

# 反式钙钛矿太阳能电池中钾离子掺杂 NiO 提升电荷收集能力研究\*

赵兴 李丹妮 李美成†

(华北电力大学新能源学院, 新能源电力系统国家重点实验室, 北京 102206)

(2024 年 7 月 13 日收到; 2024 年 11 月 21 日收到修改稿)

反式钙钛矿太阳能电池 (perovskite solar cell, PSC) 是当前钙钛矿电池领域的重点发展方向, 其中, NiO 作为一种无机空穴传输材料, 具有良好的化学稳定性, 被广泛用于制备反式结构器件. 然而, 由于 NiO 的电导率和空穴迁移率相对较低且与钙钛矿薄膜的界面接触较差, 使其在实现高性能反式 PSC 方面存在困难. 为克服上述问题, 本工作采用乙酸钾为钾源, 通过在 NiO 纳米晶中掺入钾离子 ( $K^+$ ) 有效提升了 NiO 的电导率和空穴迁移率. 此外, 掺杂  $K^+$  后, NiO 与钙钛矿薄膜之间具有更好的界面接触, 光生电荷的分离更有利. 实验结果表明, 最优的  $K^+$  掺杂摩尔分数为 3%, 经过  $K^+$  掺杂后电池效率从 15.15% 提高到 16.75%, 这主要得益于短路电流密度和填充因子的提升.

**关键词:** 反式钙钛矿太阳能电池, 氧化镍, 钾离子掺杂, 电荷收集

**PACS:** 78.56.-a, 84.60.Jt, 88.40.H-

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240974

**CSTR:** 32037.14.aps.73.20240974

## 1 引言

近年来, 钙钛矿太阳能电池 (perovskite solar cell, PSC) 凭借其高光吸收系数、可调带隙、简单的制备工艺和低成本等优势获得飞速发展, 有望成为新一代主流光伏产品<sup>[1,2]</sup>. 这种太阳能电池主要由透明导电基底、电荷传输层、钙钛矿吸光层和金属电极组成. 根据电荷传输层的沉积顺序, PSC 可分为正式和反式两种结构. 目前, 反式结构的 PSC 发展势头迅猛, 其最大功率转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 已超过 26%, 因此被认为是极具潜力的电池结构<sup>[3,4]</sup>.

PSC 的功能层材料及其之间的界面接触对其效率和稳定性起着至关重要的作用. 采用无机 NiO

为空穴传输材料, [6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯 ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester, PCBM) 为电子传输材料的反式结构 PSC 具有更好的空气稳定性和热稳定性, 并且没有迟滞效应, 因此更适合产业化发展的需求<sup>[5]</sup>. 然而, 由于 NiO 的电学性能差, 表面化学成分复杂且含有大量的  $OH^-$ , 使得 NiO/钙钛矿界面电荷传输性能差, 从而影响了电池效率<sup>[6]</sup>. 非化学计量的 NiO 中存在大量点缺陷, 主要包括镍空位或氧间隙原子, 这使得 NiO 具有了 p 型特性<sup>[7]</sup>. 一个  $Ni^{2+}$  空位通常会生成两个  $Ni^{3+}$  离子, 最终决定了 NiO 的电学性质. 目前, 改善 NiO 电学性能的方法主要包括改变 NiO 退火氧分压<sup>[8]</sup> 和外源金属离子掺杂, 如 Li<sup>[9]</sup>, Cu<sup>[10]</sup> 和 Cs<sup>[11]</sup> 等. 通过引入外源金属离子, 可有效提高 NiO 的电学性能和空穴传输效率, 进而提高电池效率.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 22409061, 52232008, 51972110, 52102245, 52072121)、北京市自然科学基金 (批准号: 2222076, 2222077)、华能集团科技项目 (批准号: HNKJ20-H88) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 2023MS047, 2023MS042) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mcli@ncepu.edu.cn

NiO 与钙钛矿之间的界面接触直接影响载流子的收集效率, 良好的界面接触对于提升电池效率至关重要<sup>[12]</sup>. NiO 薄膜具有较高的表面能和复杂的化学性质, 这会影响钙钛矿的结晶生长过程, 通常导致界面接触较差<sup>[13]</sup>. 因此, 通过使用表面改性剂来调控 NiO 表面, 如聚[双(4-苯基)(4-丁基苯基)胺](poly-TPD)<sup>[6]</sup>、二乙醇胺(DEA)<sup>[14]</sup>、自组装单层(SAMs)<sup>[15]</sup>等, 可以有效地增强界面接触, 提高电池效率. 其中, 羧酸基团不仅可以很好地与金属氧化物配位, 还能与钙钛矿中的铅离子( $\text{Pb}^{2+}$ )配位, 进而改善钙钛矿的结晶, 增强界面接触并提高电池效率<sup>[16]</sup>.

本工作采用乙酸钾作为钾源, 对 NiO 纳米晶进行  $\text{K}^+$  掺杂以增强其电学性能并改善 NiO/钙钛矿的界面接触. 当  $\text{K}^+$  的掺杂摩尔分数为 3% 时, 电池获得 16.75% 的最高效率. 为了明确其作用机制, 本工作利用 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 研究了由  $\text{K}^+$  引起的  $\text{Ni}^{3+}$  与  $\text{Ni}^{2+}$  的比例变化及其对电导率和空穴迁移率的影响. 此外, 还通过稳态(steady-state photoluminescence, SSPL) 和时间分辨光致发光(time-resolved photoluminescence, TRPL) 光谱研究了  $\text{K}^+$  掺杂前后 NiO 与钙钛矿界面处的载流子运输情况.

## 2 实验

### 2.1 实验材料

实验材料采用甲胺(40% 的甲醇溶液, TCI), 氢碘酸(质量分数为 57% 的水溶液, Aldrich)、氟掺杂氧化锡(FTO)(Pilkington, TEC-8)、四水乙酸镍( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Alfa Aesar, 98+%)、乙醇胺( $\text{MEA}=\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , Sigma-Aldrich, 99%)、乙醇(Sigma-Aldrich, 99.5%)、乙酸钾( $\text{CH}_3\text{COOK}$ , Sigma-Aldrich, 99%)等试剂.

### 2.2 主要实验方案

将 27.8 mL 甲胺与 30 mL 氢碘酸在冰浴中反应 2 h 生成  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  (MAI). MAI 沉淀物分别用乙醚洗涤和乙醇重结晶 4 次, 最后收集 MAI 并在 60 °C 的真空烘箱中干燥 24 h. 配制浓度为 1.3 mol/L 的  $\text{MAPbI}_3$  的前驱体溶液, 溶剂为  $\gamma$ -丁内酯和二甲基亚砜, 其体积比为 7:3<sup>[17]</sup>.

