



适用稳定高效MAPbI₃太阳能电池的嵌Au纳米粒子NiO_x薄膜

黄耀松¹, 曾良钦¹, 李宇熠¹, 袁思英¹, 陈平^{1,2}, 邱晓燕^{1,2*}

1. 西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

2. 西南大学微纳结构光电子学重庆市重点实验室, 重庆 400715

*联系人, E-mail: qxy2001@swu.edu.cn

收稿日期: 2025-07-31; 接受日期: 2025-11-21; 网络出版日期: 2026-01-15

重庆市自然科学基金(编号: cstc2019jcyj-msxm X0451)和新重庆青年创新人才项目(编号: CSTB2024NSCQ-QCXM0056)资助

摘要 非化学计量配比的氧化镍(NiO_x)薄膜成本低廉且能级可调, 因此被广泛用作有机金属卤化物钙钛矿太阳能电池的空穴传输层, 但其较低的电导率制约了电池能量转化效率(PCE)的提升. 本文利用自制的NiO_x和金(Au)纳米粒子水溶液, 通过分层旋涂方法将粒径约20 nm的Au纳米粒子嵌入NiO_x薄膜, 然后应用于平面倒置型甲基胺碘化铅(MAPbI₃)太阳能电池, 探究Au纳米粒子对电池光伏性能和空气稳定性的影响. 实验结果表明, 在NiO_x空穴传输层中嵌入Au纳米粒子后, 电池填充因子增大, PCE从13.92%提升至16.19%. 未封装电池在空气中放置720 h后, 开路电压无明显衰减, PCE仍保持初始值的60%以上, 稳定性优于在空穴传输层掺杂其他金属纳米粒子的MAPbI₃太阳能电池. 嵌入Au纳米粒子使得NiO_x薄膜价带顶能级更匹配MAPbI₃, 从而增强了NiO_x薄膜提取空穴的能力. 同时, Au纳米粒子引发的局域表面等离子体共振效应提升了NiO_x薄膜的电导率和空穴迁移率, 以上因素协同作用提高了器件光伏性能和空气稳定性.

关键词 MAPbI₃太阳能电池, Au纳米粒子, NiO_x空穴传输层, 空气稳定性

PACS: 88.40.hj, 72.40.+w, 84.60.Jt

1 引言

自2009年首次报道^[1]以来, 基于有机金属卤化物钙钛矿(OMHP)薄膜的单结太阳能电池光电转换效率(PCE)已从最初的3.8%提升至2025年的27.0%^[1], 但PCE较高的OMHP太阳能电池通常使用价格昂贵的有

机空穴传输层(HTL)材料, 不利于降低器件制备成本. 非化学计量配比NiO_x是适用OMHP太阳能电池的一种无机HTL材料, 不仅制备工艺简单且成本低廉. NiO_x具有较高的空穴迁移率($\mu_p \sim 0.141 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[2]和超过3.5 eV的光学带隙(E_g), 而且价带顶能级(VBM)在-5.0—-5.6 eV范围内可调^[3], 但相比常用有机HTL材

1) Best research-cell efficiencies chart, <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>

引用格式: 黄耀松, 曾良钦, 李宇熠, 等. 适用稳定高效MAPbI₃太阳能电池的嵌Au纳米粒子NiO_x薄膜. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2026, 56: 277311
Huang Y S, Zeng L Q, Li Y Y, et al. Au nanoparticle-embedded NiO_x films for stable and efficient MAPbI₃ solar cells (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2026, 56: 277311, doi: [10.1360/SSPMA-2025-0341](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2025-0341)

料(如PEDOT:PSS和Spiro-OMeTAD等), NiO_x 薄膜的空穴提取能力和电导率($\sigma \sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)相对偏低, 不利用提高OMHP太阳能电池的PCE. 通过在 NiO_x 和OMHP之间插入无机盐(如 $\text{KCl}^{[4]}$, $\text{KSCN}^{[5]}$ 和 $\text{CsBr}^{[6]}$ 等)或自组装有机/聚合物小分子(如 $\text{MeO-4PADBC}^{[7]}$, $\text{TPA-BA}^{[8]}$, $\text{PTAA}^{[9]}$ 等)改性层能有效改善 NiO_x 与OMHP的能级失配度, 从而提高其空穴提取能力. 通过在 NiO_x 薄膜中掺杂各价金属离子(如 $\text{Ag}^{+[10]}$, $\text{Cs}^{+[11]}$, $\text{Li}^{+[12]}$, $\text{Cu}^{2+[13]}$, $\text{Zn}^{2+[14]}$, $\text{Sr}^{2+[15]}$, $\text{Co}^{2+[16]}$, $\text{Mg}^{2+[17]}$, $\text{Y}^{3+[18]}$ 和 $\text{La}^{3+[19]}$ 等)替代部分 Ni^{2+} 或 Ni^{3+} 离子可以调节 NiO_x 薄膜的功函数并提高其电导率. 此外, 研究还发现在HTL中掺杂粒径 $< 40 \text{ nm}$ 的金属纳米粒子(如 $\text{Au}^{[20]}$, $\text{Ag}^{[21]}$ 和 $\text{Ag+Al}^{[22]}$ 等)或具有“核-壳”结构的金属-半导体复合纳米粒子(如 $\text{Au@SiO}_2^{[23]}$, $\text{Ag@TiO}_2^{[24]}$ 和 $\text{Si@NiO}_x^{[25]}$ 等), 特定频率的入射光会与纳米粒子(NPs)表面自由电子发生局域表面等离子体共振(LSPR), 不仅可放大光散射, 增强吸光层材料对光的吸收^[26], 还可降低激子束缚能, 促进激子解离^[27], 进而提升HTL收集和传输载流子的能力. 受此启发, 我们采用分层旋涂方法在 NiO_x 薄膜表层区域嵌入Au-NPs(简称 Au:NiO_x 薄膜), 然后在其上旋涂制备平面倒置型 MAPbI_3 太阳能电池, 探究Au-NPs对电池光伏性能和空气稳定性的影响.

2 实验过程与方法

本文实验制备 MAPbI_3 太阳能电池所用的主要原

料和溶剂信息详见表1. 制备工艺流程主要分为制备各类前驱体溶液和器件制备两部分.

2.1 前驱体溶液制备

(1) Au-NPs水溶液

采用Frens法^[28]制备Au-NPs水溶液. 首先将适量氯金酸溶解于去离子水, 在容量为250 mL的烧瓶中配置100 mL浓度为 0.25 mmol L^{-1} 的淡黄色溶液并加热至沸腾. 随后, 在剧烈搅拌溶液的状态下迅速加入1 mL浓度为5%的柠檬酸三钠水溶液, 溶液立即变成灰色. 保持沸腾和剧烈搅拌状态约15 min, 直到混合液颜色由灰色经黑色最终转变为稳定的酒红色. 停止加热, 维持搅拌使溶液自然冷却至室温, 即获得酒红色的Au-NPs水溶液.

(2) NiO_x -NPs水溶液

采用化学沉淀法^[29]制备 NiO_x 纳米粉末, 详细制备流程如图1所示. 首先将18 g六水合硝酸镍放入容积为250 mL的广口瓶, 注入100 mL去离子水, 在 1200 r min^{-1} 转速下磁力搅拌20 min使其充分溶解. 在持续搅拌下, 向溶液中缓慢滴加浓度为 10 mol L^{-1} 的NaOH水溶液, 将混合溶液的pH值调节至10后停止. 随后继续搅拌约10 min, 混合液逐渐转化为绿色悬浊液. 向瓶中注入去离子水到瓶口, 摇晃均匀后, 静置约4 h. 静置后的悬浊液会产生沉淀, 底部为绿色胶状沉淀, 上层为透明清液. 用滴管移除清液后, 重复上述注水、振荡、静置过程, 直至悬浊液静置4 h后不再出现沉淀. 将悬

表 1 本文实验制备 MAPbI_3 太阳能电池所用主要原料和溶剂

Table 1 Main materials and solvents used in the preparation of MAPbI_3 solar cells

中文名称(英文缩写)	化学分子式	纯度/浓度	供应商
氯金酸	HAuCl_4	$\geq 47.8\%$	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钾	KOH	99.99%	上海麦克林生化科技股份有限公司
氢氧化钠	NaOH	99.9%	阿拉丁试剂(上海)有限公司
六水合硝酸镍	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯(AR)	国药集团化学试剂有限公司
二水合柠檬酸三钠	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	优级纯(GR)	国药集团化学试剂有限公司
二水合乙酸锌	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99.99%	阿拉丁试剂(上海)有限公司
碘化铅	PbI_2	99.99%	西安宝莱特光电科技有限公司
甲基碘化胺(MAI)	CH_3I	99.5%	西安宝莱特光电科技有限公司
[6,6]-苯基- C_{61} -丁酸甲酯(PCBM)	$\text{C}_{72}\text{H}_{14}\text{O}_2$	99%	西安宝莱特光电科技有限公司
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	分析纯(AR)	重庆川东化工(集团)有限公司
氯苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	99%	阿拉丁试剂(上海)有限公司
异丙醇	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	$\geq 99.5\%$	上海麦克林生化科技股份有限公司
N,N-二甲基甲酰胺(DMF)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	99.8%	Alfa Aesar (China) Chemical Co., Ltd.

