科学通报 2021 年 第 66 卷 第 22 期: 2793 ~ 2801
进 展
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

钙钛矿太阳能电池中有机空穴传输材料掺杂方法研究进展

杨丽, 张金宝*

厦门大学材料学院, 福建省特种先进材料重点实验室, 厦门 361005
* 联系人, E-mail: jinbao.zhang@xmu.edu.cn

2020-10-13 收稿, 2020-12-08 修回, 2021-01-08 接受, 2021-02-07 网络版发表
广东省基础与应用基础研究基金(2020A1515110068)和广东省国际科技合作项目(2019A050510002)资助

摘要 新一代有机无机杂化钙钛矿太阳能电池展示出高光电转换效率(>25%)、低材料成本和简易制作工艺等优势, 被认为是最有应用前景的新一代光伏技术. 钙钛矿太阳能电池的未来规模化应用对其稳定性提出了更高的要求. 其中空穴传输层是高效率钙钛矿太阳能电池不可或缺的组分, 对提升器件的稳定性起至关重要的作用. 近年来, 随着新型空穴传输材料的开发以及对材料掺杂过程的理解, 化学掺杂剂的选择与设计是提升空穴传输材料导电性和稳定性的关键因素之一. 基于目前开发的掺杂剂种类和对掺杂机理的了解和认识, 本文回顾性总结了有机空穴传输材料化学掺杂方法的研究进展.

关键词 有机空穴传输材料, 钙钛矿太阳能电池, 化学掺杂剂, 稳定性, 掺杂机制

有机无机杂化钙钛矿太阳能电池是近几年快速发展的新一代太阳能电池技术, 展示出广泛的应用前景[1]. 钙钛矿材料具有典型的ABX_3晶体结构(如$CH_3NH_3PbI_3$), 以及独特的光电特性, 例如高吸光系数、高电荷迁移率、长电子寿命等[2]. 钙钛矿太阳能电池是典型的异质结结构(图1(a)), 钙钛矿作为吸光材料活性层, 电子传输层(ETM)和空穴传输层(HTM)对光激发产生的自由电荷进行收集[3,4]. 钙钛矿太阳能电池器件中所有功能层需具备匹配的能级结构和平衡的电荷迁移率, 进而降低电荷在界面的积累以及载流子的复合, 例如, 空穴传输材料需要提供空穴快速传输通道, 同时也要阻止界面载流子复合过程, 进而提高器件的填充因子及光电转换效率. 通过设计新型界面材料、优化器件结构、调控钙钛矿薄膜制备工艺, 钙钛矿太阳能电池的光电转换效率已经从3.8%提升至25%[5,6]. 然而, 为推动钙钛矿太阳能电池的商业化应用, 器件稳定性和使用寿命需要进一步提高. 正式钙钛矿太阳能电池结构中, 空穴传输材料层的位置在钙钛矿薄膜上面, 能有效物理隔绝钙钛矿活性层和外界环境(空气、水分等), 是决定钙钛矿太阳能电池稳定性的最关键部分之一. 本文将回顾有机空穴传输材料化学掺杂剂的发展和钙钛矿太阳能电池器件稳定性的调控机制.

1 空穴传输材料的种类

根据电子传输层和空穴传输层在器件中的位置, 钙钛矿太阳能电池的器件结构分为正式结构(n-i-p型)和反式结构(p-i-n型)[7,8]. 空穴传输层在正式钙钛矿太阳能电池中起重要作用. 如图1(b)所示, 它能够收集光激发产生的自由空穴, 同时阻挡界面载流子的复合损失, 最终促进光电流的产生. 其次, 空穴传输层涂敷在多晶钙钛矿薄膜上面, 能有效隔绝外界环境中的水分、氧气等与钙钛矿活性层的直接接触, 减慢钙钛矿

引用格式: 杨丽, 张金宝. 钙钛矿太阳能电池中有机空穴传输材料掺杂方法研究进展. 科学通报, 2021, 66: 2793–2801
Yang L, Zhang J B. Recent progress of doping strategies for organic hole transport materials in perovskite solar cells (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2793–2801, doi: 10.1360/TB-2020-1295

© 2021《中国科学》杂志社

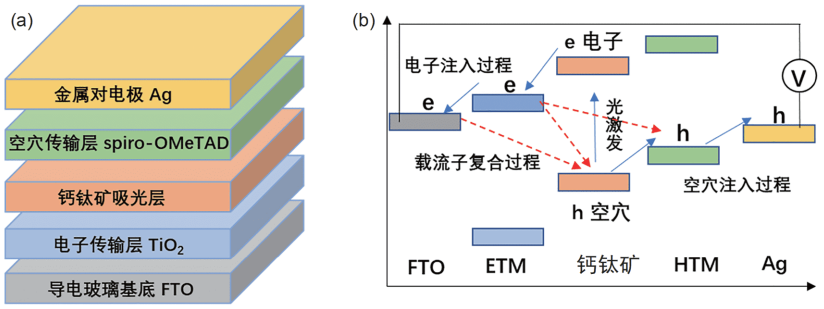


图 1 (网络版彩色)正式n-i-p型钙钛矿太阳能电池器件结构图(a)以及界面能级结构和电子传输过程(b)
Figure 1 (Color online) Device structure of conventional n-i-p perovskite solar cells (a) and interfacial energy structure and charge transport pathways in perovskite solar cells (b)

的化学降解过程，提高钙钛矿太阳能电池的稳定性[5,9,10]. 空穴传输层介于钙钛矿活性层和金属电极之间，能减少金属电极透过钙钛矿薄膜中的孔洞缺陷和电子传输层的直接接触而造成的器件短路. 空穴传输材料的能级结构和导电性等能影响钙钛矿太阳能电池的开路电压以及光电转换效率.