FTO 衬底分别用洗涤剂、丙酮和乙醇超声清

洗 20 min, 再用紫外臭氧处理 30 min. 在 FTO 基底上制备 NiO 薄膜, 将 0.1 mol/L 的  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和 MEA 溶于 1 mL 乙醇中, 并保持溶液中  $\text{Ni}^{2+}$  与 MEA 的摩尔比为 1:1, 随后 65 °C 搅拌 2 h<sup>[18]</sup>. 对于  $\text{K}^+$  掺杂的 NiO, 在镍前驱体中以 1%—7% 的不同摩尔比加入  $\text{CH}_3\text{COOK}$ . 最后, 将镍前驱体溶液以 3000 r/min 的转速在 FTO 衬底上旋涂 30 s, 并在 400 °C 下退火 1 h, 获得 FTO/NiO 基底.

将 25  $\mu\text{L}$   $\text{MAPbI}_3$  前驱体溶液以 1000 r/min 的转速旋涂 15 s 后再以 4000 r/min 旋涂 45 s 于 NiO 和  $\text{K}^+$  掺杂的 NiO 薄膜上, 随后在 100 °C 的温度下退火 10 min 获得钙钛矿吸光层薄膜. 将 PCBM/氯苯溶液 (20 mg/mL) 在 1000 r/min 下旋涂 30 s, 然后将 0.5 mg/mL 的 BCP/异丙醇溶液在 5000 r/min 下旋涂 30 s. 最后在 BCP 层上沉积厚度约为 100 nm 的 Ag 电极, 获得完整电池.

### 2.3 表征方法

在光电特性表征方面, 光电流密度-电压 ( $J-V$ ) 曲线用 Keithley 2400 源表测量, 太阳光模拟器 (Oriel, 3A 级) 配备 450 W 氙灯 (Newport 6279NS), 正反扫描速率为 112 mV/s. 用紫外可见分光光度计 (Agilent 8453) 表征紫外可见光谱, SSPL 和 TRPL 由 Quantaaurus-tau (Hamamatsu, C11367) 测量, 配备 464 nm 激光器. X 射线衍射光谱 (X-ray diffraction, XRD) 和掠射入射 X 射线衍射 (grazing incidence X-ray diffraction, GIXRD) 采用  $\text{Cu K}\alpha$  辐射 ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ), 在扫描速率为 4 (°)/min 和 0.3 (°)/min (掠射入射角为 2°) 的条件下分别对钙钛矿和 NiO 薄膜进行表征测试 (Rigaku Smart Lab SE, 40 kV/40 mA). 采用 ESCALAB 250 系统 (Thermo Fisher Scientific) 采集 NiO 和  $\text{K}^+$  掺杂 NiO 薄膜的 XPS 和紫外光电子能谱 (ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS). 钙钛矿薄膜的表面形貌利用场发射扫描电子显微镜 (field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM) (JEOL JSM-7000F) 进行表征.

## 3 结果与讨论

首先采用 NiO 和  $\text{K}^+$  掺杂的 NiO 作为空穴传输层 (hole transport layer, HTL), 制备了结构为 FTO/HTL/ $\text{MAPbI}_3$ /PCBM/BCP/Ag 的电池, 并

对 K<sup>+</sup>离子的浓度进行调控, 结果如图 1 所示. 统计结果表明 K<sup>+</sup>掺杂对电池的光伏特性影响较为明显, 尤其是短路电流密度 (short-circuit current density,  $J_{SC}$ ) 和填充因子 (fill factor, FF). 当 K<sup>+</sup>掺杂摩尔分数为 1% 时, 电池的平均  $J_{SC}$  从 19.47 mA/cm<sup>2</sup> 增至 20.15 mA/cm<sup>2</sup>, 平均 FF 从 0.73 增至 0.77. 当掺杂摩尔分数为 3% 时, 平均  $J_{SC}$  和 FF 均达到最大值, 分别为 20.39 mA/cm<sup>2</sup> 和 0.79. 当掺杂摩尔分数继续增加, 电池的平均  $J_{SC}$  和 FF 均有所下降, 5% 时分别为 19.73 mA/cm<sup>2</sup> 和 0.76, 7% 时分别为 19.13 mA/cm<sup>2</sup> 和 0.72. 值得一提的是, 平均开路电压 (open-circuit voltage,  $V_{OC}$ ) 随 K<sup>+</sup>浓度变化影响不大, 约为 1.0 V. 综上, K<sup>+</sup>掺杂 NiO 的最优掺杂摩尔分数为 3%, 掺杂后电池平均 PCE 由 14.30% 提升至 16.10%.

为探明 K<sup>+</sup>掺杂 NiO 提升电池效率的作用机制, 首先对电池结构及其能级变化进行研究, 如图 2 所示. 图 2(a) 为反式结构电池示意图, 而图 2(b) 为对应的电池能级图, 其中, NiO 和钙钛矿的能级图通过 UPS 测试谱图获得. 未掺杂 NiO 的价带最大值 (valence band maximum, VBM) 和导带最小值 (conduction band minimum, CBM) 分别为 -5.12 eV 和 -1.43 eV, 而 3% K<sup>+</sup>掺杂 NiO 薄膜的 VBM 和 CBM 分别为 -5.2 eV 和 -1.52 eV. 与未掺杂的 NiO 相比, 3% K<sup>+</sup>掺杂的 NiO 的 VBM 略有降低, 这可能是由于 K<sup>+</sup>取代了 Ni<sup>2+</sup>, 在 NiO 的 VBM 顶部引入空穴态导致的<sup>[19,20]</sup>. 经过 K<sup>+</sup>掺杂后, 载流子穿过 HTL/钙钛矿界面的能垒从 0.28 eV 降至 0.2 eV, 这有利于光生空穴从钙钛矿注入到 NiO 中. 采用不同浓度 K<sup>+</sup>掺杂 NiO 薄膜制备的 PSCs 的

最佳  $J$ - $V$  曲线如图 2(c) 所示, 相应的光伏特性参数见表 1. 相比于  $V_{OC}$ , 电池的  $J_{SC}$  受 K<sup>+</sup>掺杂浓度的影响更为明显. 当掺杂摩尔分数为 3% 时, 电池获得最高效率为 16.75%, 其中,  $J_{SC} = 20.78$  mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{OC} = 1.02$  V, FF = 0.80. 图 2(d) 为电池的正反扫  $J$ - $V$  曲线, 基于 NiO 和 K:NiO 空穴传输层的电池迟滞均可忽略不计. 图 2(e) 为电池的外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 曲线, 基于 EQE 计算的积分  $J_{SC}$  与实测  $J_{SC}$  具有较好的一致性. 采用 K<sup>+</sup>掺杂后的电池在 350—750 nm 波长范围内有相对较高的 EQE, 表明 3% K<sup>+</sup>掺杂的 NiO 更有利于光生电荷的收集. 此外, 对 3% K<sup>+</sup>掺杂的 PSC 进行最大功率点追踪, 结果如图 2(f) 所示, 电池的电流和效率均保持恒定, 意味着良好的运行稳定性.

