

钙钛矿太阳能电池及其空穴传输研究综述

王茹¹, 龚志明¹, 姜月^{1*}, 刘佰全², 高进伟^{1*}

(1. 华南师范大学华南先进光电子研究院, 广东 广州 510006; 2. 中山大学电子与信息工程学院, 广东 广州 510006)

摘要: 钙钛矿太阳能电池凭借其工艺简单、可卷对卷生产、成本低廉等优点,吸引了国内外研究学者的广泛关注,成为最受瞩目的新一代光伏器件。空穴传输材料作为钙钛矿太阳能电池中的重要组成部分,对载流子提取和传输及抑制载流子复合等方面起着关键作用。此外,在平面正置钙钛矿太阳能电池中,空穴传输层还可以有效阻隔金属电极中金属原子、空气中的水分子向钙钛矿层迁移,从而保护钙钛矿层,同时也有助于阻止钙钛矿材料中离子迁移,提高电池稳定性和降低铅泄露的风险。尽管已有学者报道出无空穴传输层的钙钛矿太阳能电池,但其光电转换效率远低于有空穴传输层的器件,这表明空穴传输材料对实现高效器件必不可少。主要介绍了钙钛矿太阳能电池的发展历程、工作机制及其空穴传输方面的研究进展,并对钙钛矿太阳能电池未来发展存在的问题和挑战进行了展望。随着研究的发展,钙钛矿太阳能电池的效率迅速提升,为未来太阳能电池的发展注入了新的活力。

关键词: 钙钛矿太阳能电池;发展历程;工作机制;空穴传输;光电转换效率

中图分类号: TM914.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2022)05-0703-15

引文格式: 王茹, 龚志明, 姜月, 等. 钙钛矿太阳能电池及其空穴传输研究综述[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(5): 703-717.
WANG Ru, GONG Zhiming, JIANG Yue, et al. Perovskite Solar Cells and the Research on Hole Transport Materials: A Review[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(5): 703-717.

随着全球化的发展,化石燃料为全球工业的快速发展和人口的跨区流动提供了主要动力。但化石能源不可再生,快速发展伴随的快速消耗,使其储量快速下降^[1-4]。据估计,2020年至2030年间,能源需求将激增50%以上^[1]。因此,资源的有限性与不可持续性,以及化石燃料对环境造成的不可逆的破坏,使得探索清洁、可再生的新型能源成为必要。为解决这一问题,研究人员逐渐把目光转向风能、水能、地热能、生物质能和太阳能等可再生能源^[5-6]。其中,清洁无污染的太阳能,由于其辐射总量巨大及方便获取,得到了广泛的关注。对太阳能加以利用的方式主要有光热利用、光电利用、光化利用和光生物

利用^[7-8],其中太阳能电池是光电利用领域最基本的装置。1839年,法国科学家埃德蒙·贝克勒尔在化学电池中基于半导体材料第一次发现了光伏效应^[9],实现了太阳能向电能的直接转化。图1为各种光伏电池的效率增长历程^[10]。

第一代晶体硅太阳能电池经过数十年的发展已经实现大规模产业化生产^[11],但其制备成本高并对环境造成污染,不是最理想的太阳能电池类型。与之相比,新一代的薄膜电池的优势在于可加工成轻薄且灵活的器件^[12],如GaAs系列太阳能电池^[13]、有机光伏电池(Organic photovoltaic, OPV)^[14]、钙钛矿太阳能电池(Perovskite solar cells, PSCs)^[15]等。

收稿日期: 2022-06-06

基金项目: 国家自然科学基金-广东联合基金重点支持项目(U1801256);广州市科技计划(202002030130);广东省国际合作项目(2020A0505100054);广东省自然科学基金面上项目(2022A1515010264)

作者简介: 王茹(1996-),女,安徽淮北人,硕士研究生,主要从事新型有机材料调控钙钛矿太阳能电池空穴传输性能的研究, E-mail: ruwang@m.scnu.edu.cn。

通信作者: 姜月(1987-),女,吉林吉林市人,博士,副研究员,主要从事基于有机及有机-无机杂化的钙钛矿光电材料与器件等方面的研究, E-mail: yuejiang@m.scnu.edu.cn;

高进伟(1975-),男,湖南张家界人,博士,教授,主要研究方向为能源与显示光电材料与器件方向,包括钙钛矿太阳能电池,金属网格电极,超级电容器等, E-mail: gaojinwei@m.scnu.edu.cn。

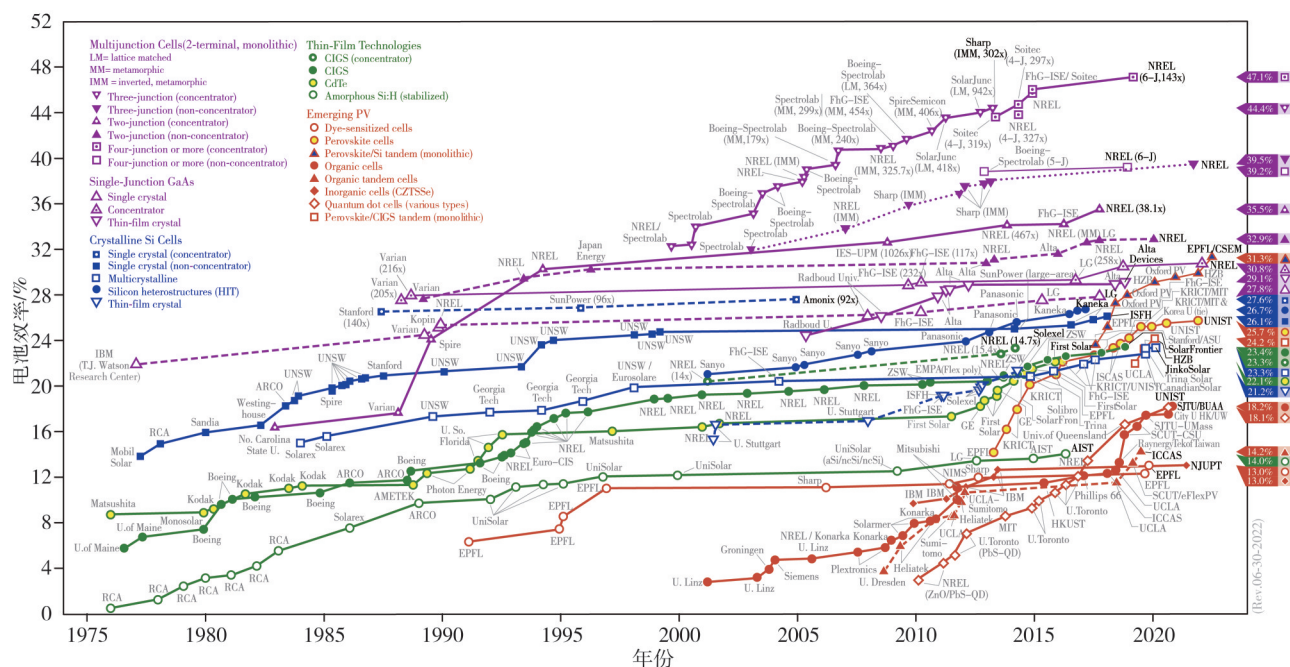
图1 太阳能电池效率增长历程^[10]

Figure 1 The progress of power conversion efficiency for solar cells

GaAs单结太阳能电池实现了非常高的光电转换效率(29%, *PCE*),超过了晶体硅电池的最高效率(26%)^[16],但GaAs半导体薄膜需在高真空和高温下制备,其高成本阻碍了其大规模的商业应用^[17]。而OPV材料来源广泛、开发成本低,但其光电转换效率偏低,以及寿命较短^[18],存在着许多亟待解决的问题。相比之下,自从Miyasaka等^[19]第一次将钙钛矿材料应用于染料敏化太阳能电池(Dye sensitized solar cells, DSSC)之后,卤化物钙钛矿太阳能电池成为最受瞩目的新兴光伏电池之一,并且其具有低成本高效率的制造工艺优势^[20],已发展成为最具竞争力的高效(*PCE*>25%)太阳能类型的电池。

1 钙钛矿太阳能电池的发展概述

2009年Miyasaka^[19]等人首次将有机铅卤化物钙钛矿纳米晶 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 应用于染料敏化太阳能电池中,发现其可以有效地敏化 TiO_2 ,并获得3.8%的功率转换效率。Park^[21]等通过在 TiO_2 纳米晶表面上旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 量子点(Quantum dot, QD),可将电池效率提升至6.5%,但吸附在 TiO_2 表面的钙钛矿会快速溶解于碘化物/碘基的液体电解质中,显著降低了电池的稳定性和使用寿命。直至2012年, Park小组^[22]使用固态2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二

吩(spiro-OMeTAD)作为空穴传输层以替代传统的液体电解质并制备出全固态钙钛矿太阳能电池,该电池在标准AM 1.5太阳光的照射下功率转换效率达到9.7%,并且未封装的器件在大气条件下表现出500 h的长期稳定性。由此可见,与基于液态电解质的电池相比,使用固态空穴传输层显著提升了器件的稳定性。

2012年至2014年间,钙钛矿太阳能电池迎来了光电转换效率的第一个快速上升期,从10%左右提升至15.4%^[23]。此外,全固态的电池结构也使电池的真空沉积制备成为可能。2013年,染料敏化太阳能电池之父Michael Grätzel与其合作者们提出在多孔金属氧化物膜内形成钙钛矿染料的两步沉积方法,即依次沉积 PbI_2 及 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$,一旦这两种组分发生接触,就会在纳米多孔主体内发生转化而形成钙钛矿相,使用这种两步顺序沉积方法制备的固态介孔钙钛矿太阳能电池实现了约15%的光电转换效率,并呈现出了高的器件可重复性^[24]。