有机无机杂化钙钛矿材料(如$CH_3NH_3PbI_3$)热稳定性较差，在高于150°C的温度下会发生化学降解，在潮湿环境下或极性溶剂中发生溶解[11]. 这个特性对涂敷在钙钛矿层表面的空穴传输层提出了更高的要求. 例如，多种类型的无机氧化物类材料(如氧化镍、氧化铜等)被应用于空穴传输材料，他们展示出良好的稳定性. 但是此类材料通常需要较高加工温度(>300°C)来提高材料的导电性，使得氧化物类空穴传输材料主要应用于反式p-i-n的器件结构中[9]. 硫氰化亚铜CuSCN是一种可以在正式钙钛矿太阳能电池中使用的无机空穴传输材料. Gratzel课题组[12]利用溶剂快速移除的方法制备出致密均一的CuSCN空穴传输层，得到高效率(>20%)和优异热稳定性能的钙钛矿太阳能电池. 但是研究发现外加电压会加速CuSCN/Au界面的降解，制约着器件工作稳定性. 更多关于无机类空穴传输材料的研究进展可以参考综述文章[9]. 相比于无机材料，有机类空穴传输材料具有结构多样性、易成膜、机械性能优异、制备温度较低、材料成本低等优势，更适合于制作光电薄膜及柔性光电器件[13]. 近几年，有机类空穴传输材料得到了广泛研究和快速发展，其中有机导电聚合物，如聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA)、聚3,4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)、聚(3-己基噻吩)(P3HT)等，具有出色的导电性和高空穴迁移率，是非常高效的空穴传输材料. 有机聚合物具有可溶液加工、良好热稳定性和疏水性(PEDOT:PSS除外，其具有亲水性)，被广泛用于高效钙钛矿太阳能电池[14]. 但是聚合物类材料的主要问题是材料分子量的均一性差影响材料的热稳定性、光电性能和薄膜的微观形貌，最终影响太阳能电池的性能. 高均一性分子量的聚合物材料价格高，将大幅提高太阳能电池器件的制作成本. 有机小分子类空穴传输材料由于化学结构多样性、均一分子量、可调能级结构、疏水性等优势，吸引了领域内的广泛关注. 大部分有机小分子类空穴传输材料是无定形结构，具有较低空穴迁移率，在使用过程中要加入化学添加剂增加其导电性. 本文将重点总结有机小分子类空穴传输材料的化学掺杂过程及化学添加剂的发展.

2 有机空穴传输材料

有机化学方法为设计合成新型有机空穴传输材料提供了更多的可能性，通过改变有机分子化学基团，可控调节其物理化学性质，进而改善钙钛矿太阳能电池的光电性能. 高性能的有机空穴传输材料需要满足以下几个标准: (1) 制作简单、材料成本低、易于规模化使用; (2) 优异的热稳定性和光化学稳定性; (3) 高透明度，减少对入射光的吸收; (4) 最高占据分子轨道(HOMO)要略高于钙钛矿的价带能级(如$CH_3NH_3PbI_3$: −5.40 eV)，保证光激发空穴有效注入到空穴传输层; (5) 与电子传输材料有相似的载流子迁移率，能平衡自由电子和空穴的界面提取，并有效传导到对电极; (6) 有较高溶解度，利于高致密性薄膜的制备; (7) 在一定温度范围内不易结晶(玻璃化转换温度T_g＞100°C)，在器件制备过程中避免材料相转变[5,15].

2,2′,7,7′-四[*N*,*N*-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9′-螺二芴(spiro-OMeTAD)(图2)是应用最广泛、最高效的有机空穴传输材料之一. 但是，由于spiro-OMeTAD的合成

成本高、热稳定性差、导电性低，限制其未来的规模化应用[16,17]. 开发低成本、高导电性、高效率的有机空穴传输材料是领域的重要研究课题，但是目前报道的新型空穴传输材料的光伏性能难以超越spiro-OMeTAD[18]. 根据化学组分的不同, 空穴传输材料分为无掺杂剂和化学掺杂的两种情况. 较无掺杂的体系, 掺杂的空穴传输材料在钙钛矿太阳能电池中表现出更高的光电转换效率[19].

2.1 化学掺杂机理

有机半导体材料的化学掺杂过程是材料的氧化(P型)或还原(n型)过程. 空穴传输材料的化学掺杂是通过引入氧化剂(如FK209)和添加剂(如LiTFSI和TBP)，将材料部分氧化而引入部分正电荷，提高材料的导电性. 氧化态spiro-OMeTAD(spiro$^+$)的单占据分子轨道的能级略低于中性的spiro-OMeTAD，因此在此驱动力下，空穴可以从本征态spiro-OMeTAD跃迁到处于氧化态的分子中, 空穴在分子间连续跃迁完成传导过程. 具体的空穴跃迁机制可以参考图3(a). 通过化学掺杂，有机半导体导电性随着掺杂浓度呈指数提高，随后达到一个最高值，继而下降，如图3(b)所示[15]. 掺杂剂的浓度和掺杂工艺可以改变材料的导电性、能级变化、迁移率等，同时也能影响界面空穴注入率、电荷收集效率和界面载流子复合速率. 因此针对于不同种类的化学掺杂剂, 最优掺杂比例和工艺需要进行调整和优化[20].

