

钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展

丁雄傑 倪露 马圣博 马英壮 肖立新 陈志坚

progress in electron-transport materials in application of perovskite solar cells

Ting Hung-Kit Ni Lu Ma Sheng-Bo Ma Ying-Zhuang Xiao Li-Xin Chen Zhi-Jian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038802 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I3>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高效率钙钛矿太阳电池发展中的关键问题

Key issues in highly efficient perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038404 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038404>

钙钛矿太阳电池综述

A review of the perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038805>

预先合成量子点组装制备高效量子点太阳电池

Pre-synthesized quantum dots deposition approach to obtain high efficient quantum dot solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038806 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038806>

金属氧化物基杂化型聚合物太阳电池研究

Hybrid polymer-based solar cells with metal oxides as the main electron acceptor and transporter

物理学报.2015, 64(3): 038804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038804>

影响杂化钙钛矿太阳能电池稳定性的因素探讨

Factors influencing the stability of perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038803>

## 专题: 新型太阳能电池专题

## 钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展\*

丁雄傑<sup>1)</sup> 倪露<sup>2)</sup> 马圣博<sup>1)</sup> 马英壮<sup>1)</sup> 肖立新<sup>1)</sup> 陈志坚<sup>1)†</sup>

1)(北京大学物理学院, 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

2)(烟台开发区高级中学, 烟台 264006)

(2014年10月21日收到; 2014年11月18日收到修改稿)

有机-无机杂化的卤素钙钛矿材料在2009年首次应用在光伏器件中, 而后有关此类型太阳能电池的报道数量呈井喷式增长. 至2014年5月钙钛矿电池光电转化效率已接近20%, 已超过有机及染料敏化太阳能电池的效率, 且有望达到单晶硅太阳能的水平, 成为光伏发电领域中的希望之星. 在钙钛矿电池中, 电子传输材料与吸收层的电子选择性接触对提高光电转化效率起到重要作用, 尤其在正置结构器件中, 电子传输层的介观结构直接影响钙钛矿的生长情况. 同时, 电子传输层的化学性质及其界面也会对电池的稳定性和寿命产生影响. 本文总结了电子传输材料在该类电池中的研究现状和热点, 并按材料的化学组分不同, 将电子传输材料分为三类: 金属氧化物、有机小分子和复合材料, 详细地介绍了电子传输材料在钙钛矿太阳能电池中的作用和近来的最新进展.

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 电子传输材料, 电子选择性接触

PACS: 88.40.H-, 73.23.-b

DOI: 10.7498/aps.64.038802

## 1 引言

面对化石能源的日渐枯竭以及其在使用中对环境的污染, 新型能源开发为人类文明可持续发展提供重要保障, 太阳能光伏是最具有前景的方案. 如何提高太阳能电池的光电转化效率来降低光伏发电成本, 是目前光伏领域的核心研究课题. 有机无机杂化的卤素钙钛矿材料在2009年首次被用于太阳能电池中, 当时其光电转化效率只有3.8%<sup>[1]</sup>. 2011年后人们对该电池的研究取得一系列突破<sup>[2, 3]</sup>, 其光电转化效率于2013年超过15%<sup>[4, 5]</sup>, 在2014年5月已经实现19.3%<sup>[6]</sup>. 短短两年内, 钙钛矿太阳能电池的效率先后超越有机太阳能电池(11%)和染料敏化电池(13%)<sup>[7]</sup>, 有望可达到单晶硅太阳能电池(25.6%, 松下公司日本2014.4.11)的水平<sup>[8]</sup>. 随着钙钛矿太阳能电池效率纪录不断被刷新, 人们开始更加关注该电池的稳定性、使用寿命、重金属元素铅的替代和大面积柔性器件的制备等方面的研究.

性、使用寿命、重金属元素铅的替代和大面积柔性器件的制备等方面的研究.

在固态钙钛矿太阳能电池中最典型的吸收层是有机金属三卤化物 $ABX_3$ (A:  $CH_3NH_3^+$ ,  $CH_3CH_2NH_3^+$  或  $HN=CHNH_3^+$  等; B:  $Pb^{2+}$  或  $Sn^{2+}$ ; X: I, Br 或 Cl), 其晶体结构如图1所示, 其中B与X形成正八面体对称结构, B位于八面体的中心, 形成 $BX_6$ 的立方对称结构, A则分布在八面体组成的中心形成立方体, 从而形成三维的周期性结构<sup>[9]</sup>. 钙钛矿的三维结构严格取决于三种离子的半径, 稳定的钙钛矿结构的容限因子(tolerance factor)  $t$ (其中  $t = (R_A + R_X)/[2^{1/2}(R_B + R_X)]$ ,  $R$  为对应的离子半径)应该在(0.78—1.05)的范围内, 随着 $t$ 值的偏离, 会导致晶体的立方结构转变为三斜晶系.  $CH_3NH_3PbX_3$  是直接带隙半导体  $CH_3NH_3PbI_3$  和  $CH_3NH_3PbBr_3$  的禁带宽度分别约1.5 eV和2.3 eV<sup>[10, 11]</sup>, 当入射光的能量大于其禁带宽度时, 光子被吸收而产生激子激发过程的

\* 国家自然科学基金(批准号: 61177020, 11121091)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zjchen@pku.edu.cn

实质是处于价带顶的X阴离子2p轨道上电子跃迁到位于导带底的过渡金属B阳离子的d轨道上<sup>[12]</sup>. X=I<sup>-</sup>和Br<sup>-</sup>时,激子的束缚能分别为50 meV和76 meV<sup>[13]</sup>属于Wannier-Mott激子,不同于有机半导体材料中的Frenkel激子,其束缚能小于室温下的 $kT$ ,所以光生电子空穴对可在室温分离,不需要

借助给体和受体界面的内建电场的诱导<sup>[14,15]</sup>即激子能在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 材料内部实现分离.分离后电子通过和n型半导体连接的阴极进入电路,空穴被阳极收集,形成外电流,完成整个光伏效应的过程.