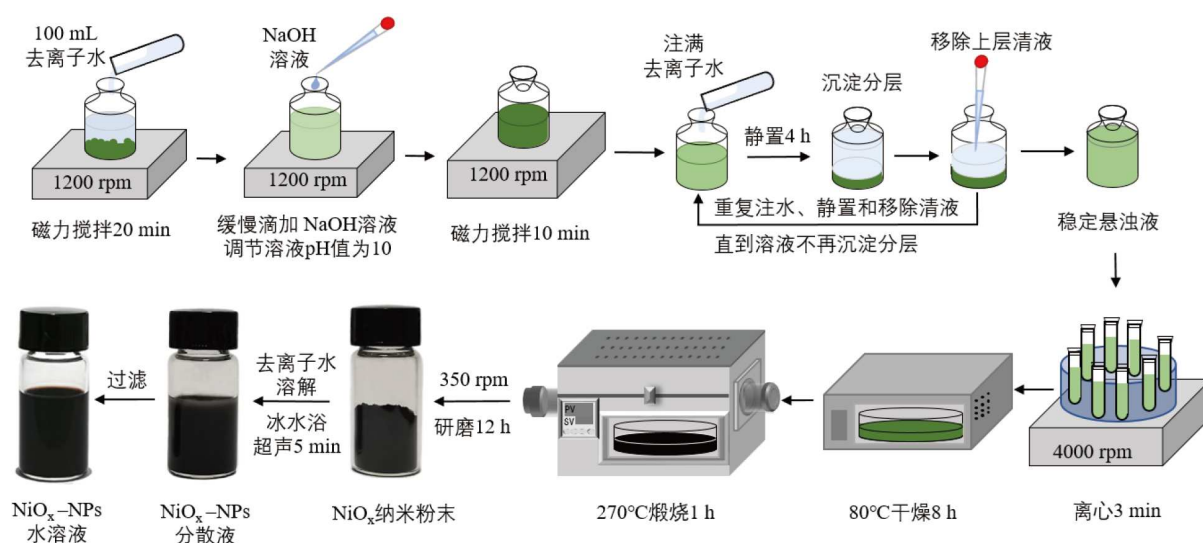


图 1 (网络版彩图) NiO_x -NPs 水溶液的制备流程图

Figure 1 (Color online) Synthesis flowchart of NiO_x -NPs aqueous solution.

浊液分装至离心管, 以 4000 r min^{-1} 转速离心 3 min. 收集离心管中沉淀物, 先在恒温干燥箱中经 80°C 干燥 8 h 后得到绿色片状产物; 随后将其转移到退火炉, 经 270°C 空气煅烧 1 h 使其脱水分解成黑色碎屑; 最后用球磨机以 350 r min^{-1} 转速研磨碎屑 12 h 得到黑色粉末. 前期晶体结构和化学成分测试表明该黑色粉末为 NiO_x 纳米粉末^[30]. 取 20 mg NiO_x 纳米粉末分散于 100 mL 去离子水中, 冰水浴超声处理 5 min 后形成 NiO_x -NPs 分散液; 最后用 $0.45 \mu\text{m}$ 孔径的聚四氟乙烯滤头过滤, 获得稳定均匀的 NiO_x -NPs 水溶液.

(3) MAPI_3 前驱体溶液

在 N_2 手套箱中, 将 465 mg PbI_2 和 160 mg MAI 粉末溶解于 1 mL 无水 DMF 中, 配置成浓度为 1 mol L^{-1} 的溶液. 室温搅拌该溶液 12 h 后, 使用 $0.45 \mu\text{m}$ 孔径的聚四氟乙烯滤头过滤即得 MAPI_3 前驱体溶液.

(4) 掺杂 ZnO -NPs 的 PCBM 溶液 (简称 ZPCBM 溶液)

将适量 PCBM 溶于氯苯配制成浓度为 20 mg mL^{-1} 的溶液, 室温搅拌 12 h 后备用. 采用前期优化工艺和参数^[31]制备浓度约为 28.5 mg mL^{-1} 的 ZnO -NPs 分散液. 最后将 PCBM 溶液和 ZnO -NPs 分散液按 3:1 的体积比混合搅拌均匀后即得到掺杂 ZnO -NPs 的 PCBM 溶液 (简称 ZPCBM 溶液).

2.2 器件制备

电池器件为平面倒置结构, 基片为表面覆盖厚约 120 nm 氧化铟锡 (ITO) 薄膜的玻璃片 ($15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 0.7 \text{ mm}$). 在清洗和预处理后的 ITO 玻片上依次旋涂 $\text{Au}:\text{NiO}_x$ 空穴传输层、 MAPbI_3 吸光层和 ZPCBM 电子传输层, 最后热蒸镀条形 Ag 电极. 具体工艺和制备流程如下:

(1) 清洗和预处理基片

依次使用无水乙醇和去离子水对 ITO 玻片各超声清洗 15 min, 经 N_2 气吹干后, 进行 15 min 紫外臭氧处理以去除表面有机残留物, 备用.

(2) 旋涂 $\text{Au}:\text{NiO}_x$ 空穴传输层

在静止的 ITO 玻片表面滴加 $100 \mu\text{L}$ 的 NiO_x -NPs 水溶液, 随后以 3000 r min^{-1} 转速旋涂 30 s 完成第一次涂覆; 重复上述滴加与旋涂步骤, 进行第二次涂覆, 最终在 ITO 基片上形成第一层 NiO_x 薄膜. 紧接着在 NiO_x 薄膜表面滴加 $100 \mu\text{L}$ 的 Au -NPs 水溶液, 以 3000 r min^{-1} 转速旋涂 30 s, 使得 Au -NPs 均匀嵌入 NiO_x 薄膜. 通过改变旋涂 Au -NPs 水溶液的次数调节嵌入 NiO_x 薄膜的 Au -NPs 数量. 最后, 在样品表面第三次旋涂 NiO_x -NPs 水溶液完成 $\text{Au}:\text{NiO}_x$ 薄膜制备. 将样品转移至加热平台进行阶段式升温干燥: 从室温起, 每升高 10°C 保温 1 min; 至 70°C 时延长保温时间至 5 min; 最后在 100°C 下干燥

1.5 h, 得到平整致密的Au:NiO_x薄膜.

(3) 旋涂MAPbI₃吸光层

在Au:NiO_x薄膜表面滴加100 μL的MAPbI₃前驱体溶液, 以3000 r min⁻¹转速旋涂60 s. 在旋转到第10 s时, 快速滴加150 μL的氯苯为反溶剂. 旋涂结束后, 将样品放置到100°C的加热平台上恒温干燥20 min, 最终得到棕黑色的MAPbI₃薄膜.

(4) 旋涂ZPCBM电子传输层

以3500 r min⁻¹转速旋转MAPbI₃薄膜样品, 在其表面快速滴加100 μL的ZPCBM混合液, 保持旋涂30 s即可覆盖上一层均匀致密的ZPCBM薄膜.

(5) 热蒸镀条形Ag电极

在气压为2 × 10⁻² Pa的腔体中, 在样品表面蒸镀厚约150 nm的条形Ag电极, 最终得到有效面积约为9 mm², 结构为ITO/Au:NiO_x/MAPbI₃/ZPCBM/Ag的电池器件.

2.3 器件微结构观测和性能表征

实验利用TD3500X型X射线衍射仪(XRD)表征NiO_x纳米粉末和MAPbI₃薄膜的晶体结构; 用JSM-7100F型扫描电子显微镜(SEM)观测各层薄膜表面以及电池器件横截面形貌, 并用能量色散谱仪(EDS)进行元素分析. 使用岛津UV-2600型紫外-可见光(UV-Vis)分光光度计和Hitachi UH4150型紫外-可见-近红外(UV-Vis-NIR)光谱仪表征Au-NPs水溶液和各薄膜样品的吸收谱和透射谱. 使用岛津AXIS SUPRA+型紫外光电子能谱仪(UPS)标定了各层薄膜的功函数(WF)和价带顶(VBM)能级. 使用激发波长为532 nm的LPS-532-100 mJ型激光器在5.85 mW功率条件下表征NiO_x/MAPbI₃和Au:NiO_x/MAPbI₃单空穴器件的光致发光(PL)谱. 利用HET-RT型霍尔效应仪表征NiO_x和Au:NiO_x薄膜的电导率(σ)和空穴迁移率(μ_p). 用NewPort 92250A型太阳光模拟器模拟AM 1.5G标准辐照; 利用Keithley 2400数字源表在室温大气环境中表征电池器件电流密度-电压(J - V)曲线.

