

激光与光电子学进展

过渡金属掺杂在钙钛矿光伏器件中的应用

邹文珍¹, 张楚¹, 蒋洪敏¹, 高立国², 范美强¹, 马廷丽^{1*}¹中国计量大学材料与化学学院, 浙江 杭州 310018;²大连理工大学化工学院, 辽宁 盘锦 116086

摘要 钙钛矿太阳能电池在近年发展迅猛, 电池效率在几年内连续增长达到 2022 年认证的 25.7%, 在光伏器件领域展现出巨大的潜力。尽管钙钛矿太阳能电池具有较高效率, 但其热稳定性及湿度稳定性等仍是阻碍其发展的一大屏障。金属离子掺杂被认为是提高钙钛矿光伏器件光电转化性能和稳定性的有效方式之一。其中过渡金属由于其具有多价位等独特性能受到研究人员的青睐。本文综述了近 5 年采用过渡金属对钙钛矿光伏器件各层进行掺杂修饰的最新研究进展, 总结了使用过渡金属离子掺杂钙钛矿太阳能电池的电子传输层、钙钛矿活性层、空穴传输层以及金属电极层的方法和策略, 探讨运用此类手段优化钙钛矿光伏器件结构、光电性能及稳定性等参数的规律和机理。

关键词 材料; 钙钛矿; 钙钛矿太阳能电池; 过渡金属; 金属阳离子掺杂; 掺杂机制

中图分类号 TK519

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP220620

Application of Transition Metal Doping in Perovskite Photovoltaic Devices

Zou Wenzhen¹, Zhang Chu¹, Jiang Hongmin¹, Gao Liguang², Fan Meiqiang¹, Ma Tingli^{1*}¹College of Materials and Chemistry, China Jiliang University, Hangzhou 310018, Zhejiang, China;²School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Panjin 116086, Liaoning, China

Abstract Perovskite solar cells have been rapidly developed in recent years. As of 2022, solar cells based on perovskites have achieved a photoconversion efficiency of 25.7%, showing great potential in the field of photovoltaic devices. Despite their high conversion efficiency, the thermal and humidity stability of perovskite solar cells are still considered major barriers to their development. Metal ion doping has proven to be one of the most effective ways to improve the optoelectrical performance and stability of perovskite solar cells. Among the ions introduced, transition metals have been favored by researchers because of their unique properties such as multivalency. In this paper, the latest advancements of doped perovskite photovoltaic devices with transition metal ions are briefly reviewed, and the methods and strategies of doping against the electron transport layer, perovskite active layer, hole transport layer, and metal electrode layer are summarized. The law and mechanism of such methods used to optimize the structure, photoelectric performance, and stability of perovskite photovoltaic devices are discussed.

Key words materials; perovskite; perovskite solar cell; transition metal; metal cation doping; doping mechanism

1 引言

在能源危机和环境污染的双重压力下, 发展一种清洁且可再生的新型能源迫在眉睫。太阳能电池作为一种新型的可再生清洁能源, 被视为未来重要的能源供给源之一。开发一种低成本、高效率和高可靠性的太阳能电池也成为近年来的研究热点。太阳能电池作为极具潜力的可再生清洁能源, 在过去几十年经历了一系列的变革: 第一代硅基太阳能电池(SSCs), SSCs 具有技术成熟、光电转换效率(PCE)较高的优

点, 但加工成本较高; 第二代电池为多元无机化合物薄膜太阳能电池(TSCs), 但由于原料稀少, 大面积使用受到限制; 第三代为新型太阳能电池主要包括染料敏化太阳能电池(DSSCs)、量子点太阳能电池(QDSSCs)和钙钛矿太阳能电池(PSCs)等, 这类太阳能电池不仅综合了前两代的优势, 还具有制备简单、材料轻薄等特点, 具有极大的应用前景。其中, PSCs 不仅原料丰富、加工工艺简易, 并且性能极高, 具有极大的商业前景^[1-6]。

PSCs 的结构一般是由透明导电氧化物基底

收稿日期: 2022-01-25; 修回日期: 2022-03-04; 录用日期: 2022-03-09; 网络首发日期: 2022-03-19

通信作者: *matingli123@cjlu.edu.com

(TCO)/半导体电子传输层(ETL)/本征钙钛矿层(PVK)/半导体空穴传输层(HTL)/对电极(CEs)的系统构成^[7]。当光透过 TCO 照射在 PVK 上后,在 PVK 中形成的光生电子和空穴朝相反方向移动,经过 PVK 两侧的 ETL 与 HTL 的收集后,再进一步通过 TCO 和 CE s 传输至外电路从而形成光电流。因此,每个功能层的结构和形态都与 PSCs 的最终性能有关。从 2009 年制备 PSCs^[8]至今,在研究人员对 PSCs 结构、材料和制备技术等不断优化下,PSCs 不仅效率从 3.8% 提升到了 25.7%,稳定性也得到了提升和改善^[1-6,9]。但钙钛矿光伏器件存在的迟滞效应大、稳定性低和铅泄露产生的环境污染大等问题仍然是其进一步发展的巨大阻碍。想要制备更高效率、更好性能的 PSCs,就必须对各个功能层进行合理的材料选择和工艺优化。

掺杂是一种将掺杂原子引入目标晶格的策略,是调制光电子学半导体基本特性的普遍而有效的方法。通过金属离子掺杂 PSCs 各功能层达到进一步提高 PSCs 效率和稳定性目的的方法已经被证明是行之有效的,并已得到了广泛的应用。其中,过渡金属由于价态可变、性质活泼,在面向 PSCs 的掺杂工程手段中占据了特殊的地位。探索过渡金属离子掺杂对钙钛矿光伏器件的晶体结构、载流子传输特性以及光伏性能的影响具有重大科学意义。

目前,虽然已有研究者对钙钛矿材料的掺杂工程进行了综述,但是专门针对过渡金属掺杂在钙钛矿太阳能电池中应用及影响的总结还不够完备。本文综述了过渡金属掺杂卤化物钙钛矿活性层 ETL 层和 HTL 层的研究进展,探讨了过渡金属离子掺杂工程这一技术手段对 PSCs 各层的性质及其器件表现的影响,并对下一代新型 PSCs 的进一步开发和研究进行了展望。

2 过渡金属离子掺杂钙钛矿太阳能电池的研究进展

本文先后讨论了过渡金属在 PSCs 的钙钛矿活性层、ETL 和 HTL 中的掺杂情况,然后深入探讨了过渡金属掺杂对 PSCs 性质的影响及其规律。由于过渡金属对不同功能层的掺杂手段和原则存在很大差异,本文通过对不同功能层中过渡金属的掺杂情况的讨论,进一步探讨过渡金属掺杂对光伏器件性质的影响以及掺杂工程对提高光电器件性能起到的积极作用。

2.1 过渡金属离子掺杂钙钛矿活性层

在 PSCs 中,卤化物钙钛矿吸光层的质量对其电学器件性能的好坏起着关键的作用。卤化钙钛矿 ABX_3 具有三维正八面体的晶体结构,这种晶体结构使得卤化钙钛矿具有载流子扩散长度长、带隙灵活可调整、陷阱态密度低、光吸收系数高和光致发光效率高

一系列优异的光电特性^[10-17]。卤化物钙钛矿被普遍认为是未来最有希望的新一代光伏材料之一。迄今为止,经过研究人员对有机无机杂化钙钛矿材料和技术的不懈研究和努力,有机无机杂化 PSCs 已经获得了 25.7%^[9]的最佳认证效率。但随着研究深入,有机无机杂化 PSCs 中由界面缺陷和阳离子热敏感型引起的稳定性问题成为阻碍其大规模商业化的主要原因。由铯(Cs)组成的全无机钙钛矿材料从一定程度上规避了有机基团热稳定性的问题,在 400 °C 高温下仍可保持原有的组成和晶体结构;自 2012 年对全无机 PSCs 进行研究以来,其 PCE 已经从 0.88% 提升至 20.80%^[18-20],但全无机钙钛矿也不能从根本上解决钙钛矿晶膜易产生缺陷的问题^[21]。

在追寻更高性能 PSCs 的研究过程中,金属离子掺杂被认为是应对钙钛矿稳定性问题的有效手段之一^[22]。大量研究表明金属掺杂可以通过控制晶粒生长过程、调控能带结构等方式实现对钙钛矿材料的选择性优化^[23-25]。在所有金属元素中,过渡金属由于其独特性能,在 PSCs 的离子掺杂优化策略中处于特殊的地位。本节将主要讨论过渡金属离子对于钙钛矿活性层掺杂的研究进展,并且从全无机钙钛矿层和有机-无机杂化钙钛矿层的过渡金属离子掺杂两个方向分别进行阐述和研究。

2.1.1 过渡金属在全无机钙钛矿层的掺杂

钙钛矿薄膜中的晶界作为诱导电荷复合的缺陷中心,会生成浅层陷阱态,阻碍载流子扩散,极大地危害 PSCs 器件性能^[26-27]。过渡金属阳离子的掺杂会阻止过多结晶核形成并降低晶粒生长速率,从而完成结晶动力学调控,应对此种缺陷^[28]。 Mn^{2+} 离子已被报道能够掺杂到 $CsPbI_2Br$ 晶格的间隙中[图 1(a)],少量的锰离子插入 $CsPbI_2Br$ 晶格间隙中时会引起晶格结构轻微的变化,而过量的 Mn^{2+} 离子位于形成晶体的周围[图 1(f)]。通过控制 $CsPbI_2Br$ 薄膜生长过程显著减少其晶界[图 1(b)~1(e)]。值得注意的是, Mn 的掺入并不一定都会使得晶粒尺寸增加。根据 Mn^{2+} 引入 $CsPbI_3$ 的研究报道,当引入的 Mn^{2+} 部分取代 Pb^{2+} 时,会产生相反的效果,使得钙钛矿材料的晶粒尺寸减小[图 2(a)];此效果也能起到积极的作用,使得晶面的缺陷减少,晶体质量整体也得到了显著提高,包括缺陷密度的降低等^[29]。除此之外,掺杂 2% Mn^{2+} 的器件显示出明显减小的迟滞现象和更高的湿、热稳定性。

相对于 Mn^{2+} 的掺杂,其他过渡金属离子可能更倾向于对 Pb^{2+} 进行少量取代。例如, Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 等离子被证明可以部分取代 Pb^{2+} ,扩大晶粒尺寸并抑制载流子复合^[30]。

2.1.2 过渡金属在有机无机钙钛矿层的掺杂

与掺杂全无机钙钛矿材料相比,过渡金属阳离子对有机无机钙钛矿的掺杂效果与过渡金属的价态有

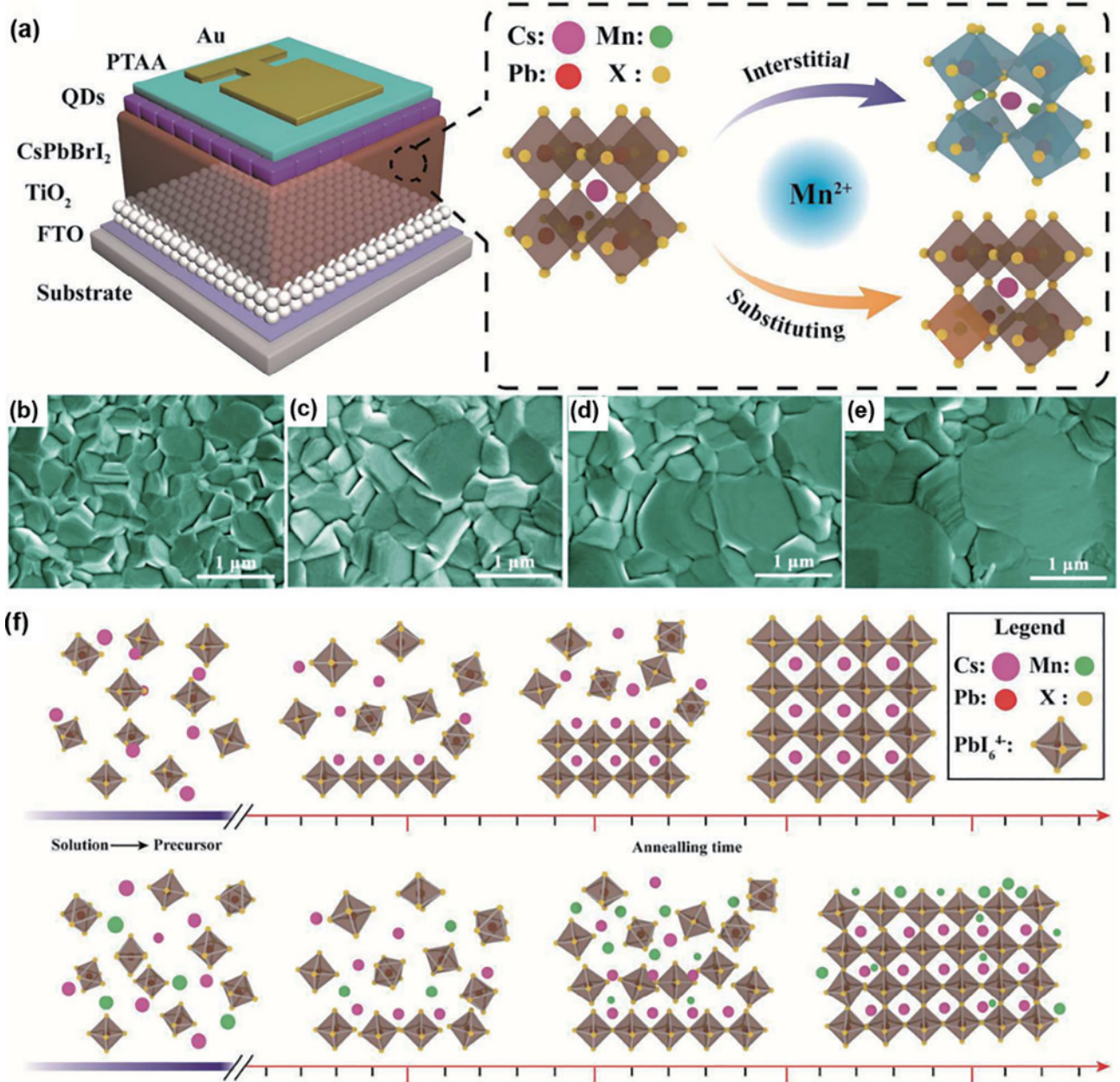


图 1 Mn 离子掺杂 CsPbI₂Br^[28]。(a) 器件的结构示意图和 Mn²⁺ 掺杂模式的说明: 填隙和替代; (b) 原始的氯化石蜡和 (c) 0.5%、(d) 1% 和 (e) 2% 的 MnCl₂ 的扫描电镜 (SEM) 图; (f) 表面钝化的 MnCl₂ 驱动晶粒生长示意图

Fig. 1 Mn-doped CsPbI₂Br^[28]. (a) Schematic structure of device and description of Mn²⁺ doping modes: interstitial and substitution; scanning electron microscope (SEM) images of (b) original chlorinated paraffins and (c) 0.5%, (d) 1%, and (e) 2% MnCl₂; (f) schematic diagram of grain growth driven by surface passivated MnCl₂

更加明显的直接关系。这很容易理解,与 Pb²⁺ 拥有同价态的离子会更容易结合在钙钛矿的晶格中;然而,相关的研究更多地表达出,一部分同价态过渡金属阳离子在少量掺杂时会更容易进入晶格间隙,而非直接取代 Pb²⁺。一般来说,过渡金属阳离子的有效离子半径多数小于 Pb²⁺, 他们的掺入会降低晶格应变,提高碘空位的形成能,从而有效地抑制体相缺陷的形成^[31]。