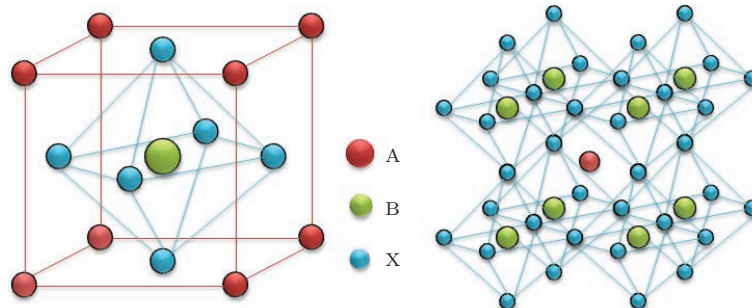


图1 钙钛矿材料的晶体结构<sup>[11]</sup>

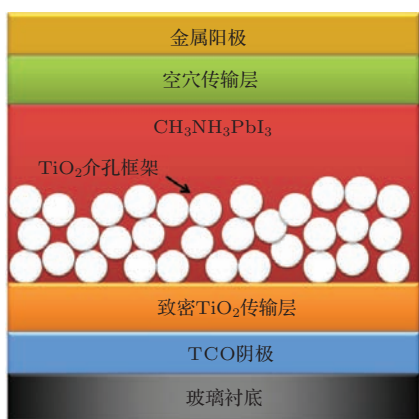


图2 介观结构钙钛矿太阳能电池结构图

钙钛矿太阳能电池的结构主要可以分为介观结构(meso-superstructured)和平面异质结结构(planer heterojunction)两类,每类都有对应的正置结构和倒置结构器件.需说明一点,与有机太阳能电池不同,我们一般把制备顺序为基底/阴极/电子传输层/钙钛矿吸收层/空穴传输层/阳极的钙钛矿太阳能电池称为正置结构器件,反之为倒置结构器件.如图2所示,最典型的介观结构钙钛矿太阳能电池是以致密 $\text{TiO}_2$ 为电子传输材料,介孔 $\text{TiO}_2$ 为框架,在其表面生长 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 后,沉积p型半导体材料作为空穴传输层<sup>[16]</sup>.在两步溶液法生长钙钛矿过程中,介孔 $\text{TiO}_2$ 框架限制 $\text{PbI}_2$ 晶体尺度在22 nm左右,避免其反应时间过长导致钙钛矿再次溶解<sup>[4]</sup>.平面异质结器件,结构相对更简单,能更加灵活地应用到柔性和叠层太阳能上.由于钙

钛矿材料中Wannier-Mott激子在界面和体内都能实现分离,并且材料本身可以同时传导空穴和电子<sup>[17]</sup>所以将钙钛矿层置于p型和n型半导体材料之间组成pin结构,或者直接与n型半导体材料接触形成pn异质结,如图3所示,都能实现载流子的收集.平面异质结器件往往比较更高填充因子FF(70%—80%)<sup>[18]</sup>,目前报道的光电转化效率也达到15%以上<sup>[19,20]</sup>.然而,最近研究表明,平面异质结器件比介观结构有更明显的迟滞现象(hysteresis)<sup>[21,22]</sup>,较快的扫描电压会导致测试效率偏高,可能需要重新验证数据的准确性.

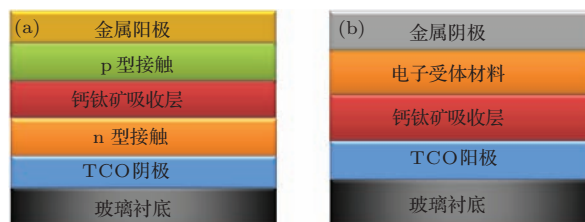


图3 平面异质结钙钛矿太阳能电池结构图 (a) pin结构; (b) pn异质结结构

为了提高钙钛矿太阳能电池的效率和寿命,通常会在钙钛矿吸收层与电极间引入各种辅助层:注入层(injection layer)提高载流子(空穴和电子)在金属与半导体界面的注入效率,传输层(transport layer)平衡载流子在各层之间的传输及阻挡层(blocking layer)防止激子在电极界面复合猝灭,一种优秀的电子传输材料往往也具备了提高电子注入和阻挡空穴的作用.在已报道的高效率钙钛矿太

太阳能电池中, 二氧化钛 TiO<sub>2</sub> 是使用率最高的电子传输层材料. 目前该领域研究所关注的焦点大致在三个方面: 1) 如何解决 TiO<sub>2</sub> 在紫外光照下, 其表面的氧分子解吸附所造成的器件不稳定性问题. 2) 如何低温下 (< 150°C) 制备 TiO<sub>2</sub> 或其他电子传输层, 以应用于柔性结构器件的生产. 3) 尝试使用有机或者复合材料来替代介孔 TiO<sub>2</sub> 纳米结构框架或致密 TiO<sub>2</sub> 电子传输层的研究. 为了全面了解该领域中电子传输材料的应用和研究现状, 本文将从钙钛矿太阳能电池的基本原理出发, 按材料的化学组分不同将电子传输材料分为金属氧化物、有机小分子和复合材料三类, 全面地总结和分析了它们在钙钛矿太阳能电池中的作用和近来的最新研究进展.

## 2 电子传输材料在钙钛矿太阳能电池中的应用

### 2.1 电子传输材料的电荷传输机理

电子传输材料是指能接受带负电荷的电子载流子并传输电子载流子的材料, 通常具有较高电子亲和能和离子势的半导体材料(即 n 型半导体)被用作电子传输材料.

电子在 n 型无机半导体内的传输由内建电场驱动的定向漂移和晶格的热振动造成的散射作用的两个过程共同支配, 其迁移率可表示为  $\mu = e\tau/m_e^*$  (式中  $e$  为基本电量,  $\tau$  为平均自由时间,  $m_e^*$  为电子的有效质量). 较小能隙的直接带隙半导体具有较小的电子有效质量, 从而有更高电子迁移率. 缺陷和杂质的对无机半导体的电学性质有强烈影响, 如在 TiO<sub>2</sub> 中引入氧空位能使电子有效质量

变小和减少电子的散射概率<sup>[23]</sup>, 使迁移率提高.

与无机半导体不同, 有机半导体(小分子和聚合物)中的分子是通过微弱的范德华力疏松地束缚在一起, 因此没有延续的能带, 它分子内的电荷传导主要依赖于由碳单键和双键交替形成的  $\pi$ - $\pi^*$  共轭体系,  $\pi$  键分子轨道被称为最高占有轨域(HOMO),  $\pi^*$  反键分子轨道被称为最低未占有轨域(LUMO), 它们分别类似于无机半导体中的价带和导带. 这些共轭体系中存在比较自由去定域化(delocalized)的  $\pi$  电子, 但也被局限在分子内, 电子在分子间的传递则通过跳跃(hopping)的方式来实现<sup>[24]</sup>, 即在电场的驱动下, 电子从钙钛矿材料注入到有机分子的 LUMO 能级后, 经由跳跃至另一个分子的 LUMO 能级, 直至到达阴极. 由于电子的移动过程往往伴有核的运动, 因此有机电子传输材料的迁移率一般比无机电子传输材料的低.