3 结果与讨论

3.1 薄膜和器件微结构表征

由图2(a)所示的Au:NiO_x薄膜表面SEM照片可知, 粒径为20–100 nm的片状NiO_x纳米团簇(NCs)组装形成疏松多孔的NiO_x纳米薄膜; 薄膜表层零星分布着若干

粒径~20 nm的圆形微粒(亮黄色标注), 平均面密度~10⁷个 mm⁻². 选区EDS谱图(图2(b))证明这些圆形微粒为Au-NPs. 图2(b)右上插图展示了本文实验制备NiO_x粉末的XRD谱. 对比标准XRD卡片(PDF#47-1049)可知, 位于37.2°, 43.3°和62.8°的3个衍射峰分别来自立方相NiO(111), (200)和(220)晶面衍射, 这表明本文实验制备NiO_x-NCs为多晶NiO_x. 图2(c)为旋涂在Au:NiO_x薄膜上的MAPbI₃薄膜表面SEM照片, 由图可知MAPbI₃薄膜表面平整致密, 晶粒粒径约为100–370 nm, 平均粒径约为170 nm. 图2(d)为旋涂在ITO玻片上的MAPbI₃薄膜XRD; 除星号(*)标注的ITO衍射峰外, 菱形(◆)标注的多个衍射强峰都源于自立方相MAPbI₃, 这表明本文实验制备MAPbI₃薄膜结晶良好. 值得注意的是, 在12°附近未观测到PbI₂衍射峰, 这表明本文实验制备MAPbI₃薄膜为完全化学配比, 不残留过量的PbI₂. 图2(e)展示了旋涂在MAPbI₃薄膜上的ZPCBM混合电子传输层表面SEM照片. 可以清晰地发现粒径约为10 nm的ZnO-NPs镶嵌在无定形的PCBM基质中, 这有利于提升薄膜传输电子的能力; 而无定形的PCBM基质紧密贴合下层的MAPbI₃晶粒, 可有效阻隔空气中的水氧分子与MAPbI₃的直接接触. 图2(f)展示了ITO/Au:NiO_x/MAPbI₃/ZPCBM/Ag电池器件的横截面SEM照片; 可以发现各层薄膜平整致密, 界面清晰; Au:NiO_x薄膜、MAPbI₃薄膜和ZPCBM薄膜厚度分别约为35, 260和40 nm.

3.2 薄膜光学特性表征

图3(a)为实验制备的NiO_x和Au:NiO_x薄膜的UV-Vis吸收谱和Tauc曲线. 相比NiO_x薄膜, Au:NiO_x薄膜虽然对波长< 300 nm的光吸收略有增加, 但二者吸收边基本相同(~336 nm), 都不吸收可见光. 我们采用Tauc作图法估算薄膜的光学带隙 E_g , 理论依据为Tauc公式 $(Ah\nu)^n = B(h\nu - E_g)$, 式中 A 为吸光度, h 为普朗克常数, ν 为光波频率, B 为任意常数. MAPbI₃为直接带隙半导体^[32], 所以 n 值为2^[33]. 根据能量转换公式 $h\nu$ (eV) = 1240/ λ (nm), 将波长(λ)转换为光子能量($h\nu$), 然后将吸收实验数据绘制成 $(Ah\nu)^2$ - $h\nu$ 关系曲线. 在吸收边附近, 曲线存在一段近似线性的区域, 作该区域的切线并延长与横坐标轴($h\nu$ 轴)相交, 交点横坐标值即为 E_g . 如图3(a)插图所示, 两条切线在横坐标轴上相交于同一点, 对应相同的 E_g (~3.8 eV); 这表明嵌入Au-NPs并未改变

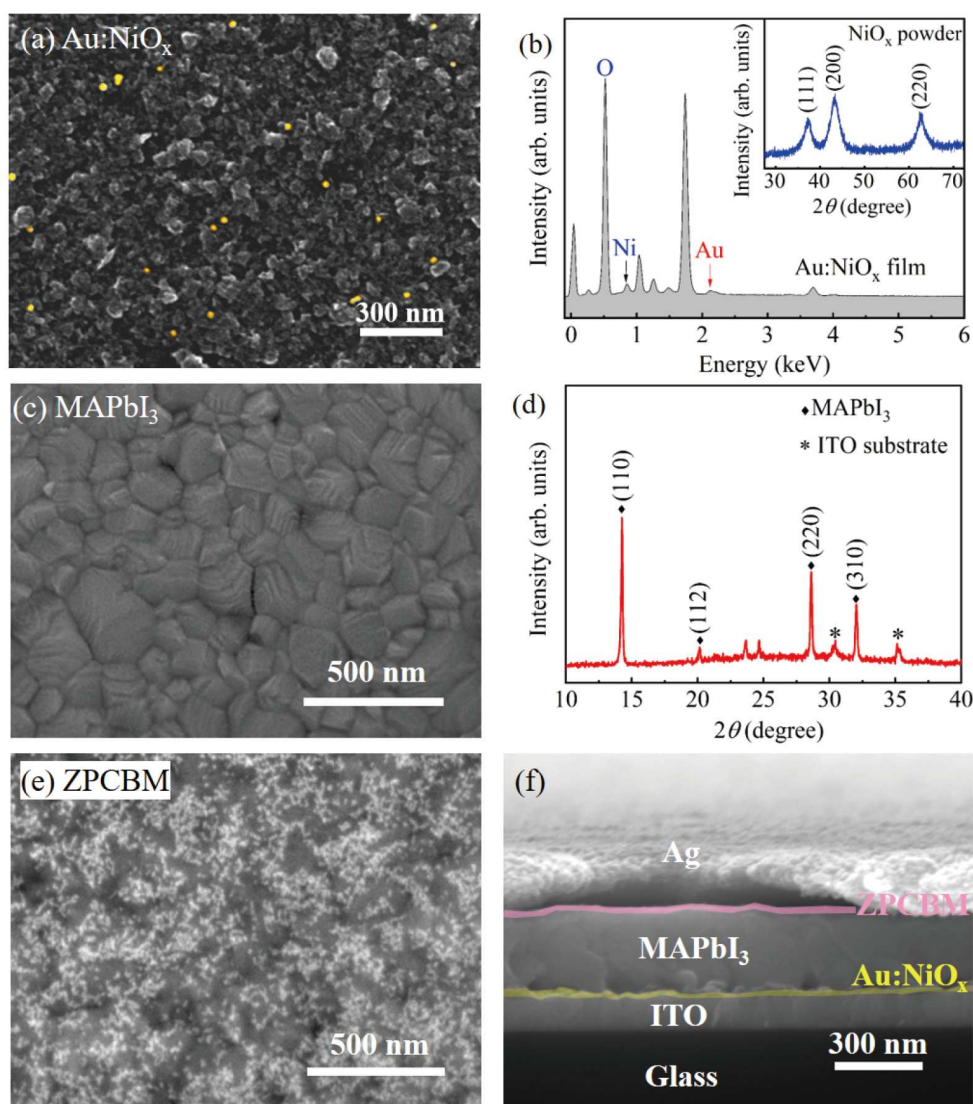


图 2 (网络版彩图) Au:NiO_x薄膜的(a) SEM照片和(b) EDS谱图(插图为NiO_x粉末的XRD谱图). MAPbI₃薄膜的(c) SEM照片和(d) XRD谱图. (e) 旋涂在MAPbI₃薄膜上的ZPCBM薄膜的SEM照片. (f) ITO/Au:NiO_x/MAPbI₃/ZPCBM/Ag电池横截面SEM照片

Figure 2 (Color online) (a) Top-view SEM image and (b) EDS spectrum of the Au:NiO_x film (inset in Figure 1(b) is the XRD spectrum of NiO_x powders). (c) Top-view SEM image and (d) XRD spectrum of the MAPbI₃ film. (e) Top-view SEM image of the ZPCBM film coated on the MAPbI₃ film. (f) Cross-section SEM image of the ITO/Au:NiO_x/MAPbI₃/ZPCBM/Ag solar cell.

NiO_x薄膜的 E_g . 图3(b)展示了实验制备MAPbI₃薄膜的UV-Vis吸收谱和 $(Ah\nu)^2-h\nu$ 曲线; 可以发现MAPbI₃薄膜对波长为400–750 nm的可见光具有很强的光吸收; 其 $(Ah\nu)^2-h\nu$ 曲线在吸收边附近线性区域的切线在横坐标轴上的截距即为 E_g (~1.6 eV), 该数值与文献报道结果^[34]基本一致.

