

纳米金属氧化物在钙钛矿电池中的应用研究进展

王伟琦, 郑惠锋, 陆冠宏, 刘阳桥, 孙 静, 高 谦

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 近几年来, 钙钛矿电池发展迅速, 其单电池效率从最初的 3.8% 迅速提升到目前 20.1%, 接近硅基太阳能电池的光电转换效率。TiO₂、ZnO、Al₂O₃ 等诸多无机纳米金属氧化物材料作为重要的载流子输运材料与钙钛矿生长骨架也被广泛地应用于钙钛矿电池。依据钙钛矿电池功能结构的差异, 本文分别介绍了此类材料作为钙钛矿电池中的致密层及介孔层的制备方法, 并在此基础上介绍了基于表面修饰、掺杂、复合等氧化物的改性手段调节材料理化性能与氧化物/钙钛矿界面特性, 进而改进钙钛矿电池性能的方法。并阐述了进一步提高钙钛矿电池光电转换效率需要关注的重点问题及展望。

关 键 词: 纳米金属氧化物; 钙钛矿电池; 致密层; 介孔层; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Recent Progress on Applications of Nano Metal Oxides in Perovskite Solar Cells

WANG Wei-Qi, ZHENG Hui-Feng, LU Guan-Hong, LIU Yang-Qiao, SUN Jing, GAO Lian

(State Key Laboratory of High-Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: In recent years, the power conversion efficiency of perovskite solar cells (PSCs) has increased dramatically from 3.8% to 20.1%, approaching to that of recent silicon-based solar cells. Inorganic metal oxides, including TiO₂, ZnO, Al₂O₃, etc., have been widely used as charge transport layers and perovskite supporting scaffolds in PSCs. Regarding the cell structures of PSCs, this review discusses the syntheses methods of inorganic compact layers and mesoporous layers made from these inorganic metal oxides, and the modifications (including surface modifications, doping and composites) of these inorganic functional layers, which aim at improving the charge transport properties of these layers and changing the interfacial characteristics with perovskites to enhance the PSCs' cell performances. Besides, the important issues of such functional layers made from inorganic metal oxides are also discussed.

Key words: nano metal oxides; perovskite solar cells, compact layers, mesoporous layers; review

纳米金属氧化物(Metal oxides, MOs)半导体已被广泛应用于场效应管、气体探测器、锂离子电池以及超级电容器等^[1-4]诸多电子器件。随着染料敏化电池(Dye sensitized solar cells, DSSCs)、有机薄膜太阳能电池(Organic photovoltaics, OPVs)以及无机有机杂化电池(Hybrid solar cells, HSCs)^[5-7]技术的不断

革新, 纳米金属氧化物已作为此类电池中重要的电极材料应用于太阳能电池领域。一个典型的杂化电池工作过程主要包括光子吸收、激子产生及分离、载流子输运与载流子收集等过程, 其各功能层间需要符合如图 1 所示的能带结构关系: 当入射光子被敏化材料吸收后, 产生自由电子能够注入电子

收稿日期: 2016-01-08; 收到修改稿日期: 2016-04-11

基金项目: 国家自然科学基金(61574148, 51272265) National Natural Science Foundation of China (61574148, 51272265)

作者简介: 王伟琦(1989-), 男, 博士研究生. E-mail: weiqiwang@student.sic.ac.cn

通讯作者: 刘阳桥, 研究员. E-mail: yqliu@mail.sic.ac.cn; 孙 静, 研究员. E-mail: jingsun@mail.sic.ac.cn

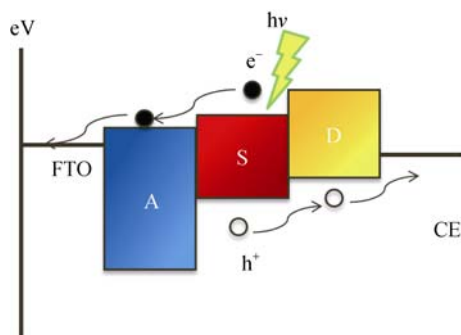


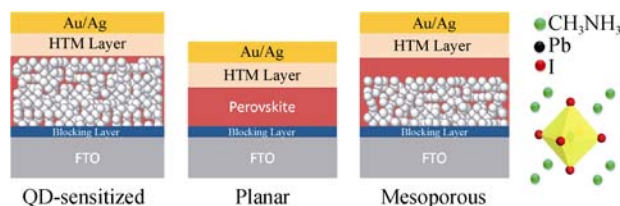
图 1 杂化电池能带关系示意图

Fig. 1 Schematic energy diagram of hybrid solar cells

传输层中, 而空穴注入空穴传输层中, 分别传递至两侧电极收集。对杂化电池而言, 选择具有高吸光系数、匹配的能级结构以及优良的化学稳定性的敏化材料极为重要。2009 年, Miyasaka 等^[8]首次将 RAPbX_3 (其中 $\text{RA}=\text{CH}_3\text{NH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3$, CH_3N_2 等有机胺基团, X 为 I , Br , Cl 等卤素)这类有机无机杂化钙钛矿作为 DSSCs 的敏化材料, 获得了 3.8% 的效率。此类钙钛矿是一种具有高吸光系数^[9]、高载流子迁移率与寿命^[10]和可控带隙^[11]的半导体, 加之制备工艺简便, 成本低廉, 受到国内外学术界的广泛关注。短短数年间此类“钙钛矿型太阳能电池”(PSCs)的小面积的单电池效率已突破 20%^[12], 1 cm^2 以上大面积电池也达到了 15%^[13]以上的认证效率。

钙钛矿电池结构可分为量子点敏化型、介观结构钙钛矿电池和平板结构钙钛矿电池三大类, 如图 2^[14]所示。在早期研究中, 钙钛矿电池研究借鉴了传统量子点敏化电池结构, 介孔层 TiO_2 厚度超过 500 nm, 钙钛矿量子点沉积于 TiO_2 表面。Park 等^[9]首次报道了使用粒径约 2.5 nm 的 MAPbI_3 量子点的全固态量子点敏化电池, 电池效率达到 6.5%。目前, 在此类结构中, 应用 MAPbBr_3 量子点的电池效率可达 11.4%^[15]。然而由于这一结构的电池开路电压通常较低, 对波长 700 nm 以上的太阳光利用较少, 因此逐渐被介观结构与平板结构所取代。

介观结构电池中介孔 TiO_2 层更薄, 厚度约为 250 nm 左右, 钙钛矿不仅渗入其中, 在 TiO_2 层上还

图 2 量子点敏化、平板和介观结构钙钛矿电池结构示意图^[14]Fig. 2 Schematic illustration of quantum dot-sensitized, planar and mesoporous perovskite solar cell architectures^[14]

有一层覆盖层(capping layer)。2012 年, Park 和 Grätzel 课题组^[16]报道了首个介观结构钙钛矿电池, 获得了 9.7% 的电池效率。同年, Snaith 组与 Miyasaka 组^[17]合作使用纳米 Al_2O_3 骨架的钙钛矿电池达到了 10.9% 的效率。由于钙钛矿本身是一种双极性半导体材料, 既能传递电子也可传递空穴, 因此在介观结构钙钛矿电池的基础上, 无需 HTMs 也可制备 PSCs。Etgar 等^[18]首先报道这一结构; Han 等^[19]利用碳电极将这一结构电池效率提升至 12.8%。

平板型钙钛矿电池(planar structure)则舍弃了多孔纳米氧化物骨架层, 直接在电极与致密层上生长钙钛矿。类似于 OPVs, 平板型钙钛矿电池可按载流子收集方向进一步细分为顺式与反式两种结构。顺式结构利用 TiO_2 等纳米氧化物等将电子传输至透明电极处收集; 而反式结构则通常采用 OPV 中常用的有机电子传输层材料, 例如 C60 , PCBM 等^[20-21], 电子则相应地传输至金属电极侧收集。