### 2.2 电子传输材料在钙钛矿太阳能电池中的作用

电子传输材料的基本作用是与钙钛矿吸收层形成电子选择性接触(electron selective contact), 则要满足能级匹配(图 4 列举了一些常见电子传输材料的 LUMO 或者导带能级), 提高光生电子抽取效率, 并有效地阻挡空穴向阴极方向迁移, 通过分别控制电子传输层和空穴传输层的厚度, 能平衡载流子在各层的传输, 避免电荷积累对器件寿命的影响. 另外, 在钙钛矿太阳能电池中, 电子传输材料经常被用于形成介观框架, 除了有利于钙钛矿晶体的生长, 同时缩短光生电子从钙钛矿体内到 n 型半导体间的迁移距离, 能有效降低复合率. 鉴于钙钛

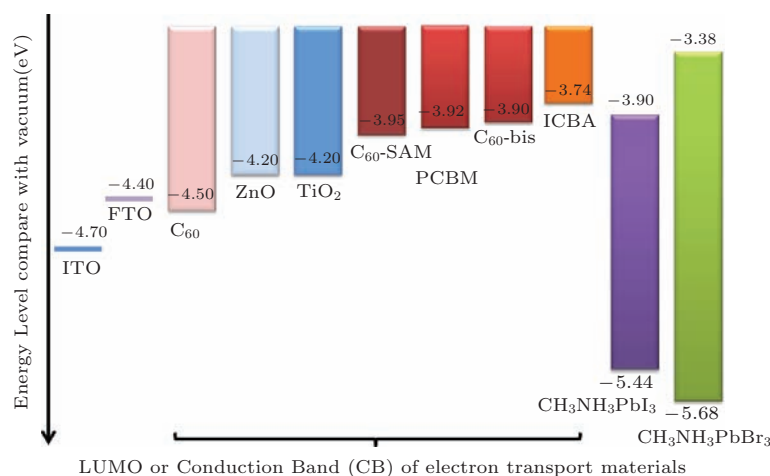


图 4 常见电子传输材料的 LUMO(导带) 能级示意图

矿吸收材料的优越载流子传输性能,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的电子和空穴迁移率达到  $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  量级<sup>[25]</sup>并拥有大于  $100 \text{ nm}$  的扩散长度(在  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  中更高达  $1 \mu\text{m}$ )<sup>[26,27]</sup>, 最近出现不少无空穴传输层(hole conductor free)的异质结钙钛矿太阳能电池取得高效率的报道<sup>[28-31]</sup>, 但并没有高效无电子传输层钙钛矿太阳能电池器件的相关报道, 曾经有学者直接在FTO制备  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  太阳能电池, 仅得到  $1.8\%$  的效率和  $0.33$  的填充因子, 而相同制备工艺但以  $\text{TiO}_2$  为电子传输层的器件最高效率可达  $13.7\%$ <sup>[32]</sup>. 可见, 至少在目前电子传输层对于钙钛矿太阳能电池来说是不可或缺的.

### 2.3 电子传输层对钙钛矿电池稳定性的影响

尽管采用  $\text{TiO}_2$  作为电子传输层的钙钛矿太阳能电池能获得较高效率, 其存在一个不可避免缺点是介孔结构  $\text{TiO}_2$  在紫外光照下, 器件性能迅速衰减, 此不稳定性主要归咎于  $\text{TiO}_2$  表面分子氧的解吸附. 我们知道在  $\text{TiO}_2$  中, 特别在其表面上存在很多氧空位(或  $\text{Ti}^{3+}$  缺陷态)<sup>[33]</sup>, 这些深能级缺陷会吸附大气中氧分子<sup>[34]</sup>, 从而形成电荷转移络合物  $\text{O}_2\text{-Ti}^{4+}$ <sup>[35]</sup>, 这种氧吸附并不稳定. Leijtens 等<sup>[36]</sup> 提出了解吸附所引起的衰退机制(如图 5 所示), 在紫外光激发下  $\text{TiO}_2$  价带上的空穴与氧吸附点上的电子复合, 吸附的氧分子被释放<sup>[37,38]</sup>, 形成导带上的一个自由电子和一个带正电荷的氧空位, 自由电子很快与空穴传输材料上富余的空穴复合. 因为留下的氧空位所造成的缺陷态能级大约在导带底以下  $1 \text{ eV}$  处<sup>[39]</sup>, 光生电子会通过分子的振动能级转移到这些深缺陷态中, 这部分电子无法再次跃迁到电子传输层的导带上, 最终结果只能与内部的空穴复合或被局域到这些表面缺陷中, 导致器件的短路电流显著下降. 除了上述原因外, 笔者认为这种带正电的氧空位容易从碘阴离子中获得电子, 使其变为碘分子, 破坏了  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  与  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  和  $\text{H}^+$  的化学平衡, 导致  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  降解为  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{HI}$  和  $\text{PbI}_2$ . 虽然此问题可以通过在器件前添加紫外线过滤器来改善, 这无疑增加了后期的工业加工成本. 目前的研究主要通过修饰多孔  $\text{TiO}_2$ 、去掉多孔  $\text{TiO}_2$  层结构直接使用致密  $\text{TiO}_2$  层或用其他材料替代  $\text{TiO}_2$  等手段来改善这个问题,

具体的实验工作将会在下一章介绍和讨论.

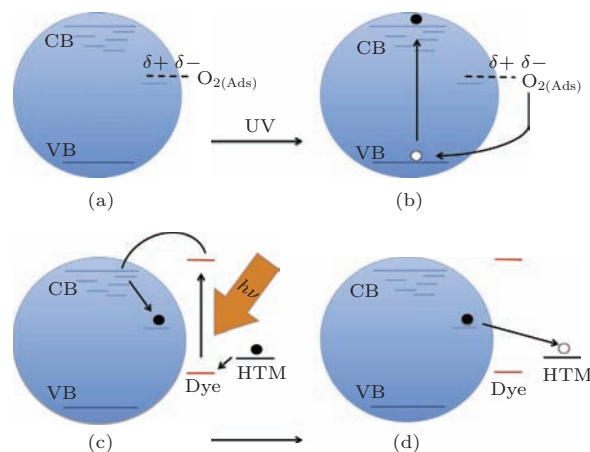


图5  $\text{TiO}_2$  型钙钛矿太阳能电池在紫外光下的衰退机制<sup>[36]</sup>

## 3 电子传输材料在钙钛矿太阳能电池中的研究进展

随着钙钛矿薄膜的生长制备工艺的改善, 钙钛矿太阳能电池逐渐趋近于它的理论效率. 要使效能获得进一步提升, 必须精妙地控制整个器件内的载流子动力学过程. 下面本文将电子传输材料分为金属氧化物、有机小分子和复合材料三类, 通过总结国内外相关报道, 详细介绍其制备工艺和在钙钛矿太阳能电池中的作用, 给读者制备器件时提供参考.