在同价态过渡金属阳离子中被研究得比较广泛的是 Mn²⁺。它的有效离子半径是小于 Pb²⁺ 的,将其引入

到 PVK 中往往会导致其晶胞收缩、晶粒增大^[32]。Liu 等^[32] 通过使用过量 MnI₂ 掺杂 PVK 制备了基于 MAPb_{1-x}Mn_xI₃ (其中 x = 0.5%、1%、12.5%、25%、50%) 的 PCSs 器件,采用不同量的 Mn²⁺ 掺杂得到的 PVK 薄膜都表现出了晶粒尺寸的增加,并且通过控制 Mn²⁺ 的浓度可以调控 PVK 的带隙,从而优化吸光性能。对这种掺杂的第一性原理计算结果表明, Mn²⁺ 插入到了八面体 [PbI₆]⁺ 的空隙中,抑制了钙钛矿结晶过程中空位缺陷的产生。基于 1% MnI₂ 的过量掺杂的 PCSs 的效率由无掺杂器件的 17.68% 增加至 19.09%。

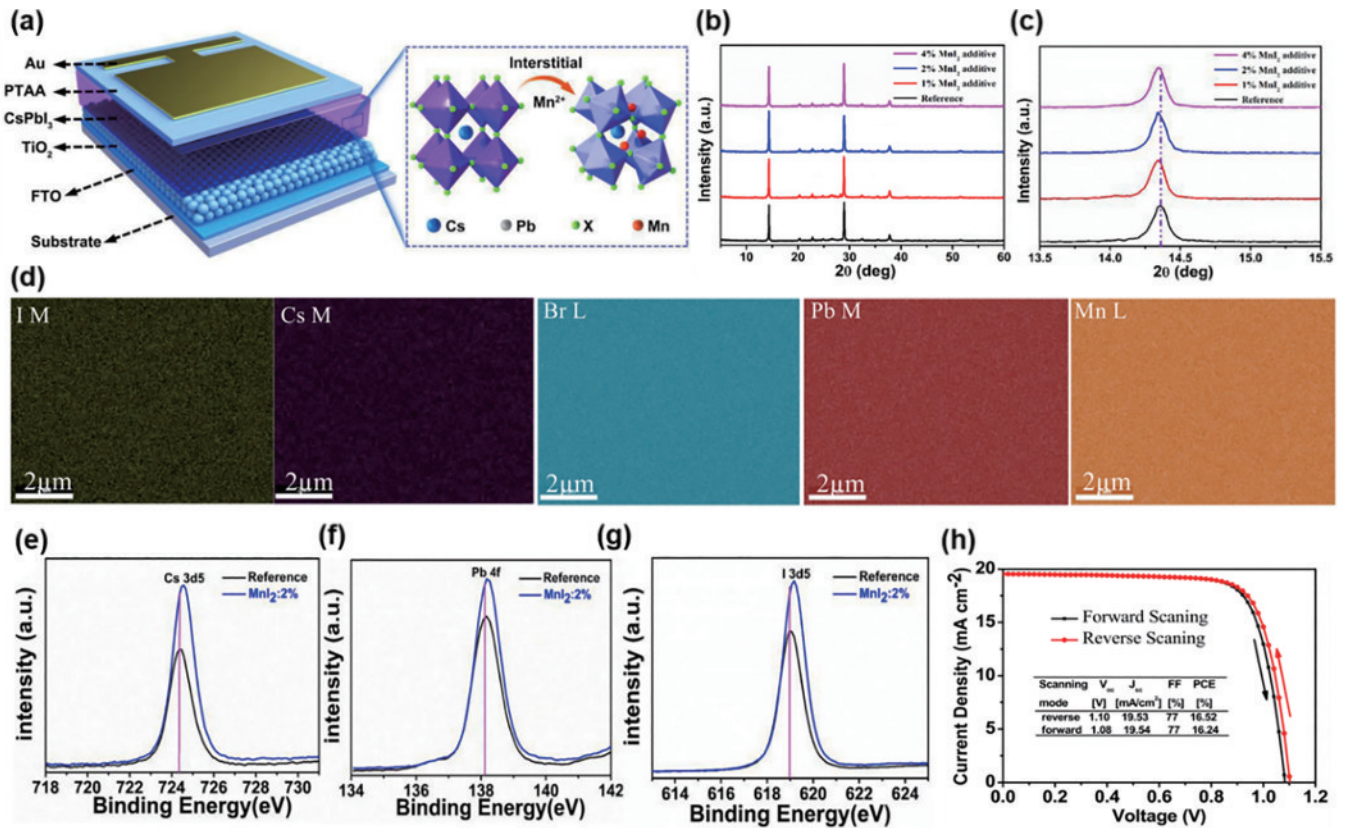


图 2 Mn 掺杂 CsPbI₃。 (a) Mn 掺杂 CsPbI₃ 的钙钛矿太阳能电池的结构及晶体结构图; (b) Mn 掺杂 PVK 薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 图; (c) 14.36° 处放大的 XRD 部分衍射峰; (d) 2% Mn 掺杂的钙钛矿薄膜的能量色散 X 射线能谱 (EDS); (e)~(g) control 膜和 2% Mn 掺杂 PVK 薄膜中 Cs、Pb 和 I 的 X 射线光电子能谱 (XPS); (h) 基于 Mn 掺杂的 CsPbI₃ 的 PSC 在正向和反向测量的最佳电流密度与电压 (J - V) 特性曲线

Fig. 2 Mn-doped CsPbI₃. (a) Structure and crystal junction diagram of Mn-doped CsPbI₃ perovskite solar cells; (b) X-ray diffraction (XRD) patterns of Mn-doped PVK films; (c) partial XRD diffraction peak amplified at 14.36°; (d) energy dispersing X-ray spectroscopy (EDS) for 2% Mn-doped perovskite thin films; (e)~(g) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for Cs, Pb and I in control film and 2% Mn-doped PVK film; (h) optimal current density and voltage (J - V) characteristic curves of PSC based on Mn-doped CsPbI₃ in forward and reverse measurements

除了 Mn 离子掺杂在提升有机无机杂化 PSCs 性能方面具有优秀表现, 研究人员也发现了其他过渡金属离子可通过掺杂来调节有机无机杂化 PVK 的性质, 已被报道的包括 Cd²⁺、Zn²⁺、Fe²⁺、Ni²⁺、Hg²⁺、Co²⁺ 等。Troshin 等^[33]报道 [图 3(b)], 在二价离子中, 只有 Hg²⁺ 的掺杂对 PSCs 器件提升了器件效率, 其他二价离子都导致器件光伏性能下降; 图 3(c)~3(e) 显示了不同量的 Hg²⁺ 离子对 PVK 薄膜形貌、光学性质和光伏性能的影响, 在 Hg²⁺ 掺杂量为 10% 时, 器件效率最高达到了 13%, 相比未掺杂器件的 9.4% 效率提高了 38.3%。然而需要注意的是, 相对于主流掺杂金属离子对 Pb 为 1:100 左右的比例, 该研究的过渡金属离子掺杂量较大, 过多的杂质也可能是导致效果不佳的原因, 需要进行甄别。

由于电子构型和有效离子半径与 Pb²⁺ 更加类似, Cd²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Sn²⁺ 和 Zn²⁺ 被应用于掺杂时已有报道称其会少部分取代 Pb²⁺。研究发现这钙钛矿晶格对这几种离子的容忍度明显较高, 这些离子的适量掺杂均

表现出对晶膜质量的优化^[33-36]。其中, Co²⁺ 可以在不改变带隙的情况下调节费米能级和价带边缘 [图 4(i)], 从而达到调整钙钛矿与空穴传输层 (PEDOT:PSS) 之间的能带, 提高器件的 V_{oc} 的目的 [图 4(h)]^[34]。Zn²⁺ 的掺杂会明显提高晶膜晶界度, 从而获取更长的载流子寿命和器件的稳定性^[35]。Cd²⁺ 的掺杂可以增加晶粒尺寸, 并提高稳定性应变弛豫机制 [如图 5(a)], 微量的 Cd²⁺ 掺杂则被证明能够舒缓晶格应力, 有效降低钙钛矿的迟滞效应^[36]。

与 Pb²⁺ 同价的过渡金属阳离子中有一个异类: Fe²⁺ 掺入钙钛矿后会在晶格内诱导半金属行为, 引入额外的非辐射缺陷, 使得器件表现出较差的性能。值得注意的是, 由引入铁离子而产生的效率大幅降低的现象并非孤例, 而是广泛存在于基于有机-无机杂化钙钛矿材料的太阳能电池器件中, 因而研究者应避免使用铁离子进行掺杂改性^[35]。

除了同价过渡金属阳离子之外, 研究人员也对与 Pb²⁺ 异价的过渡金属阳离子进行了系统的研究。由于

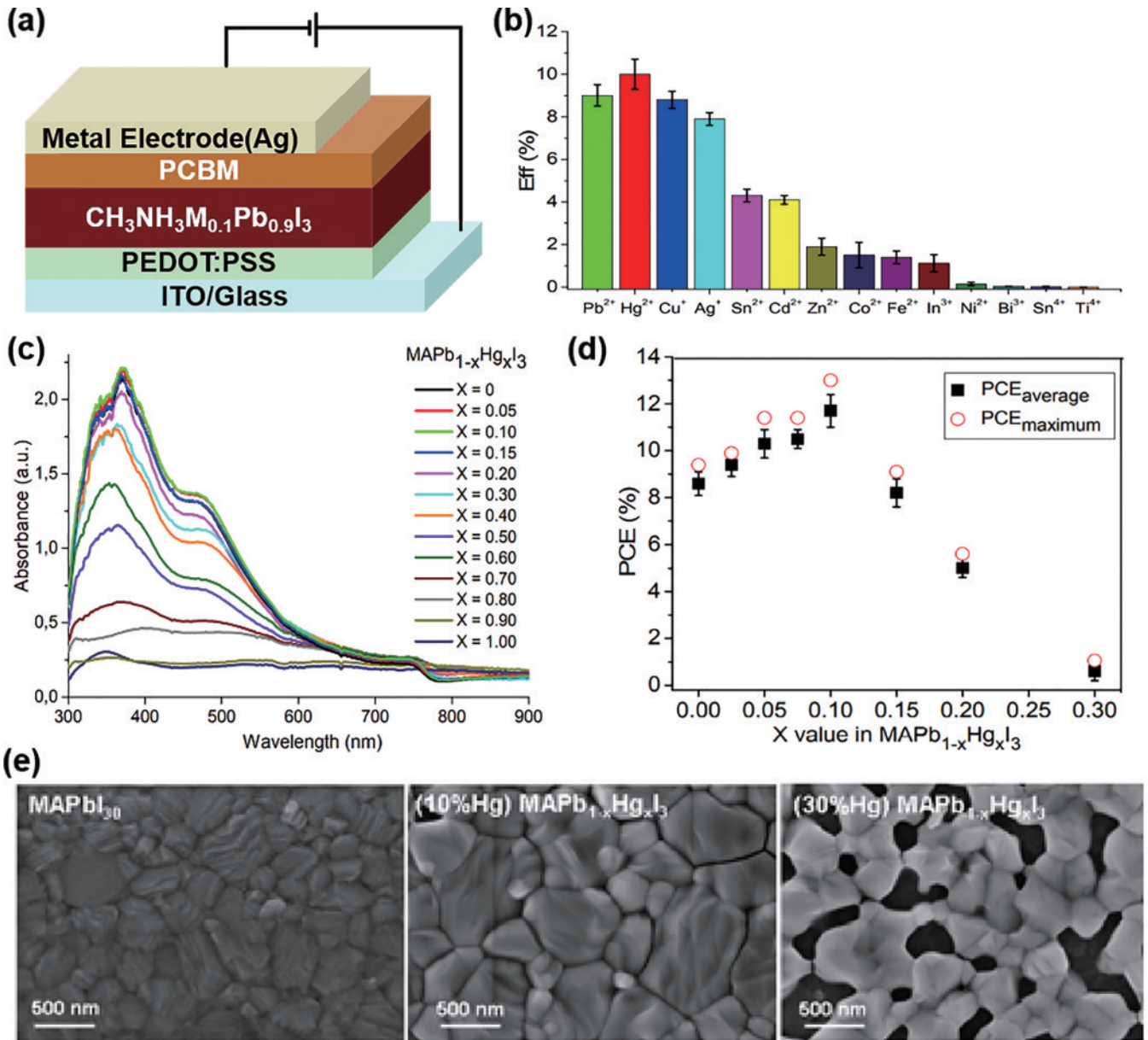


图 3 Ag 离子掺杂对 PVK 的影响^[33]。(a) 平面结太阳能电池的布局示意图；(b) 不同 B 元素的 $\text{MAB}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{I}_3$ 系统的光伏性能；(c) 不同 Hg^{2+} 掺杂浓度下 $\text{MAPb}_{1-x}\text{Hg}_x\text{I}_3$ 薄膜的紫外可见吸收光谱 (UV) 曲线；(d) 基于 $\text{MAPb}_{1-x}\text{Hg}_x\text{I}_3$ 的太阳能电池的 PCE 箱子图；(e) 不同 Hg^{2+} 掺杂浓度的钙钛矿薄膜的 SEM 图

Fig. 3 Influence of Ag ion doping on PVK^[33]. (a) Layout diagram of planar junction solar cell; (b) photovoltaic performance of $\text{MAB}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{I}_3$ system with different B elements; (c) UV spectra curves of $\text{MAPb}_{1-x}\text{Hg}_x\text{I}_3$ films at different Hg^{2+} doping concentrations; (d) PCE box diagram of solar cells based on $\text{MAPb}_{1-x}\text{Hg}_x\text{I}_3$; (e) SEM images of perovskite films with different Hg^{2+} doping concentrations

离子半径和价态的原因, 他们的掺杂对钙钛矿材料的影响相对同价态过渡金属离子来说机理更加复杂。例如, 使用一价过渡金属离子 Cu^+ 和 Ag^+ 掺杂钙钛矿可造成对 B 位原子进行少量替代和对卤化物空位的补偿效应, 二者的协同作用可以降低费米能级, 达到调整带隙的目的^[36]; 此外, 一价离子与钙钛矿的结合能够诱导钙钛矿形成富含碘的晶面, 间接应对了钙钛矿界面处容易出现的碘空位缺陷。 Cu^+ (91 pm) 和 Ag^+ (129 pm) 的离子半径是明显都小于 Pb^{2+} (133 pm) 的, 它们的加入却会扩大 MAPbI_3 的晶胞, 呈现出与引入小离子掺

杂时所预期的晶格收缩现象相反的晶格膨胀现象。一般而言, 膨胀可能会释放应变, 导致晶格重排或额外缺陷的产生^[37]。

总的来说, 对于有机-无机钙钛矿材料的过渡金属离子掺杂宜选用与 Pb^{2+} 等价或低价的阳离子, 不仅因为此类阳离子的有效离子半径处于合理的区间, 也因为此类阳离子的电子构型更能匹配有机-无机钙钛矿的晶格结构。此类阳离子掺入后均能起到释放晶格应力、优化结晶动力学、增强膜质量的效果; 此外部分离子可以参与调控能带结构, 优化器件的能级对准的作