研究人员在致力于设计电池结构, 合成改性钙钛矿材料以及尝试新型空穴传输材料的同时^[22-24], 也在电池致密层与电子传输层材料(electron transport layer, ETL)方面开展了相当多的工作。由于电池工作原理近似, 基于 DSSCs 与 OPVs 的研究成果, 以掺杂、复合及表面处理等为代表的无机纳米氧化物层的改性方法作为界面改性调控手段(interface engineering)被用于钙钛矿电池的性能优化。例如, 在 DSSCs 中, TiCl_4 溶液对介孔 TiO_2 薄膜的后处理过程^[25]已成为钝化 TiO_2 表面态, 提升电池效率的经典手段, 而同样的处理方式也成为钙钛矿电池致密层及介孔层的常见表面处理方法。在 OPVs 中, 诸如 MoO_3 等厚约几纳米至几十纳米的缓冲层^[26]对 OPVs 的载流子输运过程起到了重要作用, 极大地提高了电池效率; 同样此类界面调控手段也被移植到钙钛矿电池中, 用于改进钙钛矿/纳米金属氧化物界面性能。本文在回顾近年来钙钛矿电池中纳米金属氧化物材料的合成制备方法的基础上, 将探讨常见改性手段对材料本征理化性能、纳米氧化物/钙钛矿界面性质及电池性能的影响。

1 钙钛矿电池中的纳米氧化物致密层

钙钛矿电池中的致密层主要发挥载流子的选择性传输的作用。由于分离后的自由电子与空穴易在界面处产生复合, 因此引入一层致密层材料有利于通过电极材料间的能级势垒差选择性地让载流子通过, 抑制界面复合。依据通过的载流子种类的不同,

可以将致密层区分为电子选择层或空穴选择层; 或相对应的以阻挡的载流子命名为空穴阻挡层或电子阻挡层。

一般而言, 性能优异的致密层需要满足以下三点要求: 第一, 光学性能良好。即不影响钙钛矿层对可见光的吸收。第二, 能带结构与电极、敏化材料等相匹配, 通过电池各功能层间合适的能带架构, 达到高效选择性注入所需载流子, 并阻挡另一种载流子的目的。第三, 致密层薄膜厚度合适。一方面, 致密层厚度增加有利于提高覆盖率, 减少致密层孔洞数量, 降低复合率; 另一方面, 致密层本身电阻影响电池性能。致密层电阻不仅受材料本身电导影响(即高电导半导体有利于降低致密层电阻), 而且受到致密层厚度制约。厚度增加将导致致密层电阻上升, 影响全电池的串联电阻, 降低电池效率。因此, 一个高效的致密层通常需要在满足高覆盖率的前提下尽可能的降低厚度。在达成前三点的基础上, 由于柔性太阳能电池的需求日益增长, 致密层还应能够通过柔性电池所需的低温技术进行合成制备。

Liu 等^[27]虽然制成了不含致密层的高效钙钛矿电池, 但大多数研究还是认为缺少致密层会引起严重的界面载流子复合与强烈的 $I-V$ 曲线迟滞现象。Zhang 等^[28]综合比较了平板型与介孔型钙钛矿电池中致密层缺失对电池性能的影响, 发现虽然不含致密层的电池在表观效率上并不比含有致密层的电池低, 但是在稳态输出效率方面会形成严重的衰减。这一现象的产生可以归因于测试偏压引起钙钛矿内载流子迁移, 产生暂时性的 $p-i-n$ 或 $p-n$ 结, 从而影响了 $I-V$ 曲线测试结果。因此目前而言, 对于大多数高效钙钛矿电池, 致密层是不可或缺的。本节介绍了钙钛矿电池中常见的纳米氧化物致密层的制备及改性方法, 并讨论其对电池性能的影响。

1.1 TiO₂ 致密层

TiO₂ 致密层是最常用的一种用以阻挡空穴传递的电子选择型致密层。许多传统薄膜制备方法均可用于制备 TiO₂ 致密层, 例如喷雾热解法(spray pyrolysis)与旋涂法(spin coating)。这两种方法一般使用实验室自制异丙醇钛、钛酸四丁酯溶胶作为前驱体, 也有 Solaronix 等公司的成品出售, 制备方法成本较低, 经过后续高温热处理后获得厚度约 50 nm 的致密层薄膜。

TiO₂ 致密层的制备需综合考虑薄膜致密性、厚度、柔性以及制备成本等诸多因素, 表 1 简要总结了常见 4 种 TiO₂ 制备方法的优缺点。以旋涂法为代表的湿化学法制备方案灵活多变, 成本低廉, 并可以制备锐钛矿、金红石相以及非晶态多种晶型的

表 1 常见 TiO₂ 致密层制备方法优缺点
Table 1 Pros and cons of common TiO₂ compact layer preparation methods

Method	Thickness	Pinholes	Flexible	Costs
Wet chemistry	Thick	Many	Suitable	Low
Spray pyrolysis	Thick	Few	Unsuitable	Low
ALD	Thin	Few	Suitable	High
Sputtering	Thin	Few	Suitable	High

TiO₂ 致密层。例如 Wojciechowski 等^[29]在 80℃ 下制备了超细微的锐钛矿纳米颗粒, 并将其乙醇溶液旋涂至 FTO 电极上, 获得了电导率为 $8.32 \times 10^{-4} \text{ S/cm}^{-1}$ 的致密层薄膜, 以此为致密层制得的钙钛矿电池的效率最高达到 15.9%; Yella 等^[30]使用 200 mmol/L 的 TiCl₄ 水溶液在 70℃ 下通过化学浴沉积在 FTO 玻璃表面制备了金红石相的 TiO₂ 致密层, 对应的平板型钙钛矿电池的电池效率达到 13.7%。这些合成方法都只需较低的合成温度, 可推广到柔性薄膜电极上的致密层制备。然而, 用湿化学法制备的薄膜厚度不均匀, 在致密层中存在较多的孔洞。喷雾热解法制备的薄膜孔洞较少, 但依赖于 350~450℃ 高温热解反应, 使之难以应用于柔性电池中。原子层沉积 (ALD, atomic layer deposition) 技术制备的致密层性能从厚度、表面形貌等方面均优于前述方法。如图 3 所示, Han 等^[31]对比了原子层沉积制备的致密层与传统旋涂法与喷雾热解法制得的致密层性能的差异。就形貌而言, 旋涂法制备的致密层表面粗糙度减小, 并有更多的孔洞数量; 而 ALD 生长的致密层有着最高的保形性, 重现了生长区域 FTO 玻璃的粗糙表面特性, 可以获得均匀厚度的致密层薄膜。但是 ALD 法成本高昂, 难以实现大规模量产。而对于物理薄膜制备方法, 高成本同样也是其主要缺点, 如 Gao 等^[32]利用磁控溅射(magnetron sputtering)法虽然也能获得致密的 TiO₂ 薄膜, 但需使用 TiO₂ 溅射靶材及高真空设备。

1.2 其他纳米金属氧化物致密层

1.2.1 其他电子选择型致密层

尽管 TiO₂ 是最常用的致密层材料, 但其电子迁移率较低(μ_e 约 $0.1 \sim 1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)^[33], 因此, 具有良好光学性能(即高可见光透过率)以及高载流子迁移率且符合电池能带匹配原则的 n 型金属氧化物半导体, 例如 SnO₂ (μ_e 约 $100 \sim 200 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)^[34]、ZnO ($\mu_e > 200 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)^[35] 等也逐渐被制备成钙钛矿电池的电子选择型致密层。

从制备方法而言, 常用 TiO₂ 致密层的制备方法同样适用于其他氧化物。以湿化学法为例, Ma 等^[36]