2014年之后,为克服 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 本征的不稳定性及对光的有限吸收,研究者们广泛开展了钙钛矿材料的组分工程研究。韩国化学技术研究所的Seok^[25]等使用 γ -丁内酯和二甲亚砜(DMSO)作为钙钛矿前驱体的混合溶剂,制备双阴离子型 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x=0.1-0.15$)材料,最终的器件具有16.2%的认证效率并且无迟滞现象。之

后, Eperon 等^[26]通过改变有机阳离子成分, 制备出 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ (FAPbI₃), 但纯相的 FAPbI₃ 结构不稳定, 仅获得了 14.2% 的效率。在此基础上, 2015 年间, Seok 小组引入少量 MA^+ 阳离子和 Br^- 阴离子等, 以稳定 FAPbI₃ 的 α 相, 将效率进一步提高到 18% 以上^[27]。2016 年初, Grätzel 小组^[28]将无机铯离子 (Cs^+) 添加进甲脒和甲基铵混合的钙钛矿之中, 所制备的三阳离子钙钛矿热稳定性更高、相杂质更少、对加工条件的敏感性更低, 最终相应的器件获得了 21.1% 的光电转换效率。同年, 他们将离子半径略小于 Cs^+ 且稳定的阳离子铷 (Rb^+) 嵌入到钙钛矿相中, 同时保留 FA 作为多数阳离子, 开发了 4 种组合 RbFA、RbCsFA、RbMAFA 和 RbCsMAFA, 制备出了具有优异性能的钙钛矿材料, 器件实现了高达 21.6% 的稳定效率^[29]。

随着器件效率的稳步攀升, 科学家们将更多注意力放在了器件中各功能层间的界面接触和缺陷钝化上。2018 年, 中国科学院半导体研究所的游经碧小组^[30]在 FA-MA 混合钙钛矿薄膜上使用有机卤化盐苯乙基碘化铵 (PEAI) 进行表面缺陷钝化, 将钙钛矿太阳能电池的认证效率提高至 23.3%。2020 年, 韩国蔚山科技大学的 Seok 小组通过使用 Cl-SnO_2 以及含氯的钙钛矿前驱体, 在 SnO_2 电子传输层和卤化物钙钛矿光吸收层之间形成中间层, 增强钙钛矿层的电荷提取和传输, 并减少界面缺陷, 此种方法制备的器件打破了此前由美国麻省理工学院和韩国化学技术研究所联合创造的 25.2% 的效率^[31], 将单结钙钛矿太阳能电池的效率记录改写为 25.7%^[32]。由此可见, 钙钛矿太阳能电池的光电转换效率已经可以媲美甚至超过经过数十年发展的晶硅太阳能电池、碲化镉薄膜太阳能电池和铜钢镓硒薄膜太阳能电池等, 并且钙钛矿组件效率也已突破至 21.4%^[33]。同时, 柔性器件的研究蒸蒸日上, 充分展现了钙钛矿太阳能电池极大的潜在市场价值。在器件稳定性方面, 杭州纤纳光电科技有限公司自主研发的钙钛矿量产组件已通过基于 IEC61215 标准的第三方加严稳定性测试, 其寿命长达 30 年^[34]。可以预见, 钙钛矿太阳能电池会在不久的将来走进千家万户。

2 钙钛矿太阳能电池物理基础

2.1 钙钛矿材料

对钙钛矿材料的研究可以追溯到 1839 年, 矿物收藏家 Kämmerer 首次发现了这种钙钛矿矿物, 并由矿物学和晶体学家 Rose 确定其钛酸钙 (CaTiO_3)

的成分^[35-36]。为纪念在拿破仑战争中获得荣誉勋章的 Perovskiy 伯爵, Kämmerer 要求将这种新矿物命名为钙钛矿^[37]。随着研究的不断深入, 钙钛矿这类材料也在诸多方面得以应用。具有高介电常数的 BaTiO_3 或一些金属氧化物钙钛矿 (BaTiO_3 、 LiNbO_3 、 PbTiO_3 、 SrTiO_3 、 BiFeO_3 等) 在铁电领域获得广泛应用, 然而这些氧化物钙钛矿带隙较宽 (大于 2.5 eV)、吸光能力较差, 在收集自由电荷方面效率较低, 并不适用于光伏领域。相比之下, 有机-无机杂化的钙钛矿材料, 合成方法简单, 具有可调节的带隙、双极载流子传输性质、较高的摩尔吸光系数、较长的载流子扩散长度等, 展现出优异的光电性能。

通常, 用于钙钛矿太阳能电池的有机-无机卤化物钙钛矿 ABX_3 (见图 2) 中, A 位为一价阳离子 (CH_3NH_3^+ (MA^+)、 $\text{HC}(\text{NH}_2)_2^+$ (FA^+)、 Cs^+ 等), B 位为二价金属阳离子 (Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等), X 位为卤素阴离子 (I^- 、 Cl^- 、 Br^- 等)。从图 2 可见, A 位一价阳离子与 12 个 X 阴离子配位而形成立方八面体, B 位二价阳离子则与 6 个 X 位的阴离子配位而形成八面体包围结构; 这种化合物的立方晶胞, 由位于立方角 A 位的阳离子和位于体心 B 位的阳离子及占据面心 X 位的阴离子组成。作为离子晶体, 由于卤化物阴离子的强离子性, 卤化物钙钛矿比氧化物钙钛矿具有更高的离子结晶度, 通过大量阳离子和阴离子的配位, 在晶格结构中建立了电荷中和。

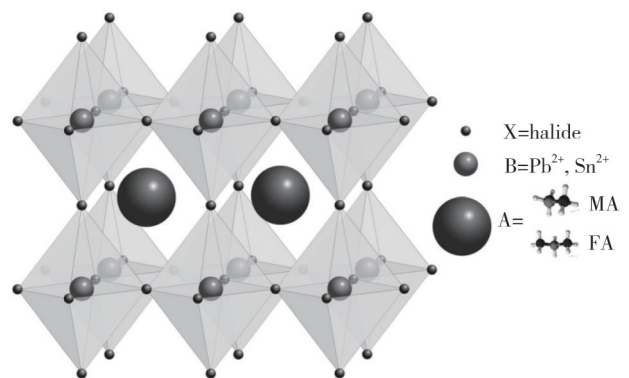


图 2 有机-无机杂化钙钛矿晶体结构示意图^[38]

Figure 2 The crystal structure of perovskite

在有机-无机杂化钙钛矿材料中, A 位元素主要起晶格电荷补偿的作用, 主要是通过改变离子大小来引起晶格畸变的方式, 对带隙产生影响, 并不会从根本上对材料的能带结构带来改变。一般来说, 离子半径增大, 晶胞扩展, 带隙变小; 反之, 带隙增大。此外, 较小的离子更容易进入 PbI_6^{2-} 网络中形成稳定的钙钛矿结构; 相反, 半径较大的 A 离子

易导致钙钛矿结构不稳定。Eperon等^[26]使用离子半径更大的FA完全替代MA,制备了FAPbI₃钙钛矿,其带隙约为1.48 eV、光谱响应更宽,因此器件取得了更高的短路电流密度,但因为带隙较窄,因此器件的开路电压较低,此外FAPbI₃晶体除了存在黑色的 α 相之外,往往还存在不具有光伏性质的黄色 δ 相。

钙钛矿结构中B位元素常常为Pb,但Pb具有毒性、易造成环境污染,因此研究者们使用Sn、Sr等元素对其进行替代,但Sn²⁺在空气中极易氧化,稳定性成为制约其发展的关键因素。Snaith等^[39]在手套箱中进行实验,制备了MASnI₃钙钛矿,其带隙为1.23 eV,最终器件PCE为6.4%,开路电压为0.88 V。从结果可以看出,锡基钙钛矿具有较小的电压损失,但载流子扩散长度却远低于MAPbI₃钙钛矿材料。

X位元素的改变,也可以对钙钛矿材料的性质起到调控作用。X位元素原子的大小可以改变钙钛矿材料的晶格常数,即较大的离子可以提高材料对长波区域的光吸收。Noh等^[40]通过调节Br⁻在MAPbI_{3-x}Br_x体系中的含量来调节钙钛矿材料的光学带隙;结果表明随着Br⁻含量的增加,钙钛矿的光学带隙逐渐增加,器件的短路电流密度明显降低,但

开路电压则逐渐升高。

2.2 钙钛矿太阳能电池的器件结构

根据电荷传输方向的不同,钙钛矿太阳能电池可以分为n-i-p型(透明导电电极/n型电子传输层/钙钛矿吸光层/p型空穴传输层/顶电极)和p-i-n型(透明导电电极/p型空穴传输层/钙钛矿吸光层/n型电子传输层/顶电极)。

n-i-p型太阳能电池根据电子传输层结构的不同又可分为介孔结构和平面结构。早期的钙钛矿太阳能电池多为介孔结构,即在透明导电基底上依次沉积致密的TiO₂电子传输层和TiO₂介孔层,介孔层可为钙钛矿的生长提供多孔基底、有效改善薄膜的均匀性、减少缺陷,同时也是支撑钙钛矿纳米晶体的支架^[41]。而平面结构的钙钛矿太阳能电池更像是固态p-n结,其中钙钛矿作为本征半导体(i)夹在两个电荷选择层(p型材料和n型材料)之间。平面p-i-n型结构也称为倒置结构,其制备工艺简单、成本低,可用于钙钛矿叠层器件的制备,且迟滞现象几乎可以忽略,因此越来越受到科研者们的关注。但相对于n-i-p结构来说,p-i-n结构钙钛矿太阳能电池最大的问题是效率不高,提高其效率是目前的研究热点。图3为钙钛矿太阳能电池类型。