### 3.1 金属氧化物电子传输材料

在钙钛矿太阳能电池中, 介孔(mesoporous)  $\text{TiO}_2$  是最典型的纳米框架材料, 致密  $\text{TiO}_2$  则起到传输电子的作用.  $\text{TiO}_2$  存在三种同质异形体: 锐钛矿(anatase), 金红石(rutile)与板钛矿(brookite). 其中只有金红石是热动力学稳定相, 锐钛矿会在  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  时不可逆地转变为金红石, 而板钛矿则只会稳定在有杂质的矿物中, 或者作为锐钛矿结晶过程中的一个中间相<sup>[38]</sup>. 锐钛矿  $\text{TiO}_2$  在钙钛矿光伏器件中使用最多, 通常以气溶胶喷雾热解法(aerosol spray pyrolysis)<sup>[4,39]</sup> 和旋涂<sup>[40,41]</sup> 等手段制备, 在制备过程中往往需要  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  高温煅烧使无定形相转变为锐钛矿相以提高传输能力. 高温处理严重限制了锐钛矿  $\text{TiO}_2$  在柔性塑料基底上的应用, 由此产生对低温制备  $\text{TiO}_2$  技术的各种诉求. Wojciechowski 等<sup>[42]</sup> 将直径小于  $5 \text{ nm}$  的锐钛

矿相 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒分散在二异丙氧基双乙酰丙酮钛 (titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate), TiAcAc, 结构式见图 6 (a) 的乙醇溶液中, TiAcAc 的作用是作为分散的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的“导电黏合剂”, 旋涂后经过 150°C 退火所形成的稠密 TiO<sub>2</sub> 的电导率 ( $8.32 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 明显大于高温烧结所得致密 TiO<sub>2</sub> 的 ( $0.11 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 由此得到 15.9% 的光电转化效率. Conings 等 [43] 在 Wojciechowski 等 [42] 的类似方法上改变了 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的制备, 他们用钛酸异丙酯 (titanium isopropoxide, TIP, 结构见图 6 (b)) 和硝酸混合, 经水解后得到平均 6nm 的锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒, 这可以使致密 TiO<sub>2</sub> 的退火温度降低到 135°C.

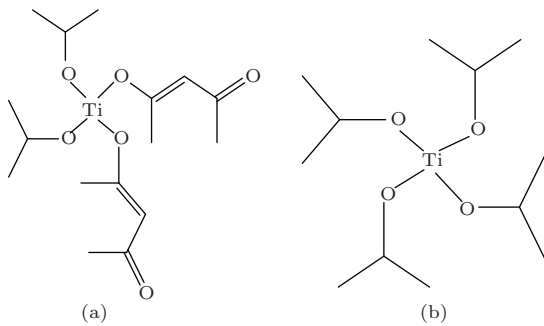


图 6 常用钛酸酯的分子结构式 (a) TiAcAc; (b) TIP

金红石相 TiO<sub>2</sub> 拥有温度更低的制备方法, Yella 等 [32] 使用化学浴沉积法 (chemical bath deposition), 在 70 °C 通过控制 TiCl<sub>4</sub> 的浓度在 FTO 上生成一层致密金红石相 TiO<sub>2</sub>, 同时在其表面会长出星形的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒, 总厚度可由 10 nm 变化至数微米. 从表 1 的器件性能对比可以看出, 基于金红石相 TiO<sub>2</sub> 的器件效率 (13.7%) 稍低于基于气溶胶喷雾热解法高温制备的锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 器件

(15.0%) [4], 而却短路电流相差无几, 尽管金红石相 TiO<sub>2</sub> 的电子迁移率低于锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的 [44], 但这种低温制备的金红石相 TiO<sub>2</sub> 厚度只需 25—30 nm, 因此电导率不是器件性能的瓶颈, 效率较低主要由于 FF 因子, 这应该与钙钛矿吸收层的制备工艺或介孔结构的表面形貌有关.

另外, 值得一提的是, 低温制备的氧化钛也有用于倒置结构中. Docampo 等 [45] 在平面倒置结构 FTO/PEDOT:PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PC<sub>60</sub>BM 上旋涂 TIP 和盐酸的异丙醇前驱液, 再经过 130°C 退火生成具有氧空位的致密 TiO<sub>x</sub> 作为电子传输层, 得到 9.8% 的光电转化效率, 而且同样的结构在柔性高分子聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 上组装成的柔性太阳能电池的效率也达到 6.4%. 然而, 这种方法制备的 TiO<sub>x</sub> 需要一个光浸润 (light soaking) 的过程 [46], 器件需要暴露在空气中持续光照 10 min 才能达到最大效率.

除了上述提及的研究, 使用 TiO<sub>2</sub> 作为电子传输层的高效太阳能电池多不胜数, 高电导率的 TiO<sub>2</sub> 已经不再需要高温烧结来获得. 除了 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒外, 低温制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒 [43] 和静电纺丝制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米纤维 [44] 等其他介观结构也被用作框架材料, 并得到效率近 10% 的固态钙钛矿太阳能电池和钙钛矿染料敏化电池. 尽管如此, 由 TiO<sub>2</sub> 内的氧空位给钙钛矿太阳能电池带来不稳定性问题尚未得到彻底解决, 因为完全去除氧空位会导致 TiO<sub>2</sub> 的传输性能下降. 无论在锐钛矿或金红石晶型中, 氧空位体系都比无氧空位体系有更高的电子迁移率 [49]. 笔者认为后更多的工作会针对 TiO<sub>2</sub> 中氧空位的浓度来展开, 以寻求器件性能和稳定性的最优化.

表 1 几种以 TiO<sub>2</sub> 作为电子传输层的典型钙钛矿太阳能电池的性能比较

钙钛矿材料	电子传输层	制备温度/°C	$J_{sc}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{oc}/\text{V}$	FF/%	PCE/%	文献
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>	anatase TiO <sub>2</sub>	500	20.0	0.99	0.73	15.0	[4]
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub>	anatase TiO <sub>2</sub>	150	21.5	1.02	0.71	15.9	[42]
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub>	anatase TiO <sub>2</sub>	135	21.0	0.94	0.69	13.6	[43]
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>	rutile TiO <sub>2</sub>	70	19.8	1.05	0.64	13.7	[32]
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>	PC <sub>60</sub> BM & TiO <sub>x</sub>	130	15.8	0.94	0.66	9.8	[45]
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>	rutile TiO <sub>2</sub> (nanorod)	300	15.6	0.96	0.63	9.4	[47]
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>	anatase TiO <sub>2</sub> & TiO <sub>2</sub> (nanofibers)	500	15.9	0.98	0.63	9.8	[48]

ZnO拥有无需高温烧结易于制备成大面积薄膜等优点且相比TiO<sub>2</sub>具有更高的电子迁移率<sup>[50]</sup>. ZnO薄膜可通过化学浴沉积<sup>[51]</sup>, 溶胶凝胶(SOL-GEL)<sup>[52]</sup>, 溅射或者电沉积(electrodeposition)<sup>[53]</sup>等低温工艺获得. Kumar等<sup>[54]</sup>以电沉积法制备致密ZnO和化学浴沉积的制备ZnO纳米棒, 在玻璃和PET柔性衬底上分别取得了光电转换效率为8.9%和2.6%的钙钛矿太阳能电池. Son等<sup>[55]</sup>将纳米TiO<sub>2</sub>框架替代为电子传输能力更高的ZnO纳米结构, 在此框架上生长的CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>太阳能电池效率达11%. Liu等<sup>[56]</sup>直接以ZnO纳米颗粒作为电子传输层材料, 结合低温工艺(≤65 °C), 在玻璃和PET柔性衬底上分别制备出了光电转换效率高达15.7%和10%的平面异质结器件. ZnO不仅在性能上与TiO<sub>2</sub>可比拟, 且拥有很好的稳定性. Hagfeldt等<sup>[57]</sup>用ZnO纳米棒替代多孔TiO<sub>2</sub>作为电子传输层, 所得到的钙钛矿太阳能电池在没有封装情况下, 暴露在空气中500 h后, 效率仅由原来的5.0%下降到4.35%.

