiO_x 沉积在氟氧化锡(FTO)基底上。通过调整 Co 掺杂比例,可以轻微调节 NiO_x 光带隙和费米能级位置,从而提高钙钛矿太阳能电池性能。钙钛矿太阳能电池的光电转化效率比未掺杂 Co 的光电转化效率提高 25% (从 9.46% 到 12.61%)。

2 结语与展望

NiO 作为空穴传输层材料成本较低,可以采用 PLD、磁控溅射、溶胶-凝胶法等制备 NiO 材料,制作工艺简单,尤其是可以低温制备,为制备柔性钙钛矿太阳能电池提供了可能。目前以 NiO 作为空穴传输层的钙钛矿太阳能电池的光电转化效率依然较低,因此限制了电池的大规模应用。钙钛矿太阳能电池的光电转化效率虽然提高很快,但其性能不稳定。未来需要通过优化 NiO 薄膜的制备方法并通过合理地掺杂,提高 NiO 的透光性和导电性,进而提高钙钛矿太阳能电池的光电转化效率。

参考文献

- [1] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, et al. Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites[J]. Science, 2012, 338(6107): 643-647.
- [2] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide per-

- ovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [3] 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.
- [4] Zhang M D, Zhao D X, Chen L, et al. Structure-performance relationship on the asymmetric methoxy substituents of spiro-OMeTAD for perovskite solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 176: 318-323.
- [5] Bi D, 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.
- [6] Bruijnaers B J, Schiepers E, Weijtens C H L, et al. The effect of oxygen on the efficiency of planar p-i-n metal halide perovskite solar cells with a PEDOT:PSS hole transport layer[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(16): 6882-6890.
- [7] Lv Y, Guo Y, Zhang H, et al. Enhanced efficiency and stability of fully air-processed TiO_2 nanorods array based perovskite solar cell using commercial available CuSCN and carbon[J]. *Solar Energy*, 2018, 173: 7-16.
- [8] Byranvand M M, Kim T, Song S, et al. p-type CuI islands on TiO_2 electron transport layer for a highly efficient planar-perovskite solar cell with negligible hysteresis[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(5): 1702235.
- [9] Lin L, Jiang L, Li P, et al. A modeled perovskite solar cell structure with a Cu_2O hole-transporting layer enabling over 20% efficiency by low-cost low-temperature processing[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2019, 124: 205-211.
- [10] Park J H, Seo J, Park S, et al. Efficient $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells employing nanostructured p-type NiO electrode formed by a pulsed laser deposition[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(27): 4013-4019.
- [11] Qiu Z, Gong H, Zheng G, et al. Enhanced physical properties of pulsed laser deposited NiO films via annealing and lithium doping for improving perovskite solar cell efficiency[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(28): 7084-7094.
- [12] Cui J, Meng F, Zhang H, 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.
- [13] Wang K C, Shen P S, Li M H, 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.
- [14] Hu L, Peng J, Wang W, et al. Sequential deposition of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ on planar NiO film for efficient planar perovskite solar cells[J]. *ACS Photonics*, 2014, 1(7): 547-553.
- [15] Yin X, Yao Z, Luo Q, et al. High efficiency inverted planar perovskite solar cells with solution-processed NiO_x hole contact[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3): 2439-2448.
- [16] Yin X, Chen P, Que M, et al. Highly efficient flexible perovskite solar cells using solution-derived NiO_x hole contacts[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(3): 3630-3636.
- [17] Liu Z, Zhu A, Cai F, et al. Nickel oxide nanoparticles for efficient hole transport in pin and nip perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(14): 6597-6605.
- [18] Seo S, Park I J, Kim M, et al. An ultra-thin, un-doped NiO hole transporting layer of highly efficient (16.4%) organic-inorganic hybrid perovskite solar cells[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(22): 11403-11412.
- [19] Trifiletti V, Roiati V, Colella S, et al. $\text{NiO}/\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{PCBM}$: a model case for an improved understanding of inverted mesoscopic solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(7): 4283-4289.
- [20] Zhu Z, Bai Y, Zhang T, et al. High-performance hole-extraction layer of sol-gel-processed NiO nanocrystals for inverted planar perovskite solar cells[J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 126(46): 12779-12783.
- [21] Kim J H, Liang P W, Williams S T, et al. High-performance and environmentally stable planar heterojunction perovskite solar cells based on a solution-processed copper-doped nickel oxide hole-transporting layer[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(4): 695-701.
- [22] Jung J W, Chueh C C, Jen A K Y. A low-temperature, solution-processable, Cu-doped nickel oxide hole-transporting layer via the combustion method for high-performance thin-film perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(47): 7874-7880.
- [23] Chen W, Liu F Z, Feng X Y, et al. Cesium doped NiO_x as an efficient hole extraction layer for inverted planar perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(19): 1700722.
- [24] Huang A B, Zhu J T, Zheng J Y, et al. Achieving high-performance planar perovskite solar cells with co-sputtered Co-doping NiO_x hole transport layers by efficient extraction and enhanced mobility[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(46): 10839-10846.

收稿日期: 2019-01-06

修稿日期: 2020-01-05