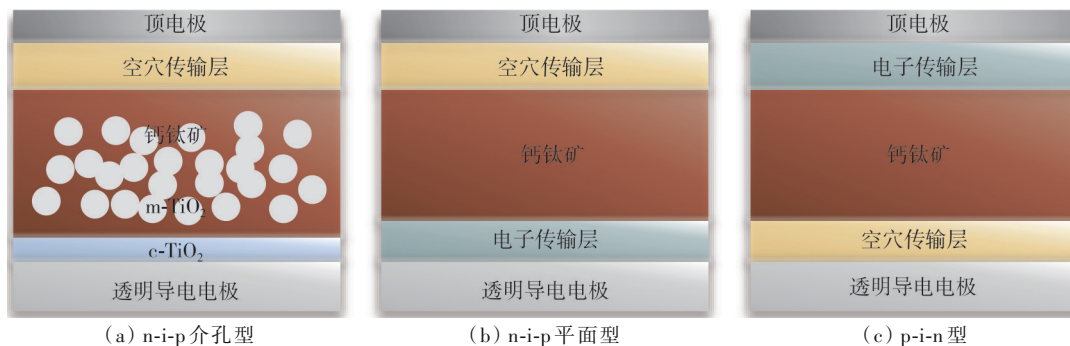


图3 钙钛矿太阳能电池类型

Figure 3 Different types of perovskite solar cells.

钙钛矿太阳能电池主要由透明导电基底、电子传输层、钙钛矿活性层、空穴传输层和顶电极5部分组成。

透明导电基底,位于器件最底端是太阳光和载流子传输的重要部件,其透光率、表面粗糙度、表面方阻等会直接影响器件性能,常用的刚性基底为透明导电玻璃掺氟氧化锡(Fluorine doped tin oxide, FTO, $7 \Omega \cdot \text{m}^{-2}$)和氧化铟锡(Indium tin oxide, ITO, $9 \Omega \cdot \text{m}^{-2}$),柔性基底通常为ITO/PEN。

电子传输层(Electron transport layer, ETL),其在器件中起到抽取和传输电子及阻挡空穴的作用,

高性能的ETL应该具备合适的费米能级、优异的电导率和电子迁移率等。常见的n-i-p型器件结构的电子传输材料主要是金属氧化物(如TiO₂、ZnO、Al₂O₃、SnO₂等),而p-i-n型器件结构的电子传输材料则多为富勒烯及其衍生物(见图4)。

钙钛矿活性层,其为钙钛矿太阳能电池的核心层,可吸收一定波长范围内的太阳光,促进光生载流子的解离与输运。钙钛矿薄膜的质量会对整个器件的性能起到决定性的作用,其制备可以采用旋涂法、浸泡法、共蒸法、气相辅助沉积法等。

空穴传输层(Hole transport layer, HTL),其在

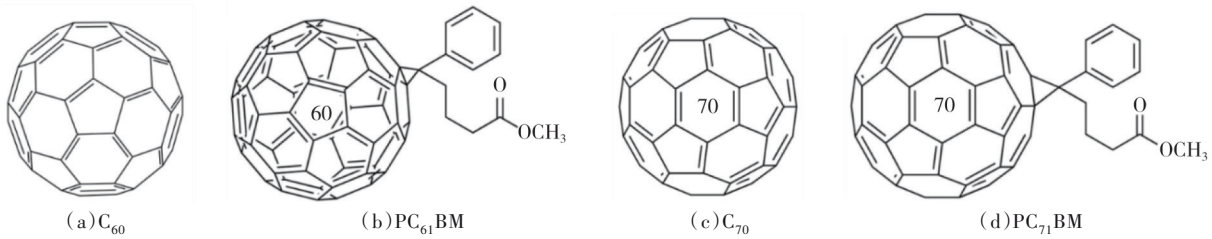


图 4 p-i-n 型器件结构中电子传输层材料的结构示意图^[42]

Figure 4 The structure of electron transport materials in p-i-n type PSCs

器件中起到传输空穴到接触电极及阻挡电子的反向传输、降低复合的作用。在 n-i-p 型钙钛矿太阳能电池中常用的空穴传输材料包括有机小分子 (spiro-OMeTAD), 而在 p-i-n 型器件中则常用聚合物 (聚

3,4-乙烯二氧噻吩-聚苯乙烯磺酸盐, PEDOT:PSS) 及无机金属氧化物 (NiO_x) 等作为空穴传输材料 (Hole transport materials, HTMs)。图 5 为空穴传输材料的结构示意图。

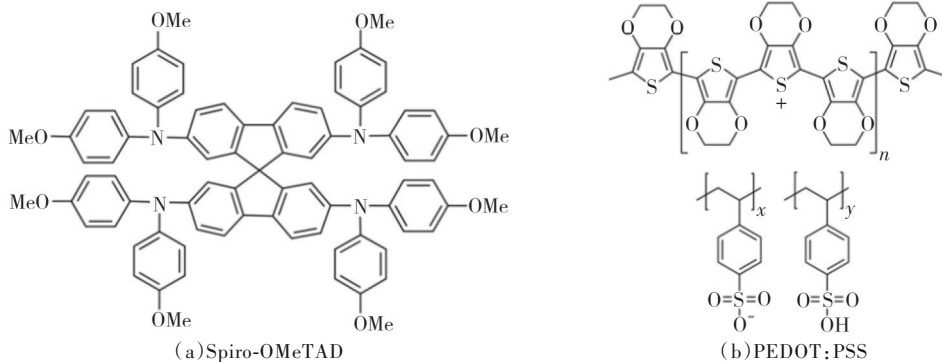


图 5 为空穴传输材料的结构示意图^[38]

Figure 5 The structure of HTMs of Spiro-OMeTAD and PEDOT:PSS

顶电极,其材料包括金属 (Ag、Au 等) 和非金属 (碳等),可根据器件类型及实验需要进行选择。金属顶电极一般采用真空热蒸镀的方式进行沉积且厚度约为 80 nm,而碳电极的制备则可以采用喷涂或者刮涂的方法。

2.3 钙钛矿太阳能电池的工作机制

钙钛矿太阳能电池是一种将太阳能直接转化为电能的装置,其工作是基于半导体的光生伏特效应,即在光照条件下钙钛矿材料内部处于发射区、势垒区和基区的价带电子会吸收入射光子的能量而跃迁至导带,从而产生电子-空穴对。在光照下,ETL 会选择性地收集电子,而 HTL 则会选择性地收集空穴,之后电子流经外电路与空穴结合,形成一个完整的闭合回路。为了有效地提取钙钛矿活性层中的电荷,电荷传输层与钙钛矿层之间必须具有一定的能级差,也就是说电子传输材料和钙钛矿的导带需要匹配才能实现电子的传输,同时空穴传输材料的最高占据分子轨道 (Highest occupied molecular orbital, HOMO) 能级要高于钙钛矿的价带,这样才能实现“上坡”空穴转移。钙钛矿太阳能电池中电荷输

运过程示意图如图 6 所示。

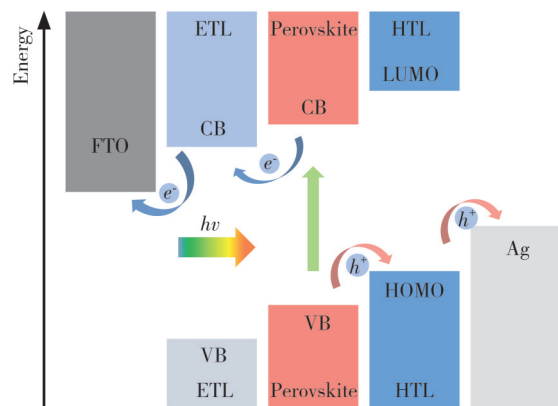


图 6 钙钛矿太阳能电池中电荷输运过程示意图

Figure 6 Illustration of charge transfer recombination processes in a perovskite solar cells

在钙钛矿太阳能电池中,除了载流子的分离与迁移,还存在许多复合过程,包括辐射复合、非辐射复合和界面复合,而非辐射复合又可以分为俄歇复合、陷阱辅助复合、电子-声子相互作用和载流子-载

流子散射,其中辐射复合和俄歇复合属于本征复合过程。据报道,晶体硅显示出强烈的俄歇复合,使得其实际效率远低于 Shockley-Queisser 的极限,相比之下在 MAPbI_3 中俄歇非辐射复合相对较弱,并且在没有陷阱辅助衰减通道的情况下它对器件光伏性能的影响可以忽略不计^[43]。

在钙钛矿太阳能电池中,陷阱辅助重组(Shockley-Read-Hal, SRH)是主要的重组损失机制,与俄歇非辐射重组不同,SRH 非辐射重组是由缺陷导致的非基本衰减通道,可以通过充分的缺陷钝化或改善光耦合来削弱。因此,研究者们通过提高钙钛矿薄膜质量、减少晶界和钝化钙钛矿薄膜表面或主体的缺陷来最大限度地减少 SRH 非辐射复合损失。除了俄歇 SRH 非辐射复合损失外,电子-声子相互作用和载流子-载流子散射在大多数研究中普遍出现,在有机-无机杂化钙钛矿材料中会存在电子-声子的相互作用,并且这种相互作用会对载流子迁移产生不利的影响,从而造成非辐射复合损失。当钙钛矿和电荷传输材料接触时,在他们之间的界面处也会发生载流子复合,这里能级匹配程度和界面缺陷态是界面复合损失的主要原因。