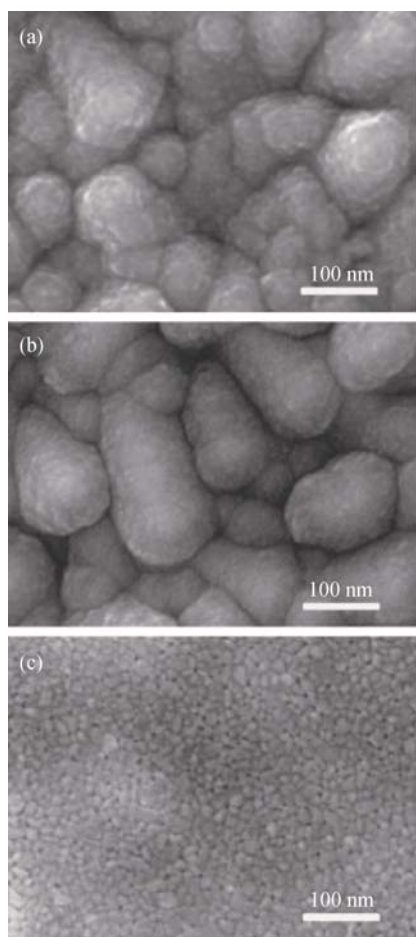


图3 在FTO玻璃上制备的TiO₂致密层表面扫描电镜照片^[31]
Fig. 3 Top-view FE-SEM images of TiO₂ compact layers fabricated on FTO substrates by different preparation methods^[31]
(a) ALD; (b) Spray pyrolysis; (c) Spin coating. The average thickness of TiO₂ is about 50 nm in each sample

运用溶胶-凝胶法首次制备了基于 SnO₂ 致密层的介孔型钙钛矿电池。由于 SnO₂ 相比 TiO₂ 具有更高的电子迁移率, 因此 SnO₂ 致密层比 TiO₂ 致密层具有更高的电导率, 更有利于电池内电子的传输。Song 等^[37]以低温方法制备了含 SnO₂ 致密层平板型电池, 制备的电池效率超过 13%, 并在 AM1.5G 模拟太阳光源下辐照 700 h 仍保持了 90% 以上的效率。

ZnO 则是一种与锐钛矿型 TiO₂ 拥有类似能带结构的半导体, 尽管 ZnO 化学性质相比 TiO₂ 更活泼, 使其耐受环境酸碱腐蚀性能较差, 但高电子迁移率以及简单的低温制备方法依然使之成为热门的致密层材料之一。尤其在柔性电极上, ZnO 致密层除了可用旋涂法^[38]和 ALD 法^[39]等方法制备, 还可以采用电化学工艺制备, 被视为 TiO₂ 最佳的替代材料。例如, 文献^[40]使用电化学沉积^[40]的 ZnO 致密层, 钙钛矿电池在 PET-ITO 柔性衬底上获得了 2.62% 的效率; Mahmood 等^[41]使用了电喷涂(electrospray)制备了 ZnO 致密层。

同样基于 WO_x 高载流子迁移率(μ_e 约 0.1~1 cm²/(V·s)), Wang 等^[42]报道了具有高电导率的非晶态 WO_x 的致密层, 并证明了相较 TiO₂, 电子可以更迅速地注入 WO_x 中。可以预见, 未来更多符合钙钛矿与透明电极间能级匹配的高载流子迁移率的 n 型金属氧化物将会被制备成透明电子选择层, 应用于钙钛矿电池中。

1.2.2 空穴选择性致密层

在顺式平板型 n-i-p 结构中, 钙钛矿电池中的迟滞效应通常比较显著, 一般认为这一现象与电池中不平衡的载流子输运收集过程有关^[43]。尽管上述现象成因, 诸如不同的载流子扩散距离、离子迁移、缺陷和铁电效应等^[44]学界尚未有统一的结论, 但最近部分研究发现反式平板型 p-i-n 结构迟滞效应受到抑制^[45-46]。研究认为这与反式结构使用较薄的空穴选择型致密层替代 HTM 层, 从而匹配钙钛矿较小空穴扩散距离有关。目前采用 PEDOT: PSS 导电聚合物作为与导电玻璃电极接触的 p 型半导体致密层是普遍采用的方法, 然而 PEDOT: PSS 具有酸性以及长期稳定性不佳的缺点, 因此制备更稳定的 p 型致密层是制备反式结构钙钛矿电池的一大难题。

目前而言, PEDOT: PSS 的一种替代品是纳米 NiO_x 薄膜: NiO 的价带顶(VBM)为 5.4 eV, 略高于 CH₃NH₃PbI₃ 钙钛矿的 VBM(约 5.4~5.5 eV)^[47], 符合反式结构钙钛矿电池能带结构的必要条件, 并且其化学稳定性好, 不易分解, 满足致密层的需求。自 2013 年以来, 已经有溶胶-凝胶法^[48]制备的 NiO_x 薄膜, 也有使用溅射法^[49]、脉冲激光沉积(pulsed laser deposition)^[45]等不同物理或化学方法制备的 NiO_x 薄膜应用于反式钙钛矿电池中。就电池性能而言, 通过湿化学法制备的基于 NiO 的钙钛矿电池尽管具有较高(>1.05 V)的开路电压, 但较低的光电流(约 15 mA/cm²)与低填充因子(鲜见>0.7)使电池效率不如 PEDOT: PSS 与其他 HTMs。而通过物理法制备的电池性能要好于湿化学法, 但成本较高。尽管目前以 NiO 为致密层的电池效率相对较低, 但其化学惰性与 NiO 易于通过低温方法制备使其在柔性电池方面具有很大的应用前景。此外, 与顺式结构选取致密层原则类似, 符合基本要求的 p 型氧化物半导体均有制备反式结构致密层的潜力, 例如 Zuo 等^[50]报道了厚度少于 10 nm, 由前驱体 CuI 通过溶液法制备的 CuO、Cu₂O 空穴选择层, 不仅电池的开路电压提升了 0.1 V, 相比 PEDOT: PSS, 以 CuO 或 Cu₂O 作为致密层的电池在储存 70 d 后效率仍然保持在原来的 90% 以上, 显示出比 PEDOT: PSS 更为优越的长期稳定性。

1.3 致密层改性及其对钙钛矿电池性能影响

在一个太阳能电池中,载流子产生、输运、收集层相互堆叠在一起,形成了各种层间界面。载流子不仅在各功能层内传递,还要跨越层间界面传输到其他功能层,最终被电极收集产生光电流。因此,对高效太阳能电池而言,功能层本身性能优化与界面工程改进是工艺优化的重中之重。而对于纳米氧化物致密层,为了进一步提高电池效率,在选用合适的制备方法及成膜工艺获得理想的致密层形貌的基础上,通过表面修饰、离子掺杂和材料复合等方法改变致密层的本征理化性质与致密层相关界面性能是常用的手段。

1.3.1 致密层本征理化性质的改性

对于致密层本身,致密层改性的一个作用是提升致密层的电导率及载流子迁移率,降低体系的串联电阻,提升载流子输运能力。Snaith 组^[51]使用液相剥离法制备的石墨烯与纳米 TiO_2 颗粒复合的致密层,可以在低于 150°C 的处理温度下达到 15.6% 的效率。这一方面由于石墨烯极高的载流子迁移率可以提高致密层的电导率,从而使电池的总串联电阻降低至 $4\Omega\text{cm}^{-1}$; 另一方面,石墨烯的功函数介于 FTO 导电玻璃与 TiO_2 之间,使石墨烯- TiO_2 复合材料相对纯 TiO_2 致密层在传递电子时有更低的能垒。Hu 等^[69]则使用交联的共轭聚合物 PFN-OX 与 ZnO 纳米颗粒复合的致密层,得到了 16% 以上的电池效率。复合致密层与 ITO 玻璃形成了良好的欧姆接触,降低了电池串联电阻。时间分辨 PL 谱显示,使用 PFN-OX: ZnO 复合致密层后载流子寿命由原先 5.7 ns 降低至 4.6 ns,说明复合致密层比单一 ZnO 的致密层有更高的载流子抽取效率。不仅材料复合可以达到提高电导的目的,掺杂也能提高致密层的电导。Kim 等^[52]利用导电原子力显微镜(c-AFM)测得 Cu 掺杂 NiO_x 致密层薄膜的电导率为 $8.4 \times 10^{-4}\text{S/cm}$,比未掺杂的 NiO_x 电导率 $2.2 \times 10^{-6}\text{S/cm}$ 高出两个数量级。