使用其他金属氧化物作为电子传输层的报道并不多, 而且性能远不如TiO<sub>2</sub>和ZnO. 例如, 三氧化钨WO<sub>3</sub> (LUMO ~ -4.15 eV, HOMO ~ -7.30 eV)有很好的稳定性, 甚至能耐强酸腐蚀, 且具有比TiO<sub>2</sub>更高的迁移率<sup>[58]</sup>, 但单独使用WO<sub>3</sub>纳米结构作为电子传输材料制备的钙钛矿太阳能电池效率只有2.1%—3.8%的转化效率<sup>[59]</sup>, 需要在其表面覆盖TiO<sub>2</sub>纳米颗粒, 防止载流子在WO<sub>3</sub>和钙钛矿界面复合<sup>[60]</sup>, 效率才能提升到11.2%<sup>[61]</sup>. 而以二元氧化物Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>作为的电子传输层的器件效率也只有6.6%的光电转化率<sup>[62]</sup>. 另外, 如SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>等氧化物曾经被证实可作为染料敏化电池(DSSCs)的光电极<sup>[58,62]</sup>, 虽然它们在DSSCs中的性能不如TiO<sub>2</sub>, 但也可以给钙钛矿光伏电池的电子传输材料研究提供参考.

### 3.2 有机小分子电子传输材料

有机电子传输材料应用在钙钛矿太阳能电池中的种类并不多, 由于溶解PbI<sub>2</sub>一般使用 $\gamma$ 羟基丁酸内酯(GBL)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜等(DMSO)等溶剂, 它们对很多有机物有不错的溶解性, 很容易破坏纳米级的电子传输层. 所以有机小分子型电子传输材料大多应用在倒置结构器件中, 沉积在钙钛矿吸收层的上面, 最常见的材料是富勒烯和它的衍生物(图7). 富勒烯及

其衍生物具有很好电子迁移率, 有报道在经胺基改性Si/SiO<sub>2</sub>表面上生长的C<sub>60</sub>制备出的OFET器件, 场效应迁移率达0.3 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup><sup>[63]</sup>, 而利用分子束外延制备的C<sub>60</sub>薄膜的迁移率更高达0.56 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup><sup>[64]</sup>. C<sub>60</sub>的衍生物为改善溶解性和调整能级, 引入了一些取代基和取代烷基链, 会阻碍C<sub>60</sub>本身的 $\pi$ - $\pi$ 堆叠, 使电子迁移率会降低一些, 但仍能满足太阳能电池的性能要求. 早在有机太阳能电池中, 富勒烯衍生物(如PCBM等)作为电子的受体材料(acceptor)与共轭聚合物组成的体相异质结就利用它们之间的内建电场帮助激子的分离. 而在钙钛矿太阳能电池中, 激子的束缚力较弱, 在分子热运动能的能量即可使其分离, 所以C<sub>60</sub>衍生物只起电荷的提取和传输作用.

Jeng等<sup>[65]</sup>首次以ITO/PEDOT:PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/Fullerene (derivatives)/BCP/Al这类结构制备被称为钙钛矿/富勒烯混合平面异质结太阳能电池. 他分别蒸镀了30 nm, 25 nm, 30 nm的C<sub>60</sub>, PCBM和ICBA作为电子传输层, 仅得到3.0%, 3.9%, 3.4%的效率. 随着钙钛矿制备工艺的整体提高, Liang等<sup>[66]</sup>在上述结构基础上PCBM与电极间插入一层表面活性剂Bis-C<sub>60</sub>使能级对齐, 得到11.8%的光电转化效率. 与此同时, Wang等<sup>[67]</sup>也使用了ICBA/C<sub>60</sub>和PCBM/C<sub>60</sub>双层结构电子传输层, 前者得到了最高12.2%的效率和80%的填充因子. Xiao等在ITO/PEDOT:PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PC<sub>60</sub>BM/C<sub>60</sub>/BCP/Al结构上改进了钙钛矿层的制备工艺, 使用分步旋涂法得到光电转化效率为15.3%的平面异质结钙钛矿太阳能电池<sup>[19]</sup>, 溶剂退火后可提高到15.6%<sup>[20]</sup>, 且器件效率更稳定.

笔者也是从事钙钛矿/富勒烯平面异质结太阳能电池体系的相关研究工作, 根据实验经验, 富勒烯(衍生物)结构的刚性较强, 与钙钛矿材料界面的接触不如Spiro-MeOTAD或P3HT等柔性结构小分子和聚合物紧密, 要获得高填充因子的器件, 需要把钙钛矿吸收层生长得很平整. 另外, 在有机太阳能电池中修饰PCBM与铝电极间能级匹配所引入的偶极层(LiF, NaBr和CaCl<sub>2</sub>等<sup>[68,69]</sup>)或Na, Ca等低功函碱(土)金属, 并不适合钙钛矿/富勒烯体系的钙钛矿电池, 因为它们有很强吸潮性, 这对于并未被PCBM完全覆盖的钙钛矿界面有很大损害. 未封装的PCBM/LiF/Al结构钙钛矿电池暴露在50%左右湿度的大气下, 几分钟内就可以从肉

眼观察到电池与电极界面的损害, 如图8所示, 而由热蒸镀BCP覆盖界面的PC<sub>60</sub>BM/C<sub>60</sub>/BCP/Al结构的器件则没有观察到此现象. 这说明有

必要从成膜性的角度出发, 寻找有机电子传输材料来替代富勒烯(衍生物)在倒置结构钙钛矿电池的应用.