2.4 钙钛矿太阳能电池的关键参数

在模拟太阳光(Air Mass 1.5 Global, AM1.5G)的照射下,研究钙钛矿太阳能电池的电流-电压(Current Density-Voltage, J - V)特性,并通过采集系统扫描施加在一定范围内的外部电压,记录光伏器件相应的电流密度,得到如图7所示的 J - V 曲线,并获得开路电压(V_{OC})、短路电流密度(J_{SC})、最大功率(P_{max})、填充因子(FF)和光电转换效率(PCE)等信

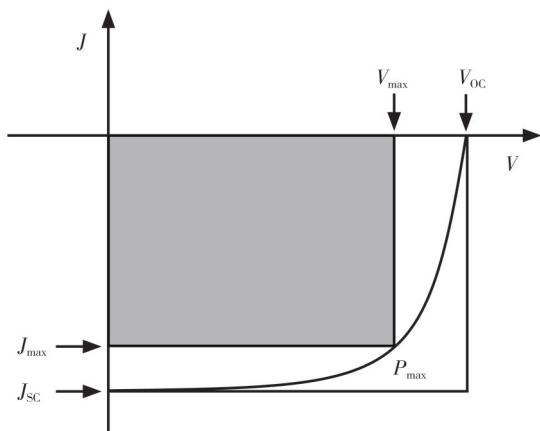


图7 太阳能电池的伏安特性曲线

Figure 7 The volt-ampere characteristic curve of the solar cells

息,以此来衡量器件的性能。

2.4.1 短路电流密度

在模拟太阳光的照射下,各区光生载流子分别沿不同方向越过势垒区,形成光生电流 J_{ph} 。而当太阳能电池处于短路状态时,此时 $V=0, J_{ph}=J_{sc}$ 。 J_{sc} 称为短路电流密度,指在外部偏压为零的情况下,通过太阳能电池的最大电流,其值大小为 J - V 曲线在纵轴的截距。根据 Shockley-Queisser 理论,在理想状态下短路电流 J_{sc} 受制于材料的禁带宽度 E_g , 并且与入射光的波长 λ 有关,即 $J_{sc} = \frac{q}{hc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_{AM1.5G}(\lambda) \lambda d\lambda$ ^[38], 其中 $P_{AM1.5G}$ 是 AM1.5G 太阳辐照度, q 为基本电荷, h 为普朗克常数, c 为真空中光速。 J_{sc} 的大小主要与光强、材料的吸收/反射特性和带隙有关。

2.4.2 开路电压

开路电压 V_{oc} 定义为通过太阳能电池的电流为零时的电压,其定义式为 $V_{oc} = \frac{nk_B T}{q} \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1\right)$, 其

中 J_0 为饱和电流密度。 V_{oc} 是影响钙钛矿太阳能电池光电转换效率的一个重要因素,其大小通常由传输层费米能级之间的能隙决定,即 p 型空穴层和 n 型电子层,同时也取决于载流子复合程度,还与在太阳光照射下钙钛矿材料产生的准能级分裂有关^[44]。基于钙钛矿半导体材料的带隙(MAPbI_3 为 1.6 eV),可以计算出 V_{oc} 的理论极限(1.32 V)^[45]。

2.4.3 最大功率及填充因子

J - V 曲线上某一工作点的输出功率等于该点与两个坐标轴所围成的矩形面积。最大输出功率点对应的电压和电流分别称为最大输出电压 V_{max} 和最大输出电流 J_{max} , 最大功率 $P_{max} = J_{max} \times V_{max}$ 。

填充因子 FF 反映了电池对外界提供最大输出功率的能力,在数值上表示为最大输出功率点与两个坐标轴所围成的矩形面积与 J_{sc} 和 V_{oc} 乘积的比值,即 $FF = \frac{P_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} = \frac{J_{max} \times V_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}}$ 。

2.4.4 光电转换效率

光电转换效率 PCE 是最直接判断钙钛矿太阳能电池性能的参数之一,它表示入射的太阳光能量转化为电能的效率,是电池最大输出功率与入射太阳辐射功率(P_{in})的比值,即 $PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}}$ 。可以看出,太阳能电池的 PCE 与入射光的辐射功率 P_{in} 直接相关。因此,应在业内通用的标准测试条件下对器件进行测试。

3 空穴传输材料的研究

空穴传输材料在钙钛矿太阳能电池中的作用是从钙钛矿吸光层提取空穴并将其输送到电极及阻挡电子防止其与空穴复合。因此,应用于钙钛矿太阳能电池的空穴传输材料需要满足以下条件^[38]:(1)具有与钙钛矿吸光层匹配的能级,空穴传输材料的 HOMO 能级必须比钙钛矿吸光层的价带要稍高,因为空穴转移的驱动力实际上是由于两种材料费米能级的差异造成的,空穴传输材料的最低未占据分子轨道能级必须比钙钛矿吸光层的导带要高,以阻挡电子传输;(2)良好的稳定性和成膜性,可以避免空气中的水和氧对钙钛矿吸光层的破坏;(3)较高的空穴迁移率,是钙钛矿太阳能电池高性能的保证;(4)较高的玻璃化转变温度,可以避免材料在成膜过程中发生结晶现象,从而避免孔洞的产生。

目前,应用于钙钛矿太阳能电池的空穴传输材料可分为 4 类,分别为无机空穴传输材料、有机金属空穴传输材料、共轭聚合物空穴传输材料和有机小分子空穴传输材料。

3.1 无机空穴传输材料

与有机空穴传输材料相比,无机空穴传输材料具有高稳定性、高迁移率和低成本等优点^[46],但无机空穴传输材料的溶剂会溶解钙钛矿吸光层且成膜性较差,因此关于无机空穴传输材料的研究相对较少。常见的无机空穴传输材料主要有 CuI、CuSCN 和 NiO_x 等。

为了替代昂贵的空穴传输材料 Spiro-OMeTAD, Kamat^[47] 等首次将廉价的无机材料 CuI 作为空穴传输材料用于 n-i-p 型钙钛矿太阳能电池,最终取得了 6% 的光电转换效率,与 Spiro-OMeTAD 相比, CuI 具有良好的导电率,因此器件的填充因子相对较高。受此启发,人们加强了对无机空穴传输材料的研究。Deng^[48] 等将 CuI 作为空穴传输材料应用于 p-i-n 钙钛矿太阳能电池中,器件结构 FTO/CuI/MAPbI₃/PCBM/Al 的光电转换效率为 13.6%。

CuSCN 是另外一种研究较多的无机空穴传输材料,其具有 3.8 eV 的光学带隙,使其在可见光范围内几乎没有吸收,同时其又具有较高的空穴迁移率及较低的制备成本。Arora 等^[49] 采用一种简单的动态溶液沉积法,可在钙钛矿薄膜上沉积高质量的 CuSCN 层,这使得电池的稳定光电转换效率超过 20%。

NiO_x 常作为 p-i-n 钙钛矿太阳能电池的空穴传输材料,其价带能级为 -5.4 eV,与钙钛矿的价带相

匹配,同时它具有良好的化学稳定性及低廉的制备成本,但其晶体表面上存在一定程度的缺陷,不仅会影响钙钛矿界面处的电荷转移和提取,还会影响在其表面生长的钙钛矿膜的质量。针对这个问题, Lee 等^[50] 开发出了两种螺旋分子,这种分子不仅能钝化 NiO_x 表面的缺陷,而且可以促进界面电荷转移和提取,因此改进器件的效率超过 18%。

3.2 有机金属空穴传输材料

有机金属空穴传输材料,具有较高的载流子迁移率、高稳定性等优点。作为空穴传输材料,目前研究较多的是酞菁的衍生物,如酞菁铜(CuPc)^[51]、酞菁锌(ZnPc)^[52] 等。有机金属空穴传输材料的分子结构如图 8 所示^[51]。

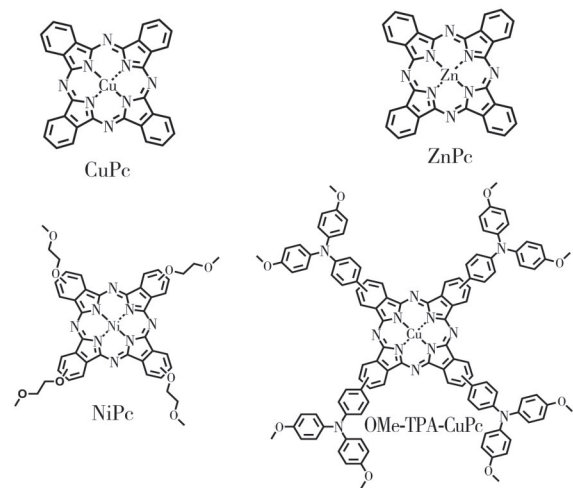


图 8 有机金属空穴传输材料的分子结构^[51]

Figure 8 Molecular structures of organometallic hole transport materials

Feng 等^[53] 将甲氧基修饰的三苯胺基团引入到酞菁分子上,通过结合三苯胺基团自身的优点及酞菁铜的刚性大 π 共轭平面和高载流子迁移率特性,在非掺杂条件下,基于 OMe-TPA-CuPc 的钙钛矿太阳能电池获得了 19.7% 的转换效率。Yu 等^[54] 通过在酞菁环的外围引入含氧烷基链,使含氧烷基链和酞菁环间形成偶极,再进一步优化中心金属离子,使得酞菁环上电负性增加,从而加大含氧烷基链和酞菁环间的偶极,形成较强的分子内建电场,有利于酞菁分子内及分子间的电荷传输,大幅提升了光电转化效率,其中基于非掺杂 NiPc 空穴传输材料的电池器件的光电转化效率为 21.23%。