有机空穴传输材料的掺杂是通过在前驱体溶液中直接加入掺杂剂, 应用最广泛的掺杂剂包括锂LiTFSI、TBP和FK209. 目前，掺杂剂中各化学组分的作用已基本清晰[21]. FK209具有强氧化性, 它能与spiro-OMeTAD发生化学反应生成spiro-OMeTAD$^+$, 此过程可以通过原位光谱分析进行验证，如图4(b)所示. 随着FK209浓度的增加, 390 nm处的吸收峰强度逐渐降低, 代表着中性

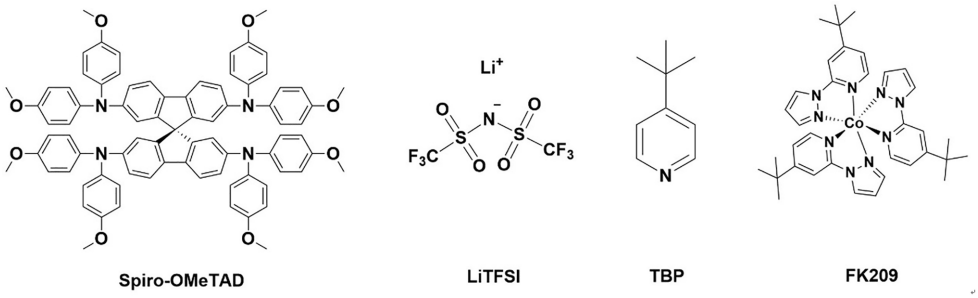


图 2 空穴传输材料spiro-OMeTAD，掺杂剂双(三氟甲磺酰)亚胺锂(LiTFSI)、4-叔丁基吡啶(TBP)和钴基(Ⅲ)双三氟甲烷磺酰亚胺盐(FK209)的化学结构

Figure 2 Chemical structures of hole transport material spiro-OMeTAD, and additives lithium bis-trifluoromethanesulfonimide (LiTFSI), 4-tert-butylpyridine (TBP), and tris(2-(1*H*-pyrazol-1-yl)-4-tert-butylpyridine) cobalt(III) tri[bis(trifluoromethane)sulfonimide]) (FK209)

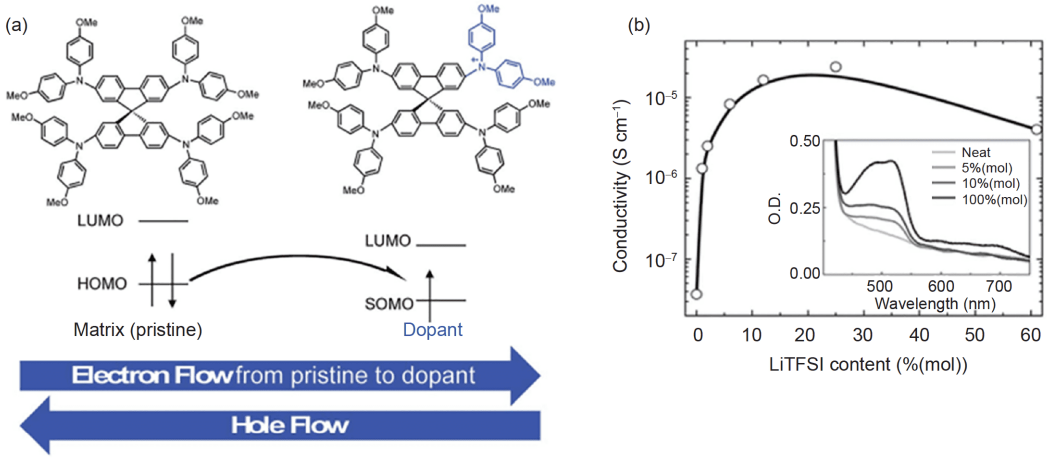


图 3 (网络版彩色)spiro-OMeTAD的掺杂机理(a)和导电性随掺杂浓度的变化趋势(b)[15]

Figure 3 (Color online) Doping mechanism of spiro-OMeTAD (a) and the effects of doping concentration on conductivity of HTMs (b)[15]

态spiro-OMeTAD的浓度下降. 同时523和628 nm处的吸收峰逐渐升高, 代表着氧化态的spiro-OMeTAD$^+$浓度提高[22,23]. 锂盐中的TFSI$^-$和spiro-OMeTAD$^+$形成离子对, 能有效提高其稳定性. 值得说明的是, 在空气环境中, 空气中的氧气可以与spiro-OMeTAD发生反应, Li^+起到催化剂作用, 可加快化学掺杂过程. 氧气掺杂的过程无需再添加FK209, 但是此过程需要在空气环境中进行, 且掺杂的比例难控制. 化学掺杂过程中的TBP是必要组分, 它的主要作用是提高锂盐在氯苯溶液中的溶解性, 防止LiTFSI的相分离, 改善空穴传输材料薄膜的均一性. 其次, 研究也证实TBP能有效抑制界面载流子的复合过程, 但具体的机制尚不清晰[24].