3.3 器件各层薄膜的能级匹配

为了解器件各膜层能级匹配度, 我们利用UPS表

征了各层薄膜样品的WF及其VBM与费米能级的结合能差值(VBM – WF). 从图4(a)左图所示的UPS谱局部, 我们可以得到NiO_x和分别旋涂 n 次($n = 1, 3$ 和 5)Au-NPs制备的Au(n):NiO_x薄膜的二次截止边($E_{\text{cut-off}}$)结合能值, 然后根据公式 $WF = 21.22 \text{ eV} - E_{\text{cut-off}}$ 可以计算出其WF分别约为4.64, 4.57, 4.65和4.59 eV. 接下来从图4(a)右图UPS谱线水平截距位置获得VBM – WF差值, 从而计算得到NiO_x和Au(1/3/5):NiO_x薄膜VBM分别位于–5.14, –5.12, –5.17和–5.11 eV. 图4(b)展示了覆盖

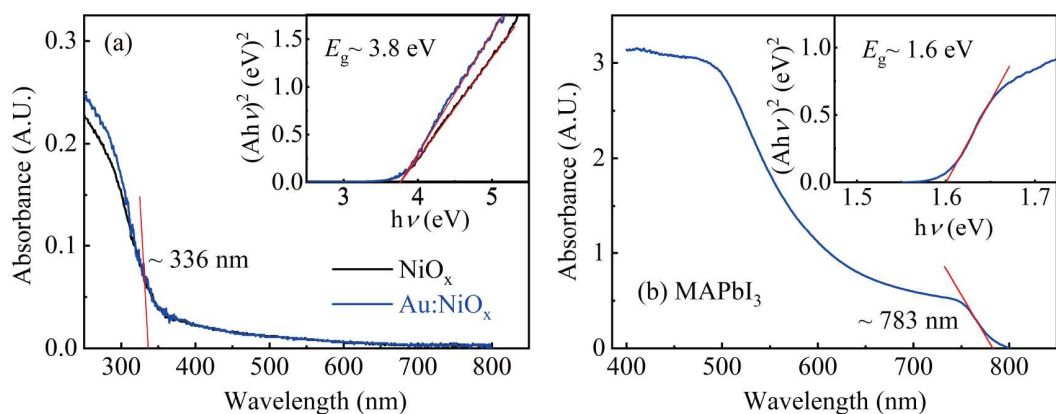


图 3 (网络版彩图) (a) NiO_x 和 Au:NiO_x 薄膜以及 (b) MAPbI_3 薄膜的吸收谱和 Tauc 曲线

Figure 3 (Color online) Absorption spectra and Tauc plots of (a) NiO_x and Au:NiO_x as well as (b) MAPbI_3 films.

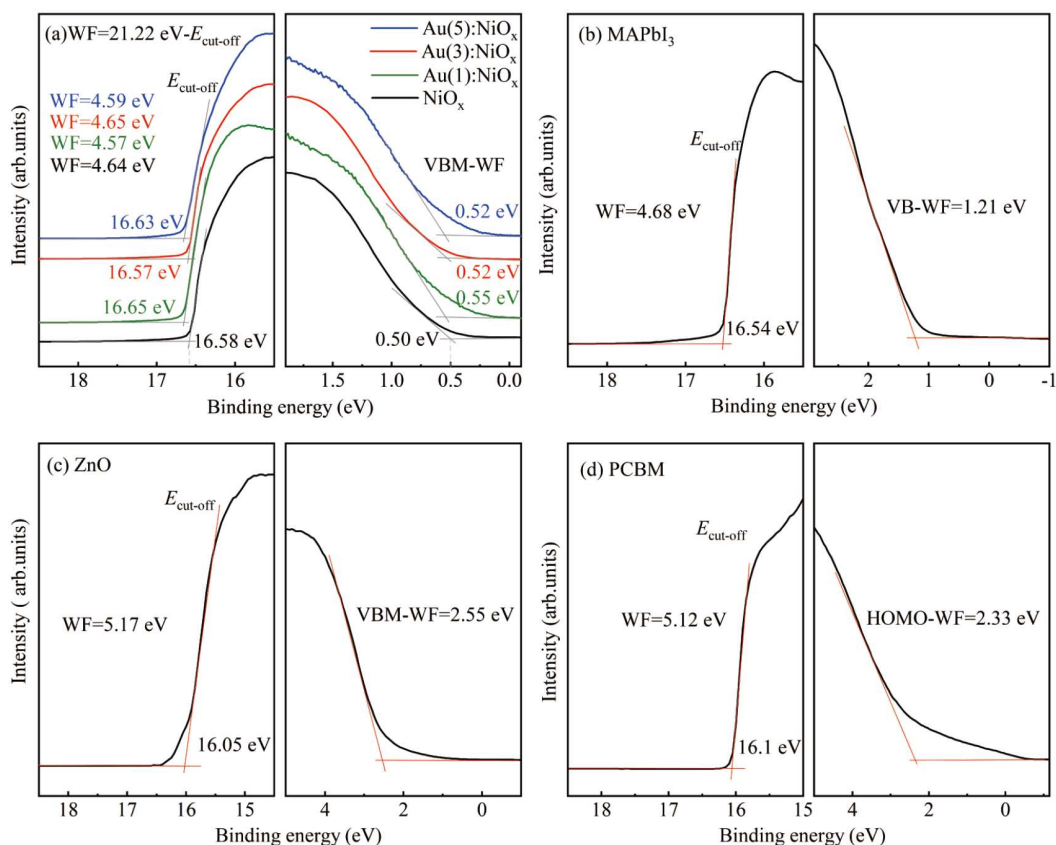


图 4 (网络版彩图) (a) NiO_x 和 $\text{Au}(1/3/5):\text{NiO}_x$ 薄膜, (b) MAPbI_3 , (c) ZnO , 以及 (d) PCBM 薄膜 UPS 谱局部

Figure 4 (Color online) Partial UPS spectra of (a) NiO_x and $\text{Au}(1/3/5):\text{NiO}_x$ films, (b) MAPbI_3 , (c) ZnO , and (d) PCBM films.

在 NiO_x 薄膜上的 MAPbI_3 薄膜 UPS 谱的 $E_{\text{cut-off}}$ 和 VBM - WF 局部; 同理可计算得到其 WF 和 VBM 分别约为 4.68 和 -5.89 eV; 再结合其 E_g 值 (~1.6 eV) 可推算出其导带底 (CBM) 位于 -4.29 eV. 同理, 由图 4(c) 和 (d) 可得本文实验制备 ZnO 和 PCBM 薄膜 WF 分别为 5.17 和 5.12 eV;

ZnO 薄膜 VBM - WF 为 2.55 eV; PCBM 最高占据分子轨道 (HOMO) 与费米能级的结合能差 (HOMO - WF) 为 2.33 eV. 结合前期研究^[31] 获得的 ZnO 和 PCBM 薄膜 E_g 值 (分别为 3.4 和 2.8 eV), 推算出二者 CBM 分别位于 -4.32 和 -4.65 eV.

综合上述UPS分析结果, 我们构建出如图5所示的各膜层能级匹配示意图. 相比 NiO_x 和 $\text{Au}(1/5):\text{NiO}_x$ 薄膜, $\text{Au}(3):\text{NiO}_x$ 薄膜具有更深、更接近 MAPbI_3 的VBM; 而研究证明VBM更接近吸光层的HTL更利于提取空穴^[8]. 同理, ZnO 比PCBM薄膜具有更高、更接近 MAPbI_3 的CBM, 因此更利于提取电子. 此外, 我们注意到 $\text{Au}(1/5):\text{NiO}_x$ 薄膜的VBM比 NiO_x 薄膜更浅, 这可能与 Au -NPs粒径大小及其在薄膜中的分布状态有关. 当 $n = 1$ 时, Au -NPs数量较少且分布不均, 界面修饰效应较弱, 无法建立起有效的电荷转移路径; 当 $n = 5$ 时, 过量的 Au -NPs相互团聚长大, 可能突出 NiO_x 薄膜外表面, 加剧了薄膜表面电学性质差异.

3.4 Au-NPs旋涂次数对电池光伏性能的影响

我们通过改变旋涂 Au -NPs次数(n)调控嵌入 NiO_x 薄膜中 Au -NPs的数量, 然后分别以 n 次旋涂 Au -NPs制备的 $\text{Au}:\text{NiO}_x$ 薄膜(简称 $\text{Au}(n):\text{NiO}_x$)为HTL, 制备平面

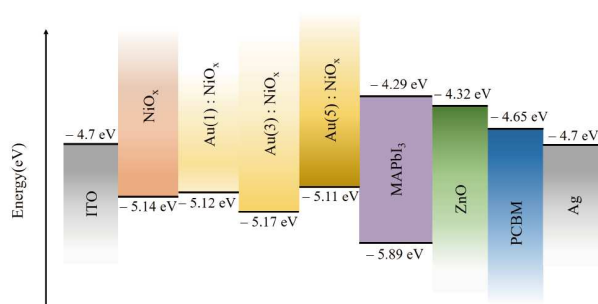


图 5 (网络版彩图) ITO/ NiO_x /Au(1/3/5): NiO_x /MAPbI₃/ZnO/PCBM/Ag堆栈能级匹配示意图

Figure 5 (Color online) Energy level alignment of the ITO/ NiO_x /Au(1/3/5): NiO_x /MAPbI₃/ZnO/PCBM/Ag stack.