1.3.2 致密层/钙钛矿界面的改性

对钙钛矿电池而言,钙钛矿的形貌直接影响了钙钛矿电池性能的优劣,通常高效的钙钛矿电池需要一层表面平滑、无孔洞的“镜面状”钙钛矿薄膜。由于在平板型钙钛矿电池中,钙钛矿直接生长在致密层表面,因此致密层的表面性质的变化可能引起钙钛矿生长条件的改变,进而影响钙钛矿层的形貌。例如,Chen 等^[53]报道了一种用 C3-SAM 改性的 ZnO 致密层,如图 4 所示,生长于未改性的 ZnO 表面的钙钛矿呈现长度约 $4\mu\text{m}$ 的棒状结构,薄膜留有很多孔洞;而改性的 ZnO 因 C3-SAM 带有极化的胺基

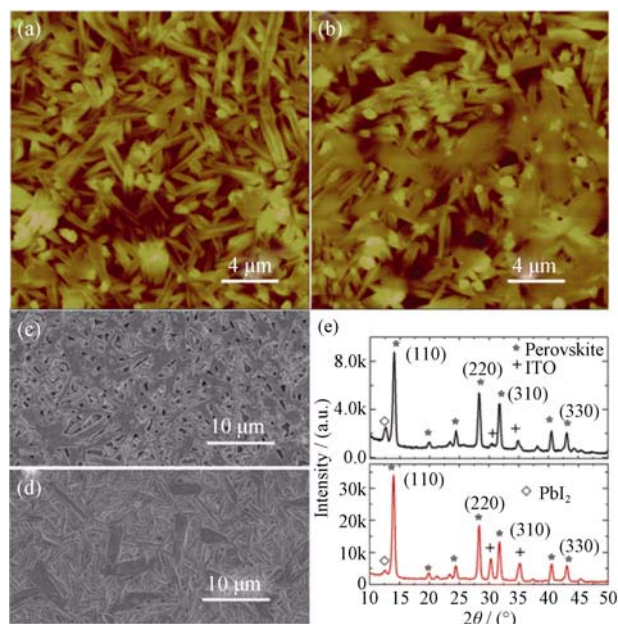


图4 生长在(a) ZnO ; (b) $\text{ZnO}/\text{C3-SAM}$ 表面的钙钛矿 AFM 照片; 生长在(c) ZnO ; (d) $\text{ZnO}/\text{C3-SAM}$ 表面的钙钛矿 SEM 照片与(e)生长于 ZnO 表面(上图)、 ZnO/SAM 表面(下图)的钙钛矿 XRD 衍射花样^[53]

团,形成 ZnO /钙钛矿界面偶极子,参与钙钛矿结晶生长过程,因此表面钙钛矿趋于平面化,粗糙程度降低,表面孔洞也大大减少。Bai 等^[54]在反式结构钙钛矿电池中, NiO 空穴选择层表面涂覆一层二乙醇胺,降低了生长的钙钛矿表面孔洞数量。

致密层改性也能改变致密层半导体的能级结构。由钙钛矿电池基本原理可知,电子选择层的导带底既影响电池的理论开路电压^[55]又影响光电流^[56],因此电子选择层导带底位置对电池性能影响很大。如图 5 所示, Yang 等^[57]在 ITO 表面涂覆一层 PEIE 将 ITO 功函数降低至 4.0 eV, 并使用 Y 掺杂 TiO_2 致密层也将其导带底(CBM)调整到 4.0 eV 与之匹配,提

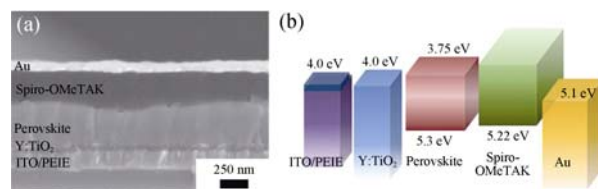


图5 (a)电池扫描电镜断面结构图照片和(b)电池各层能带结构示意图^[57]

Fig. 5 (a) SEM cross-sectional image of the device and (b) Energy diagram (relative to the vacuum level) of each functional layer in the device^[57]

升了 ITO/TiO₂ 界面的电子输运性能。Dong 等^[58]在 TiO_x 表面旋涂 PEO, 通过 UPS 谱观察到电子选择层的功函数由 4.15 降至 3.25 eV。研究认为, 功函数的降低主要归因于 PEO 提高了器件内部的内建电场势, 电池效率提升至 15%。

此外, 致密层改性也能减少电池 $I-V$ 曲线中的迟滞现象。据文献^[59]报道, 尽管 TiO₂ 的 CBM 与 PCBM 的 LUMO 能级接近, 但 PL 谱分析可知 TiO₂/MAPbI₃ 异质结界面与 PCBM/ MAPbI₃ 异质结界面的电子传输性能不同。研究认为, 由于钙钛矿与 TiO₂ 的表面态钝化了异质结界面, 产生了界面偶极子。这些偶极子产生了电子输运能垒, 并成为 $I-V$ 曲线迟滞现象的可能原因之一。Kumar 等^[60]通过测试 FTO、TiO₂ 致密层及钙钛矿界面的 $I-V$ 曲线也得到了类似的结论。事实上, Wojciechowski 等^[61]在 TiO₂ 致密层表面进行 C60-SAM 修饰, 发现了经过修饰的 TiO₂ 表面态密度降低, 并减少了界面的复合。电池的 $I-V$ 曲线测试也表明在不同扫描速率下, 修饰后的电池迟滞效应相比致密层未修饰的更低。Wang 等^[62]使用了 Mg 掺杂的 TiO₂ 致密层以及 Yuan 等^[63]在生长的 TiO_x 致密层中嵌入 Au 纳米颗粒均有效地降低了钙钛矿 $I-V$ 曲线中的迟滞现象。

2 钙钛矿电池中的纳米氧化物骨架

在介观结构的钙钛矿电池中, 纳米氧化物发挥两大主要作用: 第一, TiO₂、ZnO、SnO₂ 等电子传输材料可以作为介观结构钙钛矿电池的电子传输层, 参与电池中载流子输运过程; 第二, 由于钙钛矿自身即可传递载流子, 上述材料及 Al₂O₃、ZrO₂ 等高带隙氧化物也可以作为钙钛矿生长结晶的骨架, 用于支撑钙钛矿层的生长。相比较于平板型电池, 介观结构电池在测试时往往具有更高的稳定性, 电池的迟滞效应相对较小, 载流子收集效率相对较高。文献^[64]指出, 在介观结构电池中, 激子扩散距离达到 100 nm 以上时, 载流子收集效率即可达到 99%; 而在平板电池中, 250 nm 厚的钙钛矿层只能达到 50%~60% 的载流子收集效率。因此, 即便是电池功能层厚度大于激子扩散距离时, 接近饱和的载流子收集效率使介观结构电池的外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 能够逼近 100%^[65]。但另一方面, 介观结构钙钛矿电池在制备介孔层时一般需经过高温烧结, 制备柔性电池难度较大。本节将介绍近两年来氧化物半导体载流子传输材料与介孔绝缘骨架材料在介观结构钙钛矿电池中的制备及其改性方法对钙钛矿电池性能的影响。

2.1 介观结构电子传输层

2.1.1 电子传输层及其制备方式

自 2012 年首个全固态钙钛矿电池问世以来, 以 TiO₂ 介孔纳米颗粒为代表的电子传输层被广泛地应用于钙钛矿电池中。与致密层材料类似, 符合电池能级结构匹配、高载流子迁移率的半导体均可能作为介观结构的电子(或空穴)传输层材料。研究 TiO₂ 和 ZnO、SnO₂、WO₃、SrTiO₃ 等^[66-69]半导体材料作为钙钛矿电池的骨架与电子传输层应用于钙钛矿电池。