图 3(a) 所示为 NiO 和 3% K<sup>+</sup>掺杂 NiO 薄膜的透光率. 结果表明, 虽然在 600 nm 以上波段 K<sup>+</sup>掺杂 NiO 薄膜的透光率略有提升, 但相对于整个 NiO 薄膜的透光率来说改变较小, 说明电池的  $J_{SC}$  受 NiO 的光学性能影响较弱. 利用 GIXRD 对 K<sup>+</sup>掺杂前后的 NiO 薄膜的晶体结构特性进行表征, 结果如图 3(b) 所示, NiO 的特征峰主要出现在  $2\theta$  值为 36.98°, 43° 和 62.80° 的位置, 分别对应 NiO 的 (111), (200) 和 (220) 面. 结果显示 K<sup>+</sup>可抑制 (111) 面的生长, 进而影响 NiO 晶体的结晶取向. 同时, 与 NiO 薄膜相比, K<sup>+</sup>掺杂 NiO 薄膜的衍射峰强度较弱, 意味着其结晶度降低, 这是由于形成了大量镍空位的原因<sup>[21]</sup>. 在 NiO 的结晶过程中, K 原子可能作为形核中心对 NiO 的结晶成长过程起重要作用, 进而使其实现择优取向生长<sup>[22]</sup>.

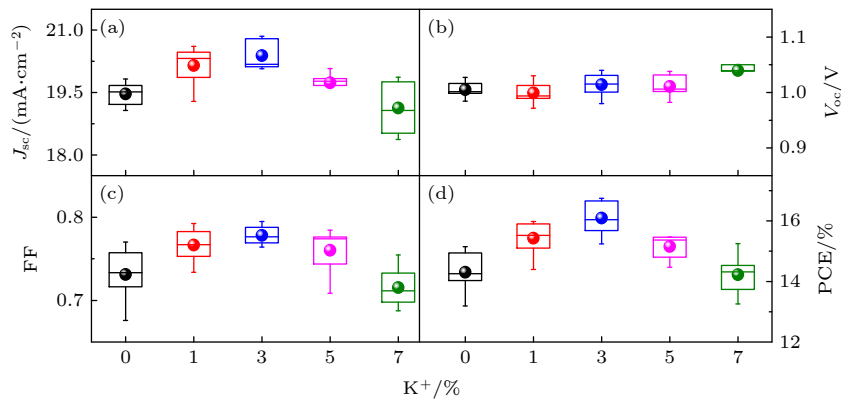


图 1 不同浓度 K<sup>+</sup>掺杂 NiO 的电池光伏特性参数统计图 (a)  $J_{SC}$ ; (b)  $V_{OC}$ ; (c) FF; (d) PCE

Fig. 1. Statistical photovoltaic parameters of PSCs with different concentrations of K<sup>+</sup> ions doping into NiO: (a)  $J_{SC}$ ; (b)  $V_{OC}$ ; (c) FF; (d) PCE.

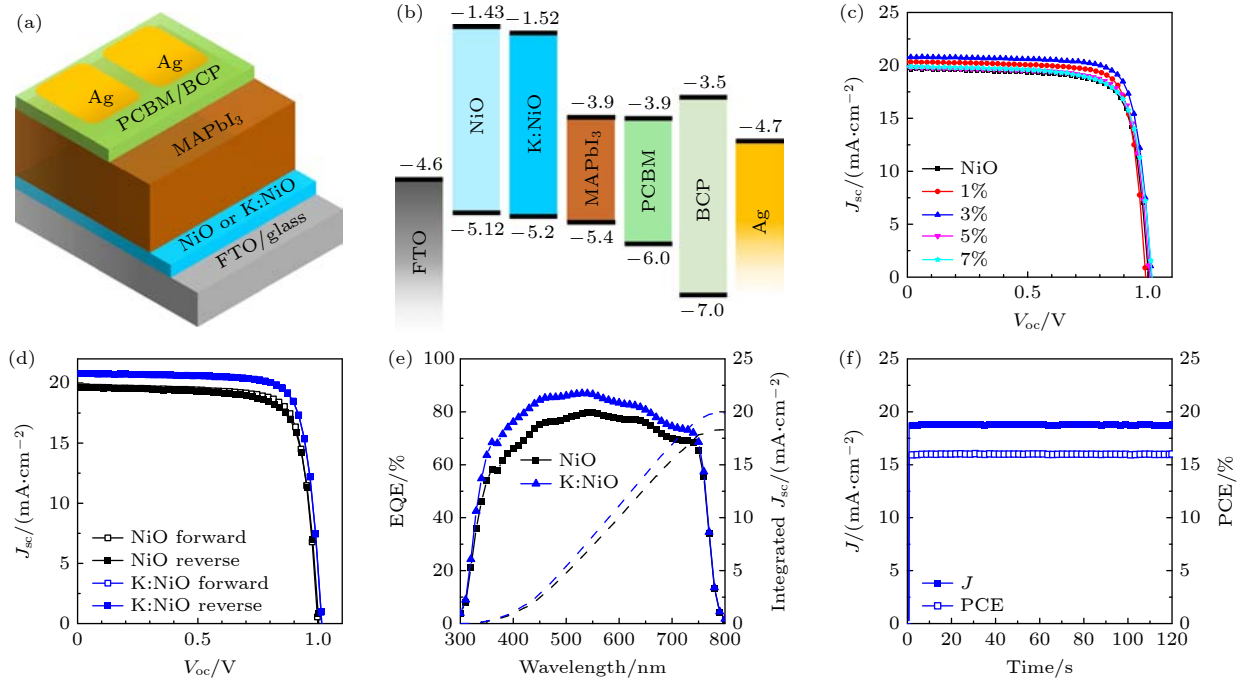


图 2 K<sup>+</sup>掺杂前后电池结构及光伏特性变化 (a) 反式 PSC 结构示意图; (b) 能级图; (c) 不同浓度 K<sup>+</sup>掺杂 NiO 的电池最佳  $J$ - $V$  曲线; (d) 基于 NiO 和 3% K<sup>+</sup>掺杂 NiO (K:NiO) 的电池正反扫  $J$ - $V$  曲线; (e) 电池的外量子效率 (EQE) 曲线; (f) 基于 K:NiO 空穴传输层的电池最大功率点追踪曲线

Fig. 2. Changes in device structure and photovoltaic characteristics before and after K<sup>+</sup> doping: (a) Schematic device structure of inverted PSC; (b) energy level diagram of inverted PSC; (c)  $J$ - $V$  curves of PSCs using NiO before and after K<sup>+</sup> doping with different molar ratios; (d)  $J$ - $V$  curves of PSCs using NiO and 3% K<sup>+</sup>-doped NiO (K:NiO) scanned at forward and reverse scan; (e) external quantum efficiency (EQE) spectra along with the integrated photocurrent density for PSCs; (f) maximum power point tracking of PSC based on K:NiO HTL.