掺杂剂组分中含有强吸湿性的锂盐(如LiTFS)和可移动的离子(Li^+), 这严重影响太阳能电池器件的稳定性[15]. 研究发现在光照和外加电压的环境下, 锂离子会迁移到金属电极和空穴传输材料的界面或通过钙钛矿的孔洞缺陷迁移至电子传输层, 进而加速器件的性能衰减. 空气中的氧气有助于spiro-OMeTAD的掺杂过程, 但是氧气氛围也严重影响钙钛矿材料的稳定性. 锂盐也会导致器件中活性层界面的分层. TBP具有较低沸点(196~197°C), 易挥发, 而且高浓度的TBP会降解钙钛矿材料[24]. 因此, 开发新型、高稳定性、疏水性、高热稳定性、易合成的掺杂剂是决定钙钛矿太阳能电池使用寿命的关键挑战.

2.2 化学掺杂剂的种类

有机空穴传输材料化学掺杂剂的主要作用是氧化有机分子而部分引入材料的氧化态, 因此化学掺杂剂氧化性的高低决定了氧化过程的速率和质量. 根据掺杂剂氧化性的不同, 掺杂剂的最优掺杂比例会相应调整. 化学掺杂剂需要有较好的稳定性, 且易合成. 针对传统FK209和LiTFSI基掺杂剂存在的稳定性问题, 设计和开发了不同种类的化学掺杂剂, 如表1所示.

2.2.1 金属盐类

金属基盐类具有可调的氧化还原电位、低成本、易合成等优势, 适合用于分子材料的化学掺杂剂. 其中, 铜基盐类材料是应用最广泛的化学掺杂剂之一[32]. Wang等人[25]研究发现低成本的碘化铜能有效促进分子的氧化过程, 通过调控CuI的浓度, 钙钛矿太阳能电池的效率优于传统FK209掺杂体系. Li等人[26]研究了硫氰酸铜作为spiro-OMeTAD的掺杂剂, 发现硫氰酸铜能有效提高器件的短路电流和填充因子, 将器件的效率从14.8%提高至18.02%. 硫氰酸铜类掺杂剂能防止空穴传输材料薄膜发生聚集, 有效提升了薄膜的均一性和器件的性能, 而且在室内常温环境下, CuSCN掺杂体系的器件展示出优异的稳定性. Gratzel课题组[12]利用CuSCN取代spiro-OMeTAD作为高效的无机空穴传输材料. CuSCN具有高导电性和高热稳定性, 在钙钛矿太

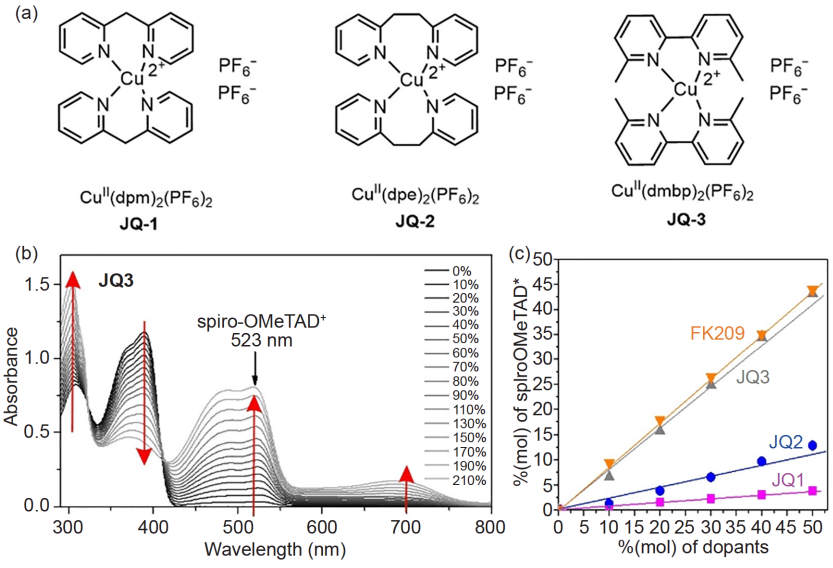


图 4 (网络版彩色)3种铜基掺杂剂的化学结构(a)、掺杂过程spiro-OMeTAD的吸收变化图(b), 以及不同的掺杂剂比例下, 氧化态spiro-OMeTAD$^+$摩尔浓度变化图(c)[22]

Figure 4 (Color online) Chemical structures of three copper dopants (a), UV-Vis absorption change of spiro-OMeTAD during doping process (b), and concentration change of spiro-OMeTAD$^+$ under different doping ratios (c)[22]

表 1 不同种类化学掺杂剂的光伏性能对比[a)]

Table 1 Comparison of photovoltaic performance of different kinds of chemical dopants