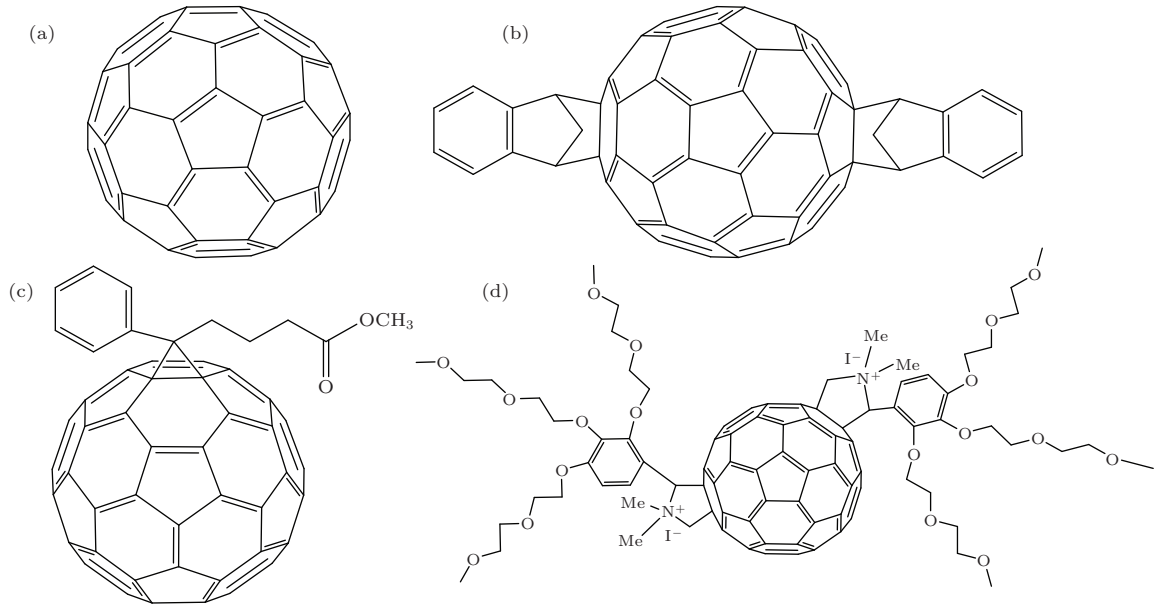


图7 富勒烯及其衍生物的化学结构式 (a) C<sub>60</sub>; (b) ICBA; (c) PC<sub>60</sub>BM; (d) Bis-C<sub>60</sub>

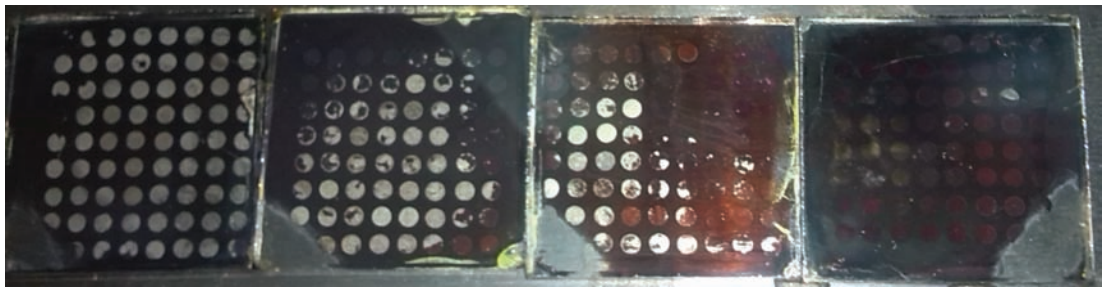


图8 未封装的ITO/PEDOT:PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM/LiF/Al器件暴露在50%湿度大气下的变化, 从右往左暴露时间分别为1 min, 3 min, 4 min, 5 min

### 3.3 复合材料电子传输层

研究表明, 多孔TiO<sub>2</sub>的电子迁移率( $\ll 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>[70-72]</sup>远低于CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, 而在固体钙钛矿太阳能电池中, 纳米结构框架的厚度可达数百纳米甚至上微米, 光电子注入到TiO<sub>2</sub>纳米框架后的传输远不如在钙钛矿材料体内直接迁移到电子传输层有效. 另外, TiO<sub>2</sub>纳米结构的表面陷阱严重地阻碍电子的注入和破坏器件的稳定性, 因此近期出现很多研究, 他们通过使用绝缘材料来替代TiO<sub>2</sub>纳米框架或在多孔TiO<sub>2</sub>增加覆盖层来解决这些问题, 或者通过掺杂来提高TiO<sub>2</sub>的电子传输性能. 这些手段种类繁多, 都是使用一种以上不同的材料作为电子传输层. 为了方便叙述, 本文

将它们归类为复合材料, 在下文中详细介绍其研究进展.

以TiO<sub>2</sub>(compact)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(mesoporous)电子传输层为例, 三卤化物钙钛矿材料渗入到400 nm厚的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米颗粒框架中, 其作用是改善钙钛矿薄膜的均匀性, 抑制针孔(pin-hole)的出现导致的漏电. 与多孔TiO<sub>2</sub>不同的是, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>不允许电子注入因为它的高LUMO能级, 只是作为钙钛矿材料中的一个插入框架. 电子沿着Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米框架的表面, 在钙钛矿体内传输到致密TiO<sub>2</sub>电子传输层如图9所示<sup>[9]</sup>. 用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>替代TiO<sub>2</sub>作为纳米框架可以使烧结温度降低到150 °C, 并获得效率为10.9%的器件<sup>[9]</sup>, 特别是其开路电压为1.1 V, 相对于TiO<sub>2</sub>框架的对比器件有所提高. 另外, 绝缘纳



米框架的优势是没有TiO<sub>2</sub>在紫外光在的氧分子解吸附效应(见2.3节), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体系器件在全光谱太阳光下照射1000 h后, 仍有稳定的光电流输出<sup>[36]</sup>, 这是TiO<sub>2</sub>体系器件不能相比的. 典型采用绝缘材料作为纳米框架的还有Han小组<sup>[73]</sup>使用的厚达2 μm的ZrO纳米框架, 将碘化铅溶液, 碘化甲基铵和5-戊酸碘化铵涂布在多孔膜上, 通过氨基酸的配位使钙钛矿晶体沿着多孔膜的法线生长, 拥有12.8%的转化效率和超过1000 h的稳定性器件.

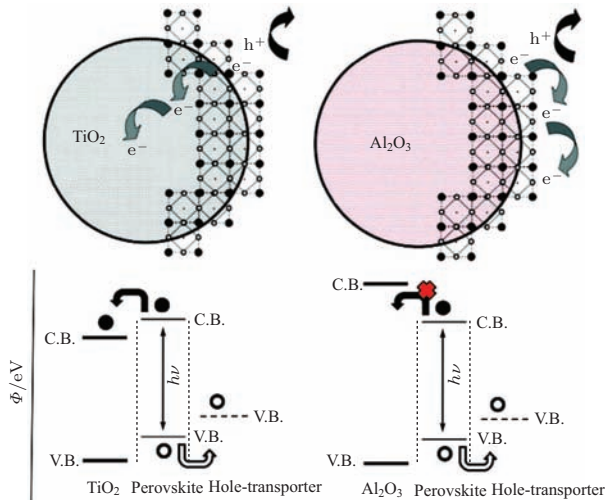


图9 介孔结构钙钛矿太阳能电池的电荷转移和传输示意图(左为TiO<sub>2</sub>纳米框架, 右为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>绝缘纳米框架, 电子以实心圆表示, 空穴以空心圆表示<sup>[9]</sup>)

类似的原理除了使用绝缘材料作为纳米框架外, 也可以通过增加一层覆盖层(capping layer)钝化多孔TiO<sub>2</sub>的表面. 覆盖层材料的LUMO能级只要稍高于钙钛矿材料的, 就能阻碍电子往多孔TiO<sub>2</sub>的注入, 迫使电子在钙钛矿材料中传递. Ogomi等<sup>[74]</sup>在钙钛矿材料和TiO<sub>2</sub>框架界面处插入一层Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 有效地增加了短路电流使器件效率由6.5%提高到7.5%. Abrusci等<sup>[75]</sup>在TiO<sub>2</sub>框架表面引入苯甲酸取代的C<sub>60</sub>自组装单分子膜(C<sub>60</sub>SAM)作为修饰层, 显著提高了电子的收集效率, 电池光电转换效率达到11.7%. 覆盖层能起到阻挡的作用, 可以减少激子复合, 同时降低钙钛矿材料在多孔TiO<sub>2</sub>表面的降解, 使器件更加稳定. Ito等<sup>[76]</sup>用化学沉积法在TiO<sub>2</sub>上生长了一层Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>作为覆盖层后, 器件的光稳定性有很大提高. 没有Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的器件在持续全光谱光照下, 光电转化率在5 h内迅速衰减, 12 h后基本为零, 而相同条件下, 覆盖Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>的器件在12 h候仍能保持原来效率的65%.