表 1 不同浓度 K<sup>+</sup>掺杂 NiO 的电池最佳光伏特性参数

Table 1. Photovoltaic parameters of the best-performing PSCs using NiO before and after K<sup>+</sup> ions doping with different molar ratios.

K <sup>+</sup> /%	$J_{SC}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$V_{OC}/\text{V}$	FF	PCE/%
0	19.62	1.00	0.77	15.15
1	20.61	0.99	0.78	15.98
3	20.78	1.01	0.79	16.75
5	19.81	1.00	0.78	15.47
7	19.87	1.02	0.75	15.25

为了确定 K<sup>+</sup>掺杂对 NiO 纳米晶化学成分的影响, 对掺杂前后的 NiO 进行了 XPS 表征分析. 通常情况下, NiO 晶体中一个镍空位可形成两个 Ni<sup>3+</sup>离子, 从而使其具有导电性<sup>[23]</sup>. 此外, 当采用一价 K<sup>+</sup>取代 Ni<sup>2+</sup>时也可形成 Ni<sup>3+</sup>离子, 进而增强其电学性能. 图 4 显示了 K<sup>+</sup>掺杂前后 NiO 薄膜的 K 2p, Ni 2p 和 O 1s XPS 谱图. 在未掺杂的 NiO 中没有观察到 K 2p 峰 (图 4(a)), 而在 3% K<sup>+</sup>掺杂的 NiO 谱图 (图 4(b)) 中可以清晰地观察到 292.4 eV 和 295.12 eV 处的 K 2p<sub>3/2</sub> 和 K 2p<sub>1/2</sub> 峰, 表明 K 元素的存在. 从图 4(c), (d) 可以看出, Ni 2p 的 3 个

主峰分别位于 853.4, 855.2, 860.5 eV 处, 对应 Ni<sup>2+</sup>, Ni<sup>3+</sup>和 NiO 结构的振荡过程. 图 4(e), (f) 所示的 O 1s 谱图由两个峰组成, 以 529.03 eV 为中心的主峰表示 NiO 晶体中的 Ni—O 键振动, 以 531.05 eV 为中心的肩峰表示 NiO 中的 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 缺陷<sup>[18]</sup>. 此外, 当掺杂 K<sup>+</sup>后, 以 531.8 eV 为中心的 NiO(OH) 峰增大<sup>[24]</sup>. 由于 NiO(OH) 具有偶极特性, 这有利于钙钛矿中的光生空穴向 NiO 注入<sup>[24]</sup>. 为探究 K<sup>+</sup>的掺杂浓度对 NiO 中 Ni<sup>3+</sup>含量的影响, 对不同 K<sup>+</sup>浓度条件下的 K 2p 和 Ni 2p 谱图进行了分析, 如图 4(g), (h) 所示. 从图 4(g) 可以看出, 随着 K<sup>+</sup>掺杂浓度增大, K 2p 峰也逐渐增强. 通过对图 4(h) 中红色框内的 Ni 2p 峰进行分析, 获得 Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup>比值随浓度的变化曲线图, 如图 4(i) 所示. 未掺杂的 NiO 中 Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup>的比值为 2.7, 当 K<sup>+</sup>掺杂摩尔分数为 3% 时, 该比值达到最大, 为 3.39, 意味着 Ni<sup>3+</sup>含量最高. 然而继续增大 K<sup>+</sup>浓度, 该比值下降, 重掺杂 NiO (7%) 的 Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup>之比低至 2.46. 综上, 对 NiO 进行 K<sup>+</sup>掺杂, 有利于 Ni<sup>3+</sup>的生成, 进而提升 NiO 的导电性, 这是提高电池  $J_{SC}$  的主要原因.



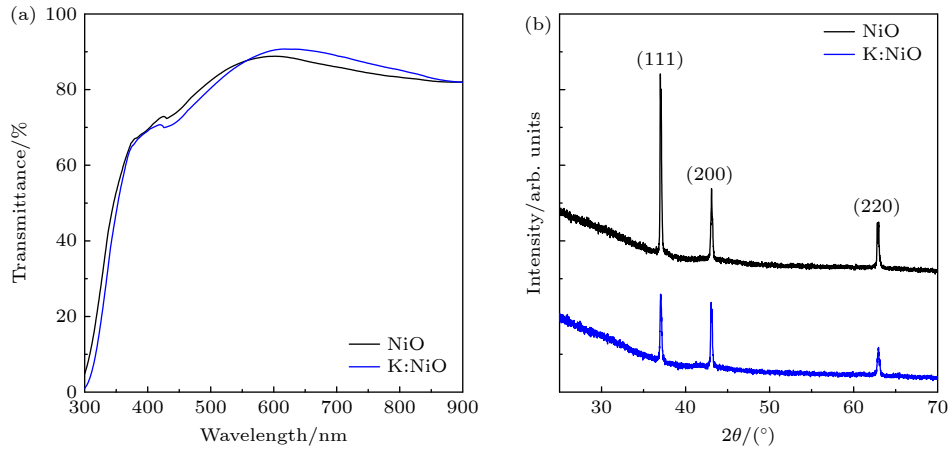


图 3 K<sup>+</sup>掺杂前后 NiO 的光学及晶体结构变化,即玻璃上 NiO 和 3% K<sup>+</sup>掺杂 NiO 薄膜的 (a) 透射率和 (b) GIXRD 图谱  
Fig. 3. Changes in optical and crystal structure of NiO films before and after K<sup>+</sup> doping: (a) Transmittance and (b) GIXRD of NiO and 3% K<sup>+</sup>-doped NiO films deposited on glass.