掺杂剂种类	钙钛矿组分	J_{sc}(mA cm^{-2})	V_{oc}(V)	FF(%)	PCE(%)	文献
CuI+LiTFSI+TBP	$MAPbI_3$	22.6	0.96	58	12.8	[25]
CuSCN+LiTFSI+TBP	$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$	22.0	1.06	77	18.0	[26]
JQ-1+LiTFSI+TBP	$Rb_{0.05}Cs_{0.05}FA_{0.8}MA_{0.1}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$	22.8	1.12	75	19.3	[22]
ZnTFSI+FK209+TBP	$Cs_{0.06}FA_{0.78}MA_{0.16}Pb(I_{0.84}Br_{0.16})_3$	23.9	1.15	78	21.5	[27]
$FeCl_3$+LiTFSI+TBP	$Cs_x(MA_{0.17}FA_{0.83})_{1-x}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})_3$	21.1	1.11	73	17.2	[28]
AgTFSI	$MAPbI_{3-x}Cl_x$	19.0	0.90	57	11.2	[23]
HTFSI	$MAPbI_{3-x}Cl_x$	18.3	1.08	60	11.9	[29]
BuPylm-TFSI	$MAPbI_{3-x}Cl_x$	16.3	0.87	56	7.9	[30]
TBATFSI	$Rb_{0.05}Cs_{0.05}FA_{0.8}MA_{0.1}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$	22.3	1.07	77	18.4	[31]

a) J_{sc}, 短路电流; V_{oc}, 开路电压; FF, 填充因子; PCE, 光电转换效率; AgTFSI, 双(三氟甲磺酰)亚胺银; BuPylm-TFSI, *N*-丁基-*N*′-(4-吡啶基庚)咪唑双三氟甲基磺酰亚胺鎓盐; TBATFSI, 双(三氟甲磺酰)亚胺四丁基铵

阳能电池中获得超过20%的光电转换效率. 无定形态的spiro-OMeTAD通常形成较光滑致密的薄膜, 然而掺杂剂LiTFSI的引入会导致薄膜发生聚集、孔洞、表面粗糙等缺陷. CuSCN作为掺杂剂可以消除LiTFSI的使用, 能有效改善空穴传输材料薄膜形貌, 降低缺陷. Zhang等人[22]设计合成了3种PF_6^-阴离子型铜基掺杂剂(JQ-1、JQ-2、JQ-3, 图4(a)), 通过控制掺杂剂的氧化还原电位研究化学掺杂剂对掺杂过程和器件性能的影响. 他们详细讨论了掺杂剂的氧化电位影响掺杂效率的机制, 如图4(c)所示. 低氧化还原电位的JQ-1展示出低掺杂效率. 在相同摩尔浓度下的掺杂剂, JQ-1反应生成的氧化态spiro-OMeTAD$^+$的比例最低. 因此, 针对新型化学掺杂剂, 根据其氧化还原电位, 掺杂剂的浓度需要优化. 研究表明, 化学掺杂剂浓度和spiro-OMeTAD$^+$产物的浓度成正比. Zhang等人[22]提出高浓度的spiro-OMeTAD$^+$增加钙钛矿和空穴传输材料界面的载流子复合速度, 影响器件的开路电压. 他们发现对于3种铜基盐类掺杂剂, spiro-OMeTAD$^+$的摩尔浓度约为1%时, 钙钛矿太阳能电池达到最佳性能. 然而化学掺杂剂也参与界面载流子的复合过程, 高氧化性的JQ-3具有更快的复合速度, 因此在相同浓度spiro-OMeTAD$^+$的条件下, JQ-1具有最高光电转换效率19.3%. 为有效抑制化学掺杂剂带来的界面载流子复合, Zhang等人[22]在钙钛矿和空穴传输材料界面上用原子力沉积方法制备了1 nm的Al_2O_3薄膜, 有效地提高了器件的稳定性, 在室内50%湿度的环境下将JQ-3基钙钛矿太阳能电池的效率从15.6%提高至18%.

Gratzel课题组[27]使用Zn-$TFSI_2$取代LiTFSI作为空穴传输材料的掺杂剂, 将空穴迁移率提高了1个数量级. Zn-$TFSI_2$展示出高达80 mV的内接电位以及更高的界面载流子复合电阻, 大幅提高了器件的开路电压和填充因子, 获得了高达22%的光电转换效率. Zn-$TFSI_2$基钙钛矿太阳能电池展示出优异的光稳定性, 在光强100 mW cm^{2}下放置600 h, 效率增加2%. Gu等人[28]研究高氧化性的$FeCl_3$作为P型掺杂剂, 通过使用80% $FeCl_3$掺杂的spiro-OMeTAD, 获得了与传统FK209掺杂体系接近的器件性能. Xu等人[23]使用AgTFSI取代锂盐作为掺杂剂, 与LiTFSI不同, AgTFSI展示出氧化活性, 在无氧的环境中能有效氧化spiro-OMeTAD. AgTFSI基钙钛矿太阳能电池器件性能提升了20%. 无机金属盐类化学掺杂剂具有合成简单、低成本等优势, 是最有前景的化学掺杂剂, 但是离子的亲水性、高移动性也一定程度上限制着器件的稳定性.