3.3 共轭聚合物空穴传输材料

共轭聚合物空穴传输材料具有优异的成膜性、较高的空穴迁移率等优点,但是其纯化过程复杂、分

子量分布不易控制,导致其重复性较差、材料价格昂贵等缺点。目前,应用最多的共轭聚合物空穴传输材料是聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA)、PEDOT:PSS和聚(3-己基噻吩-2,5-二基)(P3HT)等。常用共轭聚合物空穴传输材料的结构式如图9所示^[55]。

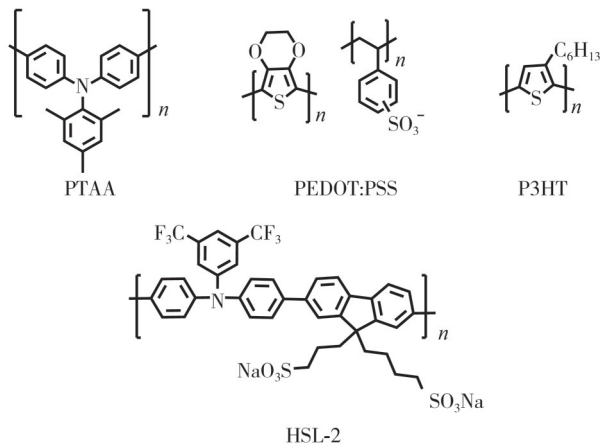


图9 常用共轭聚合物空穴传输材料的结构式^[55]

Figure 9 Molecular structures of polymeric HTMs

PTAA 具有较好的成膜性及与钙钛矿相匹配的能级($E_{\text{HOMO}} = -5.2 \text{ eV}$),在 n-i-p 型和 p-i-n 型钙钛矿太阳能电池中被广泛应用^[56, 57]。Zheng 等^[58]以 PTAA 作为空穴传输材料应用于 p-i-n 型钙钛矿太阳能电池中,取得 22.3% 的光电转换效率。Song 等^[59]将 PTAA 作为空穴传输材料应用于 n-i-p 型钙钛矿太阳能电池中,取得 22.4% 的光电转换效率。由于 PTAA 较低的空穴迁移率,因此 PTAA 作为空穴传输材料时需要掺杂。

PEDOT:PSS 具有较好的成膜性及较为低廉的价格,常作为空穴传输材料应用于 p-i-n 型钙钛矿太阳能电池中,但是由于其本身具有酸性以及较强的亲水性,这对于提升钙钛矿太阳能电池的稳定性是不利的^[56-57]。Seo 等^[60]将 PEDOT:PSS 作为空穴传输材料应用于 p-i-n 型钙钛矿太阳能电池中,取得 14.1% 的光电转换效率。此外,由于 PEDOT:PSS 的能级($-4.9 \sim -5.10 \text{ eV}$)与有机-无机杂化钙钛矿层的不匹配,其作为空穴传输材料时,器件的开路电压通常不超过 1 V。针对这个问题,Xue 等^[55]在 PEDOT:PSS 上面旋涂一层更深能级的材料 HSL-2,使得器件的开路电压从 0.98 V 上升到 1.07 V,取得了 16.6% 的光电转换效率。

3.4 有机小分子空穴传输材料

与聚合物材料相比,有机小分子空穴传输材料

具有清晰的分子结构、精确的分子量、可调节的能级、以及结构多样性等特点^[38, 61-62],受到广泛关注,是目前研究最多的空穴传输材料。提到有机小分子空穴传输材料,其中最著名的是 spiro-OMeTAD。

Spiro-OMeTAD 具有良好的溶解度和成膜性、较为匹配的能级等优点,是目前应用最为广泛的空穴传输材料。然而,由于 Spiro-OMeTAD 核心的正交结构及二苯胺较大的空间位阻,使得其分子间的距离较大,阻碍分子间形成 $\pi-\pi$ 堆积,导致其空穴迁移率和导电率较低^[63]。因此,为了提高器件性能,将 Spiro-OMeTAD 作为空穴传输材料使用时需要添加掺杂剂,常用的掺杂剂为 4-叔丁基吡啶(TBP)和双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)。

目前,尽管基于 Spiro-OMeTAD 空穴传输材料的钙钛矿太阳能电池的效率已经超过 25%^[32],但 Spiro-OMeTAD 较低的玻璃化转变温度($125 \text{ }^\circ\text{C}$)^[64]、掺杂剂 TBP 和 LiTFSI 较强的吸湿性^[65],严重影响了器件的稳定性。此外, Spiro-OMeTAD 的合成过程复杂、提纯较为困难,导致其成本较高(约 $92 \text{ } \$ \cdot \text{g}^{-1}$)^[66]。因此,为了提高钙钛矿太阳能电池器件的转换效率和稳定性,以及降低成本,人们开发了一系列新型有机小分子空穴传输材料。根据分子结构,可以分为螺环类空穴传输材料、三苯胺类空穴传输材料,以及其它有机小分子空穴传输材料。

3.4.1 螺环类空穴传输材料

螺环类空穴传输材料是目前有机小分子空穴传输材料发展的一个重要方向。由于螺环衍生物分子中的 2 个 π 系统是通过一个共同的 SP^3 杂化碳原子连接,使得分子的空间构型为一种立体正交结构,这种分子构型具有很强的刚性,从而使螺环衍生物具有较高的玻璃化转变温度(T_g);这种立体的分子构型会使分子间存在空间位阻,较难形成 $\pi-\pi$ 堆积,从而使螺环衍生物具有较好的溶解性和成膜性^[67],以及较差的空穴迁移率和导电性。所以,将螺环类空穴传输材料应用于钙钛矿太阳能电池中时需要掺杂。螺环类空穴传输材料通常应用于 n-i-p 型钙钛矿太阳能电池中。图 10 为螺环类空穴传输材料的结构式^[20]。

目前,螺环类新型空穴传输材料的研究取得了较好的进展。Wang 等^[68]设计合成了一种以螺叮苄作为核心的新型空穴传输材料 SAF-Ome,将其作为非掺杂空穴传输材料应用于钙钛矿太阳能电池中,器件效率为 12.39%,而掺杂后的器件效率提高到 16.73%。Franckevičius 等^[69]设计合成了一种以螺

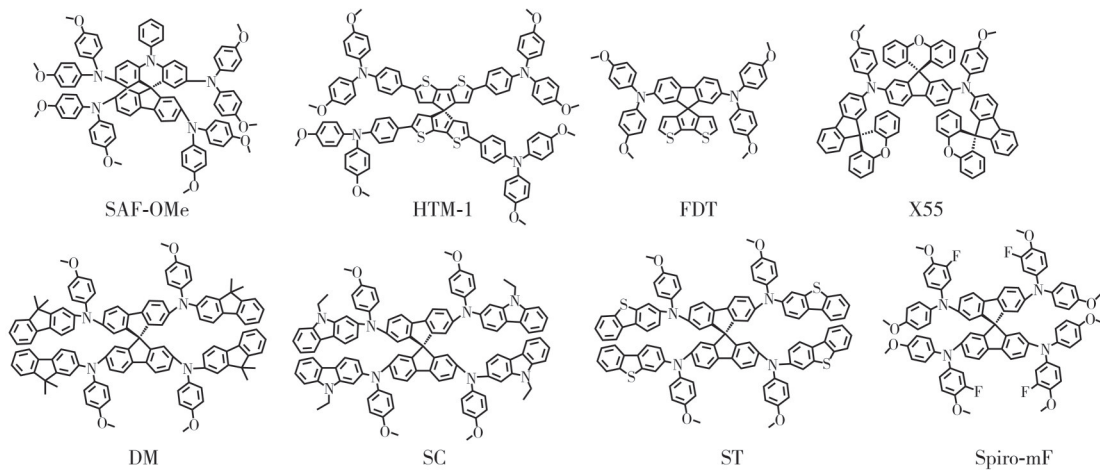
图 10 螺环类空穴传输材料的结构式^[20]

Figure 10 The structure of spirobifluorenes-based HTM

环戊二噻吩为核心、三苯胺为侧链的新型空穴传输材料 HTM-1, 在非掺杂的条件下钙钛矿太阳能电池的器件效率为 13.4%。Saliba 等^[66]以螺环芴二噻吩为核心、二苯胺为侧链合成了一种新型空穴传输材料 FDT, 将其应用于钙钛矿太阳能电池中, 器件效率为 20.2%, 高于 Spiro-OMeTAD 的效率 19.7%, 这主要是由于噻吩上的 S 与钙钛矿活性层中的 I 原子存在较强的相互作用, 使得 FDT 能够从钛矿活性层中更加高效的提取空穴。Xu 等^[70]通过一锅法合成了一种新型空穴传输材料 X55, X55 以螺环[芴-9,9'-蒽]为核心, 侧链为螺环[芴-9,9'-蒽]取代的苯胺, 将 X55 应用于钙钛矿太阳能电池中, 器件效率为 20.8%, 比 Spiro-OMeTAD 的效率 18.8%。