与上述不同, 也有研究是通过掺杂来提高TiO<sub>2</sub>的电子迁移率, 如Wang等<sup>[77]</sup>使用石墨烯/TiO<sub>2</sub>纳米颗粒复合材料作为电子传输层, 因为石墨烯具有高电导率及其功函数介于FTO和TiO<sub>2</sub>之间的特性, 因此大大改善了电子的输运性能, 使电池的短路电流和填充因子有明显的提高, 光电转换效率高达15.6%, 且能在低于150 °C的下制备. 此外, Zhou等<sup>[2]</sup>在TiO<sub>2</sub>中掺杂钪元素, 来提高电子传输能力, 并在TiO<sub>2</sub>与ITO界面插入一层PEIE使能级匹配, 通过控制水汽含量使生长好的钙钛矿溶解-再结晶, 最终获得了19.3%的平面异质结钙钛矿太阳能电池, 此效率为目前所报道的最高值.

## 4 结论与展望

有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池得益于其优良的吸光及电荷传输性能, 有望成为新一代的高效薄膜太阳能电池. 随着钙钛矿薄膜生长工艺的完善, 目前钙钛矿太阳能电池的光电转换效率已经接近20%, 逐步逼近其理论效率. 要使效能获得进一步提升, 必须控制器件中各层载流子的动力学过程, 电子传输层的优化因此变得越加重要. 本文中总结并列举了国内外优秀钙钛矿太阳能电池课题组所普遍采用的电子传输层材料, 但并不意味着最适合钙钛矿太阳能电池的电子传输材料就在所列举材料中. 我可以从以下几方面着手, 寻找钙钛矿太阳能电池的最佳电子传输材料: 1) 借鉴聚合物太阳能和OLED所使用的有机小分子电子传输材料, 因为无论是金属氧化物或者富勒烯都和钙钛矿一样具有很强的刚性结构, 它们之间相互接触难免会出现空隙或者孔洞, 导致漏电流. 存在很多具有柔性侧链同时能传到电子的有机小分子, 它们能与钙钛矿晶体形成紧密接触. 2) 使用钙钛矿材料作为电子传输材料, 很多钙钛矿材料具有很好的载流子传输性能的, 而且能成长出纳米结构, 如SrTiO<sub>3</sub><sup>[78]</sup>. 3) 可通过掺杂或者设计一些配位体来与金属或金属化合物配位成电子传输材料, 从而大大增加电子传输材料的选择范围. 最后, 判定电子传输材料是否合适, 需从能级匹配、电子注入和电子的传输性能三个方面进行考虑.

## 参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050

- [2] Im J H, Lee C R, Lee J W, Park S W, Park N G 2011 *Nanoscale* **3** 4088
- [3] 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
- [4] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Humphry-Baker R, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [5] Liu M Z, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [6] Zhou H P, Chen Q, Li G, Luo S, Song T B, Duan H S, Hong Z R, You J B, Liu Y S, Yang Y 2014 *Science* **345** 542
- [7] National Renewable Energy Laboratory (NREL), *Research Cell Efficiency Records*, [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg)
- [8] Service R F 2014 *Science* **344** 458
- [9] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [10] Ogomi Y, Morita A, Tsukamoto S, Saitho T, Fujikawa N, Shen Q, Toyoda T, Yoshino K, Pandey S S, Ma T, Hayase S 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1004
- [11] Ma Y Z, Wang S F, Zheng L L, Lu Z L, Zhang D F, Bian Z Q, Huang C H, Xiao L X 2014 *Chin. J. Chem.* **32** 957
- [12] Grinberg I, West D V, Torres M, Goul G, Stein D M, Wu L, Chen G, Gallo E M, Akbashev A R, Davies P K, Spanier J E, Rappe A M 2013 *Nature* **503** 509
- [13] Tanaka K, Takahashi T, Ban T, Kondo T, Uchida K 2003 *Solid State Commun.* **127** 619
- [14] Wu S K, Wang P F 2010 *Organic Electronics* (Beijing: Chemical industry press) pp32–36 (in Chinese) [吴世康, 汪鹏飞 2010 有机电子学概论 (北京: 化学工业出版社) 第32—35页]
- [15] Kim H S, Im S H, Park N G 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 5615
- [16] Loi M A, Hummelen J C 2013 *Nat. Mater.* **12** 1087
- [17] Ball J M, Lee M M, Hey A, Snaith H J 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1739
- [18] Wang Q, Shao Y C, Dong Q F, Xiao Z G, Yuan Y B, Huang J S 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2359
- [19] Xiao Z G, Bi C, Shao Y C, Dong Q F, Wang Q, Yuan Y B, Wang C G, Gao Y L, Huang JS 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2619
- [20] Xiao Z G, Dong Q F, Bi C, Shao Y C, Yuan Y B, Huang JS 2014 *Adv. Mater.* **26** 6503
- [21] Snaith H J, Abate A, Ball J M, Eperon G E, Leijtens T, Noel N K, Stranks S D, Wang J T-W, Wojciechowski K, Zhang W 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1511
- [22] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, Yang W S, Ryu S, Seok I S 2014 *Nat. Mater.* **13** 897
- [23] Hou Q Y, Wu Y, Zhao C W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 237101 (in Chinese) [侯清玉, 乌云, 赵春旺 2013 物理学报 **62** 237101]
- [24] Gill W D 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 5033
- [25] Wehrenfennig C, Eperon G E, Johnston M B, Snaith H J, Herz L M 2014 *Adv. Mater.* **26** 1584
- [26] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [27] Xing G, Mathews N, Sun S, Lim S S, Lam Y M, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344
- [28] Etgar L, Gao P, Xue Z S, Peng Q, Chandiran A K, Liu B, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 17396
- [29] Abu Laban W, Etgar L 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 3249
- [30] Aharon S, Gamliel S, El Cohen B, Etgar L 2014 *PCCP* **16** 10512
- [31] Aharon S, El Cohen B, Etgar L 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 17160
- [32] Yella A, Heiniger L P, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2014 *Nano Lett.* **14** 2591
- [33] Schwanitz K, Weiler U, Hunger R, Mayer T, Jaegermann W 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 849
- [34] Bisquert J, Fabregat-Santiago F, Mora-Sero I, Garcia-Belmonte G, Barea E M, Palomares E 2008 *Inorg. Chim. Acta* **361** 684
- [35] Henderson M A, Epling W S, Perkins C L, Peden C H F, Diebold U 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 5328
- [36] Leijtens T, Eperon G E, Pathak S, Abate A, Lee M M, Snaith H J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2885
- [37] Bach U, Lupo D, Comte P, Moser J E, Weissortel F, Salbeck J, Spreitzer H, Grätzel M 1998 *Nature* **395** 583
- [38] Apgar B A, Martin L W 2014 *Cryst. Growth Des.* **14** 1981
- [39] Nakamura I, Negishi N, Kutsuna S, Ihara T, Sugihara S, Takeuchi E 2000 *J. Mol. Catal. A-Chem.* **161** 205
- [40] Eperon G E, Burlakov V M, Goriely A, Snaith H J 2014 *ACS Nano* **8** 591
- [41] Chen Q, Zhou H P, Hong Z R, Luo S, Duan H S, Wang H H, Liu Y S, Li G, Yang Y 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 622
- [42] Wojciechowski K, Saliba M, Leijtens T, Abate A, Snaith H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1142
- [43] Conings B, Baeten L, Jacobs T, Dera R, D'Haen J, Manca J, Boyen H G 2014 *APL Mater.* **2** 081505
- [44] Pournami P V, Marykutty T, George K C 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 104308
- [45] Docampo P, Ball J M, Darwich M, Eperon G E, Snaith H J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2761
- [46] Small C E, Chen S, Subbiah J, Amb C M, Tsang S W, Lai T H, Reynolds J R, So F 2012 *Nat. Photonics* **6** 115
- [47] Kim H S, Lee J W, Yantara N, Boix P P, Kulkarni S A, Mhaisalkar S, Grätzel M, Park N G 2013 *Nano Lett.* **13** 2412
- [48] Dharani S, Mulmudi H K, Yantara N, Trang P T T, Park N G, Graetzel M, Mhaisalkar S, Mathews N, Boix P P 2014 *Nanoscale* **6** 1675
- [49] Tang H, Prasad K, Sanjines R, Schmid P E, Levy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2042
- [50] Zhang Q F, Dandeneau C S, Zhou X Y, Cao G Z 2009 *Adv. Mater.* **21** 4087
- [51] Ariyanto N P, Abdullah H, Syarif J, Yulianto B, Shaari S 2010 *Funct. Mater. Lett.* **3** 303