2.2.2 离子液体类

为了改善材料的稳定性, 研究者致力于开发无锂盐添加剂型掺杂体系. Abate等人[29]采用质子型离子液体掺杂spiro-OMeTAD, 通过控制离子液体的pH, 提升了空穴传输层的导电性达1个数量级. 他们提出离子液体掺杂具有不同的机制, 离子液体和空穴传输材料发生的氧化还原反应是热激发, 无需氧气的参与. 对比了3种不同结构的离子液体, 发现HTFSI掺杂的spiro-OMeTAD在太阳能电池中展示出最高的填充因子, 这主要得益于HTFSI掺杂大幅降低了空穴传输层的电阻. 然而, 在离子液体掺杂体系中, TBP的引入降低了器件性能. 这个现象可能的原因是TBP参与的副反应影响了

spiro-OMeTAD的氧化过程. 离子液体基掺杂剂的一个缺点是高吸水性, 对器件的长期稳定性会有较大影响. Zhang等人[30]使用具有双重作用的BuPylm-TFSI(BuPyIm, *N*-丁基-*N*′-(4-吡啶基庚)咪唑)掺杂spiro-OMeTAD. BuPylm不仅可以提高空穴传输材料的导电性, 也能有效降低器件的暗电流. Calió等人[33]使用非质子型离子液体BMPyTFSI(BMPy, 1-丁基-3-甲基吡啶)掺杂spiro-OMeTAD, BMPyTFSI的高疏水性能有效提升器件的稳定性. 与质子性离子液体不同, 非质子型离子液体不具有氧化性, 因此掺杂过程需要氧气的参与来诱发spiro-OMeTAD的氧化过程. 研究发现BMPyTFSI掺杂体系与传统LiTFSI掺杂体系表现出相似的光伏性能, 但是离子液体BMPyTFSI基钙钛矿太阳能电池表现出更优异的稳定性, 在50%湿度的环境储存200 d后依然保持80%的起始效率. 离子液体基掺杂剂具有高稳定性, 而且可以消除锂离子迁移造成的器件性能衰减, 但是离子液体存在高吸水性和结构复杂性, 这也制约着其在器件中的长期稳定性.

2.2.3 其他类型

Miyasaka课题组[34]发现spiro-OMeTAD基空穴传输层在85°C加热条件下发生严重的形貌变形, 薄膜中产生大量孔洞. 研究发现, 只有在金属电极覆盖的地方, 而且含有LiTFSI和TBP的情况下, 孔洞缺陷才会形成. 针对这个问题, Zhang等人[31]利用大尺寸阳离子季铵盐TBA(叔丁基铵盐)取代锂盐, 有效改善其在氯苯溶剂中的溶解性, 消除了低沸点分子TBP的使用. 引入TBA盐作为添加剂能够同时消除锂盐和TBP的使用, 在85°C的高温环境下空穴传输层未生成孔洞缺陷. 此研究也再次证实传统锂盐和TBP掺杂体系是导致空穴传输层降解的主要原因. TBATFSI作为化学掺杂剂, 能有效改善空穴传输材料的导电性, 在钙钛矿太阳能电池中也表现出18.4%的光电转换效率, 略高于传统锂盐基器件. TBATFSI基钙钛矿太阳能电池展示出优异的热稳定性和湿度稳定性, 在50%的湿度环境下保存1个月仍展示出60%的起始效率.

为了消除锂盐和TBP的使用, Xu等人[35]使用低成本的有机溶剂四氯乙烷(TeCA)作为空穴传输材料组分中的添加剂, 在紫外光的照射下, TeCA能有效促进spiro-OMeTAD的氧化反应. 通过调控TeCA的掺杂量, 能精准调控spiro-OMeTAD的氧化程度. 进一步研究发现TeCA中的氯与氧化态spiro-OMeTAD生成spiro-OMeTAD^{+}Cl^{-}, 有效提高氧化态spiro-OMeTAD^{+}的稳定性. 因此, 根据此反应机理, 其他类型的卤素型溶剂, 如二氯甲烷、三氯甲烷等, 也可以作为空穴传输材料的添加剂. 这种掺杂体系中的溶剂种类和生成的卤素离子对钙钛矿材料的组分和稳定性的影响规律有待进一步研究. Bach课题组[36]使用spiro(TFSI)$_2$作为掺杂剂直接与spiro-OMeTAD反应, 生成spiro-OMeTAD^{+}. 此体系的优势是氧化掺杂过程中没有副产物, 化学掺杂程度可控, 且消除了锂盐的使用. 钙钛矿太阳能电池展示出高达19%的效率. 但是spiro(TFSI)$_2$的合成较复杂, 会增加掺杂过程的成本.

3 总结和展望

为了保证钙钛矿太阳能电池的稳定性和提高其使用寿命, 消除空穴传输层中的锂盐和TBP等添加剂是非常必要的. 开发新型、高效、高稳定性、低成本的化学掺杂剂是当前的重要研究课题. 在n-i-p结构的钙钛矿太阳能电池中, 多种不同类型的化学掺杂剂得到开发和研究, 包括金属盐类、离子液体、有机溶剂等. 但是不同类型的化学掺杂剂也面临着不同的问题, 例如大部分化学掺杂体系仍然需要锂盐和TBP的使用, 这种掺杂体系不能从源头上解决空穴传输材料的稳定性问题. 其次, 大部分化学掺杂剂在氧化小分子空穴传输材料的同时, 带来了反应的副产物, 制约着器件或界面的稳定性, 而且降解机制不清晰, 需要进一步探索. 基于不同掺杂体系, 要进一步分析出空穴传输层中化学、结构、物理降解的主要路径. 为实现高效率且高稳定性的钙钛矿太阳能电池技术, 一方面要继续设计和合成高导电性、无掺杂剂的分子空穴传输材料, 另一方面要深入研究掺杂剂引发的降解机制, 进而开发出新型、稳定、高效的化学掺杂剂.

致谢 谨以此文献给厦门大学建校暨化学学科创立100周年.