除了通过开发新的螺环核心合成新型空穴传输材料, 通过优化 Spiro-OMeTAD 的侧链也取得了不错的进展。Jeon 等^[71]用芴取代 Spiro-OMeTAD 侧链中的一个对甲氧基苯, 合成了一种新型空穴传输材料 DM, 将 DM 应用于钙钛矿太阳能电池中, 器件效率为 23.2%, 优于 Spiro-OMeTAD 的效率 (21.7%)。受此启发, Deng^[72]等用 N-乙基咪唑和二苯并噻吩取代 Spiro-OMeTAD 侧链中的一个对甲氧基苯合成了新型空穴传输材料 SC 和 ST, 与 SC 相比, 由于二苯并噻吩的引入导致 ST 分子间存在较强的 S—S 相互作用, 导致 ST 的结晶性较强且成膜时有较多针孔出现而影响了器件性能, SC 由于 N-乙基咪唑的引入提高了材料的玻璃化转变温度 (T_g), 改善了材料的成膜性, 基于 SC 及 ST 器件的效率分别为 21.76% 和 18.18%, 而 Spiro-OMeTAD 效率为 20.73%。Jeong 等^[20]在 Spiro-OMeTAD 的基础上引入 F 原子, 并且探究了 F 原子位置对分子

性能的影响, 发现在甲氧基的邻位引入 F 原子的效果较好, 基于掺杂后的空穴传输材料 Spiro-mF 的 n-i-p 型的器件效率达到 24.8%, 这是目前基于有机小分子传输材料的最高纪录, 此外 F 原子的引入提高了器件的稳定性。

3.4.2 三苯胺类空穴传输材料

三苯胺是目前新型空穴传输材料设计时最常用的结构单元, 这得益于其良好的空穴传输能力及其螺旋桨状的空间构型, 可以调节分子在固态下的堆积方式。目前, 基于三苯胺的新型空穴传输材料在 n-i-p 型和 p-i-n 型钙钛矿太阳能电池中均有应用。图 11 为三苯胺类空穴传输材料的结构式^[73]

以一个平面共轭杂环为核心, 通过三苯胺来调节分子堆积方式和能级是目前设计开发新型非掺杂空穴传输材料的一个重要方法^[73]。Pham 等^[74]设计了一个以蒽嵌蒽为核心, 三苯胺为给电子部分合成了新型非掺杂空穴传输材料 TPA-ANT-TPA, 得益于三苯胺对其分子堆积方式的调控, 基于 TPA-ANT-TPA 的器件效率为 17.5%。Guo 等^[75]通过扩展核心喹啉基的共轭平面合成了非掺杂空穴传输材料 TQ4, 这种方法加强了分子间的相互作用, 导致分子间的 $\pi-\pi$ 堆积更强, 从而获得更高的空穴迁移率, 基于 TQ4 的器件效率为 21.03%。Zhao 等^[76]以 1,10-菲咯啉为核心, 三苯胺为给电子部分合成了 YZ18 和 YZ22, 与 YZ18 相比由于两个氮原子的引入, YZ22 具有钝化钙钛矿表面的缺陷和提高抽取空穴的能力, 基于 YZ18 的器件效率为 18.1%, 而 YZ22 的器件效率为 22.4%, 这是基于非掺杂空穴传输材料的 n-i-p 型钙钛矿太阳能电池的最高值。

在 p-i-n 型钙钛矿太阳能电池的空穴传输材料

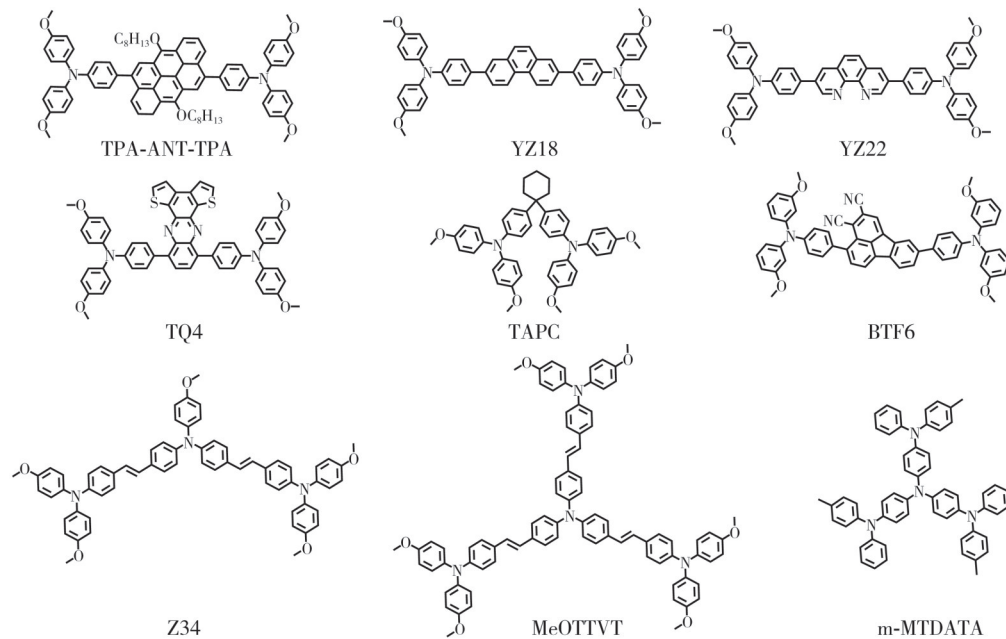
图 11 三苯胺类空穴传输材料的结构式^[73]

Figure 11 The structure of triphenylamines-based HTMs

的设计中,也经常用到三苯胺模块。Yang等^[77]合成了一种基于环己基的三苯胺空穴传输材料TAPC,基于TAPC的器件效率为18.8%。Yu等^[78]探究了三苯胺上甲氧基的取代位置对材料性能的影响,发现甲氧基在间位时材料具有更高的空穴迁移率,基于BTF6的器件效率为20.34%。

关于三苯胺作为分子核心的工作,也取得了较好的效果。Zhang等^[79]合成了非掺杂空穴传输材料Z34,基于Z34的器件效率为16.1%。Chen等^[80]合

成了m-MTDATA,将其应用于p-i-n型钙钛矿太阳能电池的效率为18.12%。Zhu等^[81]合成了一种非掺杂空穴传输材料MeOTTVT,基于MeOTTVT的器件效率为21.3%,这是基于三苯胺作为核心的非掺杂空穴传输材料的最高值。

3.4.3 其它空穴传输材料

除了螺环类衍生物和三苯胺类衍生物,研究者也研发了其它类型的空穴传输材料。图12为有机小分子空穴传输材料结构式^[82]

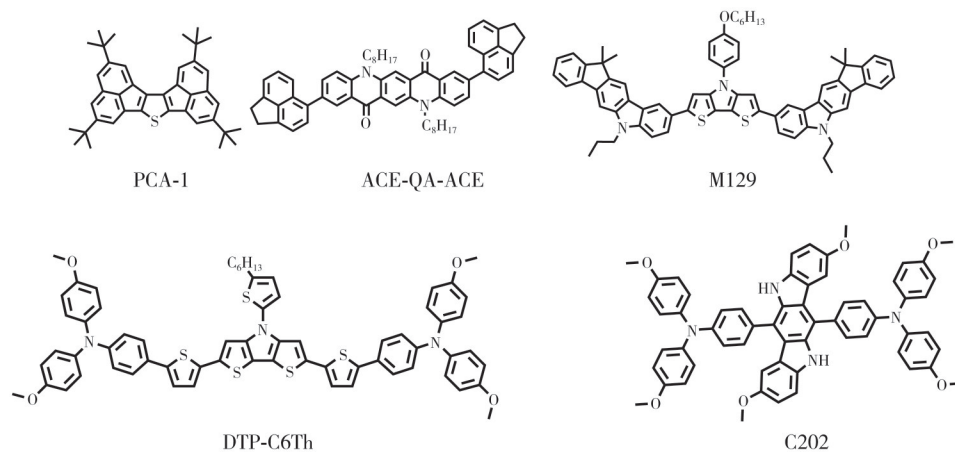
图 12 有机小分子空穴传输材料结构式^[82]

Figure 12 The chemical structure of small organic molecules HTMs

Li等^[83]合成一种多环芳烃的衍生物PCA-1,由于其具有大的共轭平面,导致分子间存在 $\pi-\pi$ 相互

作用,分子间形成了较强的 $\pi-\pi$ 堆积,基于非掺杂PCA-1的n-i-p型钙钛矿太阳能电池的器件效率为

18.17%。Pham等^[84]以噻吡啶酮为核心,合成了一系列化合物,探究了不同端基对材料性能的影响,其中以萘为端基的ACE-QA-ACE性能最好,非掺杂ACE-QA-ACE的n-i-p型钙钛矿太阳能电池器件效率为18.2%。Cai等^[85]以吡啶并[3,2-b]呋唑为核心,合成了一种新型空穴传输材料C202,非掺杂器件的效率为17.7%。

二噻吩[3,2-b:2',3'-d]并吡咯(DTP)由于具有良好的平面性和给电子能力,常被用来作为新型空穴传输材料的核心。Yin等^[86]以DTP为核心、三苯胺为端基,通过噻吩连接,合成了DTP-C6Th,基于DTP-C6Th的n-i-p型钙钛矿太阳能电池的器件效率为21.04%。Wang等^[82]以DTP为核心发展了一系列的新型空穴传输材料,探究了不同端基对材料性能的影响,发现茚并[1,2-b]呋唑作为端基,其性能要优于三苯胺,基于非掺杂M129的器件效率为17.5%。