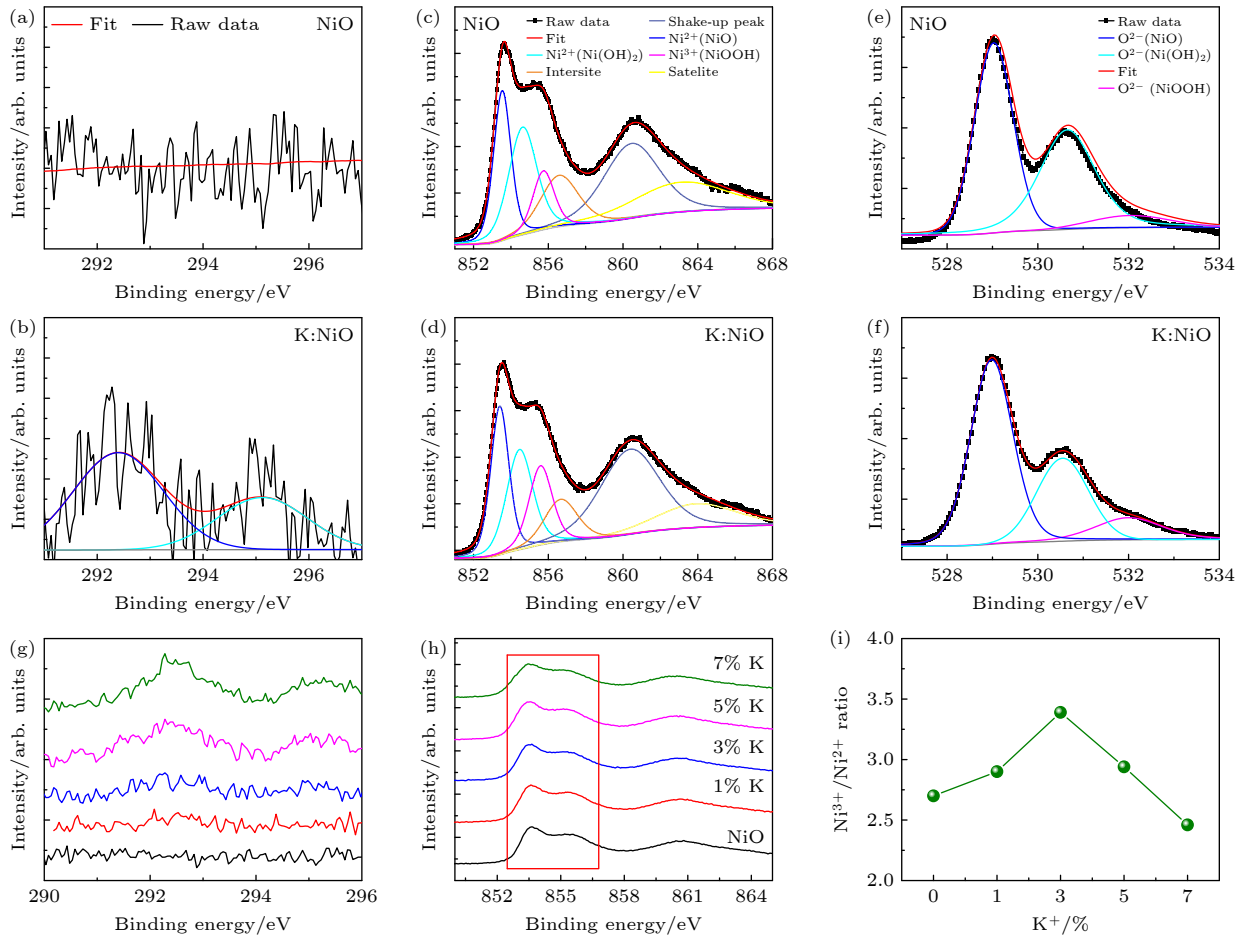


图 4 NiO 和 3% K<sup>+</sup>掺杂 NiO 的 XPS 谱图, 其中 (a), (b) K 2p, (c), (d) Ni 2p 和 (e), (f) O 1s; 不同浓度 K<sup>+</sup>掺杂的 NiO XPS 谱图, 其中 (g) K 2p 和 (h) Ni 2p; (i) 不同浓度 K<sup>+</sup>掺杂 NiO 的 Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup>比值变化曲线  
Fig. 4. XPS spectra of (a), (b) K 2p, (c), (d) Ni 2p, (e), (f) O 1s for NiO and 3% K<sup>+</sup>-doped NiO; XPS of (g) K 2p and (h) Ni 2p of K doped NiO with various molar ratio; (i) ratio of Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup> of NiO or K doped NiO with various molar ratio.

由于 NiO 晶体中 Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup> 比例的变化会直接影响其电学性能, 因此采用暗电流-电压 (*I*-*V*) 测试和空间电荷限制电流 (space charge limited

current, SCLC) 方法来进一步研究 K<sup>+</sup>掺杂前后 NiO 电学性能的变化. 图 5(a) 为 NiO 薄膜的暗态 *I*-*V* 曲线. 可以看出, 电流与施加电压成线性关系,

遵循欧姆定律, 且斜率与电阻成反比-斜率越大, 电阻越小. 3% K<sup>+</sup>掺杂的 NiO 比未掺杂的 NiO 斜率更大, 意味着掺杂 K<sup>+</sup>最终导致 NiO 电阻降低, 即导电性增强. SCLC 的测试结果如图 5(b) 所示, 在低压区,  $J$  与  $V$  成正比; 而在高压区,  $J$  与  $V^2$  成正比, 服从 Mott-Gurney 定律<sup>[25]</sup>. 通过拟合 SCLC 曲线, 可获得未掺杂 NiO 和 K<sup>+</sup>掺杂 NiO 的空穴

迁移率分别为  $1.69 \times 10^{-3}$ ,  $6.02 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/(V·s). 综上所述, 掺杂 K<sup>+</sup>可有效提升 NiO 的电导率和空穴迁移率, 这是增强电池  $J_{SC}$  和 PCE 的主要原因.

NiO 的表面性质会直接影响钙钛矿的结晶过程以及最终形貌, 这里采用 SEM 来研究 K<sup>+</sup>掺杂前后钙钛矿的形貌变化, 如图 6(a), (b) 所示. 图 6(c) 为不同基底上钙钛矿薄膜的粒径分布图. 统计结果

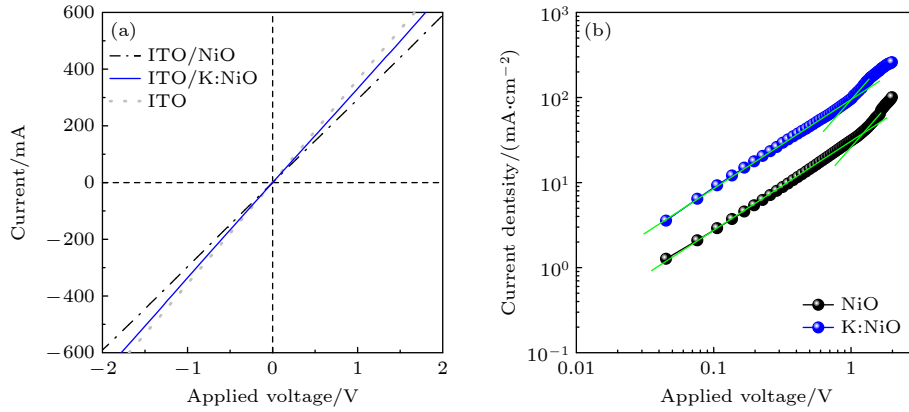


图 5 NiO 和掺杂 3% K<sup>+</sup>的 NiO 薄膜的电学性能表征 (a) 暗态  $I-V$  曲线; (b) SCLC 曲线; 其中 NiO 厚度为 20 nm, 器件结构为 FTO/HTL(NiO or K:NiO)/钙钛矿/spiro-MeOTAD/Au

Fig. 5. Electrical properties of NiO thin films with and without K<sup>+</sup> doping: (a) Dark  $I-V$  and (b) SCLC curves of NiO films with and without K<sup>+</sup> doping. The thickness of NiO is 20 nm, and the device structure is FTO/HTL (NiO or K:NiO)/perovskite/spiro-MeOTAD/Au.