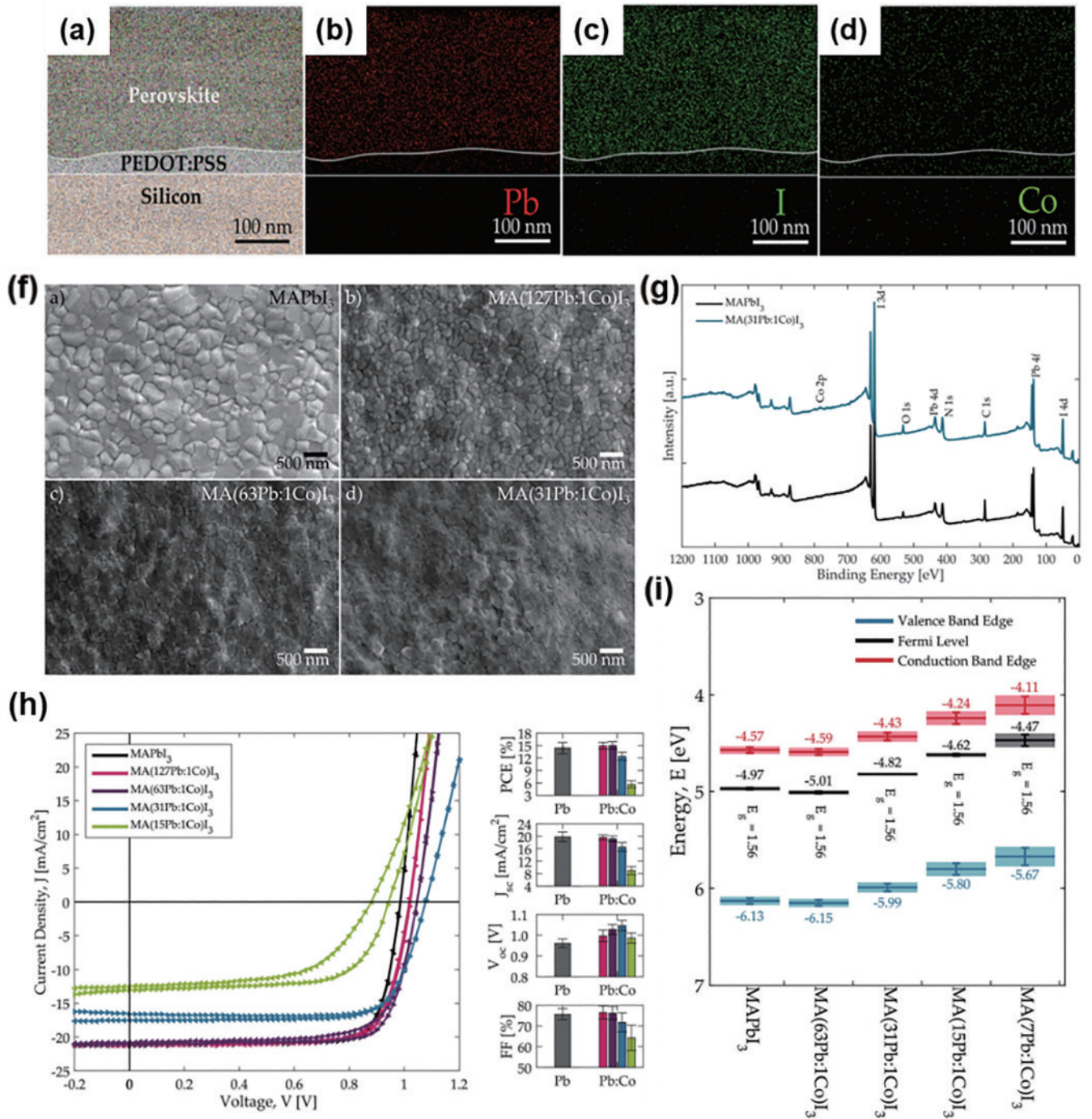


图 4 Co 离子掺杂对 PVK 的影响^[34]。(a) MA(31Pb:1Co)I₃ 薄膜上的透射电镜 (TEM) 横截面图; (b)~(d) 在扫描透射电镜 (STEM) 模式下使用能量色散 X 射线光谱仪 (EDX) 执行的合成元素图。(b)Pb、(c)I 和 (d)Co 的单个元素图表明,元素在整个薄膜厚度上均匀分布; (f)MAPbI₃ 和 MA(Pb:Co)I₃ 薄膜的 SEM 图; (g)MAPbI₃ 和 MA(31Pb:1Co)I₃ 薄膜的 XPS 光谱图; (h)太阳能电池测量的正向和反向 J-V 图。小图为优化后的 MA(Pb:Co)I₃ 太阳能电池的平均性能; (i)MA(Pb:Co)I₃ 相对于 MAPbI₃ 水平的能级图

Fig. 4 Influence of Co ion doping on PVK^[34]. (a) Transmission electron microscope (TEM) cross-section image of MA(31Pb:1Co)I₃ thin film; (b)~(d) composite elemental maps performed with energy dispersive X-Ray spectroscopy (EDX) in scanning transmission electron microscopy (STEM) mode. Individual elemental maps of (b) Pb, (c) I, and (e) Co indicate that elements are distributed homogeneously throughout film thickness; (f) SEM images of MAPbI₃ and MA(Pb:Co)I₃ thin films; (g) XPS images of MAPbI₃ and MA(31Pb:1Co)I₃ thin films; (h) forward and reverse J-V diagrams of solar cell measurements, and average performance of optimized MA(Pb:Co)I₃ solar cells; (i) energy level diagram of MA(Pb:Co)I₃ relative to MAPbI₃

用。在此类阳离子中唯一需要注意的是 Fe²⁺, 其较强的铁电性质会引入额外的非辐射复合中心, 属于不建

议选用的离子。此外需要指出的是, 高于 +3 化合价的金属离子的掺杂通常会导致比较明显的晶格畸变和

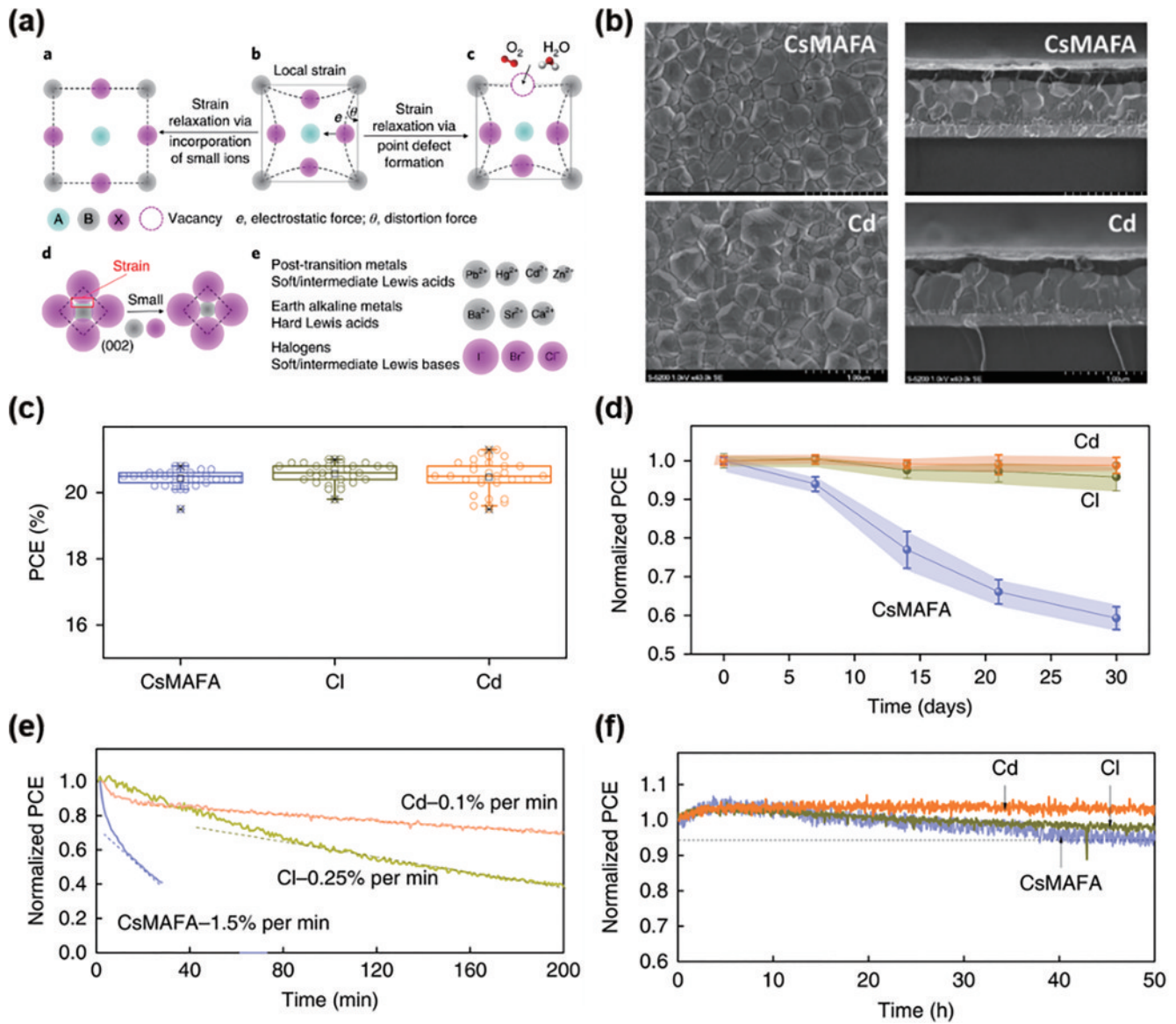


图 5 Cd 离子掺杂对 PVK 的影响^[31]。(a) 晶格弛豫机制。a~c 图解说明局部应变 a 的示意图,通过形成点缺陷 b 或引入小离子 c 降低局部应变, d 示意图显示了 (002) 平面上的应变,这种应变通过引入小的 B/X 位离子而减小; e 为 B/X 同价候选离子; (b) 在 TiO₂/ITO 基底上的钙钛矿薄膜的俯视 SEM 图和 PSCs 的截面 SEM 图; (c) 每种组成的 30 个 PSCs 的 PCE 统计; (d) 6 种器件在环境空气(相对湿度为 50%)中老化时太阳能电池 PCE 的演变;在 (e) 空气环境和 (f) 氮气环境中,使用截止波长为 420 nm 的紫外线过滤器,在最大功率点条件下运行未封装的功率因数校正电路

Fig. 5 Influence of Cd ion doping on PVK^[31]. (a) Lattice relaxation mechanism. a~c are schematic diagram illustrating a local strain, which can be reduced by forming b point defects or c introducing small ions. d is schematic diagram shows strain in (002) plane, which is reduced by introduction of small B/X ions. e is B/X covalent candidate ions; (b) top view SEM images of perovskite thin films on TiO₂/ITO substrates and cross-sectional SEM images of perovskite solar cells; (c) PCE statistics for 30 PSCs of each component; (d) evolution of PCE in solar cells as six devices age in ambient air (50 per cent relative humidity); (e) in air environment and (f) in nitrogen environment, unpackaged power factor correction circuit is operated under maximum power point conditions using an UV filter with cut-off wavelength of 420 nm

载流子传递的紊乱,从而导致掺杂产生负面效果,对于此类阳离子也是不建议选用的,此类离子通常会在双钙钛矿类物质中得到应用,而相关话题也有诸多优秀综述进行讨论,本文不做叙述。

2.2 过渡金属离子掺杂电子传输层

电子传输层(ETL)的作用是从吸光层提取光生电子并将它们传递到电极。研究表明,在钙钛矿器件

的结构中,ETL 需要达到以下要求:其一是高透明度以允许足够的光透过;其二是具有能与钙钛矿光吸收层匹配的能带结构,在促进电子转移的同时阻挡空穴迁移;其三是具有高电子迁移率,从而保证最小化电荷堆积^[38-40]。目前,在正式结构 PCSs 中用作 ETL 的材料绝大部分为无机 ETL,而在反式 PSCs 中也有有机 ETL 的存在。无机 ETL 通常是半导体金属氧化物,使

用比较多的有二氧化钛(TiO_2)、氧化锌(ZnO)、二氧化锡(SnO_2), 比较小众的则有氧化铌(Nb_2O_5)、三氧化钨(WO_3)、锡酸锌(Zn_2SnO_4)和钛酸锶(SrTiO_3)等^[41-52]。

在制备高质量PSCs器件时, 制备高质量的ETL有着重要的意义, 在过去的十几年里, 研究人员对ETL材料的改性和优化从未停止。其中, 通过金属离子掺杂以提高钙钛矿太阳能电池的光伏性能已被证明是非常有效的策略之一。通常金属离子掺杂可以改变其能带结构, 在钙钛矿吸光层和电极材料之间提供更好的能级对准; 此外可以通过控制结晶动力学来调控ETL材料的晶粒尺寸界面应变, 间接提高PVK晶粒的结晶性, 压制晶格缺陷的形成。这两种效应均可改善PSCs的载流子迁移能力, 从而达到优化PSCs器件效率的目的。

因过渡金属离子的掺杂通常聚焦于无机ETL领域, 本节重点对无机ETL的掺杂进行总结, 而有机ETL则不做讨论。

2.2.1 过渡金属在 TiO_2 的ETL的掺杂

TiO_2 是一种宽禁带半导体材料, 由于其具有合成简单、光学和化学稳定性高、毒性低以及成本低等一系列优点, 目前已成为PSCs中应用最广泛的无机ETL材料。然而, TiO_2 的锐钛矿晶型导致其晶膜的制备过程中极易出现氧空位, 而氧空位会在导带深处形成较多陷阱态, 导致引入较多的载流子非辐射复合中心; 并且 TiO_2 的较大带隙导致与钙钛矿材料间存在较大的能级差, 影响电子的注入, 从而导致载流子传输效率偏低、导电性不理想。采用过渡金属离子掺杂 TiO_2 电子传输材料可以从一定程度上消除这些陷阱态, 降低非辐射复合损耗, 并且能够调节 TiO_2 能带结构, 促进载流子传输, 从而有效地提高 TiO_2 ETL的性能。此外, 与掺杂钙钛矿层类似, 过渡金属阳离子对 TiO_2 的掺杂也能增强其膜的致密程度, 从而间接增强钙钛矿膜的质量。

在过渡金属掺杂 TiO_2 ETL的研究中, 铌(Nb)是改变 TiO_2 电学性质的代表性掺杂元素。研究表明, Nb 掺杂对 TiO_2 电子结构和光伏特性产生的影响取决于掺杂量^[53], 少量掺杂与未掺杂的 TiO_2 NPs表现出相似的带隙和费米能级, 但是掺杂能够改善载流子传输能力; 适量的 Nb 掺杂可以调节 TiO_2 ETL的导带位置^[图 6(b)], 将之与改变Br/I比例调节钙钛矿导带位置的方法相结合, 可显著提高光电流密度^[54]; 掺杂量超过一定阈值则会阻碍电子传输。并且, 随着 Nb 掺杂量的增加, 旋涂于其上的钙钛矿膜的晶粒的尺寸会逐渐增大^[54]。另外, Nb 在 TiO_2 中的掺杂也能导致平带电势(V_b)的正偏移和电导率的改善, 这增强了PSCs中的电子注入, 减小了回滞效应^[55]。值得提出的是, 有报道称 Nb 的掺杂使得低温退火制备的 TiO_2 薄膜得以拥有与传统高温煅烧法制成的 TiO_2 膜相媲美甚至更佳的结构度和导电性^[图 6(c)]^[54], 这可以从一定程度上解决制备PSCs必须采用高温手段的问题。

钽(Ta)是另一种能够成功掺杂于 TiO_2 ETL并制备PSCs的过渡金属。Qiang等^[56-57]运用 Ta 分别掺杂了 TiO_2 致密层与 TiO_2 介孔层, 掺杂后的PSCs都表现出比未掺杂的PSCs更高的效率, 本文作者认为 Ta 掺杂的主要作用是改善了 TiO_2 层与钙钛矿界面处的电子传输。Rajamanickam等^[54]采用溶剂热法合成了掺 Ta TiO_2 纳米线阵列^[图 6(e)] HTL, 掺杂后的 TiO_2 的结晶度大大提高, 并能通过协同效应来调节 TiO_2 纳米晶体的电子结构, 加快电荷的传输。

钇(Y)掺杂电子传输层对器件性能的提高可归因于 Y 可以提高ETL电子传输能力并抑制 TiO_2 与钙钛矿界面间的载流子复合。Deng等^[58]制备了 Y 掺杂的 TiO_2 致密层, 证明 Y 掺杂提升了 TiO_2 /钙钛矿间的电子输运能力和电荷复合。含5% Y 掺杂 TiO_2 致密层的PSCs的最佳PCE从14.05%提升到15.22%, 并通过引入掺 Y TiO_2 纳米棒阵列将PCE进一步提高到18.32%。Zhou等^[59]通过在 TiO_2 中掺杂 Y 来控制 TiO_2 的功函数, 并增强电子在 TiO_2 中的输运能力来降低FTO/ TiO_2 界面的肖特基势垒, 使器件性能从14.5%提高到了19.3%。锆(Zr)具有与 Y 和 Ti 相近的离子半径, 近期, Sandhu等^[60]系统地探究了 TiO_2 层中的 Zr 掺杂对形貌、光电和光伏性能的影响。 Zr 掺杂钝化了表面缺陷, 提高了导电性, 改善了二氧化钛/钙钛矿界面的载流子传输和提取。它显著降低了分流损耗, 从而显著降低了暗电流。基于 Zr 掺杂的 TiO_2 的PSCs展现了良好的能带对齐、改善的电导率、降低的陷阱态密度、抑制的非成对复合和减少的泄漏路径。