4 结语

随着太阳能电池应用规模和研发水平不断扩大和提高,发展高光电转换效率、低成本、环境友好的新型太阳能电池是大势所趋。有机-无机杂化钙钛矿材料因为具有许多优异的性能,如可调节的带隙、较高的摩尔吸光系数、较长的载流子扩散长度等^[87-88],吸引了大批科学家的研究热情。此外,钙钛矿材料来源广泛且成本较低,并且可以通过溶液法制备,非常适合于各种光电器件的制作。随着研究的发展,钙钛矿太阳能电池的效率迅速提升,为未来太阳能电池的发展注入了新的活力。但不容忽视的是,依然存在许多问题和挑战。

(1)关键材料的局限性。例如:无机电子传输材料大多仍需要退火处理,而有机电子传输材料则通常价格昂贵且化学性能不稳定;作为器件核心的钙钛矿材料前驱液稳定性低并且反溶剂加工窗口较窄,导致高性能器件制备的可重复性较低;常用的空穴传输材料不仅成本高昂,也不利于器件的长期稳定性等。这些问题的存在限制了经济、高效、稳定钙钛矿太阳能电池的开发,也阻碍了其商业化发展的进程。

(2)柔性大面积钙钛矿太阳能电池。柔性钙钛矿太阳能电池具备广阔的应用前景,也引起了许多研究者的兴趣。通过设计基板、柔性电极、电荷传输层等方法,使得柔性PSCs具有更好的机械和环境稳定性。同时,电荷传输层的低温加工技术及各种新型柔性衬底-电极组合的创新,也进一步加速了柔性PSCs的发展。但大面积钙钛矿薄膜存在针孔或缺

陷,使得柔性大面积钙钛矿器件在效率上落后于其他柔性太阳能电池(例如硅、CdTe等太阳能电池)。因此,为了实现柔性钙钛矿太阳能电池的大规模生产,必须进一步探索不同的加工技术(如狭缝涂布、喷涂和喷墨打印等)、开发高性能低成本的原材料等,以制备高效稳定的柔性大面积钙钛矿太阳能电池。

(3)环境问题。目前制备的高性能钙钛矿大多以Pb作为原料,并且高性能钙钛矿制备过程中常用的一些溶剂和反溶剂(如氯苯、DMF、DMSO等)具有毒性,会对环境造成危害,同时也不符合绿色可持续发展的长期目标。虽然在非铅基钙钛矿及绿色溶剂等方面已经做出了许多研究,但这些情况下制备的钙钛矿在稳定性和效率方面仍存在一些不足。因此,还需要进一步开展此方面的研究工作。

尽管钙钛矿太阳能电池的商业化仍面临一些重大挑战,但它们的巨大潜力仍不容忽视,可以通过对材料和器件的设计,进一步研究对上述问题进行有效地解决。钙钛矿太阳能电池一定会在未来的光伏市场占据重要地位。

参考文献:

- [1] NG K H, YUAN L S, CHENG C K, et al. Photocatalytic water splitting for solving energy crisis: Myth, fact or busted [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417:128847.
- [2] BARNHAM K, MAZZER M, CLIVE B. Resolving the energy crisis: nuclear or photovoltaics [J]. *Nature Materials*, 2006, 5(3): 161-164.
- [3] CHAKRABORTY S, LI J, BHATTACHARYA P. The solution to the global energy crisis with new materials, and sustainability [J]. *Journal of Phase Change Materials*, 2021, 1(2):321-330.
- [4] PAYAM F, TAHERI A. Challenge of fossil energy and importance of investment in clean energy in Iran [J]. *Journal of Energy Management and Technology*, 2018, 2(1): 1-8.
- [5] BAHRAMPOUR H, MARNANI A K B, ASKARI M B, et al. Evaluation of renewable energies production potential in the Middle East: confronting the world's energy crisis [J]. *Frontiers in Energy*, 2020, 14(1): 42-56.
- [6] ALEIXANDRE-TUDÓ J L, CASTELLÓ - COGOLLOS L, ALEIXANDRE J L, et al. Renewable energies: Worldwide trends in research, funding and international collaboration [J]. *Renewable Energy*, 2019, 139:268-278.
- [7] CAPELLÁN-PÉREZ I, DE CASTRO C, GONZÁLEZ L J M. Dynamic energy return on energy

- investment (EROI) and material requirements in scenarios of global transition to renewable energies [J]. *Energy Strategy Reviews*, 2019, 26, 100399.
- [8] MOUTINHO V, MADALENO M, INGLES-LOTZ R, et al. Factors affecting CO₂ emissions in top countries on renewable energies: A LMDI decomposition application [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 90:605-622.
- [9] BECQUEREL E. On electric effects under the influence of solar radiation [J]. *Compt Rend*, 1839(9):561.
- [10] National Renewable Energy Laboratory USA. Best Research-Cell Efficiencies [EB/OL]. [2022-04-07], <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [11] YAMAMOTO K, YOSHIKAWA K, UZU H, et al. High-efficiency heterojunction crystalline Si solar cells [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2018, 57(8S3): 08RB20.
- [12] HAMAKAWA Y. Thin-film solar cells: next generation photovoltaics and its applications [M]. Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2003:13.
- [13] KOSTEN E D, ATWATER J H, PARSONS J, et al. Highly efficient GaAs solar cells by limiting light emission angle [J]. *Light: Science & Applications*, 2013, 2(1): e45-e45.
- [14] AHMAD J, BAZAKA K, ANDERSON L J, et al. Materials and methods for encapsulation of OPV: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 27: 104-117.
- [15] KIM J Y, LEE J W, JUNG H S, et al. High-efficiency perovskite solar cells [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15): 7867-7918.
- [16] MIYASAKA T. Perovskite photovoltaics and optoelectronics: From fundamentals to advanced applications [M]. Yokohama: John Wiley & Sons, 2021.
- [17] JENA A K, KULKARNI A, MIYASAKA T. Halide perovskite photovoltaics: Background, status, and future prospects [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(5): 3036-3103.
- [18] OLALERU S, KIRUI J, WAMWANGI D, et al. Perovskite solar cells: The new epoch in photovoltaics [J]. *Solar Energy*, 2020, 196: 295-309.
- [19] 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.
- [20] JEONG M, CHOI I W, GO E M, et al. Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3 V voltage loss [J]. *Science*, 2020, 369: 1615-1620.
- [21] IM J H, LEE C R, LEE J W, et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(10): 4088-4093.
- [22] KIM H S, LEE C R, IM J H, et al. Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9% [J]. *Scientific Reports*, 2012, 2(1): 1-7.
- [23] LIU M, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition [J]. *Nature*, 2013, 501: 395-398.
- [24] BURSCHKA J, PELLET N, MOON S J, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells [J]. *Nature*, 2013, 499: 316-319.
- [25] JEON N J, NOH J H, KIM Y C, et al. Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells [J]. *Nature materials*, 2014, 13(9): 897-903.
- [26] EPERON G E, STRANKS S D, MENELAOU C, et al. Supplementary information formamidinium of formamidinium lead trihalide: A broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells [J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(3): 982.
- [27] JEON N J, NOH J H, YANG W S, et al. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells [J]. *Nature*, 2015, 517: 476-480.
- [28] SALIBA M, MATSUI T, SEO J Y, et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(6): 1989-1997.
- [29] SALIBA M, MATSUI T, DOMANSKI K, et al. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance [J]. *Science*, 2016, 354: 206-209.
- [30] JIANG Q, ZHAO Y, ZHANG X, et al. Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells [J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(7): 460-466.
- [31] YOO J J, SEO G, CHUA M R, et al. Efficient perovskite solar cells via improved carrier management [J]. *Nature*, 2021, 590: 587-593.
- [32] MIN H, LEE D Y, KIM J, et al. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes [J]. *Nature*, 2021, 590: 444-450.
- [33] ROSE G. Beschreibung einiger neuen mineralien des Urals [J]. *Annalen der Physik*, 1839, 124(12): 551-573.
- [34] CHAKHMOURADIAN A R, WOODWARD P M. Celebrating 175 years of perovskite research: A tribute to R. H. Mitchell [J]. *Physics and Chemistry of*