参考文献

1 Kim J Y, Lee J W, Jung H S, et al. High-efficiency perovskite solar cells. Chem Rev, 2020, 120: 7867–7918

2 Huang Y, Sun Q D, Xu W, et al, Halide perovskite materials for solar cells: A theoretical review. Acta Phys Chim Sin, 2017, 33: 1730−1751
3 Roy P, Kumar Sinha N, Tiwari S, et al. A review on perovskite solar cells: Evolution of architecture, fabrication techniques, commercialization issues and status. Sol Energy, 2020, 198: 665–688
4 Jošt M, Kegelmann L, Korte L, et al. Monolithic perovskite tandem solar cells: A review of the present status and advanced characterization methods toward 30% efficiency. Adv Energy Mater, 2020, 10: 1904102
5 Urieta-Mora J, García-Benito I, Molina-Ontoria A, et al. Hole transporting materials for perovskite solar cells: A chemical approach. Chem Soc Rev, 2018, 47: 8541–8571
6 Calió L, Kazim S, Grätzel M, et al. Hole-transport materials for perovskite solar cells. Angew Chem Int Ed, 2016, 55: 14522–14545
7 Park N G. Perovskite solar cells: An emerging photovoltaic technology. Mater Today, 2015, 18: 65–72
8 Jena A K, Kulkarni A, Miyasaka T. Halide perovskite photovoltaics: Background, status, and future prospects. Chem Rev, 2019, 119: 3036–3103
9 Kung P, Li M, Lin P, et al. A review of inorganic hole transport materials for perovskite solar cells. Adv Mater Interfaces, 2018, 5: 1800882
10 Teh C H, Daik R, Lim E L, et al. A review of organic small molecule-based hole-transporting materials for meso-structured organic-inorganic perovskite solar cells. J Mater Chem A, 2016, 4: 15788–15822
11 Wang R, Mujahid M, Duan Y, et al. A review of perovskites solar cell stability. Adv Funct Mater, 2019, 29: 1808843
12 Arora N, Dar M I, Hinderhofer A, et al. Perovskite solar cells with CuSCN hole extraction layers yield stabilized efficiencies greater than 20%. Science, 2017, 358: 768–771
13 Yu Z, Sun L. Recent progress on hole-transporting materials for emerging organometal halide perovskite solar cells. Adv Energy Mater, 2015, 5: 1500213
14 Zhang F, Yao Z, Guo Y, et al. Polymeric, cost-effective, dopant-free hole transport materials for efficient and stable perovskite solar cells. J Am Chem Soc, 2019, 141: 19700–19707
15 Schloemer T H, Christians J A, Luther J M, et al. Doping strategies for small molecule organic hole-transport materials: Impacts on perovskite solar cell performance and stability. Chem Sci, 2019, 10: 1904–1935
16 Zhang J, Xu B, Yang L, et al. The importance of pendant groups on triphenylamine-based hole transport materials for obtaining perovskite solar cells with over 20% efficiency. Adv Energy Mater, 2018, 8: 1701209
17 Sunesh C D, Mathai G, Choe Y. Constructive effects of long alkyl chains on the electroluminescent properties of cationic iridium complex-based light-emitting electrochemical cells. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6: 17416–17425
18 Zhang J, Hua Y, Xu B, et al. The role of 3D molecular structural control in new hole transport materials outperforming spiro-OMeTAD in perovskite solar cells. Adv Energy Mater, 2016, 6: 1601062
19 Du T, Xu W, Daboczi M, et al. p-Doping of organic hole transport layers in p-i-n perovskite solar cells: Correlating open-circuit voltage and photoluminescence quenching. J Mater Chem A, 2019, 7: 18971–18979
20 Trifiletti V, Degousée T, Manfredi N, et al. Molecular doping for hole transporting materials in hybrid perovskite solar cells. Metals, 2020, 10: 14
21 Juarez-Perez E J, Leyden M R, Wang S, et al. Role of the dopants on the morphological and transport properties of spiro-MeOTAD hole transport layer. Chem Mater, 2016, 28: 5702–5709
22 Zhang J, Daniel Q, Zhang T, et al. Chemical dopant engineering in hole transport layers for efficient perovskite solar cells: Insight into the interfacial recombination. ACS Nano, 2018, 12: 10452–10462
23 Xu B, Huang J, Ågren H, et al. AgTFSI as p-type dopant for efficient and stable solid-state dye-sensitized and perovskite solar cells. ChemSusChem, 2014, 7: 3252–3256
24 Wang S, Huang Z, Wang X, et al. Unveiling the role of tBP-LiTFSI complexes in perovskite solar cells. J Am Chem Soc, 2018, 140: 16720–16730
25 Wang P, Zhang J, Zeng Z, et al. Copper iodide as a potential low-cost dopant for spiro-MeOTAD in perovskite solar cells. J Mater Chem C, 2016, 4: 9003–9008
26 Li M, Wang Z K, Yang Y G, et al. Copper salts doped spiro-OMeTAD for high-performance perovskite solar cells. Adv Energy Mater, 2016, 6: 1601156
27 Seo J Y, Kim H S, Akin S, et al, Novel p-dopant toward highly efficient and stable perovskite solar cells. Energ Environ Sci, 2018, 11: 2985−2992
28 Gu X, Li Y, Mu Y, et al. $FeCl_3$ as a low-cost and efficient p-type dopant of spiro-OMeTAD for high performance perovskite solar cells. RSC Adv, 2018, 8: 9409–9413
29 Abate A, Hollman D J, Teuscher J, et al. Protic ionic liquids as p-dopant for organic hole transporting materials and their application in high efficiency hybrid solar cells. J Am Chem Soc, 2013, 135: 13538–13548
30 Zhang H, Shi Y, Yan F, et al. A dual functional additive for the HTM layer in perovskite solar cells. Chem Commun, 2014, 50: 5020–5022
31 Zhang J, Zhang T, Jiang L, et al. 4-*tert*-butylpyridine free hole transport materials for efficient perovskite solar cells: A new strategy to enhance the environmental and thermal stability. ACS Energy Lett, 2018, 3: 1677–1682
32 Qin P, Tanaka S, Ito S, et al. Inorganic hole conductor-based lead halide perovskite solar cells with 12.4% conversion efficiency. Nat Commun,