Ⅷ族作为过渡金属中重要的一族元素, 也被广泛地用于对 TiO_2 HTL的掺杂。密度泛函理论(DFT)计算显示, Ⅷ族元素的掺杂有提升能带边缘能级、降低 TiO_2 本征缺陷的作用^[62]。例如, Co 掺杂 TiO_2 ^[图 7(a)]可以有效克服金属氧化物ETL点缺陷多、能带结构匹配难等缺点, 减少了陷阱态密度, 从而提高其电荷传输和提取能力^[图 7(b)~7(e)]^[63]; 基于摩尔分数为1% Ru 的 TiO_2 具有与钙钛矿更匹配的带隙、更低的电阻率和更高的载流子密度, 致密层与介孔层界面处的电荷输运随着 Ru 的引入而增强, 导致器件迟滞性的降低^[64]; 在电子传输层中掺杂不同摩尔比的 Fe^{3+} , 可降低 TiO_2 HTL的陷阱填充极限电压(VTFL), 表明 Fe^{3+} - TiO_2 薄膜中的陷阱态密度得到了降低^[65]; 镍(Ni)掺杂的金红石 TiO_2 作为碳基PSCs的电子传输层^(图 8)使 TiO_2 HTL的费米能级发生了正位移, 在促进载流子迁移率、提高电导率和抑制载流子复合方面起了作用^[66]; 铂(Pt)的掺杂优化了 TiO_2 HTL的能级对准, 提高了电子传输性能、膜覆盖率, 抑制了陷阱态的产生, 使迟滞现象明显减少^[67]。

总的来说, 在过渡金属对 TiO_2 ETL的掺杂中, Nb 、 Ta 、 Y 、 Zr 是研究较多的掺杂元素, 这些元素与 TiO_2 中的 Ti 元素具有相近的原子半径, 能够改善 TiO_2

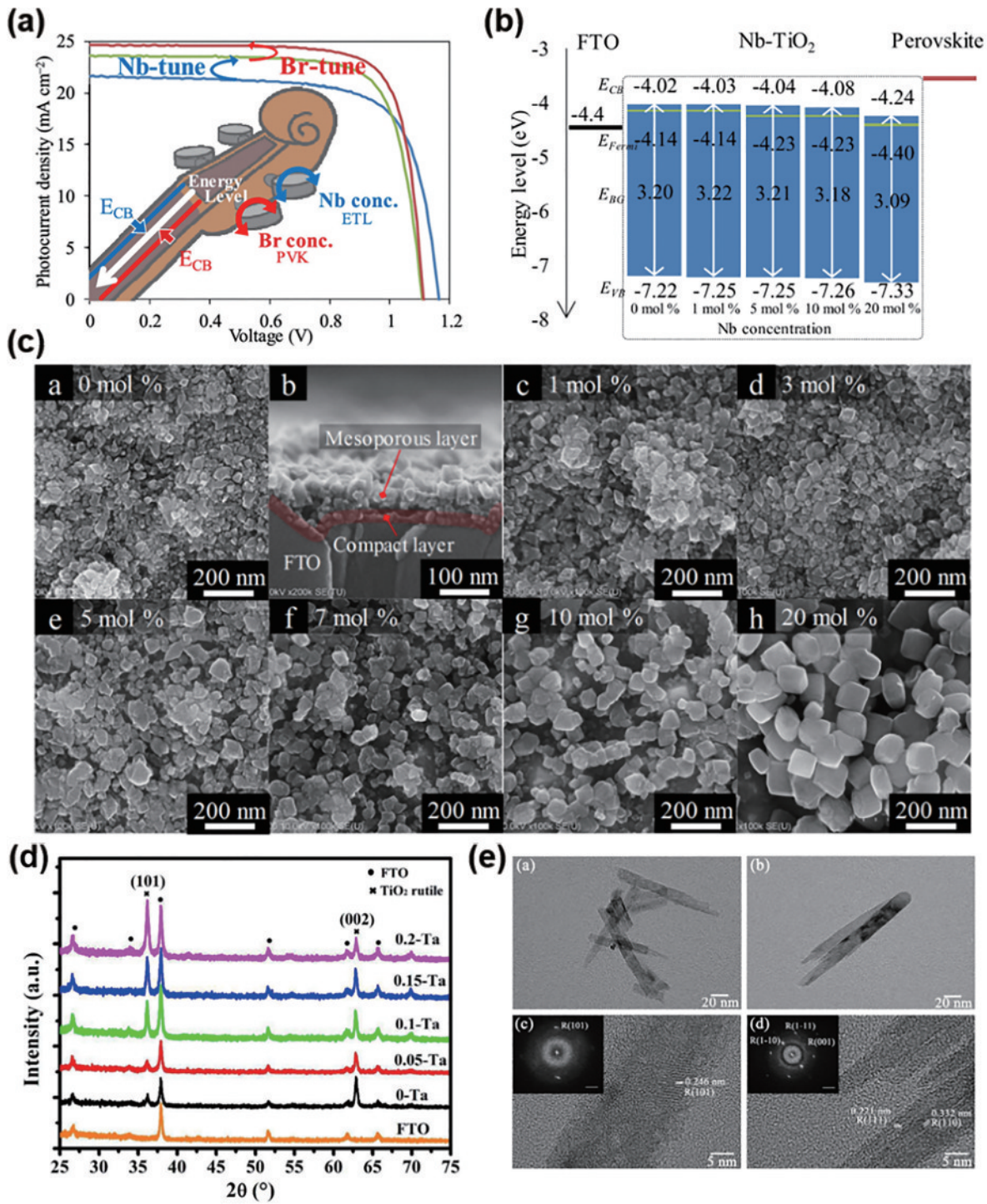


图 6 Nb 离子与 Ta 离子在 TiO₂ 的掺杂^[54]。(a) 掺杂调节电池导带图解；(b) 根据 UV-VIS 图谱和不间断电源测量结果计算出的 Nb-TiO₂ 薄膜相对于真空水平的能量图图像；(c) 通过 SEM 方法制备的 TiO₂ 薄膜的顶视图 a 和横截面 SEM 图 b, 以及含有 c~h 所示的摩尔分数分别为 1%、3%、5%、7%、10%、20% 的 Nb 原子的 Nb-TiO₂ 薄膜的顶视图；(d) 不同 Ta 掺杂量的未掺杂和掺杂 TiO₂ 纳米线阵列的 XRD 图谱；(e) a 和 c 为未掺杂 TiO₂ 纳米线阵列, b 和 d 为 0.1-Ta-TiO₂ 纳米线阵列的 TEM 和高分辨率透射电镜 (HRTEM) 图像；c 与 d 中的插图是对应的快速傅里叶变换 (FFT) 衍射图样

Fig. 6 Nb ion and Ta ion doping in TiO₂^[54]. (a) Conduction band diagram of dopant regulated battery; (b) energy graph image of Nb-TiO₂ thin film with respect to vacuum level calculated based on UV-VIS spectrum and uninterruptible power source measurement results; (c) top view a and cross section image b of TiO₂ films prepared by SEM, and top view of Nb-TiO₂ thin films containing 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, and 20% mole fraction Nb atoms as shown by c-h; (d) XRD patterns of undoped and doped TiO₂ nanowire arrays with different Ta doping levels; (e) a and c are undoped TiO₂ nanowire arrays, b and d are TEM and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images of 0.1-Ta-TiO₂ nanowire arrays; Illustrations in c and d are corresponding fast Fourier transform (FFT) diffraction patterns

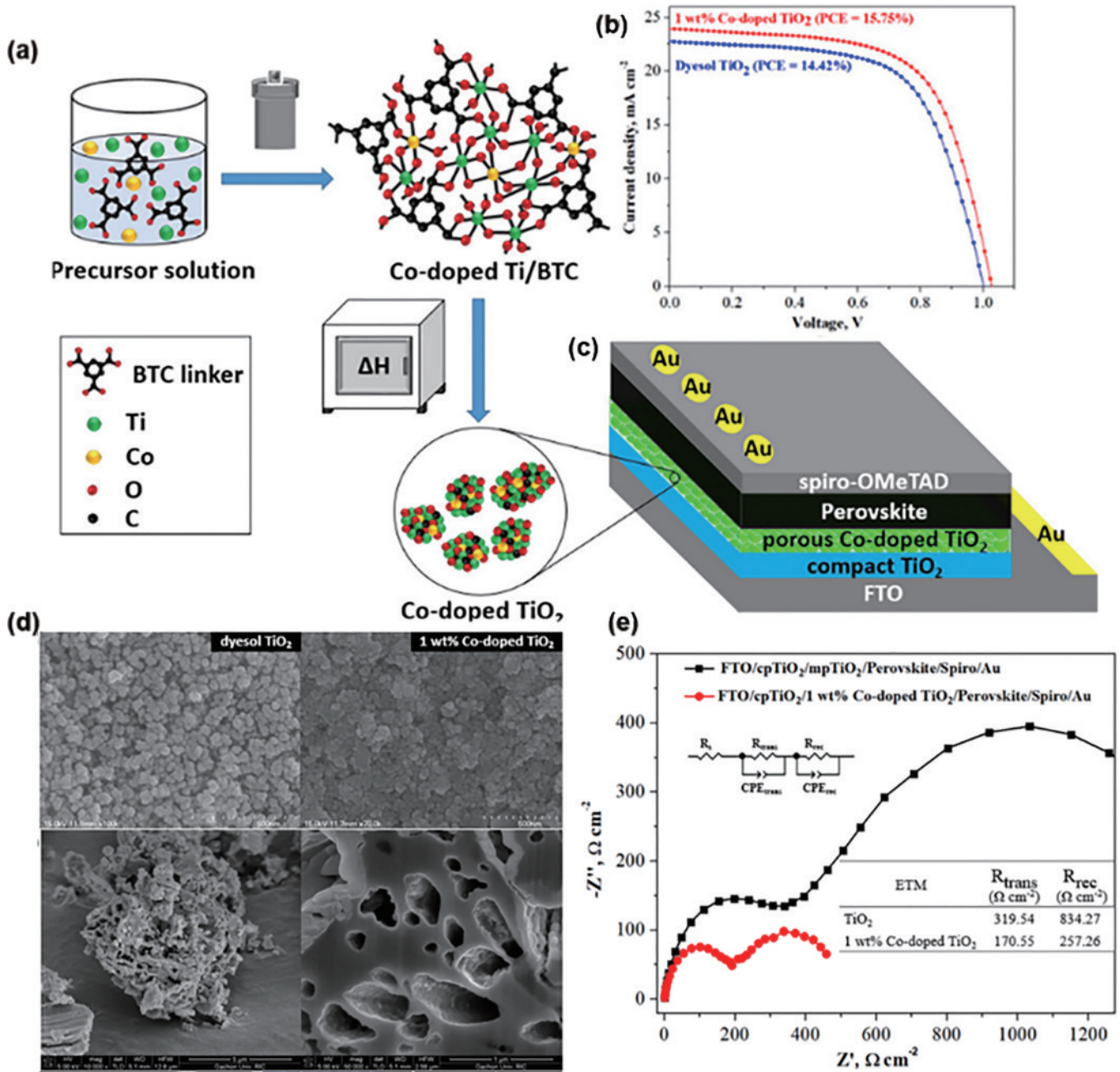


图 7 Co 离子在 TiO₂ 的掺杂^[61]。(a)MOF 制备流程以及钙钛矿太阳能电池结构；(b)使用染料溶剂 TiO₂ 和共掺杂 TiO₂ (质量分数为 1%) 的性能最佳的太阳能电池的 J - V 曲线；(c)染料溶剂 TiO₂ 和质量分数为 1% 共掺杂 TiO₂ 在 FTO 涂层玻璃上的 SEM 图像；(d)基于 TiO₂ 和质量分数为 1% 共掺杂 TiO₂ 薄膜的奈奎斯特 (EIS) 曲线

Fig. 7 Co ion doping in TiO₂^[61]. (a) MOF preparation process and perovskite solar cell structure; (b) J - V curves of solar cells with best performance using dye-sol TiO₂ and co-doped TiO₂ (mass fraction is 1%); (c) SEM images of dye-sol TiO₂ and 1% mass fraction co-doped TiO₂ on FTO coated glass; (d) EIS curves based on TiO₂ and 1% mass fraction co-doped TiO₂ thin films

表面的空位和缺陷,调整 TiO₂ 带隙,提高 TiO₂ 的电子传输率并优化 PVK 与 ETL 界面间的电子传输能力;Ⅷ族元素如 Fe、Co、Ni、Ru、Pt 等也有一定的应用,主要是为了利用其较小的原子半径来调整其与 PVK 之间的能级对准,以减少 TiO₂ 薄膜的缺陷密度,提升电池的载流子传输能力。

2.2.2 过渡金属在其他 ETL 的掺杂

由于 TiO₂ 存在的低迁移率和高温制备条件等问题,研究人员始终尝试开发新的电子传输材料。至今

为止,常见的金属氧化物电子传输材料有氧化锌 (ZnO) 和氧化锡 (SnO₂)。其中 SnO₂ 材料不仅具有透光率高、成本低、光稳定性好和加工简易等特性^[68],还有高的电荷迁移率和比 TiO₂ 更宽的光带边缘 (3.6~4.1 eV),是公认的 TiO₂ ETL 替代材料。对于 SnO₂ 的改性主要聚焦于两个方面:对其膜层质量的提高和对其能级排布的调控。

SnO₂ 通常可以接受价态较高的离子的掺杂,如 Nb。Anaraki 等^[69] 利用化学沉积法制备了 Nb⁵⁺ 掺杂

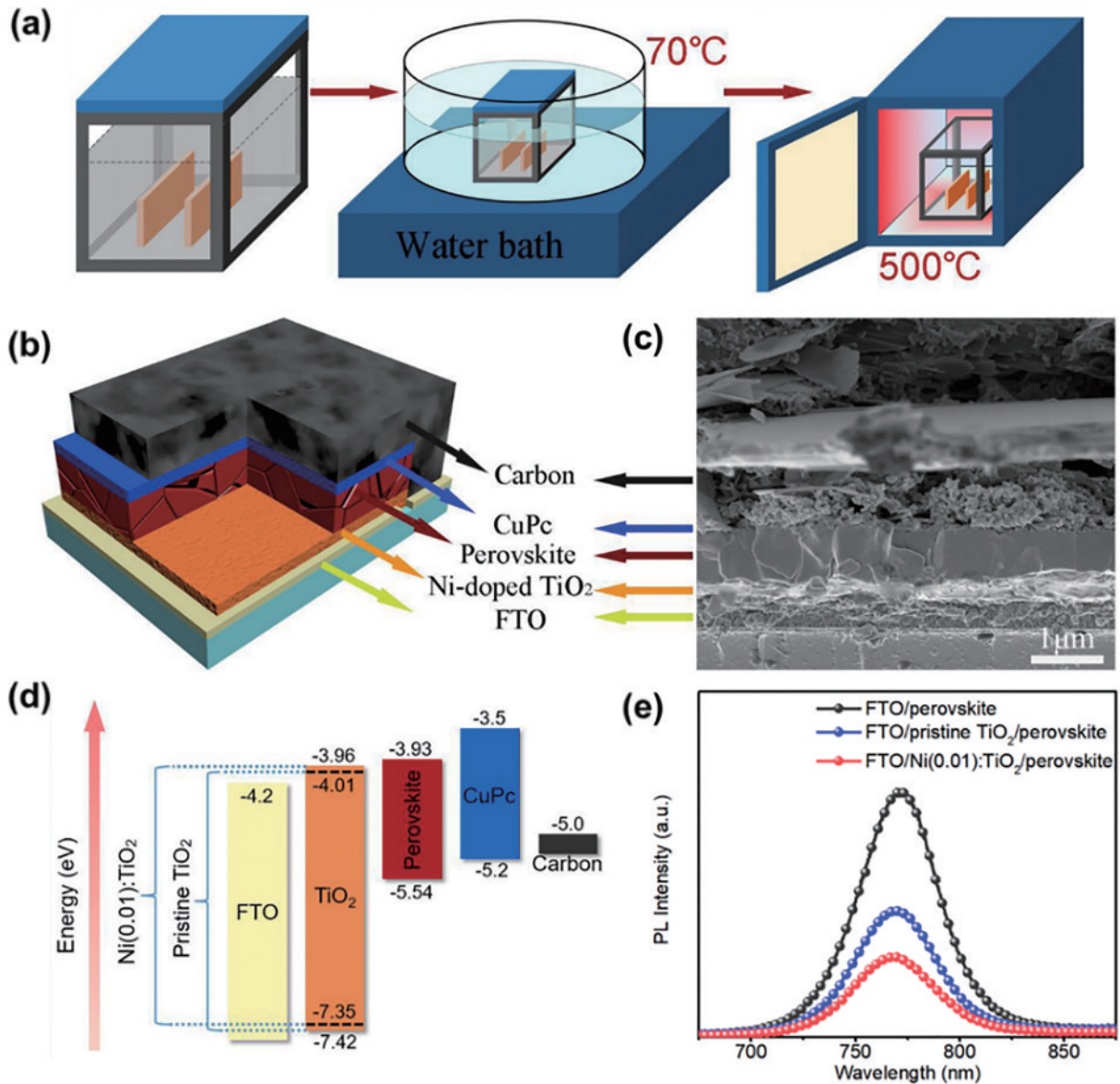


图 8 Ni 离子在 TiO₂ 的掺杂^[66]。(a) 制备 Ni-TiO₂ 薄膜的溶液处理方法示意图；(b) 碳基平面 PSC 结构示意图和 (c) 高分辨率截面 SEM 图像；(d) 能级图；(e) 不同衬底上矿的稳态发光 (PL) 光谱