倒置型MAPbI₃电池器件. 为降低不同器件光伏性能差异对实验结果的影响, 我们在相同参数条件下制备了10个电池器件, 统计对比 Au -NPs旋涂次数对电池光伏性能的影响.

如图6(a)–(d)和表2所示, 随着旋涂 Au -NPs次数的

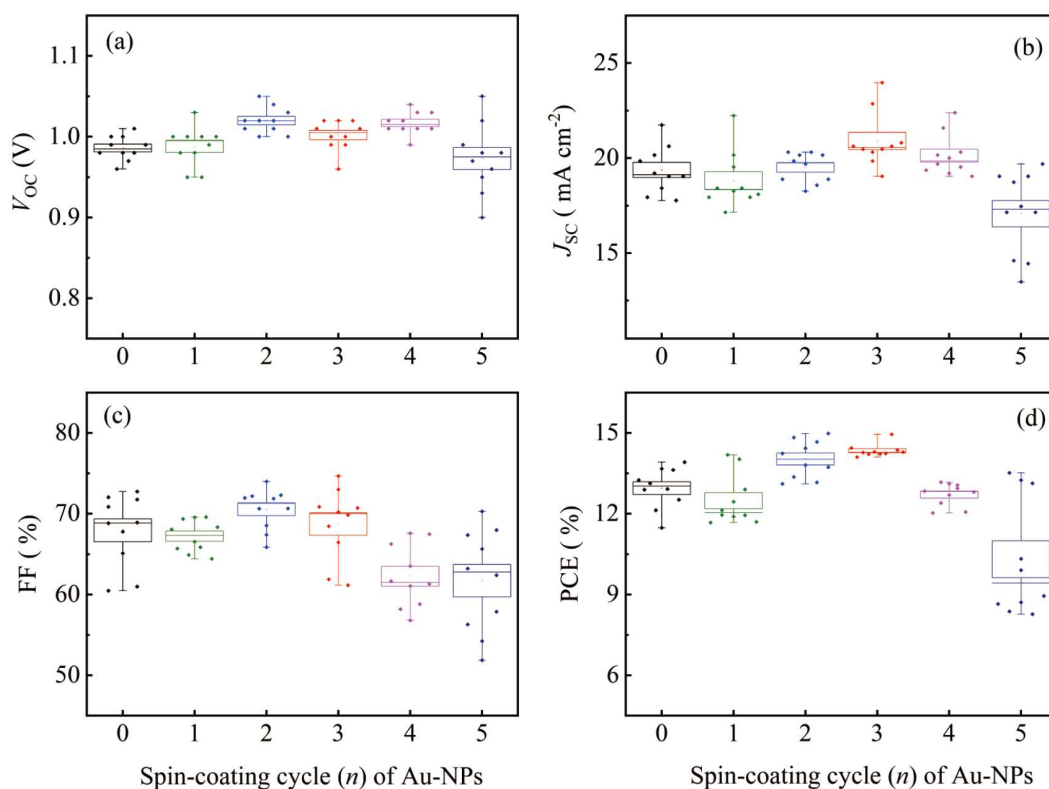


图 6 (网络版彩图)以不同 Au -NPs旋涂次数(n)制备的 $\text{Au}(n):\text{NiO}_x$ 薄膜为HTL的MAPbI₃电池光伏性能. (a) V_{oc} , (b) J_{sc} , (c) FF和 (d) PCE. 图中数据来自相同条件制备的10个器件

Figure 6 (Color online) Photovoltaic performance of MAPbI₃ cells with $\text{Au}(n):\text{NiO}_x$ HTLs fabricated with different spin-coating cycle (n) of Au-NPs. (a) V_{oc} , (b) J_{sc} , (c) FF, and (d) PCE. Data are derived from 10 cells fabricated under identical conditions.

表 2 以不同Au-NPs旋涂次数(n)制备的Au(n):NiO_x薄膜为HTL的MAPbI₃电池光伏参数

Table 2 Photovoltaic parameters of MAPbI₃ cells with Au(n):NiO_x HTLs fabricated with different spin-coating cycles (n) of Au-NPs

HTL	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
NiO _x	0.99 ^{+0.02} _{-0.03}	19.39 ^{+1.66} _{-1.13}	67.95 ^{+4.80} _{-7.47}	12.95 ^{+0.97} _{-1.47}
Au(1):NiO _x	0.99 ^{+0.04} _{-0.04}	18.81 ^{+2.39} _{-1.17}	67.23 ^{+2.35} _{-2.80}	12.48 ^{+1.71} _{-0.81}
Au(2):NiO _x	1.02 ^{+0.03} _{-0.02}	19.51 ^{+0.57} _{-0.88}	70.54 ^{+3.44} _{-4.67}	14.03 ^{+0.95} _{-0.92}
Au(3):NiO _x	1.00 ^{+0.02} _{-0.04}	20.90 ^{+2.15} _{-1.30}	68.73 ^{+5.95} _{-7.57}	14.34 ^{+0.61} _{-0.24}
Au(4):NiO _x	1.02 ^{+0.02} _{-0.03}	20.13 ^{+1.58} _{-0.76}	62.27 ^{+5.32} _{-5.46}	12.71 ^{+0.46} _{-0.68}
Au(5):NiO _x	0.97 ^{+0.08} _{-0.07}	17.07 ^{+1.83} _{-2.51}	61.71 ^{+8.58} _{-9.84}	10.31 ^{+3.21} _{-2.04}

增加, 电池的 V_{OC} 和 J_{SC} 无明显改变, 但FF和PCE平均值逐步提高. $n = 3$ 时制备电池的PCE具有最大的平均值和最小的变化范围. 当 $n \geq 4$ 次, 电池各项光伏性能参数不再提升, 反而逐步降低. 可能的原因是多次旋涂使得部分Au-NPs团聚长大为粒径 > 40 nm的纳米团簇; 这些大粒径的Au纳米团簇突出NiO_x纳米薄膜表面而与MAPbI₃层直接接触, 加剧了光生载流子对的非辐射衰减^[24], 从而降低了器件光伏性能. 因此, 本文后续实验

均以连续旋涂3次Au-NPs制备的Au(3):NiO_x薄膜为电池HTL.

3.5 Au-NPs对器件空气稳定性的影响

我们分别以NiO_x和Au(3):NiO_x薄膜为HTL, 以ZPCBM薄膜为电子传输层(ETL)制备了5组未封装MAPbI₃电池, 在相对湿度(HR)为45%±5%的室温大气环境中表征电池光伏性能的空气稳定性. 图7(a)对比

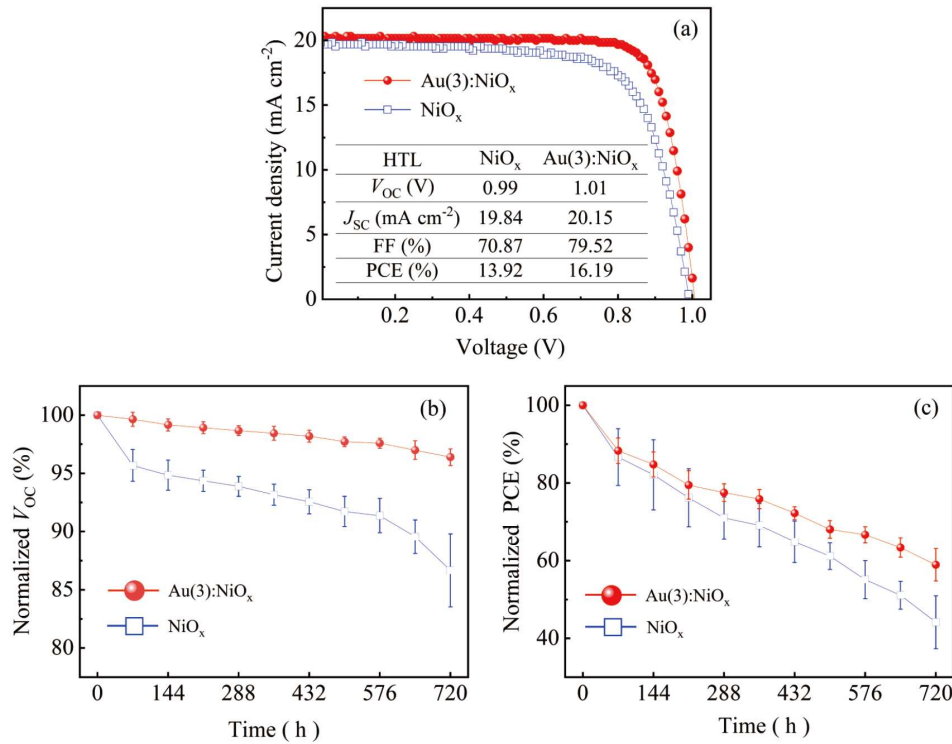


图 7 (网络版彩图)以NiO_x和Au(3):NiO_x薄膜为HTL的未封装电池的(a) J - V 曲线以及(b) V_{OC} 和(c) PCE随存放时间的变化. 图7(b)和(c)中数据来自相同条件制备的5个器件

Figure 7 (Color online) (a) J - V characteristics and temporal evolution of (b) V_{OC} and (b) PCE for un-encapsulated solar cells with NiO_x or Au(3):NiO_x HTLs. Data in Figure 7(b) and (c) are derived from 5 cells fabricated under identical conditions.