2014, 5: 3834
33 Caliò L, Salado M, Kazim S, et al. A generic route of hydrophobic doping in hole transporting material to increase longevity of perovskite solar cells. Joule, 2018, 2: 1800–1815
34 Jena A K, Ikegami M, Miyasaka T. Severe morphological deformation of spiro-OMeTAD in $(CH_3NH_3)PbI_3$ solar cells at high temperature. ACS Energy Lett, 2017, 2: 1760−1761
35 Xu B, Gabrielsson E, Safdari M, et al. 1,1,2,2-Tetrachloroethane (TeCA) as a solvent additive for organic hole transport materials and its application in highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells. Adv Energy Mater, 2015, 5: 1402340
36 Tan B, Raga S R, Chesman A S R, et al. LiTFSI-free spiro-OMeTAD-based perovskite solar cells with power conversion efficiencies exceeding 19%. Adv Energy Mater, 2019, 9: 1901519

Summary for “钙钛矿太阳能电池中有机空穴传输材料掺杂方法研究进展”

Recent progress of doping strategies for organic hole transport materials in perovskite solar cells

Li Yang & Jinbao Zhang*

Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China
* Corresponding author, E-mail: jinbao.zhang@xmu.edu.cn

Organic-inorganic hybrid perovskite materials demonstrate outstanding optoelectronic properties, including high light absorption capacity, ambipolar charge transport, high defects tolerance. The application of perovskite materials in solar cells shows impressive progress by increasing the power conversion efficiencies (PCEs) from 3.8% to over 25%. Moreover, perovskite solar cells (PSCs) have the advantages of low materials cost and simple fabrication, giving rise to high potentials for future applications. The fast improvement in the photovoltaic performance of PSCs is mainly attributed to the intensive optimization in perovskite composition, device architecture, defects passivation, contact materials and perovskite crystallization kinetics. Contact materials, especially hole transport materials (HTMs), are key components in PSCs, which can not only affect the PCEs of PSCs, but also greatly influence the stability of devices.

2,2′,7,7′-Tetrakis[*N*,*N*-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9′-spirobifluorene (spiro-OMeTAD) is one of the most popularly used HTMs in PSCs and widely seen as a standard HTM for comparison. However, the synthetic process of spiro-OMeTAD is tedious and complex, leading to a high material cost. Moreover, spiro-OMeTAD has relatively low mobility, and chemical doping is one of the most efficient ways to improve the hole conductivity. So far different types of inorganic and organic dopants have been reported and their effects on photovoltaic performance are investigated. On the one hand, the introduction of chemical dopants can induce extra positive charges in HTMs and therefore enhance the conductivity. In this respect, doping efficiency is one critical factor for developing new dopants. On the other hand, research shows that chemical dopants can induce side effects in stability of HTMs and interfaces, limiting the lifetime of the PSCs devices. In this review, we first discuss the categories of HTMs and their specific advantages. Compared with inorganic HTMs, organic HTMs attract great attention because of high structural tunability, low cost and solution processability. However, organic molecules generally have low mobility, limiting their charge transport capacity. Therefore, doping by inducing redox reaction is the most effective way to enhance the conductivity of organic materials. Also, the doping mechanism slightly varies with different dopants and doping procedures are different. We focus on the progress of different chemical dopants in PSCs, and their roles and doping efficiencies in HTMs are briefly compared. We use spiro-OMeTAD as a reference HTM and conclude the influences of dopants on the conductivity and photovoltaic parameters in PSCs. The dopants include metal-based salts, ionic liquid and other molecules. Therein, dopants based on lithium bis-trifluoromethanesulfonimide (LiTFSI) and 4-tert-butylpyridine (TBP) are widely used in organic HTMs, but recent work shows that these additives have deleterious effects on device stability. Specifically, it is found LiTFSI migrates and accumulates at interfaces under the conditions of bias potentials. TBP has a relatively low boiling point and can easily evaporate at high temperatures, and also causes corrosion at perovskite interfaces. Therefore, developing alternative dopants and investigating their stability are crucial for future scalable applications in PSCs. Finally, we discuss the potentials of dopants in terms of future applications, and believe that developing new dopants with high stability is highly desired. Alternatively, designing efficient dopant-free HTMs is another strategy for obtaining stable HTMs for PSCs.

organic hole transport materials, perovskite solar cells, chemical dopants, stability, doping mechanism

doi: 10.1360/TB-2020-1295