介孔层一般使用商用 TiO₂ 介孔颗粒浆料经稀释后旋涂, 后经高温热处理而制备, 但若想使用 ZnO、SnO₂ 等非 TiO₂ 介孔层, 或调节介孔层性能, 或设计无需高温烧结能够应用于柔性钙钛矿电池中的介孔层, 则需通过溶胶-凝胶法、水热法、电化学法等制备介孔层材料。例如, Miyasaka 等^[70]研究了低温法旋涂的板钛矿 TiO₂ 颗粒介孔层, 因其表面亲水性高于常用的锐钛矿 TiO₂, 提高了钙钛矿前驱体溶液的铺展度, 从而提升了钙钛矿薄膜的表面覆盖率, 并使生长的钙钛矿晶粒尺寸增大了一倍, 电池的开路电压相比锐钛矿介孔层高约 0.1 V。Wang 等^[71]通过溶胶-凝胶法制备了超细微 SnO₂ 纳米颗粒。这种 SnO₂ 颗粒直径 < 3 nm, BET 比表面积达到 173.92 m²/g, 电池最优效率达到 8.67%。

除了纳米颗粒, 多维结构^[72-74]也被应用于钙钛矿电池电子输运层中。尽管多维结构的电池效率略低于传统介孔结构, 但基于 DSSCs 与 HSCs 中一维纳米阵列光阳极的研究^[75]表明, 一维的纳米结构相比纳米颗粒具有更高的表面积以及更好的光散射能力; 并且, 一维纳米结构独特的形貌为电子输运提供了连续的传输路径, 因此此类结构有可能应用于高性能钙钛矿电池。而其合成方法有水热法、电纺丝等^[76-77]多种方法。如图 6 所示, Zheng 等^[78]利用 PS 球模板, 以硼酸、(NH₄)₂TiF₆ 前驱体通过液相沉积技术(LPD)^[79]制备了“纳米碗”状电子传输层结构。此结构有助于提高钙钛矿与电子传输层的接触面积, 提升载流子输运性能, 电池效率达到了 12% 以上。Mahmood 等^[80]则是结合电纺丝技术与水热反应, 制备了高比表面的三维枝晶 TiO₂ 电子传输层, 可以得到 20.0 mA/cm² 的短路电流, 获得 14.8% 的电池效率。

2.1.2 电子传输层的改性

为了改变界面性能, 表面修饰往往被引入电子传输层中用以提升性能。例如, 在电子传输层表面包覆一层其他物质是非常普遍的做法, 其中最常用的手段即为 TiCl₄ 后处理。Zhu 等^[67]报道了经过 TiCl₄ 后处理的 SnO₂ 单晶表面包覆了一层 TiO₂, 提高了

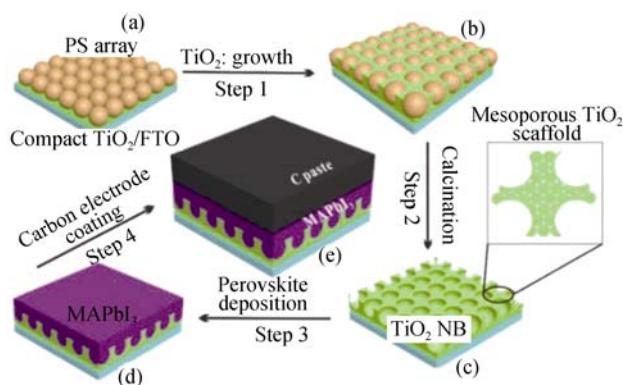


图6 基于 TiO_2 “纳米碗”电子传输层的钙钛矿电池制备流程示意图^[78]

Fig. 6 Schematic fabrication procedure for the TiO_2 NB array film based C-PSCs^[78]

(a) PS monolayer; (b) PS monolayer filled with TiO_2 sol; (c) TiO_2 NB array film; (d) perovskite filled and topped TiO_2 NB array; (e) the wrought C-PSC

钙钛矿向 TiO_2 的电子注入能力并抑制了复合, 效率由处理前 3.76% 提升至 8.54%; 但由于 TiCl_4 处理需经过额外的高温热处理过程, 不利于柔性电池的制备, 因此采用 ALD 法进行表面沉积包覆亦被用于钝化电子传输层表面缺陷。Mali 等^[81]报道的 ALD 生长的 4.8 nm 厚 TiO_2 薄膜包覆了金红石阵列, 减小了金红石表面缺陷引起的载流子复合, 将电池效率提升至 13.45%。

类似于致密层的改性, 介孔层改性不仅能够影响介孔层本征电子传输特性, 也能够影响其与钙钛矿层的界面。Kim 等^[82]通过溶胶-凝胶法在介孔 TiO_2 纳米颗粒中掺杂 Nb, 发现少量掺杂 Nb 提高了钙钛矿与介孔层界面载流子的注入输运性能, 而大量掺杂则会抬高 TiO_2 的费米能级阻碍载流子注入。此外, 由于 TiO_2 具有光催化活性, 在紫外光照射下会发生价电子受激跃迁, 形成价带空穴 h^+ , 而光生空穴有很强的氧化性, 因此表面包覆也有助于降低 TiO_2 对钙钛矿的降解作用, 提升钙钛矿稳定性。研究证实, 在光照 12h 后, TiO_2 导致钙钛矿分解生成 HI 与 PbI_2 ^[83]。他们认为, TiO_2 捕获了钙钛矿中 I 离子的一个电子, 分解了钙钛矿并将 I 氧化为 I_2 。由于分解出的 I_2 可以进一步与钙钛矿中 I 反应生成 HI 挥发, 因此分解反应将不断进行, 造成钙钛矿的降解。为了提高钙钛矿层的稳定性, 作者采用 Sb_2S_3 表面修饰钝化了介孔层 TiO_2 , 阻止其与钙钛矿层的接触。也有研究采用 MgO 表面包覆的方法减少钙钛矿的降解。紫外-可见光谱表明, 经过 MgO 表面包覆之后, 受紫外光照射的钙钛矿降解量比单一 TiO_2 要少^[84]。因此, MgO 存在既减少了 TiO_2 表面的羟基吸附量, 又降低了其与钙钛矿的表面接触。

由前述致密层改性及本节介孔层改性可以看出, 改性不仅可能影响钙钛矿电池内载流子的输运性能, 还可能影响制备的钙钛矿层形貌结构及电池的稳定性。但无论是在平板结构还是介观结构钙钛矿电池中, 氧化物改性均围绕着两大主题, 即通过改变半导体本征特性与改变致密层/钙钛矿界面影响钙钛矿电池性能。

2.2 介观结构绝缘骨架层

2012 年, Snaith 等^[17]报道了以绝缘 Al_2O_3 介孔层为骨架的介观结构钙钛矿电池, 电池结构如图 7 所示, 为 $\text{FTO}/\text{cl-TiO}_2/\text{mp-Al}_2\text{O}_3/\text{Perovskite}/\text{HTM}/\text{Au}$, 并将此类电池命名为 MSSCs (meso-superstructured solar cells)。这种结构的电池效率达到了 10.9%, 比选用介孔 TiO_2 电子传输层高约 2%。由于 Al_2O_3 是一种宽带隙半导体材料, 其导带底远高于钙钛矿导带底, 因此能带结构阻挡了电子的传递, 从而使纳米 Al_2O_3 颗粒仅仅起到了支撑钙钛矿生长的骨架作用。相比介孔 TiO_2 电子输运层, 绝缘 Al_2O_3 骨架有以下两大优势:

首先, 在含有 Al_2O_3 介孔层的钙钛矿电池中, 由于电子在钙钛矿内的传递速度大于在 TiO_2 介孔颗粒中的传递速度, 电子直接由钙钛矿传递到致密层表面, 传输速率更快, 从而使电池效率更高。Listorti 等^[85]详细研究了 Al_2O_3 绝缘介孔层与 TiO_2 介孔电子传输层的差异。研究通过计算 XRD 谱的 March-Dollase 指数, 指出在 Al_2O_3 介孔层上生长的钙钛矿材料相较 TiO_2 有更高的 (001) 取向生长的倾