展示了初始器件的最优光伏曲线, 可以发现HTL中嵌入Au-NPs使得电池各项光伏参数都有所提升, 特别是FF的大幅提升使得电池PCE从13.92% 提高到了16.19%. 在空气中放置720 h后, HTL嵌入Au-NPs的电池 V_{OC} 几乎不变; PCE随时间衰减的趋势也明显减缓, 720 h后的PCE依然保持> 60%的初始值, 明显优于参比器件(~45%), 如图7(b)和(c)所示. 相比文献报道在HTL中嵌入(掺杂)其他金属纳米粒(离)子的MAPbI₃基电池, 本文电池兼具优良的光伏性能和空气稳定性, 如表3所示.

为探究Au-NPs提升器件光伏性能的原因, 我们分别制备了NiO_x/MAPbI₃和Au(3):NiO_x/MAPbI₃堆栈器件, 对比测试分析二者的UV-Vis吸收谱和PL谱. 如图8

(a)所示, 二者在可见光波段的吸收谱并无明显差异, 这表明嵌入Au-NPs并未提升MAPbI₃对光的吸收. 二者在中心波长~760 nm处均出现一个明显的PL峰(图8(b)), 这是MAPbI₃中光生电子-空穴对复合辐射产生的荧光峰. 相比NiO_x/MAPbI₃堆栈, Au(3):NiO_x/MAPbI₃堆栈的PL峰强度明显降低, 这表明MAPbI₃中参与复合辐射发光的光生载流子数量明显减少. 这间接证明嵌入Au-NPs提升了NiO_x传输空穴的能力, 减少了参与复合辐射发光的空穴数目.

接下来, 我们利用霍尔效应表征仪结合四探针法定量表征了NiO_x和Au(3):NiO_x薄膜的 σ 和 μ_p . 我们在面积为15 mm × 15 mm的方形玻璃衬底上制备厚度约为35 nm的薄膜样品, 分别在4个顶角制备了面积约为

表 3 空穴传输层嵌入(掺杂)金属纳米粒(离)子的MAPbI₃基太阳能电池的光伏性能和环境稳定性. 括号内数值为最优样品相比参比样品性能提升百分比

Table 3 Photovoltaic performance and environmental stability of MAPbI₃-based solar cells with metal NPs embedded/doped HTLs. The values in parentheses indicate the percentage performance enhancement of the optimal sample compared to the pristine one

Perovskite	HTL	Dopant in HTL	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)	Stability		Ref.
							Value	Storage environment	
MAPbI ₃	NiO _x	Ag ⁺	1.07 (2%↑)	19.42 (11%↑)	79.00 (10%↑)	16.42 (24%↑)	>80% for 720 h	25°C, 30% ±2% RH	[11]
MAPbI ₃	NiO _x	Cs ⁺	1.08 (5%↑)	21.62 (5%↑)	74.40 (6%↑)	17.44 (17%↑)	~90% for 1920 h	In N ₂ glove box	[12]
MAPbI ₃	NiO _x	Li ⁺ , Cu ⁺ /Cu ²⁺	1.08 (3%↑)	22.17 (5%↑)	81.25 (4%↑)	19.46 (12%↑)	—	—	[13]
MAPbI ₃	NiO _x	Cu ²⁺	1.03 (2%↑)	21.24 (5%↑)	72.50 (4%↑)	15.88 (10%↑)	—	—	[14]
MAPbI ₃	NiO _x	Zn ²⁺	1.10 (5%↑)	22.80 (7%↑)	78.00 (5%↑)	19.60 (11%↑)	~85% for 720 h	Moisture-proof box	[15]
MAPbI ₃	NiO _x	Sr ²⁺	1.11 (6%↑)	22.73 (8%↑)	79.40 (14%↑)	20.05 (32%↑)	>60% for 2400 h	18% RH	[16]
MAPbI ₃	NiO _x	Co ²⁺	1.01 (—)	20.02 (6%↑)	63.35 (15%↑)	12.63 (31%↑)	>90% for 240 h	30°C, 60% RH	[17]
MAPbI ₃	NiO _x	Mg ²⁺	1.08 (4%↑)	21.30 (5%↑)	79.00 (14%↑)	18.50 (26%↑)	~90% for 600 h	50%–70% RH	[18]
MAPbI ₃	NiO _x	Y ³⁺	1.00 (4%↑)	23.82 (2%↑)	68.00 (19%↑)	16.31 (28%↑)	—	—	[19]
MAPbI ₃	NiO _x	La ³⁺	1.01(28%↑)	21.02 (7%↑)	73.00 (9%↑)	15.46 (21%↑)	95% for 720 h	Moisture-free	[20]
MAPbI ₃	NiO _x	Au NPs	1.11 (2%↑)	23.10 (7%↑)	79.00 (10%↑)	20.10 (16%↑)	~75% for 720 h	20%–30% RH	[21]
MAPbI _{3-x} Cl _x	PEDOT:PSS	Ag NPs	0.92 (5%↑)	15.40 (12%↑)	68.20 (4%↓)	9.60 (13%↑)	~90% for 1000 h	In N ₂ glove box	[22]
MAPbI _{3-x} Cl _x	PEDOT:PSS	Ag+Al NPs	0.83 (—)	22.37 (9%↑)	67.64 (3%↑)	12.68 (12%↑)	~60% for 25 h	1 sun, ~50% RH	[23]
MAPbI ₃	PEDOT:PSS	Au@SiO ₂ NPs	1.04 (5%↑)	20.70 (13%↑)	72.00 (21%↑)	15.60 (43%↑)	—	—	[24]
MAPbI _{3-x} Cl _x	Spiro-OMe-TAD	Ag@TiO ₂ NPs	1.06 (3%↑)	22.00 (10%↑)	69.00 (4%↑)	16.30 (20%↑)	—	—	[25]
MAPbI ₃	Si/NiO _x	Si@NiO _x NPs	1.10 (2%↑)	22.09 (3%↑)	78.00 (5%↑)	18.54 (6%↑)	85% for 700 h	Natural light irradiation	[26]
MAPbI ₃	NiO _x	Au NPs	1.01 (2%↑)	20.15 (2%↑)	79.52 (12%↑)	16.19 (16%↑)	>60% for 720 h	RT, 45%±5% RH	This work

1 mm × 1 mm、厚度为150 nm的银点电极, 然后用恒定电流法分别沿水平和垂直边测量样品电阻 R_H 和 R_V . 利用范德堡公式 $e^{\frac{-\pi R_H}{R_S}} + e^{\frac{-\pi R_V}{R_S}} = 1$ ^[35]计算得到薄膜方阻 R_S ; 最后根据公式 $\sigma = \frac{1}{R_S d}$ 计算得到 σ , 其中 d 为薄膜厚度. 图9(a)为实验测得的 R_H 和 R_V 分布图, 右上角表格列出了计算所得的 R_S 和 σ . 图9(b)为测得的霍尔电压 V_H . 左上角表格列出了根据公式 $\mu_p = \frac{V_H}{IBR_S}$ 计算所得的空穴迁移率 μ_p , 其中 I 为霍尔电流, B 为垂直穿过薄膜样品表面的磁场强度. 如图9(a)和(b)所示, NiO_x 和 Au(3):NiO_x 薄膜 σ 分别为8.34和24.34 mS cm^{-1} , μ_p 分别为0.17和0.86 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. 以上结果充分证明嵌入Au-NPs有效提高了 NiO_x 薄膜的 σ 和 μ_p , 从而提高了电池光伏性能.