Fig. 8 Ni ion doping in TiO₂^[66]. (a) Schematic diagram of solution treatment method for preparing Ni-TiO₂ thin film; (b) schematic diagram of carbon base plane PSC structure and (c) high resolution cross-section SEM image; (d) energy level diagram; (e) steady-state luminescence spectra of ore on different substrates

SnO₂ ETL, 当 Nb⁵⁺ 掺杂浓度为 5% 时, Nb 掺 SnO₂ 层与钙钛矿光吸收层接触时产生更好的表面覆盖质量, 减少了串联电阻, 抑制了迟滞现象, 提高了电池总体性能。Song 等^[70] 运用低温溶液法制备 Nb⁵⁺ 掺杂的 SnO₂ NCs ETL 层, 同时提高了电导率和电子传输能力, 使得器件的 PCE 由未掺杂的 18.64% 提升到 20.07%。

使用 Y 掺杂 SnO₂ ETL 可增强电子传输能力并抑制界面间复合。Yang 等^[71] 运用低温水热法原位合成掺 Y SnO₂ 纳米片, 通过 Y 掺杂促进了 SnO₂ 纳米片排列的均匀性, 改善了钙钛矿膜层的质量, 加快了电荷传输并抑制载流子的复合; 同时, Y 的掺入可以调整器件各层的能级排列, 明显降低了器件的迟滞。

另一个例子是 Noh 等^[72] 设计并合成了 Zr 掺杂的

SnO₂ NPs, 其特定的电子结构调整了能级, 提高电导率并降低表面缺陷密度。掺 Zr SnO₂ 能降低界面电阻, 抑制电荷复合。掺 Zr SnO₂ 制备得到的 PSCs 不仅提高了 PCE, 而且减小了迟滞效应。

Co 也被用于掺杂 SnO₂ 薄膜。Wang 等^[73] 制备的掺 Co SnO₂ ETL 有效改善了能级对齐并提高了电荷的提取能力 [图 9(a)]。研究显示, Co 掺杂后 SnO₂ 表面的羟基明显减少, 改善了 ETL 的质量, 基于该 HTL 的器件取得了 1.2 V 的高开路电压 (V_{oc}), 是光学带隙为 1.54 eV 的平面 PSCs 的最高纪录。同时, 基于 SnO₂-CoCl₂ 的 PSCs 稳定性得到增强, 在连续照射下 200 h 后仍保持 83.5% 的初始效率, 在 60 °C 相对湿度大于 50% 的空气环境中 100 h 后仍保持 79.6% 的初始效率。

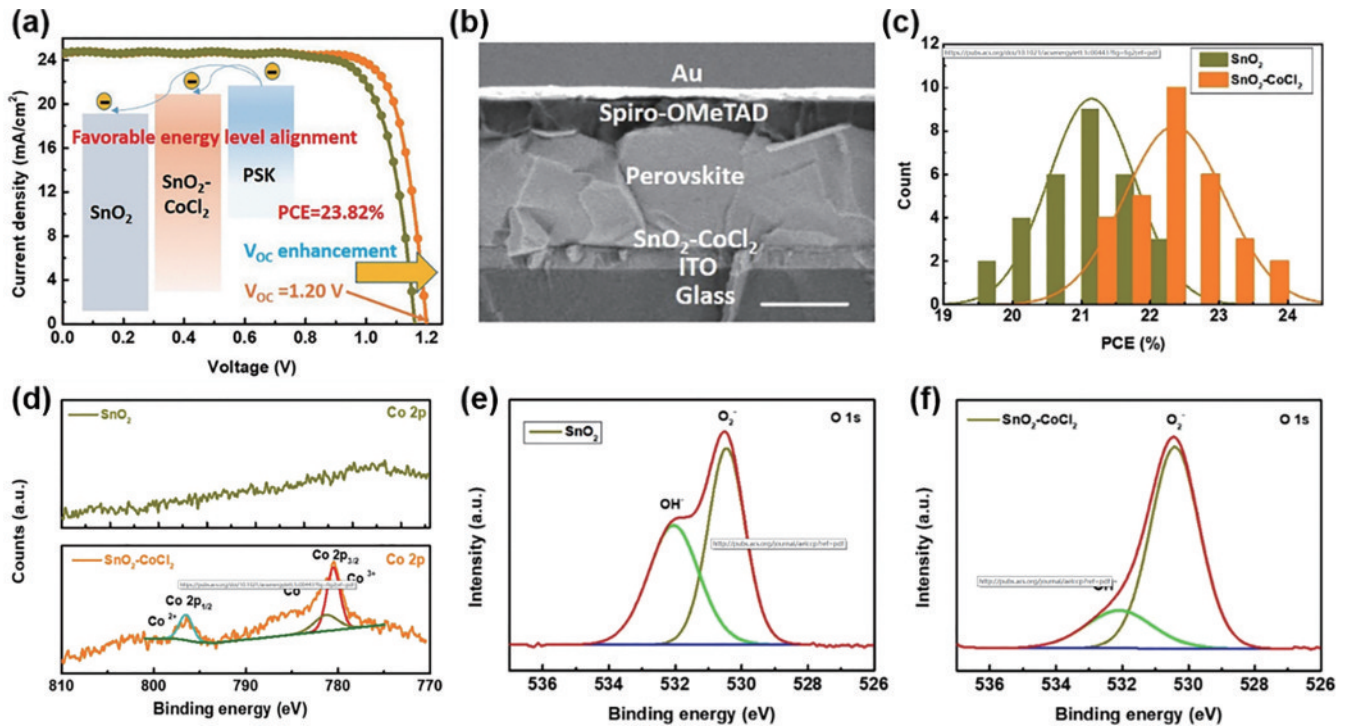


图9 Co离子在SiO₂的掺杂^[73]。(a)SnO₂、SnO₂-CoCl₂、PVK层能带图示及制备成的PSCs的*J-V*曲线；(b)基于SnO₂-CoCl₂的PSC的截面SEM图像,比例尺为500 nm；(c)基于SnO₂、SnO₂-CoCl₂的PSCs PCE直方图；(d)Co 2p的XPS图；(e)原始SnO₂和(f)SnO₂-CoCl₂的O 1s的XPS图

Fig. 9 Co ion doping in SiO₂^[73]. (a) Band diagrams of SnO₂, SnO₂-CoCl₂, and PVK layers and *J-V* curves of prepared PSCs; (b) cross-sectional SEM images of PSC based on SnO₂-CoCl₂ at a scale of 500 nm; (c) PSCs PCE histogram based on SnO₂ and SnO₂-CoCl₂; (d) XPS image of Co 2p; XPS image of O 1s for (e) pristine SnO₂ and (f) SnO₂-CoCl₂

Akin等^[74]将钌(Ru)掺杂至SnO₂ ETL层,能够提高SnO₂的费米能级,降低陷阱态密度,同时改善SnO₂的电子迁移率和电导率。

除了SnO₂之外,另一个引起较大关注的ETL材料是ZnO。由于该材料具有宽带隙、高光学透明度、优秀化学稳定性和高电子迁移率,被认为是替代TiO₂制备PSCs的另一种候选材料^[75-76]。

对ZnO的改性聚焦在结晶动力学控制、膜层质量优化等方向。例如,Chen等^[77]报道了低温水热合成的Ni掺杂ZnO纳米棒HTL。研究表明,Ni的掺杂能够减少ZnO纳米棒的长度,从而明显提高HTL膜层的透光率,并增加光吸收范围。

另一方面,金属离子对ZnO的掺杂也能起到促进载流子的提取、减少非辐射的复合的作用,如Bagha等^[78]使用5 wt%的Ag掺杂ZnO电子传输层,从该实验中发现Ag的掺入可以通过抑制额外缺陷态来降低复合速率。

目前,使用ZnO和SnO₂HTL的研究报道呈逐渐增加的趋势,而不同族过渡金属阳离子它们的掺杂普遍能够起到促进载流子提取、减少界面缺陷的效果,表现为V_{oc}的直接提高。研究者在进行此类HTL的改性研究时可以积极尝试使用过渡金属离子掺杂的手段。

2.3 过渡金属离子掺杂HTL

在PSCs中,HTL的主要作用是传输空穴和阻挡电子。为了实现高器件效率,在HTL中实现有效的空穴提取并消除HTL与阳极界面的能垒是非常重要的。原则上,在PSCs中理想的HTL需要满足以下要求:1)宽带隙;2)与钙钛矿材料相匹配的能级;3)高迁移率;4)可低温溶液加工性;5)适合光活性层晶体生长的表面能;6)耐有机溶剂;7)化学惰性——不与邻近材料反应^[8, 79-83]。目前常用的无机类p型半导体空穴传输材料有如氧化镍(NiO_x)、硫氰酸亚铜(CuSCN)、五氧化二钒(V₂O₅)、三氧化钼(MoO₃)和氧化铜(CuO_x)等。由于这些无机材料具有的宽带隙、良好的化学或热稳定性、高功函和良好的空穴传输特性,已经在PSCs中被广泛应用。

关于HTL的研究主要集中在开发新型HTL材料以及探究它们对于PSCs性能的影响方面。HTL的电导率是研究者较为关心的问题:HTL的电导率若较低,会增加载流子进行非辐射复合的可能,并可能阻碍空穴提取,这个缺点将直接影响HTL在PSCs中发挥其理想作用。对HTL进行金属离子掺杂是提高其电导率,从而提高其质量以获得更高性能的钙钛矿光伏器件的有效方法。而需要指出的是,离子掺杂的方法较为适用于无机物HTL,而在有机长链分子HTL中

则鲜少研究,并且有别于对无机HTL进行掺杂使用的金属离子,对有机HTL的“掺杂”通常是使用纳米粒子做添加剂,例如对P3HT进行的钯(Pd)纳米片掺杂^[84] [如图10(a)~10(e)所示]和对PEDOT:PSS进行的

Au、Ag纳米粒子掺杂^[85]等,此类掺杂的目的多见于提升有机HTL的导电性和空穴提取的能力。本文对有机类空穴传输材料不做过多介绍。

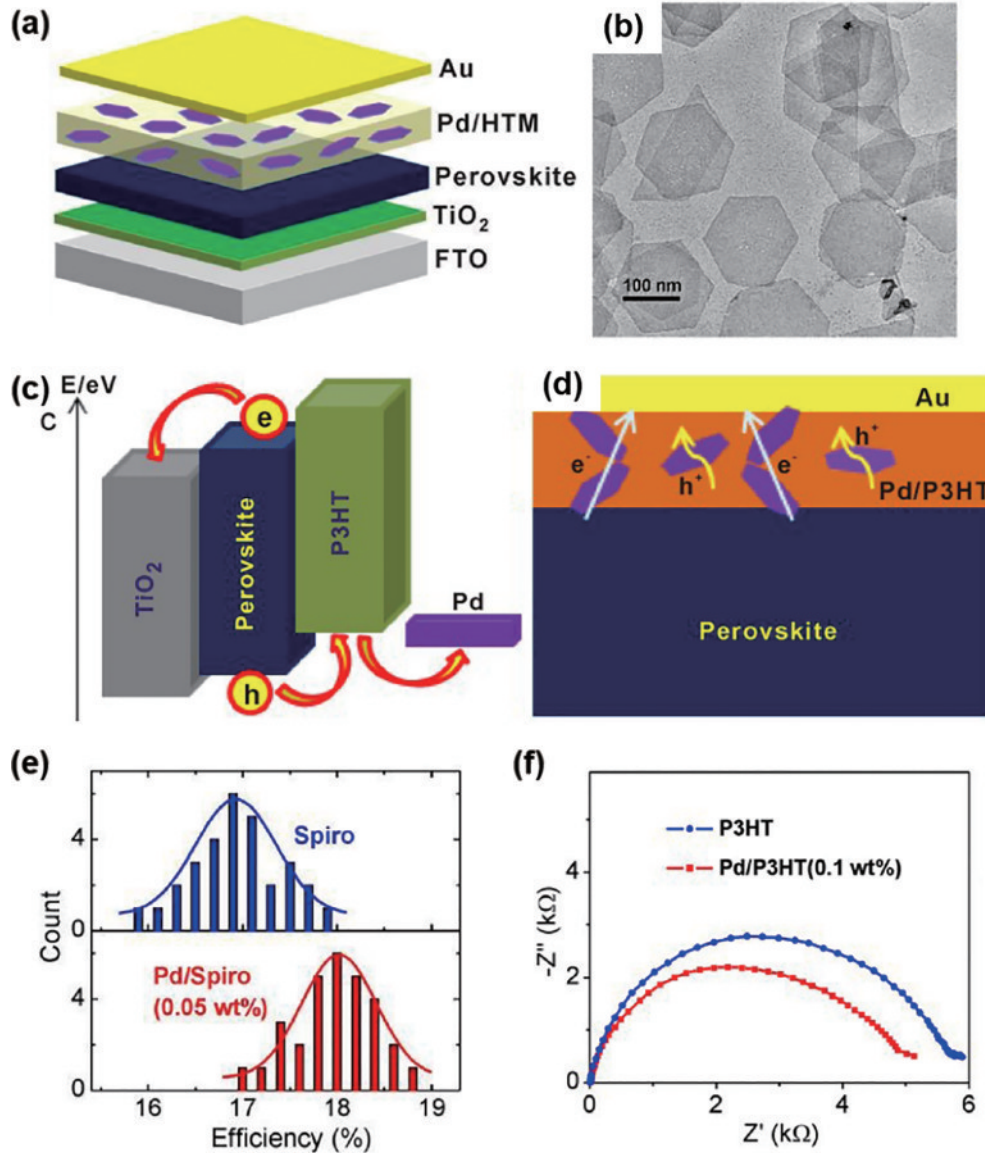


图 10 Pd 离子在 HTL 的掺杂^[84]。(a)基于掺 Pd 纳米片 HTL 层的 PSCs 结构示意图;(b)Pd 纳米片的 TEM 图;(c)PSCs 中所用材料的能级图;(d)PVK 和 HTM 层界面示意图;(e)30 个独立器件 PCE 分布的对比;(f)在 0.8 mV 正向偏置电压下,黑暗中器件的 EIS 图
Fig. 10 Pd ion doping in HTL^[84]. (a) Schematic diagram of PSCs with HTL layer doped Pd nanosheets; (b) TEM image of Pd nanosheets; (c) energy level diagram of materials used in PSCs; (d) schematic of interface of PVK and HTM layers; (e) comparison of PCE distributions of 30 individual devices; (f) EIS plots of devices in dark at 0.8 mV forward bias voltage