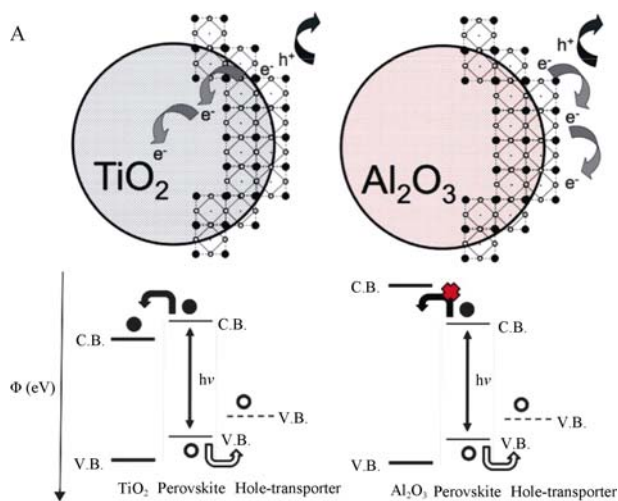


图7 (左)含介孔 TiO_2 颗粒和(右)含介孔 Al_2O_3 颗粒钙钛矿电池载流子传输示意图^[17]

Fig. 7 Schematic illustrating the charge transfer and charge transport in a perovskite-sensitized TiO_2 solar cell (left) and a noninjecting Al_2O_3 -based solar cell (right)^[17]

A representation of the energy landscape is shown below, with electrons shown as solid circles and holes as open circles

向。在介孔层上生长的钙钛矿物理性质的改变也影响电池内部的电子输运性能。尽管由时间分辨 PL 谱计算得到的钙钛矿电池内载流子扩散过程主要受钙钛矿覆盖层控制,介孔层材料仍对钙钛矿电子扩散系数、电子选择性接触有显著影响,进而改变界面复合特性。因此使用 Al_2O_3 绝缘骨架的 MSSCs 不仅电子传递途径与使用介孔 TiO_2 电子输运层的钙钛矿电池不同,同时材料的改变也影响着钙钛矿/氧化物界面,从而改变了钙钛矿层的生长过程。

其次,使用 Al_2O_3 绝缘骨架的电池有更好的稳定性。 TiO_2 是一种光催化材料,为解决长期稳定性,需要对 TiO_2 介孔层进行一些表面修饰以减缓其对钙钛矿层的降解。而对于 Al_2O_3 ,则有报道指出添加一层 Al_2O_3 介孔颗粒有助于提升电池性能及稳定性,这是由于 Al_2O_3 绝缘层起到了屏蔽电极间载流子复合引起的漏电流。例如, Snaith 组^[86]报道了在 HTM 材料中旋涂一层 Al_2O_3 有助于隔绝长时间使用后造成的金属电极-钙钛矿接触引起的分流损失,使电池经受 350 h AM 1.5G 光照后仍保持初始效率。类似地, Han 等^[87]提出在反式结构钙钛矿电池中,在 NiO 空穴传输层表面旋涂一层介孔 Al_2O_3 同样能够抑制载流子在界面复合,提升电池的短路电流与填充因子,并降低了电池的暗电流。

此外,绝缘介孔骨架还常用于无 HTM 的钙钛矿电池中。Eggar 等^[88]报道了一种电池结构为 $\text{FTO}/\text{cl-TiO}_2/\text{mp-Al}_2\text{O}_3/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{Au}$ 的钙钛矿电池,开路电压最高可达到 1.35 V,而选用介孔 TiO_2 时仅为 0.87 V。表面光电电压谱(surface photovoltage spectroscopy, SPV)显示, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MAPbBr}_3$ 钙钛矿界面的表面电势相比 $\text{TiO}_2/\text{MAPbBr}_3$ 在光照时更小,从而形成了高开路电压。类似的,在使用碳电极的无 HTM 钙钛矿电池中, ZrO_2 、 Al_2O_3 等绝缘介孔骨架也充当了隔绝碳电极与介孔 TiO_2 直接接触形成复合中心的中间隔离层(spacer layer)。Han 等^[89]设计的 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{C}$ 多孔层状钙钛矿骨架层经过厚度优化后,效率能达到 13% 以上。在此基础上, Cheng 等^[90]使用一层更薄的介孔 NiO 作为空穴传输材料替代 ZrO_2 , 获得了 11.4% 的效率; Wang 等^[91-92]则将 ZrO_2 替换成 Al_2O_3 作为隔离层,分别以 MAPbI_3 与 MAPbBr_3 钙钛矿获得了 15% 与 11% 的效率。

3 总结与展望

纳米氧化物功能层对电池效率有着至关重要的作用。研究表明,纳米氧化物材料的形貌设计、修饰

改性等显著地影响其物化性能或钙钛矿/氧化物界面性质,进而影响钙钛矿电池的性能。但由于钙钛矿电池结构体系繁多、界面复杂,对于其中的纳米氧化物材料,仍有许多科学问题尚待解决:

1) 氧化物改性以提高钙钛矿电池稳定性

随着高效钙钛矿电池不断涌现,研究人员也越来越关注钙钛矿电池在长期稳定性方面的不足之处。有研究已发现 TiO_2 衬底的非化学计量缺陷对钙钛矿分解有不良影响,而对其进行表面修饰或掺杂有助于提高在此之上制备的钙钛矿层的稳定性。因此,通过研究 TiO_2 改性减缓其对钙钛矿吸收层的催化分解作用,或选用其他能够抑制钙钛矿分解的电子传输材料提升电池的化学稳定性将是重要的课题之一。

2) 氧化物纳微结构设计及界面改性

目前介孔颗粒依然是最为广泛使用的电子传输层结构。然而,基于此结构的钙钛矿电池存在复合及迟滞效应等问题尚待解决。基于此,未来研究可通过设计更合理的氧化物纳微结构以兼顾钙钛矿与氧化物的充分接触以提升载流子输运速率,降低复合,同时降低电池迟滞效应有助于制备高效钙钛矿电池。

3) 应用于柔性钙钛矿电池上的氧化物致密层/介孔层制备工艺

随着钙钛矿电池单电池效率不断提升,以及未来柔性电池的实际使用需求,氧化物层设计要求不需经过高温烧结、且能在大尺寸上保持电极形貌、性能的均匀性。而现有制备方法中,溅射等物理法成本高昂,而溶胶-凝胶旋涂等化学法往往由于致密层均匀性不佳而使钙钛矿电池性能缺乏竞争力。因此亟需兼顾电极性能与制备成本的氧化物致密层与介孔层制备方法。

参考文献:

- [1] KWON S, LIM K G, SHIM M, *et al.* Air-stable inverted structure of hybrid solar cells using a cesium-doped ZnO electron transport layer prepared by a Sol-Gel process. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**(38): 11802–11808.
- [2] ROBERTSON J. Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2000, **18**(3): 1785–1791.
- [3] COTTINEAU T, TOUPIN M, DELAHAYE T, *et al.* Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors. *Appl. Phys. A*, 2006, **82**(4): 599–606.
- [4] BARSAN N, KOZIEJ D, WEIMAR U. Metal oxide-based gas sensor research: How to? *Sensor Actuact. B-Chem*, 2007, **121**(1): 18–35.
- [5] OREGAN B, GRÄTZEL M. A Low-cost, high-efficiency solar-cell