为探究Au-NPs提升器件光伏性能的物理机制, 我们表征了Au-NPs水溶液的吸收谱, 并对比表征分析了在玻璃衬底上旋涂3次制备的 Au(3)-NPs , NiO_x 和 Au(3):NiO_x 薄膜的透射谱. 如图10所示, 水溶液中Au-NPs对波长为520 nm左右的可见光有着显著的吸收, 对应LSPR效应吸收特征峰^[36]; 旋涂在玻璃衬底上的 Au(3)-NPs 透射谱也在同一波长附近观测到了明显的共振峰, 充分证明Au-NPs在可见光区域发生了LSPR效应. 但遗憾的是, 虽然 Au(3):NiO_x 薄膜透射率相对 NiO_x 薄膜有所提高, 但并未在520 nm波长附近出现明显的共振峰. 可能的原因是Au-NPs嵌埋在 NiO_x 薄膜内部而非表面. 如图11所示, 模拟太阳光在穿越 NiO_x 薄膜过程中遇到Au-NPs发生LSPR效应, Au-NPs成为散射中心, 不仅放大了透过 NiO_x 薄膜进入 MAPbI_3 吸光层的

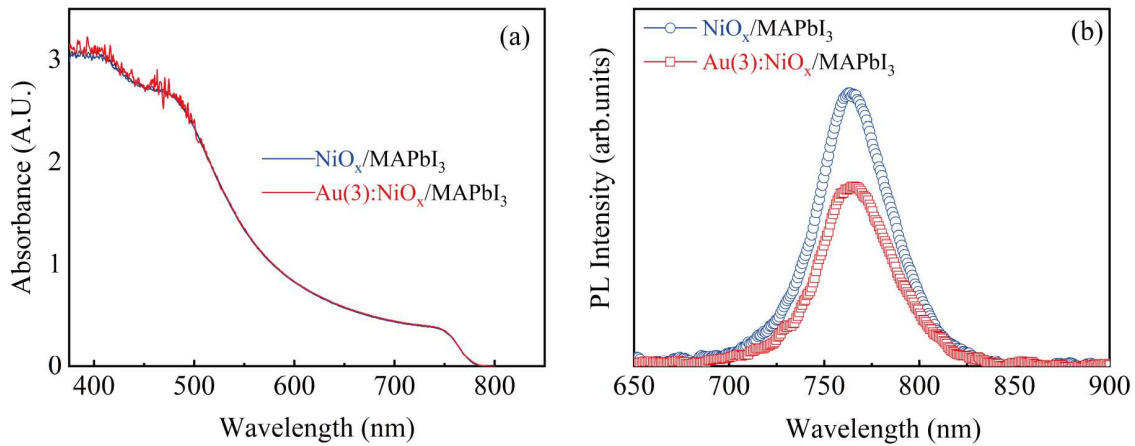


图 8 (网络版彩图) $\text{NiO}_x/\text{MAPbI}_3$ 和 $\text{Au(3):NiO}_x/\text{MAPbI}_3$ 堆栈的(a) UV-Vis吸收谱和(b) PL谱
Figure 8 (Color online) (a) UV-Vis absorption spectra and (b) PL spectra of $\text{NiO}_x/\text{MAPbI}_3$ and $\text{Au(3):NiO}_x/\text{MAPbI}_3$ stacks.

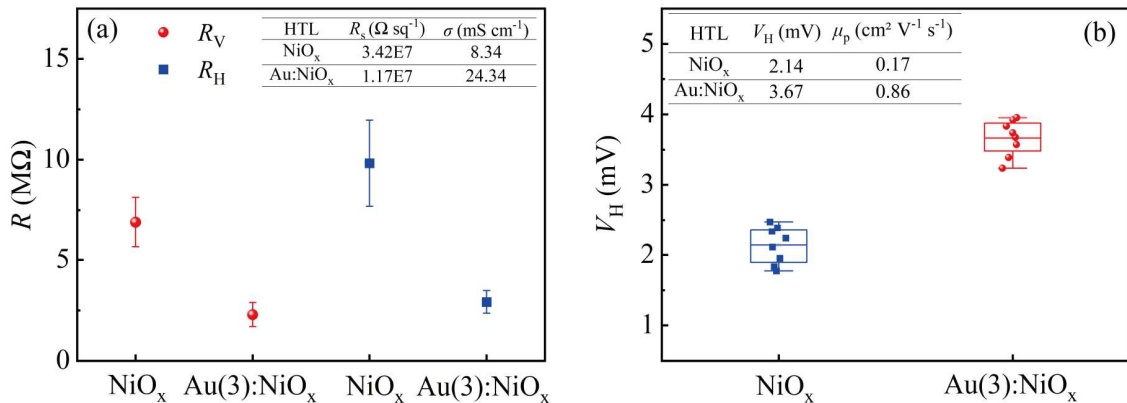


图 9 (网络版彩图) NiO_x 和 Au(3):NiO_x 薄膜样品(a)垂直/水平边测量电阻(R_V/R_H)和(b)霍尔电压
Figure 9 (Color online) (a) Resistances measured along a vertical/horizontal edge (R_V/R_H) and (b) Hall voltages of NiO_x and Au(3):NiO_x films.

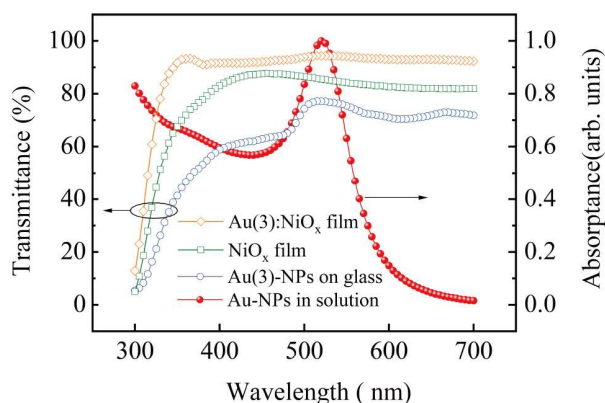


图 10 (网络版彩图) Au-NPs水溶液吸收谱以及玻璃衬底上 Au(3)-NPs, NiO_x 和 Au(3): NiO_x 薄膜透射谱

Figure 10 (Color online) Absorption spectrum of Au-NPs in solution, transmission spectra of Au(3)-NPs on glass substrate, NiO_x , and Au(3): NiO_x films on glass substrates.

光通量, 而且相邻 Au-NPs 散射光相互叠加, 使得整个可见光波段透射率增加, 从而导致 Au-NPs 的 LSPR 特征共振峰被掩盖而不显现. 此外, 入射光中特定频率的光子还会与 Au-NPs 表面自由电子发生偶极或四极等离子体共振^[37], 在 Au-NPs 表面形成局域增强电场, 进一步提高 NiO_x 薄膜输运载流子的能力.

4 结论

本文采用分层旋涂方法在 NiO_x 薄膜中嵌入 Au-NPs 提高其电导率, 并降低 VBM 使其更接近 MAPbI_3 ,

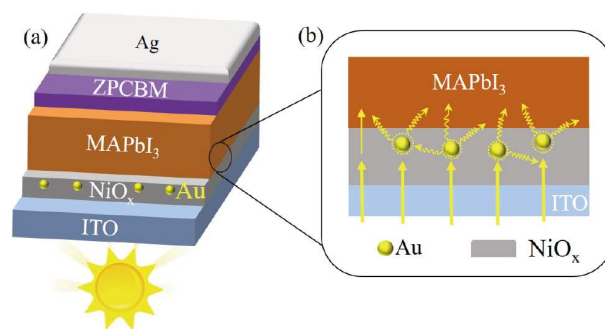


图 11 (网络版彩图) (a) ITO/Au: NiO_x /MAPbI₃/ZPCBM/Ag 电池结构示意图. (b) Au-NPs 发生 LSPR 效应示意图

Figure 11 (Color online) (a) Schematic illustration of the ITO/Au: NiO_x /MAPbI₃/ZPCBM/Ag solar cell. (b) Schematic of LSPR in Au-NPs.

更利于提取空穴. Au-NPs 在可见光波段的 LSPR 效应不仅放大了进入 MAPbI₃ 吸光层的光通量, 而且产生局域增强电场, 提高了 NiO_x 薄膜中空穴的迁移率. 嵌入 ZnO-NPs 的 PCBM 电子传输层不仅提升了电子传输能力, 而且阻隔了空气中水氧分子降解 MAPbI₃, 从而获得兼具高空气稳定性和高效率的 MAPbI₃ 太阳能电池. 最优 Au(3): NiO_x /MAPbI₃/ZPCBM 电池器件具有高达 16.19% 的 PCE 和 1.01 V 的 V_{OC} . 未封装器件在相对湿度为 $45\% \pm 5\%$ 的大气中放置 720 h 后, V_{OC} 无明显衰减, PCE 保持初始值的 60%, 优于在 HTL 中掺杂其他金属纳米粒子的 MAPbI₃ 电池器件. 本文研究证明金属纳米粒子掺杂空穴传输层是制备稳定高效有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的有效策略之一.