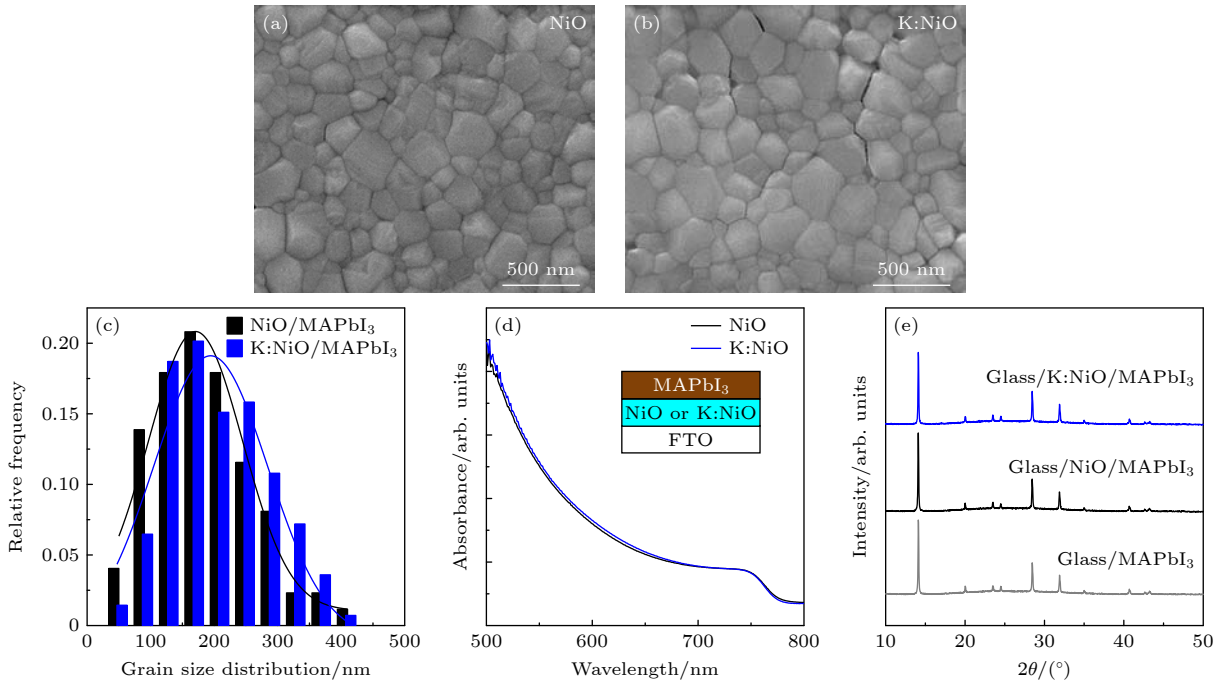


图 6 K<sup>+</sup>掺杂对 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜的影响 (a) NiO 和 (b) 3% K<sup>+</sup>掺杂 NiO 薄膜上的 MAPbI<sub>3</sub> 表面形貌图; (c) 沉积在 NiO 和 K:NiO 基底上的 MAPbI<sub>3</sub> 的粒径分布; K<sup>+</sup>掺杂前后 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜的 (d) 吸光度和 (e) XRD 谱图

Fig. 6. Influence of K<sup>+</sup> doping on perovskite films: (a), (b) SEM images of MAPbI<sub>3</sub> deposited on (a) NiO and (b) 3% K<sup>+</sup>-doped NiO films; (c) grain size distribution of MAPbI<sub>3</sub> deposited on NiO and K:NiO substrates; (d) absorbance and (e) XRD patterns of MAPbI<sub>3</sub> layers.

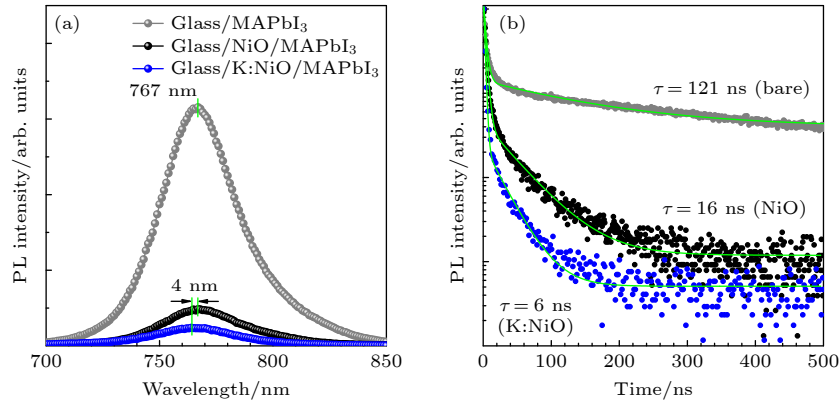


图 7 MAPbI<sub>3</sub> 沉积在未掺杂 NiO 和 3% K<sup>+</sup> 掺杂 NiO 薄膜上的 (a) 稳态光致发光光谱 (SSPL) 和 (b) 时间分辨光致发光光谱 (TRPL) 光谱

Fig. 7. (a) Steady-state photoluminescence (SSPL) and (b) time-resolved photoluminescence (TRPL) of MAPbI<sub>3</sub> deposited on undoped NiO and 3% K<sup>+</sup> doped NiO films formed on bare glass.

表明, 在 K<sup>+</sup> 掺杂 NiO 上沉积的 MAPbI<sub>3</sub> 的平均晶粒尺寸为 218 nm, 略大于未掺杂的 NiO (189 nm). 这可能是由于 NiO 表面的 K<sup>+</sup> 作为形核中心, 促进了钙钛矿的结晶生长<sup>[26]</sup>. 然而, 无论是否掺杂了 K<sup>+</sup>, 钙钛矿薄膜在吸光度 (图 6(d)) 和 XRD 谱图 (图 6(e)) 方面的变化都非常小, 这表明电池在 V<sub>OC</sub> 没有显著变化的情况下, J<sub>SC</sub> 和 FF 的提升主要与 NiO 电学特性有关, 而与钙钛矿薄膜本身无关.