2.3.1 过渡金属在 NiO_x 空穴传输层的掺杂

NiO_x HTL 因其宽带隙、良好的透射率、高稳定性和与钙钛矿良好的能级匹配等优势,在 PSCs 中展现出优异的空穴收集能力,被视为优秀的 HTL 材料。NiO_x 是一种立方晶系、宽带隙的 p 型半导体,因通常由 Ni(III) 和 Ni(IV) 两种价态的氧化物混合构成,故以 NiO_x 表示^[86]。关于 NiO_x 在 PSCs 中的应用已经有许多报道,本文对过渡金属离子掺杂 NiO_x 的有效策略进行了深入探索。到目前为止,对过渡金属掺杂 NiO_x 研究

者已经报道了掺铜^[87-93]、掺铁^[89]、掺银^[94]、掺钪^[95]、掺铈^[96]、掺铬^[97]、掺钒^[98]等多个掺杂手段。

使用铜离子对 NiO_x HTL 的掺杂通常起到提高电导率、增加空穴提取能力的效果,并且 Cu 掺杂也有利于 PSCs 器件整体的能级对准^[89-95]。例如 Kim 等^[87]报道的 Cu 掺杂 NiO_x 薄膜,与原始 NiO_x (2.2 × 10⁶ s·cm⁻¹) 相比,掺 Cu 后的 NiO_x 电导率增加 (8.4 × 10⁴ s·cm⁻¹); Jen 等^[93]采用 Cu 作为掺杂剂,大幅度提高了 NiO_x 薄膜的电导率,降低器件的串联电阻,从而

增加其空穴传输能力;Liu 等^[91]提出了一种低温喷雾燃烧法制备 Cu 掺 NiO_x 薄膜,Cu 掺杂可以进一步克服 NiO_x 的低电导率,加快空穴提取,使 PCE 从 9.08% 提高到 11.45%;Chen 等^[90]在室温下使用由纳米颗粒油墨制备了用于反式结构 PSCs 的 Cu:NiO 空穴传输层,发现通过 Cu 掺杂获取了更高的空穴浓度、更高的空穴迁移率和更高的功函数,并因此改善了空穴提取和降低了复合损耗,获得在刚性衬底上的 PCE 为 20.26% 的高效率器件,并且该器件表现出可忽略不计的迟滞;Feng 等^[92]通过脉冲激光沉积法制备了 Cu:NiO_x 薄膜,使其拥有更高的电导率和

更快的电荷传输和提取,使 PCE 从 18.63% 提高到 20.41%,*J*_{sc} 从 21.19 mA/cm² 提高到 23.17 mA/cm²。此外,与基于 PEDOT:PSS 的设备相比,基于 Cu:NiO_x 的 PSCs 可以获得更佳空气稳定性。研究显示在空气中储存 240 h 后,Cu:NiO_x 基器件的 PCE 仍保持在初始值的 90% 以上,而基于 PEDOT:PSS 的设备在空气中储存 144 h 后,PCE 即减少至低于其初始值的 50%^[95]。

与 Cu 同族的 Ag 阳离子也被应用于 NiO_x HTL 的掺杂。根据密度泛函理论计算表明,Ag 更倾向于占据镍的取代位置,在 NiO_x 晶格中起受体的作用[图 11(b)、

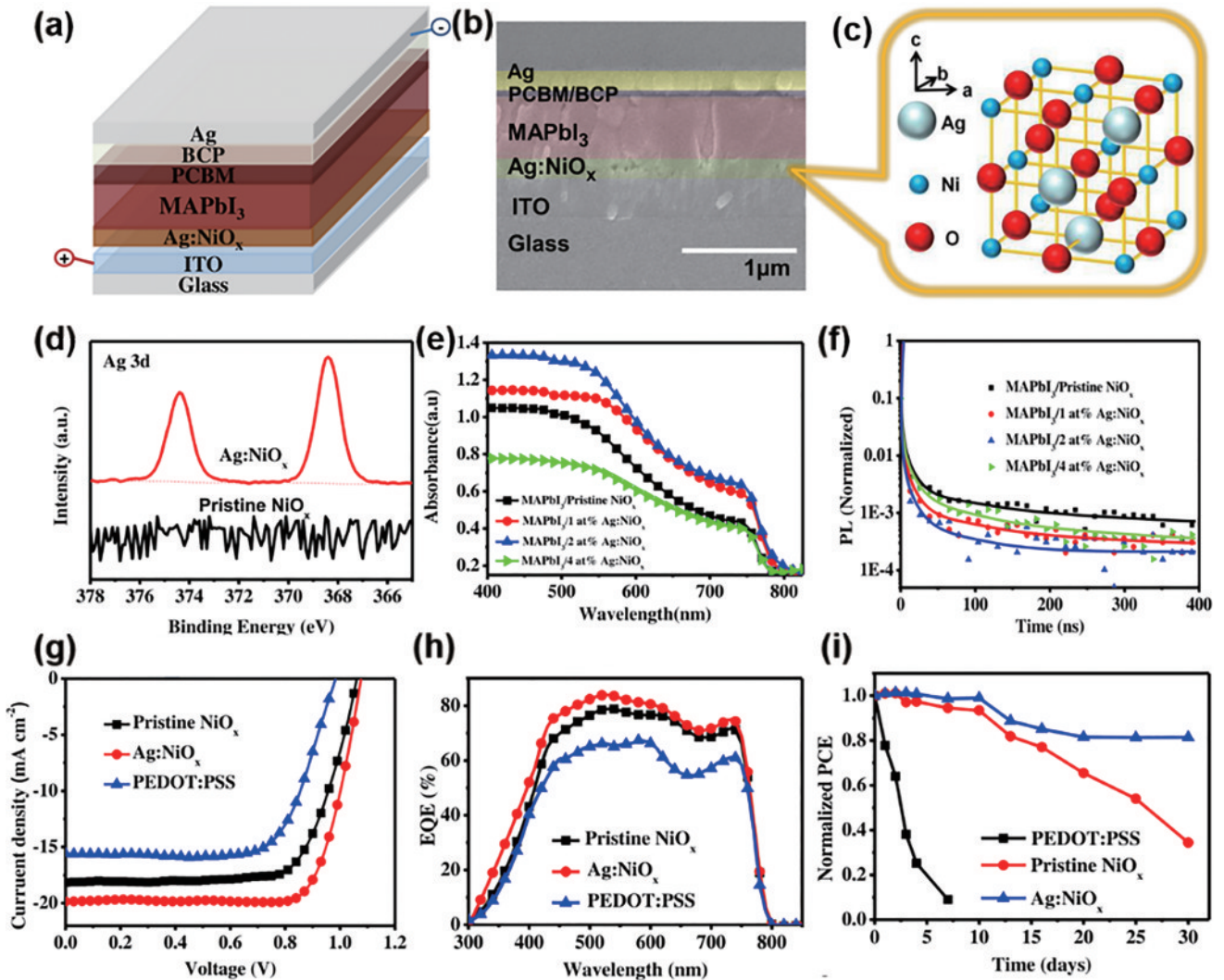


图 11 Ag 离子在 NiO_x 的掺杂^[94]。(a) 器件结构;(b) 完整太阳能电池器件的横截面 SEM 图和 (c) Ag 掺杂晶格结构图;(d) 原始 NiO_x 薄膜和 Ag:NiO_x 薄膜的 Ag 3d XPS 图;(e) 在原始 NiO_x 和 Ag:NiO_x 薄膜上生长的 MAPbI₃ 薄膜的 UV-VIS 吸收光谱和 (f) 时间分辨 PL 光谱;(g)、(h) 以 PEDOT:PSS、NiO_x 和 Ag:NiO_x 为 HTL 的表现最佳器件的 (g) 反向 *J*-*V* 曲线和 (h) IPCE 光谱;(i) 基于 PEDOT:PSS、原始 NiO_x 和 Ag:NiO_x HTL 的 PSCs 的归一化 PCE 随存储时间的变化。环境条件:湿度 30±2%, *T*=25°C

Fig. 11 Ag ion doping in NiO_x^[94]. (a) Device structure; (b) SEM image of cross section of complete solar cell device and (c) Ag-doped lattice structure diagram; (d) Ag 3d XPS image of pristine NiO_x thin film and Ag:NiO_x thin film; (e) UV-VIS absorption spectra and (f) time-resolved PL spectra of MAPbI₃ thin films grown on pristine NiO_x and Ag:NiO_x thin films; (g) *J*-*V* curves with reverse direction and (h) IPCE spectra of best performed device based PEDOT:PSS, NiO_x, and Ag:NiO_x as HTLs; (i) normalized PCE of PSCs based on PEDOT:PSS, pristine NiO_x, and Ag:NiO_x HTL as a function of storage time in ambient environment (30±2% humidity, *T* = 25 °C)

11(c)]^[94]。Wei等^[94]研究发现,适当的Ag掺杂可以提高NiO_x薄膜的光学透明度、调整功函数、增强电导率和空穴迁移率[图11(e)、11(f)]。此外,生长在掺Ag:NiO_x上的PVK薄膜具有更好的结晶度、更高的覆盖率和更光滑的表面,能生成更致密的大晶粒,使得稳定性也有很大的提高[图11(h)、11(i)]^[94]。

与在钙钛矿膜中的掺杂效果不同,铁离子在HTL层的掺杂中大放异彩。Chandrasekhar等^[89]采用溶液法合成掺Fe:NiO_x纳米粒子,然后在室温下应用旋涂法制备了HTL薄膜。Fe-NiO_x HTL表现出导电性和功函数的提升,使得器件的PCE从15.41%提高到了17.57%。

II B族元素Zn不仅具有与Ni相似的原子尺寸,而且还可以形成高度结晶的氧化物ZnO。Lee等^[96]在平面PSCs中使用Zn掺杂的NiO_x作为空穴传输层,发现Zn的掺杂降低了晶界处的缺陷密度,抑制了电荷复合,改善了迟滞现象。

其他在HTL掺杂中起到积极作用的元素有Y、Cr、V等。Hu等^[95]通过溶胶-凝胶工艺成功制备了含不同Y掺杂浓度的Y掺杂NiO_x薄膜,发现Y掺杂能够使NiO_x薄膜的电导率显著提高,并且Y掺杂的NiO_x HTL基PSCs的光伏性能优于原始NiO_x HTL基器件。器件性能的提高可归因于掺Y导致的空穴迁移率的提高、致密均匀的钙钛矿活性层的形成、钙钛矿吸收体中更有效的电荷提取以及更低的载流子复合概率。Ouyang等^[97]通过低温溶液工艺将铬(Cr)掺铜镓酸盐纳米片(Cr/CuGaO₂-CC)集成到超小NiO_x纳米颗粒中[图12(b)],形成了一种三维纳米的杂化HTL,获取了更强的导电性、更有效的电荷传输能力、更有利的能级排列等性质。此外这些二维纳米片也起到提高了钙钛矿薄膜质量的作用[图12(d)、12(e)]。Kotta等^[98]通过溶剂热分解法制备了钒(V)掺杂NiO HTL,通过提高电导率和表面附着力来增强器件的PCE效应和稳定性。

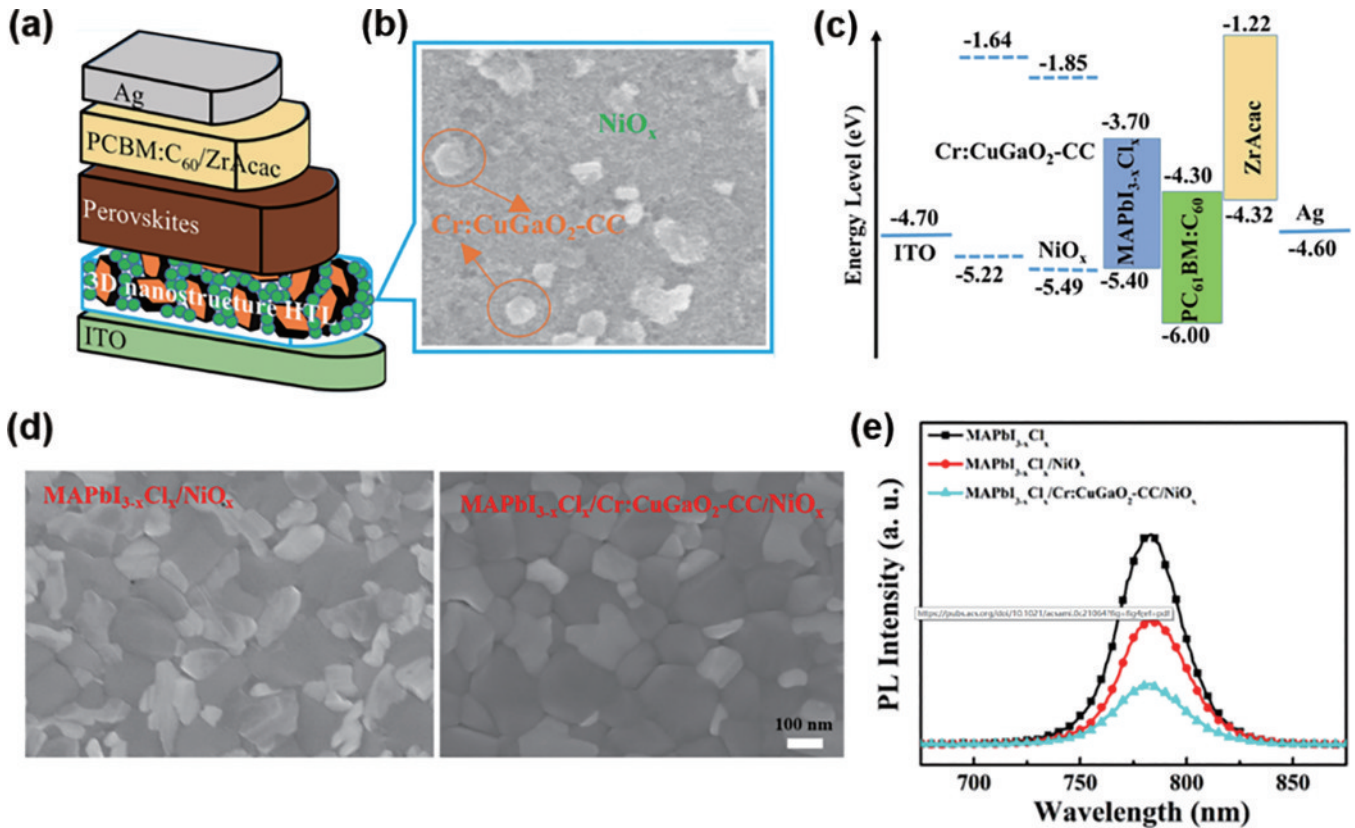


图 12 Cr离子在NiO_x的掺杂^[97]。(a)Cr/CuGaO₂-CC/NiO_x HTL的3D器件结构及其(b)SEM图像;(c)PSC器件能级图;(d)钙钛矿分别在NiO_x和Cr/CuGa₂-CC/NiO_x HTL上形成的SEM图像;(e)NiO_x和Cr/CuGaO₂-CC/NiO_x HTL上钙钛矿的PL光谱图
Fig. 12 Cr ion doping in NiO_x^[97]. (a) Cr/CuGaO₂-CC/NiO_x HTL device structure and (b) its SEM image; (c) PSC device energy level diagram; (d) SEM images of perovskite on NiO_x and Cr/CuGaO₂-CC/NiO_x HTL, respectively; (e) PL spectrograms of perovskites on NiO_x and Cr/CuGaO₂-CC/NiO_x HTL