- based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature*, 1991, **353**(6346): 737–740.
- [6] TANG C W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**(2): 183–185.
- [7] HUYNH W U, DITTMER J J, ALIVISATOS A P. Hybrid nano-rod-polymer solar cells. *Science*, 2002, **295**(5564): 2425–2427.
- [8] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(17): 6050–6051.
- [9] IM J H, LEE C R, LEE J W, *et al.* 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, 2011, **3**(10): 4088–4093.
- [10] STRANKS S D, EPERON G E, GRANCINI G, *et al.* Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal tri-halide perovskite absorber. *Science*, 2013, **342**(6156): 341–344.
- [11] NOH J H, IM S H, HEO J H, *et al.* Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Lett.*, 2013, **13**(4): 1764–1769.
- [12] YANG W S, NOH J H, JEON N J, *et al.* High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 2015, **348**(6240): 1234–1237.
- [13] CHEN W, WU Y, YUE Y, *et al.* Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers. *Science*, 2015, **350**(6263): 944–948.
- [14] ZHAO Y, ZHU K. Solution chemistry engineering toward high-efficiency perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**(23): 4175–4186.
- [15] MALI S S, SHIM C S, HONG C K. Highly stable and efficient solid-state solar cells based on methylammonium lead bromide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$) perovskite quantum dots. *NPG Asia Mater.*, 2015, **7**: e208.
- [16] KIM H S, LEE C R, IM J H, *et al.* Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%. *Sci. Rep.*, 2012, **2**: 591.
- [17] LEE M M, TEUSCHER J, MIYASAKA T, *et al.* Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 2012, **338**(6107): 643–647.
- [18] ETGAR L, GAO P, XUE Z, *et al.* Mesoscopic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(42): 17396–17399.
- [19] MEI A, LI X, LIU L, *et al.* A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Science*, 2014, **345**(6194): 295–298.
- [20] KUANG C, TANG G, JIU T, *et al.* Highly efficient electron transport obtained by doping PCBM with Graphdiyne in planar-heterojunction perovskite solar cells. *Nano Lett.*, 2015, **15**(4): 2756–2762.
- [21] BAUMANN A, VAETH S, RIEDER P, *et al.* Identification of trap states in perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**(12): 2350–2354.
- [22] LI R, XIANG X, TONG X, *et al.* Wearable double-twisted fibrous perovskite solar cell. *Adv. Mater.*, 2015, **27**(25): 3831–3835.
- [23] ZHANG W, ANAYA M, LOZANO G, *et al.* Highly efficient perovskite solar cells with tunable structural color. *Nano Lett.*, 2015, **15**(3): 1698–1702.
- [24] QIN P, TETREAULT N, DAR M I, *et al.* A novel oligomer as a hole transporting material for efficient perovskite solar cells. *Adv. Energy Mater.*, 2015, **5**(2): 1400980.
- [25] SOMMELING P M, O'REGAN B C, HASWELL R R, *et al.* Influence of a TiCl_4 post-treatment on nanocrystalline TiO_2 films in dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(39): 19191–19197.
- [26] DONG W J, JUNG G H, LEE J L. Solution-processed- MoO_3 hole extraction layer on oxygen plasma-treated indium tin oxide in organic photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2013, **116**: 94–101.
- [27] LIU D, YANG J, KELLY T L. Compact layer free perovskite solar cells with 13.5% Efficiency. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(49): 17116–17122.
- [28] ZHANG Y, LIU M, EPERON G E, *et al.* Charge selective contacts, mobile ions and anomalous hysteresis in organic-inorganic perovskite solar cells. *Materials Horizons*, 2015, **2**(3): 315–322.
- [29] WOJCIECHOWSKI K, SALIBA M, LEIJTENS T, *et al.* Sub-150 degrees C processed meso-superstructured perovskite solar cells with enhanced efficiency. *Energ. Environ. Sci.*, 2014, **7**(3): 1142–1147.
- [30] YELLA A, HEINIGER L P, GAO P, *et al.* Nanocrystalline rutile electron extraction layer enables low-temperature solution processed perovskite photovoltaics with 13.7% Efficiency. *Nano Lett.*, 2014, **14**(5): 2591–2596.
- [31] WU Y, YANG X, CHEN H, *et al.* Highly compact TiO_2 layer for efficient hole-blocking in perovskite solar cells. *Appl. Phys. Express*, 2014, **7**(5): 052301.
- [32] GAO Q, YANG S, LEI L, *et al.* An effective TiO_2 blocking layer for perovskite solar cells with enhanced performance. *Chem. Lett.*, 2015, **44**(5): 624–626.
- [33] BRECKENRIDGE R G, HOSLER W R. Electrical properties of titanium dioxide semiconductors. *Phys. Rev.*, 1953, **91**(4): 793–802.
- [34] FONSTAD C G, REDIKER R H. Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals. *J. Appl. Phys.*, 1971, **42**(7): 2911–2918.
- [35] LOOK D C, REYNOLDS D C, SIZELOVE J R, *et al.* Electrical properties of bulk ZnO . *Solid State Commun.*, 1998, **105**(6): 399–401.
- [36] DONG Q, SHI Y, WANG K, *et al.* Insight into perovskite solar

- cells based on SnO₂ compact electron-selective layer. *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**(19): 10212–10217.
- [37] SONG J, ZHENG E, BIAN J, *et al.* Low-temperature SnO₂-based electron selective contact for efficient and stable perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**(20): 10837–10844.
- [38] SONG J, BIAN J, ZHENG E, *et al.* Efficient and environmentally stable perovskite solar cells based on ZnO electron collection layer. *Chem. Lett.*, 2015, **44**(5): 610–612.
- [39] DONG X, HU H W, LIN B C, *et al.* The effect of ALD-ZnO layers on the formation of CH₃NH₃PbI₃ with different perovskite precursors and sintering temperatures. *Chem. Commun.*, 2014, **50**(92): 14405–14408.
- [40] KUMAR M H, YANTARA N, DHARANI S, *et al.* Flexible, low-temperature, solution processed ZnO-based perovskite solid state solar cells. *Chem. Commun.*, 2013, **49**(94): 11089–11091.
- [41] MAHMOOD K, SWAIN B S, AMASSIAN A, Double-layered ZnO nanostructures for efficient perovskite solar cells. *Nanoscale*, 2014, **6**(24): 14674–14678.
- [42] WANG K, SHI Y, DONG Q, *et al.* Low-temperature and solution-processed amorphous WO_x as electron-selective layer for perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**(5): 755–759.
- [43] JEON N J, NOH J H, YANG W S, *et al.* Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells. *Nature*, 2015, **517**(7535): 476–480.
- [44] SNAITH H J, ABATE A, BALL J M, *et al.* Anomalous hysteresis in perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**(9): 1511–1515.
- [45] PARK J H, SEO J, PARK S, *et al.* Efficient CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells employing nanostructured p-Type NiO electrode formed by a pulsed laser deposition. *Adv. Mater.*, 2015, **27**(27): 4013–4019.
- [46] ZHU Z, BAI Y, ZHANG T, *et al.* High-performance hole- extraction layer of Sol-Gel-processed NiO nanocrystals for inverted planar perovskite solar cells. *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2014, **53**(46): 12571–12575.
- [47] GREEN M A, HO-BAILLIE A, SNAITH H J. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photon.*, 2014, **8**(7): 506–514.
- [48] HU L, PENG J, WANG W, *et al.* Sequential deposition of CH₃NH₃PbI₃ on planar NiO film for efficient planar perovskite solar cells. *ACS Photon.*, 2014, **1**(7): 547–553.
- [49] WANG K C, SHEN P S, LI M H, *et al.* Low-temperature sputtered nickel oxide compact thin film as effective electron blocking layer for mesoscopic NiO/CH₃NH₃PbI₃ perovskite heterojunction solar cells. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2014, **6**(15): 11851–11858.
- [50] ZUO C T, DING L M. Solution-processed Cu₂O and CuO as hole transport materials for efficient perovskite solar cells. *Small*, 2015, **11**(41): 5528–5532.
- [51] WANG J T W, BALL J M, BAREA E M, *et al.* Low-temperature processed electron collection layers of graphene/TiO₂ nanocomposites in thin film perovskite solar cells. *Nano Lett.*, 2014, **14**(2): 724–730.
- [52] 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. *Adv. Mater.*, 2015, **27**(4): 695–701.
- [53] ZUO L, GU Z, YE T, *et al.* Enhanced photovoltaic performance of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells through interfacial engineering using self-assembling monolayer. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**(7): 2674–2679.
- [54] BAI Y, CHEN H, XIAO S, *et al.* Effects of a molecular monolayer modification of NiO nanocrystal layer surfaces on perovskite crystallization and interface contact toward faster hole extraction and higher photovoltaic performance. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, doi: 10.1002/adfm.201505215.
- [55] RYU S, NOH J H, JEON N J, *et al.* Voltage output of efficient perovskite solar cells with high open-circuit voltage and fill factor. *Energ. Environ. Sci.*, 2014, **7**(8): 2614–2618.
- [56] YANG D, YANG R, ZHANG J, *et al.* High efficiency flexible perovskite solar cells using superior low temperature TiO₂. *Energ. Environ. Sci.*, 2015, **8**(11): 3208–3214.
- [57] ZHOU H, CHEN Q, LI G, *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 2014, **345**(6196): 542–546.
- [58] DONG H P, LI Y, WANG S F, *et al.* Interface engineering of perovskite solar cells with PEO for improved performance. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**(18): 9999–10004.
- [59] XING G C, WU B, CHEN S, *et al.* Interfacial electron transfer barrier at compact TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ heterojunction. *Small*, 2015, **11**(29): 3606–3613.
- [60] JENA A K, CHEN H W, KOGO A, *et al.* The interface between FTO and the TiO₂ compact layer can be one of the origins to hysteresis in planar heterojunction perovskite solar cells. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2015, **7**(18): 9817–9823.
- [61] WOJCIECHOWSKI K, STRANKS S D, ABATE A, *et al.* Heterojunction modification for highly efficient organic-inorganic perovskite solar cells. *ACS Nano*, 2014, **8**(12): 12701–12709.
- [62] WANG J, QIN M, TAO H, *et al.* Performance enhancement of perovskite solar cells with Mg-doped TiO₂ compact film as the hole-blocking layer. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **106**(12): 121104.
- [63] YUAN Z, WU Z, BAI S, *et al.* Hot-electron injection in a sandwiched TiO_x-Au-TiO_x structure for high-performance planar perovskite solar cells. *Adv. Energ. Mater.*, 2015, **5**(10): 1500038.
- [64] XING G, MATHEWS N, SUN S, *et al.* Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃. *Science*, 2013, **342**(6156): 344–347.
- [65] NOEL N K, STRANKS S D, ABATE A, *et al.* Lead-free or-