- Minerals, 2014, 41: 387-391.
- [35] KATZ E A. Perovskite: Name puzzle and German-Russian odyssey of discovery [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2020, 103(6): e2000061.
- [36] CALIÓ L, KAZIM S, GRÄTZEL M, et al. Hole-transport materials for perovskite solar cells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55: 14522-45.
- [37] NOEL N K, STRANKS S D, ABATE A, et al. Lead-free organic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(9): 3061-3068.
- [38] NOH J H, IM S H, HEO J H, et al. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(4): 1764-1769.
- [39] 邓漫君, 王丽军, 杨鑫伟, 等. 介孔层材料在介孔型钙钛矿太阳能电池中的研究进展[J]. *材料科学与工程学报*, 2020, 38(5): 852-859.
- [40] JIA L, CHEN M, YANG S. Functionalization of fullerene materials toward applications in perovskite solar cells [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2020, 4(8): 2256-82.
- [41] CHEN J, PARK N G. Causes and solutions of recombination in perovskite solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(47): 1803019.
- [42] IVÁN M. How do perovskite solar cells work [J]. *Joule*, 2018, 2(4): 585-587.
- [43] SHOCKLEY W, QUEISSER H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells [J]. *Journal of applied physics*, 1961, 32(3): 510-519.
- [44] YU Z, SUN L. Inorganic hole-transporting materials for perovskite solar cells [J]. *Small Methods*, 2018, 2(2): 1700280.
- [45] 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]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(2): 758-764.
- [46] CHEN W Y, DENG L L, DAI S M, et al. Low-cost solution-processed copper iodide as an alternative to PEDOT: PSS hole transport layer for efficient and stable inverted planar heterojunction perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(3): 19353-19359.
- [47] 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: 768-771.
- [48] LEE C C, CHEN C I, FANG C T, et al. Improving performance of perovskite solar cells using Helicenes with stable partial biradical characters as the hole-extraction layers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(13): 1808625.
- [49] SFYRI G, KUMAR C V, WANG Y L, et al. Tetra methyl substituted Cu (II) phthalocyanine as alternative hole transporting material for organometal halide perovskite solar cells [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 360: 767-771.
- [50] RAMOS F J, INCE M, URBANI M, et al. Non-aggregated Zn (II) octa (2, 6-diphenylphenoxy) phthalocyanine as a hole transporting material for efficient perovskite solar cells [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(23): 10847-10851.
- [51] FENG Y, HU Q, REZAEI E, et al. High-performance and stable perovskite solar cells based on dopant-free arylamine-substituted copper (II) phthalocyanine hole-transporting materials [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 26(9): 1901019.
- [52] YU Z, WANG L, MU X, et al. Intramolecular electric field construction in metal phthalocyanine as dopant free hole transporting material for stable perovskite solar cells with >21% efficiency [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(12): 6294-6299.
- [53] LIU T, CHEN K, HU Q, et al. Inverted perovskite solar cells: progresses and perspectives [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(17): 1600457.
- [54] MENG L, YOU J, GUO T F, et al. Recent advances in the inverted planar structure of perovskite solar cells [J]. *Accounts of chemical research*, 2016, 49(1): 155-165.
- [55] ZHENG X, HOU Y, BAO C, et al. Managing grains and interfaces via ligand anchoring enables 22.3% efficiency inverted perovskite solar cells [J]. *Nature Energy*, 2020, 5(2): 131-140.
- [56] SONG S, PARK E Y, MA B S, et al. Selective defect passivation and topographical control of 4-dimethylaminopyridine at grain boundary for efficient and stable planar perovskite solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(10): 2003382.
- [57] SEO J, PARK S, KIM Y C, et al. Benefits of very thin PCBM and LiF layers for solution-processed p-i-n perovskite solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(8): 2642-2646.
- [58] XUE Q, CHEN G, LIU M, et al. Improving film formation and photovoltage of highly efficient inverted-type perovskite solar cells through the incorporation of new polymeric hole selective layers [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(5): 1502021.
- [59] PHAM H D, YANG T C J, JAIN S M, et al. Development of dopant-free organic hole transporting

- materials for perovskite solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(13): 1903326.
- [60] BAKR Z H, WALI Q, FAKHARUDDIN A, et al. Advances in hole transport materials engineering for stable and efficient perovskite solar cells [J]. *Nano energy*, 2017, 34: 271-305.
- [61] YIN X, SONG Z, LI Z, et al. Toward ideal hole transport materials: A review on recent progress in dopant-free hole transport materials for fabricating efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(11): 4057-4086.
- [62] GANESAN P, FU K, GAO P, et al. A simple spiro-type hole transporting material for efficient perovskite solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(7): 1986-1991.
- [63] WANG S, HUANG Z, WANG X, et al. Unveiling the role of tBP-LiTFSI complexes in perovskite solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(48): 16720-16730.
- [64] SALIBA M, ORLANDI S, MATSUI T, et al. A molecularly engineered hole-transporting material for efficient perovskite solar cells [J]. *Nature energy*, 2016, 1(2): 1-7.
- [65] AGARWALA P, KABRA D. A review on triphenylamine (TPA) based organic hole transport materials (HTMs) for dye sensitized solar cells (DSSCs) and perovskite solar cells (PSCs): Evolution and molecular engineering [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(4): 1348-1373.
- [66] WANG Y K, YUAN Z C, SHI G Z, et al. Dopant-free spiro-triphenylamine/fluorene as hole-transporting material for perovskite solar cells with enhanced efficiency and stability [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(9): 1375-1381.
- [67] FRANCKEVIČIUS M, MISHRA A, KREUZER F, et al. A dopant-free spirobi [cyclopenta [2,1-b: 3,4-b'] dithiophene] based hole-transport material for efficient perovskite solar cells [J]. *Materials Horizons*, 2015, 2(6): 613-618.
- [68] XU B, ZHANG J, HUA Y, et al. Tailor-making low-cost spiro [fluorene-9,9'-xanthene]-based 3D oligomers for perovskite solar cells [J]. *Chem*, 2017, 2(5): 676-687.
- [69] 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.
- [70] DENG Z, HE M, ZHANG Y, et al. Design of low crystallinity spiro-typed hole transporting material for planar perovskite solar cells to achieve 21.76% efficiency [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 33(1): 285-297.
- [71] KIM G W, CHOI H, KIM M, et al. Hole transport materials in conventional structural (n-i-p) perovskite solar cells: From past to the future [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(8): 1903403.
- [72] PHAM H D, DO T T, KIM J, et al. Molecular engineering using an anthanthrone dye for low-cost hole transport materials: A strategy for dopant-free, high-efficiency, and stable perovskite solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(16): 1703007.
- [73] GUO H, ZHANG H, SHEN C, et al. A coplanar π -extended quinoxaline based hole-transporting material enabling over 21% efficiency for dopant-free perovskite solar cells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(5): 2674-2679.
- [74] ZHAO X, YAO C, GU K, et al. A hole-transport material that also passivates perovskite surface defects for solar cells with improved efficiency and stability [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(11): 4334-4343.
- [75] YANG L, CAI F, YAN Y, et al. Conjugated small molecule for efficient hole transport in high-performance p-i-n type perovskite solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(31): 1702613.
- [76] YU X, LI Z, SUN X, et al. Dopant-free dicyanofluoranthene-based hole transporting material with low cost enables efficient flexible perovskite solar cells [J]. *Nano Energy*, 2021, 82: 105701.
- [77] 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]. *ChemSusChem*, 2016, 9(18): 2578-2585.
- [78] CHEN R, BU T, LI J, et al. Efficient and stable inverted planar perovskite solar cells using a triphenylamine hole-transporting material [J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(9): 1467-1473.
- [79] ZHU H, SHEN Z, PAN L, et al. Low-cost dopant additive-free hole-transporting material for a robust perovskite solar cell with efficiency exceeding 21% [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 6(1): 208-215.
- [80] LI Y, SCHEEL K R, CLEVINGER R G, et al. Highly efficient and stable perovskite solar cells using a dopant-free inexpensive small molecule as the hole-transporting material [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 23(8): 1801248.
- [81] PHAM H D, JAIN S M, LI M, et al. Dopant-free novel hole-transporting materials based on quinacridone dye for high-performance and humidity-stable mesoporous perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(10): 5315-5323.
- [82] WANG J, ZHANG H, WU B, et al. Indeno [1,2-b]

- carbazole as Methoxy-free donor group: Constructing efficient and stable hole-transporting materials for perovskite solar cells [J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 131: 15868-15872.
- [83] YIN X, ZHOU J, SONG Z, et al. Dithieno [3,2-b:2',3'-d] pyrrol-cored hole transport material enabling over 21% efficiency dopant-free perovskite solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29: 1904300.
- [84] CAI B, YANG X, JIANG X, et al. Boosting the power conversion efficiency of perovskite solar cells to 17.7% with an indolo [3,2-b] carbazole dopant-free hole transporting material by improving its spatial configuration [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(24): 14835-14841.
- [85] LIU X, REZAEI E, SHAN H, et al. Dopant-free hole transport materials based on alkyl-substituted indacenodithiophene for planar perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(17): 4706-4713.
- [86] TIAN J, XUE Q, TANG X, et al. Dual interfacial design for efficient CsPbI₂Br perovskite solar cells with improved photostability [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(23): 1901152

Perovskite Solar Cells and the Research on Hole Transport Materials: A Review

WANG Ru¹, GONG Zhiming¹, JIANG Yue^{1*}, LIU Baiquan², GAO Jinwei^{1*}

(1. South China Academy of Advanced Optoelectronics, South China Normal University, Guangzhou 510006, China;

2. School of Electronics and Information Technology, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In recent years, perovskite solar cells (PSCs) have become the most attractive technologies among many "challengers" of crystalline silicon solar cells, due to its low cost and simple fabrication process. The power conversion efficiency (*PCE*) of PSCs has even reached to 25.7% in 2021, which is competitive to crystalline silicon solar cells and is regarded as an important candidate for the next generation of photovoltaic devices. Hole transport materials (HTMs), as an important part of PSCs, play a key role in extracting and transporting photo-generated holes from perovskites to contact electrodes and inhibiting carrier recombination. In addition, in planar n-i-p type PSCs, HTMs can also effectively block the migration of metal atoms from the electrode and moisture to protect the perovskite layer, as well as mitigate ionic migration from perovskite to metal electrodes and improve the device stability. Although PSCs without hole transport layer have been proposed, its *PCE* is much lower than those of devices with hole transport layers, indicating that hole transport materials are essential for realizing high-efficiency and stable devices. This paper mainly introduces the development history, working mechanisms and hole transport of perovskite solar cells. Besides, the encountered problems and challenges in the development of perovskite solar cells are proposed. With the development of research, the efficiency of perovskite solar cells will be significantly improved, which will provide more opportunities for the development of future solar cells.

Keywords: perovskite solar cells; development history; working mechanisms; hole transport, power conversion efficiency

(学术编辑:孙文)