最后, 采用荧光光谱 (SSPL 和 TRPL) 对 NiO 和钙钛矿之间的界面载流子传输情况进行研究. 图 7(a) 为钙钛矿薄膜的稳态发光光谱, 将 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜分别沉积在玻璃基底、NiO 和 K<sup>+</sup> 掺杂的 NiO 上. 实验结果显示, 在未掺杂的 NiO 和 K<sup>+</sup> 掺杂 NiO 上沉积的 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜的峰强度都显著降低, 这表明光生电荷从钙钛矿快速转移到了 NiO. 与未掺杂的 NiO 相比, K<sup>+</sup> 掺杂的 NiO 上沉积的 MAPbI<sub>3</sub> 的峰强度更低, 说明 K<sup>+</sup> 掺杂 NiO 能更有效地分离光生空穴. 此外, K<sup>+</sup> 掺杂 NiO 样品的 PL 峰向低波长轻微红移, 说明 K<sup>+</sup> 掺杂可以有效地调控 NiO/MAPbI<sub>3</sub> 界面的能带对齐, 有利于空穴向 NiO 注入<sup>[26]</sup>. 通过对图 7(b) 中的 TRPL 光谱进行双指数拟合, 可获得不同基底上 MAPbI<sub>3</sub> 的平均载流子寿命 ( $\tau_{\text{average}}$ ), 通过计算得到在玻璃、未掺杂 NiO/玻璃和 3% K<sup>+</sup> 掺杂 NiO/玻璃基底上的  $\tau_{\text{average}}$  分别为 121, 16 和 6 ns. 这是由于 HTL 的存在导致了界面电荷分离, 从而缩短了载流子的寿命, 而 K<sup>+</sup> 的掺杂进一步降低了载流子的寿命, 使得界面非辐射复合减少, 空穴注入速度更快, 载流子收集效率更高. 以上研究表明, K<sup>+</sup> 掺杂能够增

强 NiO 与钙钛矿之间的接触, 使得载流子在界面的分离速度更快, 从而提升了电池的 J<sub>SC</sub> 和 FF.

## 4 结论

本工作选取乙酸钾作为钾源对 NiO 进行离子掺杂, 用以改善 NiO 的电学性能并增强其与钙钛矿材料的界面接触. 研究表明, K<sup>+</sup> 掺杂显著增大了 NiO 纳米晶中 Ni<sup>3+</sup> 的含量, 从而增强了 NiO 的电导率和空穴迁移率, 这有利于提升载流子的传输效率. 此外, K<sup>+</sup> 掺杂还可以增强 NiO 和 MAPbI<sub>3</sub> 之间的界面接触. 荧光光谱表明, K<sup>+</sup> 掺杂的 NiO 能够更快地收集光生空穴, 意味着更高的载流子收集效率. 当 K<sup>+</sup> 掺杂浓度为 3% 时, 电池获得最优效率, 为 16.75%, 主要归因于 J<sub>SC</sub> 和 FF 的显著提升. 本工作揭示了 NiO 的电学性能及表面性质对于制备高效反式 PSC 的重要性. 同时, 这项研究工作为制备高性能的 NiO HTL 提供了一种简单可行的方法, 为制备高效且稳定的反式结构 PSC 提供了科学研究支持.

## 参考文献

- [1] Kim H S, Lee C R, Im J H, Lee K B, Moehl T, Marchioro A, Moon S J, Humphry-Baker R, Yum J H, Moser J E, Grätzel M, Park N G 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [2] Roy P, Kumar Sinha N, Tiwari S, Khare A 2020 *Sol. Energy* **198** 665
- [3] Li S D, Xiao Y, Su R, Xu W D, Luo D Y, Huang P R, Dai L J, Chen P, Caprioglio P, Elmestekawy K A, Dubajic M, Chosy C, Hu J T, Habib I, Dasgupta A, Guo D Y, Boeije Y, Zelewski S J, Lu Z Y C, Huang T Y, Li Q Y, Wang J M, Yan

- H M, Chen H H, Li C S, Lewis B A I, Wang D K, Wu J, Zhao L C, Han B, Wang J P, Herz L M, Durrant J R, Novoselov K S, Lu Z H, Gong Q H, Stranks S D, Snaith H J, Zhu R 2024 *Nature* Doi: [10.1038/s41586-024-08159-5](https://doi.org/10.1038/s41586-024-08159-5)
- [4] Wang Y R, Lin R X, Liu C S Y, Wang X Y, Chosy C, Haruta Y, Bui A D, Li M H, Sun H F, Zheng X T, Luo H W, Wu P, Gao H, Sun W J, Nie Y F, Zhu H S, Zhou K, Nguyen H T, Luo X, Li L D, Xiao C X, Saidaminov M I, Stranks S D, Zhang L J, Tan H R 2024 *Nature* Doi: [10.1038/s41586-024-08158-6](https://doi.org/10.1038/s41586-024-08158-6)
- [5] Zhao X, Kim H S, Seo J Y, Park N G 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 7148
- [6] Boyd C C, Shallcross R C, Moot T, Kerner R, Bertoluzzi L, Onno A, Kavadiya S, Chosy C, Wolf E J, Werner J, Raiford J A, de Paula C, Palmstrom A F, Yu Z J, Berry J J, Bent S F, Holman Z C, Luther J M, Ratcliff E L, Armstrong N R, McGehee M D 2020 *Joule* **4** 1759
- [7] Barsoum M W 2002 *Fundamentals of Ceramics* (Boca Raton: CRC Press)
- [8] Zhao X, Chen J, Park N G 2019 *Sol. RRL* **3** 1800339
- [9] Chen W, Wu Y Z, Yue Y F, Liu J, Zhang W J, Yang X D, Chen H, Bi E B, Ashraful I, Grätzel M, Han L Y 2015 *Science* **350** 944
- [10] Jung J W, Chueh C C, Jen A K Y 2015 *Adv. Mater.* **27** 7874
- [11] Chen W, Liu F Z, Feng X Y, Djurišić A B, Chan W K, He Z B 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1700722
- [12] Yu S Q, Xiong Z, Zhou H T, Zhang Q, Wang Z H, Ma F, Qu Z H, Zhao Y, Chu X B, Zhang X W, You J B 2023 *Science* **382** 1399
- [13] Li L, Wei M Y, Carnevali V, Zeng H P, Zeng M M, Liu R R, Lempesis N, Eickemeyer F T, Luo L, Agosta L, Dankl M, Zakeeruddin S M, Roethlisberger U, Grätzel M, Rong Y G, Li X 2024 *Adv. Mater.* **36** 2303869
- [14] Bai Y, Chen H M, Xiao S, Xue Q F, Zhang T, Zhu Z L, Li Q, Hu C, Yang Y, Hu Z C, Huang F, Wong K S, Yip H L, Yang S H 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 2950
- [15] Zhou Y, Huang X, Zhang J, Zhang L, Wu H, Zhou Y, Wang Y, Wang Y, Fu W, Chen H 2024 *Adv. Energy Mater.* **14** 2400616
- [16] Zhao X, Zhou J J, Wang S Y, Tan L G, Li M H, Li H, Yi C Y 2021 *ACS Appl. Energy Mater.* **4** 6903
- [17] Zhang Y, Kim S G, Lee D K, Park N G 2018 *ChemSusChem* **11** 1813
- [18] Manders J R, Tsang S wing W, Hartel M J, Lai T han H, Chen S, Amb C M, Reynolds J R, So F 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 2993
- [19] Liu J, Hanson M P, Peters J A, Wessels B W 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 24159
- [20] Zhang J Y, Li W W, Hoye R L Z, MacManus-Driscoll J L, Budde M, Bierwagen O, Wang L, Du Y, Wahila M J, Piper L F J, Lee T L, Edwards H J, Dhanak V R, Zhang K H L 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 2275
- [21] Jang W L, Lu Y M, Hwang W S, Hsiung T L, Wang H P 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 062103
- [22] Wang Y, Ghanbaja J, Bruyère S, Boulet P, Soldera F, Horwat D, Mücklich F, Pierson J F 2016 *CrystEngComm* **18** 1732
- [23] Grosvenor A P, Biesinger M C, Smart R S C, McIntyre N S 2006 *Surf. Sci.* **600** 1771
- [24] Liu S Y, Liu R, Chen Y, Ho S, Kim J H, So F 2014 *Chem. Mater.* **26** 4528
- [25] Zhao X, Qiu Y J, Wang M, Wu D X, Yue X P, Yan H L, Fan B B, Du S X, Yang Y Q, Yang Y Y, Li D N, Cui P, Huang H, Li Y F, Park N G, Li M C 2024 *ACS Energy Lett.* **9** 2659
- [26] Teo S, Guo Z L, Xu Z H, Zhang C, Kamata Y, Hayase S, Ma T L 2019 *ChemSusChem* **12** 518