- ganic-inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications. *Energ. Environ. Sci.*, 2014, **7(9)**: 3061–3068.
- [66] MAHMOOD K, SWAIN B S, KIRMANI A R, *et al.* Highly efficient perovskite solar cells based on a nanostructured WO₃-TiO₂ core-shell electron transporting material. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3(17)**: 9051–9057.
- [67] ZHU Z, ZHENG X, BAI Y, *et al.* Mesoporous SnO₂ single crystals as an effective electron collector for perovskite solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, **17(28)**: 18265–18268.
- [68] WANG C, TANG Y, HU Y, *et al.* Graphene/SrTiO₃ nanocomposites used as an effective electron-transporting layer for high-performance perovskite solar cells. *RSC Adv.*, 2015, **5(64)**: 52041–52047.
- [69] SON D Y, IM J H, KIM H S, *et al.* 11% efficient perovskite solar cell based on ZnO nanorods: an effective charge collection system. *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118(30)**: 16567–16573.
- [70] KOGO A, SANEHIRA Y, IKEGAMI M, *et al.* Brookite TiO₂ as a low-temperature solution-processed mesoporous layer for hybrid perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3(42)**: 20952–20957.
- [71] WANG H, ABU SAYEED M, WANG T. Perovskite solar cells based on nanocrystalline SnO₂ material with extremely small particle sizes. *Aust. J. Chem.* 2015, **68(11)**: 1783–1788.
- [72] CAI B, ZHONG D, YANG Z, *et al.* An acid-free medium growth of rutile TiO₂ nanorods arrays and their application in perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3(4)**: 729–733.
- [73] SON D Y, BAE K H, KIM H S, *et al.* Effects of seed layer on growth of ZnO nanorod and performance of perovskite solar cell. *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119(19)**: 10321–10328.
- [74] HAN G S, CHUNG H S, KIM D H, *et al.* Epitaxial 1D electron transport layers for high-performance perovskite solar cells. *Nanoscale*, 2015, **7(37)**: 15284–15290.
- [75] JENNINGS J R, GHICOV A, PETER L M, *et al.* Dye-sensitized solar cells based on oriented TiO₂ nanotube arrays: transport, trapping, and transfer of electrons. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130(40)**: 13364–13372.
- [76] TATHAVADEKAR M C, AGARKAR S A, GAME O S, *et al.* Enhancing efficiency of perovskite solar cell via surface microstructuring: Superior grain growth and light harvesting effect. *Solar Energy*, 2015, **112**: 12–19.
- [77] FAKHARUDDIN A, DI GIACOMO F, AHMED I, *et al.* Role of morphology and crystallinity of nanorod and planar electron transport layers on the performance and long term durability of perovskite solar cells. *J. Power Sources*, 2015, 283: 61–67.
- [78] ZHENG X, WEI Z, CHEN H, *et al.* Designing nanobowl arrays of mesoporous TiO₂ as an alternative electron transporting layer for carbon cathode-based perovskite solar cells. *Nanoscale*, 2016, **8(12)**: 6393–6402.
- [79] CHEN H, WEI Z, YAN K, *et al.* Liquid phase deposition of TiO₂ nanolayer affords CH₃NH₃PbI₃/nanocarbon solar cells with high open-circuit voltage. *Faraday Discuss.*, 2014, **176**: 271–286.
- [80] MAHMOOD K, SWAIN B S, AMASSIAN A. Highly efficient hybrid photovoltaics based on hyperbranched three-dimensional TiO₂ electron transporting materials. *Adv. Mater.*, 2015, **27(18)**: 2859–2865.
- [81] MALI S S, SHIM C S, PARK H K, *et al.* Ultrathin atomic layer deposited TiO₂ for surface passivation of hydrothermally grown 1D TiO₂ nanorod arrays for efficient solid-state perovskite solar cells. *Chem. Mater.*, 2015, **27(5)**: 1541–1551.
- [82] KIM D H, HAN G S, SEONG W M, *et al.* Niobium doping effects on TiO₂ mesoscopic electron transport layer-based perovskite solar cells. *Chemsuschem*, 2015, **8(14)**: 2392–2398.
- [83] ITO S, TANAKA S, MANABE K, *et al.* Effects of surface blocking layer of Sb₂S₃ on nanocrystalline TiO₂ for CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118(30)**: 16995–17000.
- [84] GUO X, DONG H, LI W, *et al.* Multifunctional MgO layer in perovskite solar cells. *Chemphyschem*, 2015, **16(8)**: 1727–1732.
- [85] LISTORTI A, JUAREZ-PEREZ E J, FRONTERA C, *et al.* Effect of mesostructured layer upon crystalline properties and device performance on perovskite solar cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6(9)**: 1628–1637.
- [86] GUARNERA S, ABATE A, ZHANG W, *et al.* Improving the long-term stability of perovskite solar cells with a porous Al₂O₃ buffer layer. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6(3)**: 432–437.
- [87] CHEN W, WU Y, LIU J, *et al.* Hybrid interfacial layer leads to solid performance improvement of inverted perovskite solar cells. *Energ. Environ. Sci.*, 2015, **8(2)**: 629–640.
- [88] DYMSHITS A, ROTEM A, ETGAR L. High voltage in hole conductor free organo metal halide perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2(48)**: 20776–20781.
- [89] LIU T, LIU L, HU M, *et al.* Critical parameters in TiO₂/ZrO₂/carbon-based mesoscopic perovskite solar cell. *J. Power Sources*, 2015, **293**: 533–538.
- [90] LIU Z, ZHANG M, XU X, *et al.* p-Type mesoscopic NiO as an active interfacial layer for carbon counter electrode based perovskite solar cells. *Dalton T.*, 2015, **44(9)**: 3967–3973.
- [91] CAO K, ZUO Z, CUI J, *et al.* Efficient screen printed perovskite solar cells based on mesoscopic TiO₂/Al₂O₃/NiO/carbon architecture. *Nano Energy*, 2015, **17**: 171–179.
- [92] CAO K, CUI J, ZHANG H, *et al.* Efficient mesoscopic perovskite solar cells based on the CH₃NH₃PbI₂Br light absorber. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3(17)**: 9116–9122.