参考文献

- 1 Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6050–6051
- 2 Liu S, Liu R, Chen Y, et al. Nickel oxide hole injection/transport layers for efficient solution-processed organic light-emitting diodes. *Chem Mater*, 2014, 26: 4528–4534
- 3 Ma F, Zhao Y, Li J, et al. Nickel oxide for inverted structure perovskite solar cells. *J Energy Chem*, 2021, 52: 393–411
- 4 Chen W, Zhou Y, Chen G, et al. Alkali chlorides for the suppression of the interfacial recombination in inverted planar perovskite solar cells. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1803872
- 5 Gao Z, Wang Y, Ouyang D, et al. Triple interface passivation strategy-enabled efficient and stable inverted perovskite solar cells. *Small Methods*, 2020, 4: 2000478
- 6 Zhang B, Su J, Guo X, et al. NiO/Perovskite heterojunction contact engineering for highly efficient and stable perovskite solar cells. *Adv Sci*, 2020, 7: 1903044
- 7 Li Z, Sun X, Zheng X, et al. Stabilized hole-selective layer for high-performance inverted p-i-n perovskite solar cells. *Science*, 2023, 382: 284–289
- 8 Li L, Zhang X, Zeng H, et al. Thermally-stable and highly-efficient bi-layered NiO_x -based inverted planar perovskite solar cells by employing a

- p-type organic semiconductor. *Chem Eng J*, 2022, 443: 136405
- 9 Lian X, Chen J, Shan S, et al. Polymer modification on the NiO_x hole transport layer boosts open-circuit voltage to 1.19 V for perovskite solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 46340–46347
 - 10 Wei Y, Yao K, Wang X, et al. Improving the efficiency and environmental stability of inverted planar perovskite solar cells via silver-doped nickel oxide hole-transporting layer. *Appl Surf Sci*, 2018, 427: 782–790
 - 11 Chen W, Liu F, Feng X, et al. Cesium doped NiO_x as an efficient hole extraction layer for inverted planar perovskite solar cells. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700722
 - 12 Yi A, Chae S, Lee H, et al. Synergistic effect of codoped nickel oxide hole-transporting layers for highly efficient inverted perovskite solar cells. *Sol RRL*, 2021, 5: 2100243
 - 13 Khan F, Rezgui B D, Kim J H. Analysis of PV cell parameters of solution processed Cu-doped nickel oxide hole transporting layer-based organic-inorganic perovskite solar cells. *Sol Energy*, 2020, 209: 226–234
 - 14 Wan X, Jiang Y, Qiu Z, et al. Zinc as a new dopant for NiO_x-based planar perovskite solar cells with stable efficiency near 20%. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1: 3947–3954
 - 15 Zhang J, Mao W, Hou X, et al. Solution-processed Sr-doped NiO_x as hole transport layer for efficient and stable perovskite solar cells. *Sol Energy*, 2018, 174: 1133–1141
 - 16 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 Mater Chem C*, 2016, 4: 10839–10846
 - 17 Li G, Jiang Y, Deng S, et al. Overcoming the limitations of sputtered nickel oxide for high-efficiency and large-area perovskite solar cells. *Adv Sci*, 2017, 4: 1700463
 - 18 Hu Z, Chen D, Yang P, et al. Sol-gel-processed yttrium-doped NiO as hole transport layer in inverted perovskite solar cells for enhanced performance. *Appl Surf Sci*, 2018, 441: 258–264
 - 19 Teo S, Guo Z, Xu Z, et al. The role of lanthanum in a nickel oxide-based inverted perovskite solar cell for efficiency and stability improvement. *ChemSusChem*, 2019, 12: 518–526
 - 20 Xiao S, Xu F, Bai Y, 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. *Sol RRL*, 2019, 3: 1800278
 - 21 Hsu H L, Juang T Y, Chen C P, et al. Enhanced efficiency of organic and perovskite photovoltaics from shape-dependent broadband plasmonic effects of silver nanoplates. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2015, 140: 224–231
 - 22 Kakavelakis G, Alexaki K, Stratakis E, et al. Efficiency and stability enhancement of inverted perovskite solar cells via the addition of metal nanoparticles in the hole transport layer. *RSC Adv*, 2017, 7: 12998–13002
 - 23 Wu R, Yang B, Zhang C, et al. Prominent efficiency enhancement in perovskite solar cells employing silica-coated gold nanorods. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 6996–7004
 - 24 Saliba M, Zhang W, Burlakov V M, et al. Plasmonic-induced photon recycling in metal halide perovskite solar cells. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 5038–5046
 - 25 Zhai J, Yin X, Xiong J, et al. Silicon/nickel oxide core/shell nanospheres as a hole transport layer for high efficiency and light-stable perovskite solar cells. *Phys Chem Chem Phys*, 2023, 25: 14056–14063
 - 26 Kakavelakis G, Petridis K, Kymakis E. Recent advances in plasmonic metal and rare-earth-element upconversion nanoparticle doped perovskite solar cells. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 21604–21624
 - 27 Chan K, Wright M, Elumalai N, et al. Plasmonics in organic and perovskite solar cells: Optical and electrical effects. *Adv Opt Mater*, 2016, 5: 1600698
 - 28 Chen P, Xiong Z, Wu X, et al. Nearly 100% efficiency enhancement of CH₃NH₃PbBr₃ perovskite light-emitting diodes by utilizing plasmonic Au nanoparticles. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 3961–3969
 - 29 Jiang F, Choy W C H, Li X, et al. Post-treatment-Free solution-processed non-stoichiometric NiO_x nanoparticles for efficient hole-transport layers of organic optoelectronic devices. *Adv Mater*, 2015, 27: 2930–2937
 - 30 Chen D, Xie Y, Chen T, et al. Low-temperature water-processed NiO hole transport layers for high-efficiency CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells. *Opt Mater*, 2024, 149: 114997
 - 31 Xie Y, Chen D, Chen T, et al. Highly air-stable and efficient CH₃NH₃PbI₃ solar cells enhanced by ZnO-embedded PCBM electron transport

- layers. *Mater Sci Semicond Process*, 2023, 168: 107853
- 32 Lizárraga K, Enrique-Morán L A, Tejada A, et al. New optical dispersion models for the accurate description of the electrical permittivity in direct and indirect semiconductors. *J Phys D-Appl Phys*, 2023, 56: 365106
- 33 Klein J, Kampermann L, Mockenhaupt B, et al. Limitations of the Tauc plot method. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2304523
- 34 Ouafi M, Jaber B, Atourki L, et al. Improving UV stability of MAPbI₃ perovskite thin films by bromide incorporation. *J Alloys Compd*, 2018, 746: 391–398
- 35 van der Pauw L J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res Rep*, 1958, 13: 1–9
- 36 Chen P, Liedberg B. Curvature of the localized surface plasmon resonance peak. *Anal Chem*, 2014, 86: 7399–7405
- 37 Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, et al. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 668–677

Au nanoparticle-embedded NiO_x films for stable and efficient MAPbI₃ solar cells

HUANG YaoSong¹, ZENG LiangQin¹, LI YuYi¹, YUAN SiYing¹, CHEN Ping^{1,2} & QIU XiaoYan^{1,2*}

¹ School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

² Chongqing Key Laboratory of Micro/Nano-Structure Optoelectronics, Southwest University, Chongqing 400715, China

*Corresponding author (email: qxy2001@swu.edu.cn)

Non-stoichiometric nickel oxide (NiO_x) film has been widely applied as a low-cost hole transport layer in organic metal halide perovskite (OMHP) solar cells due to its stable properties and tunable valence band maximum (VBM). However, its relatively low electrical conductivity limits the power conversion efficiency (PCE) of OMHP solar cells. In this paper, Au nanoparticles (NPs) with a diameter of ~20 nm are embedded in NiO_x films (denoted as Au:NiO_x) by spin coating NiO_x and Au nanoparticle solutions layer by layer. On the other hand, ZnO nanoparticle-embedded PCBM films (denoted as ZPCBM) are fabricated by spin coating a blended solution with a ZnO:PCBM volume ratio of 1:3. Au:NiO_x and ZPCBM films serve as hole and electron transport layers in inverted planar MAPbI₃ solar cells, respectively. The optimal ITO/Au:NiO_x/MAPbI₃/ZPCBM/Ag cell achieves a PCE of 16.19% with an open-circuit voltage (V_{OC}) of 1.01 V and a fill factor of 79.52%, representing a 16% enhancement in PCE compared to the pristine one. Un-encapsulated solar cells exhibit negligible V_{OC} degradation and retain over 60% of their initial PCE after 720 h of air exposure, exhibiting superior air stability over MAPbI₃ solar cells with other metal nanoparticles doped in the hole transport layers. The downshifted VBM in Au:NiO_x improves its alignment with MAPbI₃, optimizing the hole extraction efficiency. On the other hand, the localized surface plasmon resonance (LSPR) of Au-NPs not only optimizes the light coupling into the MAPbI₃ layer, but also increases the electrical conductivity and hole mobility of the NiO_x film. Aforementioned factors result in significant enhancements in photovoltaic performance and air stability of MAPbI₃ solar cells.

MAPbI₃ solar cell, gold nanoparticle, NiO_x hole transport layer, air stability

PACS: 88.40.hj, 72.40.+w, 84.60.Jt

doi: 10.1360/SSPMA-2025-0341