总的来说,由于Ni属于VIII族过渡金属元素,研究者们更倾向于使用其他性质类似的过渡金属阳离子对其进行掺杂处理,如VIII族元素Fe、Co, I B族元素Cu、Ag, II B族元素Zn等,另外Y、V、Cr等元素同样有所

应用。掺杂对HTL性质的增幅主要表现在显著提高导电性、调控能带结构、增强载流子迁移能力等几方面。研究者对此类掺杂阳离子进行选择时,应注意考虑此规律。

2.3.2 过渡金属在其他 HTL 的掺杂

另一种引起研究者兴趣的无机 HTL 是 MnO。Im 等^[99]合成了高比表面积的 Ti 掺杂二氧化钼(MoO₂)纳米粒子。掺杂的 Ti 在 MoO₂ 纳米颗粒中形成了比原始 MoO₂ 更强的 Mo-O 键, 因此表现出更好的湿度稳定性。Heo 等^[100]采用溶剂热裂解法合成了 Ni、Ti 共掺杂的 MoO₂ 纳米粒子 HTL, 获得优异的湿稳定性和导电性。Ni、Ti 掺杂的 MoO₂ 具有与原始 MoO₂ 相似的氧化态, 但由于 Ni 和 Ti 的电负性比 Mo 弱, 所以比 MoO₂ 具有更好的还原稳定性。相比无掺杂 MoO₂ HTM 的 PSCs 的 PCE 为 17.5%, 基于 Ni、Ti 掺杂的 MoO₂ HTL 的电池具有 18.1% 的 PCE。

在 PSCs 中用作 HTL 的研究也有, 发现 Cr⁶⁺ 氧化态会与 CH₃NH₃PbI₃ 的降解产物反应^[101-102], 因此 CrO_x

通常不做 HTL; 然而通过 Cu 掺杂, Cr⁶⁺ 氧化态的生成可以被抑制, 这可能是由于在 Cu:CrO_x 膜中倾向于形成 Cu-Cr 氧化物。

需要指出的是, 无机 HTL 的应用需要在反式结构 PSCs 中, 相对目前占主流的正式 PSCs, 本身就具有较弱的竞争力; 而在无机 HTL 之中, 目前为止并没有足够的证据证明 MnO、CrO_x 等 HTL 在其性能上对比常用的 NiO₂ HTL 有何种优势, 因而即使过渡金属阳离子的掺杂在此类小众 HTL 材料的研究中取得了好的效果, 研究者也应注意甄别此类 HTL 是否适合应用于自己的研究。

综上所述, 过渡金属在 PSCs 各层中的掺杂情况如表 1 所示。

表 1 过渡金属在 PSCs 中各层的掺杂情况
Table 1 Doping situation of transition metal in each layer of PSCs

	Element	Doped material	PCE / %	Function	Reference
All inorganic perovskite layer	Mn ²⁺	CsPbI ₃	16.52	Reduce crystal lattice, expand grain, reduce hysteresis phenomenon, reduce composite	[18]
		CsPbI ₂ Br	13.47	Enlarged grain size	[14]
		CsPbIBr ₂	19.90		[17]
	Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺	CsPbBr ₃	6.37–9.18	Enlarged grain size, charge composite decreases	[19]
	Cu ²⁺ , Ag ⁺ , (Na ⁺)	MAPbI ₃		Successfully incorporated into lattice, regulating valence band, with good band gap arrangement	[24]
Organic inorganic perovskite layer	Mn ²⁺	MAPbI ₃	17.68–19.09	Insert into octahedron, suppress vacancy defect, enlarge grain size, adjustable band gap	[27]
	Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Ti ⁴⁺	MAPbI ₃		It causes lattice shrinkage and changes energy band. Fe ³⁺ has a negative effect on battery performance	[28]
	Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺	MAPbI ₃		Co ²⁺ can change energy level and band gap, while Fe ²⁺ has a reaction	[29]
	Cd ²⁺	CsMAFA		Increase grain size, reduce defects, and improve stability	[33]
	Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺		11.70–13.76 (0.1% Zn)	For Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , grain size will be enlarged, crystallinity will be improved, composite sites will be reduced, and battery performance will be improved. Fe ²⁺ will introduce flight radiation defects	[50]
TiO ₂ electron transport material	Nb ²⁺	m-TiO ₂	12.20–13.40	Similar band gap, improves electron transmission	[52]
		compact -TiO ₂		Improve electron transport, reduce hysteresis, make the potential positive shift	[53]
		TiO ₂	20.40–21.40	Can control conduction band, improve photocurrent density	[54]
	Nb ²⁺ , Ta ²⁺	m-/c-TiO ₂	12.40–14.80 (Nb)/15.00 (Ta)	Improve electronic transmission at interface	[55-56]

表 1 (续)

Element	Doped material	PCE / %	Function	Reference	
Ta ²⁺	TiO ₂ nanowire	19. 11	Electronic structure of crystal can be adjusted to speed up charge transfer	[57]	
Y ²⁺	c-TiO ₂ nanorods	18. 32	Improved electronic transport and reduced recombination	[58]	
	TiO ₂	19. 30	Increase electron transfer, lower Schottky barrier	[59]	
Co ²⁺	TiO ₂		Band edges are enhanced, defects are reduced, and charge transport is improved	[60]	
Co ²⁺	TiO ₂		Improve charge transfer, reduce point defects, improve quality of perovskite film, overcome energy band	[25]	
Co ²⁺	m-TiO ₂	15. 73	It can improve light absorption ability, promote charge transmission and reduce electron hole recombination	[61]	
Zr ²⁺	TiO ₂	18. 16	Improved TiO ₂ electrical conductivity, enhanced charge collection, inhibited recombination and defects, adjusted band, good band alignment	[62]	
Ru ²⁺	c-TiO ₂	14. 83–18. 35	Provides suitable band gap, low resistivity, and improved carrier density	[63]	
Ag ⁺ , Zn ²⁺	c-TiO ₂	11. 00–14. 10	Improve performance	[64]	
Fe ³⁺	c-TiO ₂	16. 02–18. 60	Defect density is reduced, and conductivity and charge mobility are improved	[65]	
Ni ²⁺	TiO ₂	17. 46	Charge transfer is promoted, recombination is inhibited, Fermi level is positively shifted, energy level is adjusted, and defect density is reduced	[66]	
Pt ²⁺	TiO ₂	20. 02	Electron transport performance and membrane coverage are improved, and trap state is inhibited	[67]	
Nb ³⁺	SnO ₂	20. 50	Better surface coverage of perovskite films reduces series resistance and inhibits hysteresis	[68]	
	SnO ₂	18. 64–20. 07	Improvement of electrical conductivity and improvement of electron transport motion mechanics	[66]	
Y ²⁺	SnO ₂ GNPs	16. 25–17. 29	Speed up charge transfer, restrain electron hole recombination, adjust band arrangement, restrain hysteresis	[69]	
Other electronic transport materials	Co ²⁺	SnO ₂	Improve band arrangement, improve charge extraction, inhibit compound, improve voltage and efficiency	[70]	
	Zr ²⁺	SnO ₂ NPs	Adjust energy level, reduce defect density, reduce interface resistance, inhibit recombination	[71]	
	Ru ²⁺	SnO ₂	Fermi level of SnO ₂ is adjusted and increased, charge transfer is improved, and defect density is reduced	[72]	
	Ni ²⁺	ZnO ₂	10. 37–12. 77	It is beneficial to carrier extraction and reduce recombination	[75]
	Ni ²⁺ , Ag ²⁺	ZnO ₂	6. 57–7. 25	Doped with 5% Ag helps charge transfer and reduces recombination rate	[76]
NiO _x hole transport layer	Cu ²⁺	NiO _x	15. 40	Increase conductivity, reduce loss of J _{sc} and FF, improve PCE	[84]
	Cu ²⁺	NiO _x	15. 52–17. 74	Low temperature treatment results in high temperature effect	[86]

表 1 (续)

Element	Doped material	PCE / %	Function	Reference
	NiO _x			
	NiO _x	18.02–20.41	Higher carrier concentration, higher hole mobility and higher work function improve hole extraction and reduce compound losses	[88]
	NiO _x	9.08–11.45	Low conductivity, accelerated hole extraction	[89]
	NiO _x	21.19–23.17	Higher conductivity and faster charge transfer and extraction	[85]
	NiO _x	15.40	Improve perovskite hole transmission capacity and reduce series resistance of device	[91]
Fe ³⁺	NiO _x	15.41–17.57	Improvement in conductivity and work function	[87]
Ag ⁺	NiO _x	13.46–16.86	Improve optical transparency, work function, conductivity and hole mobility of nickel oxide thin films	[92]
Y ²⁺	NiO _x	12.32–16.31	Improved hole mobility, effective charge extraction and lower probability of carrier recombination	[93]
Zn ²⁺	NiO _x	10.43–13.72	Defect density at grain boundary is reduced, charge recombination is inhibited, and hysteresis is improved	[94]
Cr ²⁺	NiO _x	17.60–19.91	It has enhanced electrical conductivity, more efficient charge transport, more favorable energy level arrangement and promotes perovskite crystal growth	[95]
V ²⁺	NiO _x	13.48–13.82	Electrical conductivity and surface adhesion are improved, and PCE effect and stability are enhanced	[96]
Ti ²⁺	MoO ₂	15.10–15.80	Better stability for humidity	[97]
Ni ²⁺ 、Ti ²⁺	MoO ₂	17.50–18.10	Better reduction stability	[98]
Pd ²⁺	P3HT	17.80–18.90	Improve electrical conductivity	[99]
Other hole transport materials		11.33–12.18		
Au ⁺ 、Ag ⁺	PEDOT:PSS	(Au)/12.68 (Ag)	Improve power conversion efficiency	[100]
Cu ²⁺	CrO _x	11.48	It can inhibit oxidation state of Cr ⁶⁺ , providing a new HTL system	[101–102]

3 总结和展望

通过对近期研究的总结可以得出,在PSCs的不同功能层中引入过渡金属,是提升其PCE和稳定性的一种行之有效的方法。本文总结了过渡金属阳离子对PSCs的吸光层、ETL和HTL的掺杂研究现状,探讨了过渡金属阳离子性质对于掺杂后PSCs性能的影响,一定程度上阐述了过渡金属掺杂吸光层、ETL和HTL的机理。

总结迄今为止的研究可以发现,对于钙钛矿吸光层来说,过渡金属阳离子的掺入通常有利于改善晶粒生长,减少复合;大多过渡金属(Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Mn²⁺、Ag⁺等)对有机无机PVK薄膜的掺杂是有效的,不仅改善了钙钛矿晶膜质量、减少缺陷生成,还可以调整能带结构,得到性能更好的钙钛矿器件,但

Fe离子(Fe²⁺、Fe³⁺)等部分变价离子被证明对电池性能起到明显的反作用,研究者进行相关研究时应引起注意;对于ETL来说,过渡金属的加入有利于提高其电荷迁移率和导电性能,降低缺陷密度,调整能带排列,最终达到提升电池性能的目的;对于HTL来说,过渡金属的掺杂研究目前主要集中在对金属氧化物(NiO_x等)HTMs的掺杂上,不同过渡金属阳离子的掺杂都表现出能提高界面间空穴迁移率和减少载流子复合,目前已进行的研究证明此类掺杂可以从改善导电性入手解决HTL的关键瓶颈。总的来说,通过对钙钛矿各功能层进行过渡金属阳离子掺杂的方法来提高PSCs的效率及性能,在未来拥有很大的发展空间。事实上,已经有许多在金属离子掺杂钙钛矿领域的研究,感兴趣的研究者可以对此做进一步了解^[103–106]。

虽然使用过渡金属进行掺杂的策略在提升PSCs性

能方面取得了许多成果,但仍存在许多待解决的问题:

1) 总结过渡金属阳离子对钙钛矿吸光层、ETL、HTL 等层进行掺杂改性的规律。总结此种规律,可望对以后如何选择过渡金属阳离子进行掺杂提供参考;然而,此类研究由于所涉及的实验变量非常多,其数据会非常庞大,工作会非常繁琐,故而应采取建立小数据集、进行回声网络式的机器学习作为辅助的手段进行研究;

2) 揭示过渡金属对 PSCs 各层掺杂的热力学、动力学等领域的深层机理。目前领域内的研究对机理的阐述尚未能达成权威性的一致,对此类机理的不断挖掘将有利于为后续的技术手段提供指导。

参 考 文 献

- [1] Dou L T, Yang Y, You J B, et al. Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5404.
- [2] Wei H T, Fang Y J, Mulligan P, et al. Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals[J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(5): 333-339.
- [3] Bao C, Chen Z, Fang Y, et al. Low-noise and large-linear-dynamic-range photodetectors based on hybrid-perovskite thin-single-crystals[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(39): 1703209.
- [4] Lin K B, Xing J, Quan L N, et al. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 per cent[J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 245-248.
- [5] Cao Y, Wang N N, Tian H, et al. Perovskite light-emitting diodes based on spontaneously formed submicrometre-scale structures[J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 249-253.
- [6] Jiang Q, Zhao Y, Zhang X W, et al. Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells[J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(7): 460-466.
- [7] Seo J, Noh J H, Seok S I. Rational strategies for efficient perovskite solar cells[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(3): 562-572.
- [8] 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.
- [9] Kim M, Jeong J, Lu H Z, et al. Conformal quantum dot-SnO₂ layers as electron transporters for efficient perovskite solar cells[J]. *Science*, 2022, 375(6578): 302-306.
- [10] Dong Q F, Fang Y J, Shao Y C, et al. Solar cells. Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown CH₃NH₃PbI₃ single crystals[J]. *Science*, 2015, 347(6225): 967-970.
- [11] Shi D, Adinolfi V, Comin R, et al. Solar cells. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals[J]. *Science*, 2015, 347(6221): 519-522.
- [12] Hu M, Bi C, Yuan Y B, et al. Stabilized wide bandgap MAPbBr_{1-x}I_{3-x} perovskite by enhanced grain size and improved crystallinity[J]. *Advanced Science*, 2016, 3(6): 1500301.
- [13] Zhao B, Abdi-Jalebi M, Tabachnyk M, et al. High open-circuit voltages in tin-rich low-bandgap perovskite-based planar heterojunction photovoltaics[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(2): 1604744.
- [14] Walsh A. Principles of chemical bonding and band gap engineering in hybrid organic-inorganic halide perovskites[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(11): 5755-5760.
- [15] Richter J M, Abdi-Jalebi M, Sadhanala A, et al. Enhancing photoluminescence yields in lead halide perovskites by photon recycling and light out-coupling[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13941.
- [16] Shin S S, Yang W S, Noh J H, et al. High-performance flexible perovskite solar cells exploiting Zn₂SnO₄ prepared in solution below 100 °C [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7410.
- [17] Yong Z J, Guo S Q, Ma J P, et al. Doping-enhanced short-range order of perovskite nanocrystals for near-unity violet luminescence quantum yield[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(31): 9942-9951.
- [18] Chen Z, Wang J J, Ren Y H, et al. Schottky solar cells based on CsSnI₃ thin-films[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(9): 093901.
- [19] Yoon S M, Min H, Kim J B, et al. Surface engineering of ambient-air-processed cesium lead triiodide layers for efficient solar cells[J]. *Joule*, 2021, 5(1): 183-196.
- [20] Gu X J, Xiang W C, Tian Q W, et al. Rational surface-defect control via designed passivation for high-efficiency inorganic perovskite solar cells[J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2021, 60(43): 23164-23170.
- [21] Beal R E, Slotcavage D J, Leijtens T, et al. Cesium lead halide perovskites with improved stability for tandem solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(5): 746-751.
- [22] Swarnkar A, Mir W J, Nag A. Can B-site doping or alloying improve thermal-and phase-stability of all-inorganic CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) perovskites? [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(2): 286-289.
- [23] Wang Z, Shi Z J, Li T T, et al. Stability of perovskite solar cells: a prospective on the substitution of the A cation and X anion[J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2017, 56(5): 1190-1212.
- [24] Bu T L, Liu X P, Zhou Y, et al. A novel quadruplication absorber for universal hysteresis elimination for high efficiency and stable perovskite solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(12): 2509-2515.
- [25] Shai X X, Zuo L J, Sun P Y, et al. Efficient planar perovskite solar cells using halide Sr-substituted Pb perovskite[J]. *Nano Energy*, 2017, 36: 213-222.
- [26] Chen Q, Zhou H P, Song T B, et al. Controllable self-induced passivation of hybrid lead iodide perovskites toward high performance solar cells[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(7): 4158-4163.