# Enhancement of charge collection capability by potassium-doped NiO in inverted planar perovskite solar cells<sup>\*</sup>

Zhao Xing    Li Dan-Ni    Li Mei-Cheng<sup>†</sup>

(*State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, School of New Energy,  
North China Electric Power University, Beijing 102206, China*)

( Received 13 July 2024; revised manuscript received 21 November 2024 )

## Abstract

Perovskite solar cells (PSCs) with inverted structures have received significant attention in the field of photovoltaics. NiO is one of the commonly explored hole transport materials (HTMs) because of its excellent chemical stability in comparison with organic materials. Pure NiO is an insulator, but the presence of nickel vacancies can lead to the formation of Ni<sup>3+</sup> ions, resulting in p-type semiconductor properties. However, the low conductivity and poor interfacial contact between NiO and perovskite thin films still pose challenges in achieving high-performance inverted PSCs. To solve these problems, potassium acetate is used as a potassium source for a nickel precursor, and therefore potassium ions (K<sup>+</sup>) are doped into NiO nanocrystals. The introduction of K<sup>+</sup> into NiO leads to the formation of Ni<sup>3+</sup> ions, thereby increasing the conductivity and hole mobility of NiO. Furthermore, K<sup>+</sup>-doped NiO exhibits better interface contact with the perovskite film, facilitating the efficient separation of photo-generated charges and showing a strong photoluminescence quenching effect. Experimental results demonstrate that the optimal concentration of K<sup>+</sup> doping is 3%, and the PSCs prepared with K<sup>+</sup>-doped NiO exhibit a significant increase in efficiency, from 15.15% to 16.75%, which is attributed primarily to the improvements in the short-circuit current density and fill factor. These improvements highlight the importance of enhanced conductivity and better interfacial contact achieved through K<sup>+</sup> doping for charge carrier collection, effectively addressing the limitations of NiO in inverted PSCs.

**Keywords:** inverted perovskite solar cell, nickel oxide, K<sup>+</sup> doping, charger carrier collection

**PACS:** 78.56.-a, 84.60.Jt, 88.40.H-

**DOI:** [10.7498/aps.73.20240974](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240974)

**CSTR:** [32037.14.aps.73.20240974](https://cstr.cn/32037.14.aps.73.20240974)

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 22409061, 52232008, 51972110, 52102245, 52072121), the Beijing Natural Science Foundation, China (Grant Nos. 2222076, 2222077), the Huaneng Group Headquarters Science and Technology Project, China (Grant No. HNKJ20-H88), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant Nos. 2023MS047, 2023MS042).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [mcli@ncepu.edu.cn](mailto:mcli@ncepu.edu.cn)

反式钙钛矿太阳能电池中钾离子掺杂NiO提升电荷收集能力研究

赵兴 李丹妮 李美成

**Enhancement of charge collection capability by potassium-doped NiO in inverted planar perovskite solar cells**

Zhao Xing Li Dan-Ni Li Mei-Cheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 247801 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240974

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240974>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

氧化镍在倒置平面钙钛矿太阳能电池中的应用进展

Research progress of inverted planar perovskite solar cells based on nickel oxide as hole transport layer

物理学报. 2021, 70(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201896>

通过pH值精细调控氧化镍纳米颗粒粒度提升反式钙钛矿太阳能电池性能

Performance of trans perovskite solar cells improved by finely adjusting the particle size of nickel oxide nanoparticles through pH value

物理学报. 2023, 72(1): 018101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221640>

溶液法制备的金属掺杂氧化镍空穴注入层在钙钛矿发光二极管上的应用

Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed metal-doped nickel oxide hole injection layer

物理学报. 2020, 69(1): 018101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191269>

锂掺杂提高硫氰酸亚铜的电学特性及在钙钛矿太阳能电池中的应用

Improved electrical properties of cuprous thiocyanate by lithium doping and its application in perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(21): 217801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221222>

钙钛矿太阳能电池中的缓冲层研究进展

Progress in perovskite solar cells based on different buffer layer materials

物理学报. 2020, 69(13): 138401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200543>

反应等离子体沉积二氧化锡电子传输层及其在钙钛矿太阳能电池中的应用

Electron transport layer of tin dioxide deposited by reactive plasma and its application in perovskite solar cells

物理学报. 2023, 72(17): 178401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230693>