- [27] Guo Y G, Wang Q, Saidi W A. Structural stabilities and electronic properties of high-angle grain boundaries in perovskite cesium lead halides[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(3): 1715-1722.
- [28] Bai D L, Zhang J R, Jin Z W, et al. Interstitial Mn²⁺-driven high-aspect-ratio grain growth for low-trap-density microcrystalline films for record efficiency CsPbI₂Br solar cells[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(4): 970-978.
- [29] Yao Z, Zhao W G, Chen S J, et al. Mn doping of CsPbI₃ film towards high-efficiency solar cell[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(6): 5190-5197.
- [30] Tang M X, He B L, Dou D W, et al. Toward efficient and air-stable carbon-based all-inorganic perovskite solar cells through substituting CsPbBr₃ films with transition metal ions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121930.
- [31] Saidaminov M I, Kim J, Jain A, et al. Suppression of atomic vacancies via incorporation of isovalent small ions to increase the stability of halide perovskite solar cells in ambient air[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(8): 648-654.
- [32] Liu W, Chu L, Liu N J, et al. Efficient perovskite solar cells fabricated by manganese cations incorporated in hybrid perovskites[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(38): 11943-11952.
- [33] Frolova L A, Anokhin D V, Gerasimov K L, et al. Exploring the effects of the Pb²⁺ substitution in MAPbI₃ on the photovoltaic performance of the hybrid perovskite solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(21): 4353-4357.
- [34] Klug M T, Oshero A, Haghighirad A A, et al. Tailoring metal halide perovskites through metal substitution: influence on photovoltaic and material properties[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(1): 236-246.
- [35] Almutawah Z S, Watthage S C, Song Z N, et al. Enhanced grain size and crystallinity in CH₃NH₃PbI₃ perovskite films by metal additives to the single-step solution fabrication process[J]. *MRS Advances*, 2018, 3(55): 3237-3242.
- [36] Abdi-Jalebi M, Pazoki M, Philippe B, et al. Dedoping of lead halide perovskites incorporating monovalent cations [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(7): 7301-7311.
- [37] Pazoki M, Jacobsson T J, Hagfeldt A, et al. Effect of metal cation replacement on the electronic structure of metalorganic halide perovskites: replacement of lead with alkaline-earth metals[J]. *Physical Review B*, 2016, 93(14): 144105.
- [38] Akin S. Boosting the efficiency and stability of perovskite solar cells through facile molecular engineering approaches[J]. *Solar Energy*, 2020, 199: 136-142.
- [39] Shalan A E, Sharmoukh W, Elshazly A N, et al. Dopant-free hole-transporting polymers for efficient, stable, and hysteresis-less perovskite solar cells[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2020, 26: e00226.
- [40] Zaki A H, Shalan A E, El-Shafeay A, et al. Acceleration of ammonium phosphate hydrolysis using TiO₂ microspheres as a catalyst for hydrogen production [J]. *Nanoscale Advances*, 2020, 2(5): 2080-2086.
- [41] Rashad M M, Shalan A E. Hydrothermal synthesis of hierarchical WO₃ nanostructures for dye-sensitized solar cells[J]. *Applied Physics A*, 2014, 116(2): 781-788.
- [42] Shalan A E, Rashad M M, Yu Y H, et al. Controlling the microstructure and properties of titania nanopowders for high efficiency dye sensitized solar cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 89: 469-478.
- [43] Elseman A M, Zaki A H, Shalan A E, et al. TiO₂ nanotubes: an advanced electron transport material for enhancing the efficiency and stability of perovskite solar cells[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(41): 18549-18557.
- [44] Elseman A M, Sajid S, Shalan A E, et al. Recent progress concerning inorganic holetransport layers for efficient perovskite solar cells[J]. *Applied Physics A*, 2019, 125(7): 476.
- [45] Sh Atabaev T. Stable HTM-free organohalide perovskite-based solar cells[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2017, 4(3): 4919-4923.
- [46] Olivera S, Chaitra K, Venkatesh K, et al. Cerium dioxide and composites for the removal of toxic metal ions [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2018, 16(4): 1233-1246.
- [47] Akin S, Arora N, Zakeeruddin S M, et al. New strategies for defect passivation in high-efficiency perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(13): 1903090.
- [48] Mudhoo A, Paliya S, Goswami P, et al. Fabrication, functionalization and performance of doped photocatalysts for dye degradation and mineralization: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(6): 1825-1903.
- [49] Sengul A B, Asmatulu E. Toxicity of metal and metal oxide nanoparticles: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(5): 1659-1683.
- [50] Shukla S, Oturan M A. Dye removal using electrochemistry and semiconductor oxide nanotubes[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2015, 13(2): 157-172.
- [51] Mohammed M K A, Dehghanipour M, Younis U, et al. Improvement of the interfacial contact between zinc oxide and a mixed cation perovskite using carbon nanotubes for ambient-air-processed perovskite solar cells[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(45): 19802-19811.
- [52] Akin S, Liu Y H, Dar M I, et al. Hydrothermally processed CuCrO₂ nanoparticles as an inorganic hole transporting material for low-cost perovskite solar cells with superior stability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(41): 20327-20337.
- [53] Kim D H, Han G S, Seong W M, et al. Niobium doping effects on TiO₂ mesoscopic electron transport layer-based perovskite solar cells[J]. *ChemSusChem*, 2015, 8(14): 2392-2398.
- [54] Rajamanickam N, Soundarrajan P, Jayakumar K, et al. Improve the power conversion efficiency of perovskite BaSnO₃ nanostructures based dye-sensitized solar cells by Fe doping[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 166: 69-77.
- [55] Chen C J, Lee W T, Hu J H, et al. Structural diversity

- and modification in Ni(ii) coordination polymers: a peculiar phenomenon of reversible structural transformation between a 1D ladder and 2D layer[J]. *CrystEngComm*, 2020, 22(44): 7565-7574.
- [56] Li M, Zhao Y L, Zhu L, et al. Performance enhancement of perovskite solar cells via Nb/Ta-doped TiO₂ mesoporous layers[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(9): 9038-9044.
- [57] Song J, Li S P, Zhao Y L, et al. Performance enhancement of perovskite solar cells by doping TiO₂ blocking layer with group VB elements[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 694: 1232-1238.
- [58] Deng X L, Wang Y Q, Chen Y, et al. Yttrium-doped TiO₂ compact layers for efficient perovskite solar cells[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 275: 206-209.
- [59] Zhou H P, Chen Q, Li G, et al. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells[J]. *Science*, 2014, 345(6196): 542-546.
- [60] Sandhu S, Saharan C, Buruga S K, et al. Micro structurally engineered hysteresis-free high efficiency perovskite solar cell using Zr-doped TiO₂ electron transport layer[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(10): 14665-14672.
- [61] Nguyen T M H, Bark C W. Synthesis of cobalt-doped TiO₂ based on metal-organic frameworks as an effective electron transport material in perovskite solar cells[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(5): 2280-2286.
- [62] Kim J K, Chai S U, Ji Y F, et al. Resolving hysteresis in perovskite solar cells with rapid flame-processed cobalt-doped TiO₂[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(29): 1801717.
- [63] Ren G H, Li Z W, Wu W, et al. Performance improvement of planar perovskite solar cells with cobalt-doped interface layer[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 507: 145081.
- [64] Wang S, Liu B, Zhu Y, et al. Enhanced performance of TiO₂-based perovskite solar cells with Ru-doped TiO₂ electron transport layer[J]. *Solar Energy*, 2018, 169: 335-342.
- [65] Gu X L, Wang Y F, Zhang T, et al. Enhanced electronic transport in Fe³⁺-doped TiO₂ for high efficiency perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(41): 10754-10760.
- [66] Liu X Y, Liu Z Y, Sun B, et al. 17.46% efficient and highly stable carbon-based planar perovskite solar cells employing Ni-doped rutile TiO₂ as electron transport layer [J]. *Nano Energy*, 2018, 50: 201-211.
- [67] Jiang L L, Wang Z K, Li M, et al. Enhanced electrical property of compact TiO₂ layer via platinum doping for high-performance perovskite solar cells[J]. *Solar RRL*, 2018, 2(11): 1800149.
- [68] Jiang Q, Zhang X, You J. SnO₂: a wonderful electron transport layer for perovskite solar cells[J]. *Small*, 2018, 14(31): 1801154.
- [69] Halvani Anaraki E, Kermanpur A, Mayer M T, et al. Low-temperature Nb-doped SnO₂ electron-selective contact yields over 20% efficiency in planar perovskite solar cells[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(4): 773-778.
- [70] Song J, Xu X X, Wu J H, et al. Low-temperature solution-processing high quality Nb-doped SnO₂ nanocrystals-based electron transport layers for efficient planar perovskite solar cells[J]. *Functional Materials Letters*, 2019, 12(1): 1850091.
- [71] Yang G, Lei H, Tao H, et al. Reducing hysteresis and enhancing performance of perovskite solar cells using low-temperature processed Y-doped SnO₂ nanosheets as electron selective layers[J]. *Small*, 2017, 13(2): 1601769.
- [72] Noh Y W, Lee J H, Jin I S, et al. Tailored electronic properties of Zr-doped SnO₂ nanoparticles for efficient planar perovskite solar cells with marginal hysteresis[J]. *Nano Energy*, 2019, 65: 104014.
- [73] Wang P Y, Chen B B, Li R J, et al. Cobalt chloride hexahydrate assisted in reducing energy loss in perovskite solar cells with record open-circuit voltage of 1.20 V[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(6): 2121-2128.
- [74] Akin S. Hysteresis-free planar perovskite solar cells with a breakthrough efficiency of 22% and superior operational stability over 2000 H[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(43): 39998-40005.
- [75] Zang Z G, Zeng X F, Du J H, et al. Femtosecond laser direct writing of microholes on roughened ZnO for output power enhancement of InGaN light-emitting diodes[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(15): 3463-3466.
- [76] Zang Z G, Nakamura A, Temmyo J. Single cuprous oxide films synthesized by radical oxidation at low temperature for PV application[J]. *Optics Express*, 2013, 21(9): 11448-11456.
- [77] Chen P Y, Yang S H. Improved efficiency of perovskite solar cells based on Ni-doped ZnO nanorod arrays and Li salt-doped P3HT layer for charge collection[J]. *Optical Materials Express*, 2016, 6(11): 3651-3669.
- [78] Bagha G, Naffakh-Moosavy H, Mersagh M R. The effect of reduced graphene oxide sheet on the optical and electrical characteristics of Ni-doped and Ag-doped ZnO ETLs in planar perovskite solar cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 870: 159658.
- [79] Xing G C, Mathews N, Sun S Y, et al. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃[J]. *Science*, 2013, 342(6156): 344-347.
- [80] Steim R, Kogler F R, Brabec C J. Interface materials for organic solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(13): 2499-2512.
- [81] Yip H L, Huang F, Jen A. Interface engineering for organic electronics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(9): 1371-1388.
- [82] Schäfer S, Petersen A, Wagner T A, et al. Influence of the indium tin oxide/organic interface on open-circuit voltage, recombination, and cell degradation in organic small-molecule solar cells[J]. *Physical Review B*, 2011, 83(16): 165311.
- [83] Xu Y Z, Shi J J, Lv S T, et al. Simple way to engineer metal-semiconductor interface for enhanced performance of perovskite organic lead iodide solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(8): 5651-5656.

- [84] Cao J, Mo S G, Jing X J, et al. Trace surface-clean palladium nanosheets as a conductivity enhancer in hole-transporting layers to improve the overall performances of perovskite solar cells[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(6): 3274-3277.
- [85] 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[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(21): 12998-13002.
- [86] Ai L, Fang G J, Yuan L Y, et al. Influence of substrate temperature on electrical and optical properties of p-type semitransparent conductive nickel oxide thin films deposited by radio frequency sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(8): 2401-2405.
- [87] 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.
- [88] 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.
- [89] Chandrasekhar P S, Seo Y H, Noh Y J, et al. Room temperature solution-processed Fe doped NiO_x as a novel hole transport layer for high efficient perovskite solar cells [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 481: 588-596.
- [90] Chen W, Wu Y H, Fan J, et al. Understanding the doping effect on NiO: toward high-performance inverted perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(19): 1703519.
- [91] Liu Y, Song J, Qin Y S, et al. Cu-doped nickel oxide hole transporting layer via efficient low-temperature spraying combustion method for perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(16): 15627-15635.
- [92] Feng M L, Wang M, Zhou H P, et al. High-efficiency and stable inverted planar perovskite solar cells with pulsed laser deposited Cu-doped NiO_x hole-transport layers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(45): 50684-50691.
- [93] Jae W J, Chu C C, Alex K Y J, et al. 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: 7874-7880.
- [94] Wei Y, Yao K, Wang X F, et al. Improving the efficiency and environmental stability of inverted planar perovskite solar cells via silver-doped nickel oxide hole-transporting layer[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 782-790.
- [95] Hu Z J, Chen D, Yang P, et al. Sol-gel-processed yttrium-doped NiO as hole transport layer in inverted perovskite solar cells for enhanced performance[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441: 258-264.
- [96] Lee J H, Noh Y W, Jin I S, et al. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells employing a solution-processed Zn-doped NiO_x hole transport layer[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 284: 253-259.
- [97] Ouyang D, Chen C, Huang Z F, et al. Hybrid 3D nanostructure-based hole transport layer for highly efficient inverted perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(14): 16611-16619.
- [98] Kotta A, Seo H K. Effect of V-incorporated NiO hole transport layer on the performance of inverted perovskite solar cells[J]. *Materials Proceedings*, 2021, 4(1): 21.
- [99] Im K, Heo J H, Im S H, et al. Scalable synthesis of Ti-doped MoO₂ nanoparticle-hole-transporting-material with high moisture stability for CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 330: 698-705.
- [100] Heo J H, Im K, Lee H J, et al. Ni, Ti-co-doped MoO₂ nanoparticles with high stability and improved conductivity for hole transporting material in planar metal halide perovskite solar cells[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 94: 376-383.
- [101] Kaltenbrunner M, Adam G, Glowacki E D, et al. Flexible high power-per-weight perovskite solar cells with chromium oxide-metal contacts for improved stability in air[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(10): 1032-1039.
- [102] Qin P L, Lei H W, Zheng X L, et al. Copper-doped chromium oxide hole-transporting layer for perovskite solar cells: interface engineering and performance improvement[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(14): 1500799.
- [103] 丁楠, 王楠, 刘森, 等. 掺杂卤化物钙钛矿材料研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(15): 1516011.
- Ding N, Wang N, Liu S, et al. Research progress on doped perovskite materials[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(15): 1516011.
- [104] 刘芷谕, 乔旭升, 樊先平. 太阳能电池光谱转换材料的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(15): 1516010.
- Liu Z Y, Qiao X S, Fan X P. Research progress on spectral conversion materials for solar cells[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(15): 1516010.
- [105] 刘浩然, 颜鑫, 袁学光, 等. 底部反射增强的 GaAs 纳米线径向 p-i-n 结阵列太阳能电池[J]. *光学学报*, 2021, 41(20): 2013001.
- Liu H R, Yan X, Yuan X G, et al. Solar cells based on bottom-reflectivity-enhanced GaAs radial p-i-n junction nanowire array[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(20): 2013001.
- [106] 陈长锋, 郑懿, 方朝龙. 微透镜阵列结构膜提高 CsPbBr₃ 量子点薄膜发光效率及其稳定性[J]. *中国激光*, 2021, 48(13): 1313001.
- Chen C F, Zheng Y, Fang C L. Improvement of luminescence efficiency and stability of CsPbBr₃ quantum dot films with microlens array structure[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(13): 1313001.