- [52] Keis K, Magnusson E, Lindström H, Lindquist S, Hagfeldt A A 2002 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **73** 51
- [53] Goncalves A S, Goes M S, Fabregat-Santiago F, Moehl T, Davolos M R, Bisquert J, Yanagidad S, Nogueirac A F, Bueno P R 2011 *Electrochim. Acta* **56** 6503
- [54] Son D Y, Im J H, Kim H S, Park N G 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 16567
- [55] Kumar M H, Yantara N, Dharani S, Grätzel M, Mhaisalkar S, Boix P P, Mathews N 2013 *Chem. Commun.* **49** 11089
- [56] Liu D, Kelly T L 2014 *Nat. Photonics* **8** 133
- [57] Bi D Q, Boschloo G, Schwarzmüller S, Yang L, Johansson E, Hagfeldt A 2013 *Nanoscale* **5** 11686
- [58] Zheng H D, Tachibana Y, Kalantar-zadeh K 2010 *Langmuir* **26** 19148
- [59] Mahmood K, Swain BS, Kirmania A R, Amassian A 2014 *J. Mater. Chem. A* DOI: 10.1039/C4TA04883K
- [60] Sakai N, Miyasaka T, Murakami T N 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 10949
- [61] Oh L S, Kim D H, Lee J A, Shin S S, Lee J W, Park I J, Ko M J, Park N G, Pyo S G, Hong K S, Kim J Y 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 22991
- [62] Yong S M, Nikolay T, Ahn B T, Kim D K 2013 *J. Alloys Compd.* **547** 113
- [63] Haddon R C, Perel A S, Morris R C, Palstra T T M, Hebard A F, Fleming R M 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 121
- [64] Kobayashi S, Takenobu T, Mori S, Fujiwara A, Iwasa Y 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4581
- [65] Jeng J Y, Chiang Y F, Lee M H, Peng S R, Guo T F, Chen P, Wen T C 2013 *Adv. Mater.* **25** 3727
- [66] Liang P W, Liao C Y, Chueh C C, Zuo F, Williams S T, Xin X K, Lin J J, Jen A K Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 3748
- [67] Wang Q, Shao Y C, Dong Q F, Xiao Z G, Yuan Y B, Huang J S 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2359
- [68] Gao Z, Qu B, Xiao L X, Chen Z J, Zhang L P, Gong Q H 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 103301
- [69] Qu B, Gao Z, Yang H S, Xiao L X, Chen Z J, Gong Q H 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 043305
- [70] 2006 *Nano Lett* **6** 755
- [71] Savenije T J, Huijser A, Vermeulen M J W, Katoh R 2008 *Chem. Phys. Lett.* **461** 93
- [72] Fravventura M C, Deligiannis D, Schins J M, Siebbeles L D A, Savenije T J 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 8032.
- [73] Mei A Y, Li X, Liu L F, Ku Z L, Liu T F, Rong Y G, Xu M, Hu M, Chen J Z, Yang Y, Grätzel M, Han H W 2014 *Science* **345** 295
- [74] Ogomi Y, Kukihara K, Qing S, Toyoda T, Yoshino K, Pandey S, Momose H, Hayase S 2014 *ChemPhysChem* **15** 1062
- [75] Abrusci A, Stranks S D, Docampo P, Yip H L, Jen A K-Y, Snaith H J 2013 *Nano Lett.* **1** 3
- [76] Ito S, Tanaka S, Manabe K, Nishino H 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 16995
- [77] Wang J T-W, Ball J M, Barea E M, Abate A, Alexander-Webber J A, Huang J, Saliba M, Mora-Sero I, Bisquert J, Snaith H J 2014 *Nano Lett.* **14** 724
- [78] Miyauchi M 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 12440

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

# progress in electron-transport materials in application of perovskite solar cells\*

Ting Hung-Kit<sup>1)</sup> Ni Lu<sup>2)</sup> Ma Sheng-Bo<sup>1)</sup> Ma Ying-Zhuang<sup>1)</sup> Xiao Li-Xin<sup>1)</sup>  
Chen Zhi-Jian<sup>1)†</sup>

1) (*Laboratory for Mesoscopic Physics and Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

2) (*Advanced high school of Yantai Economic development zone, Yantai 264006, China*)

( Received 21 October 2014; revised manuscript received 18 November 2014 )

## Abstract

Ever since the first organic-inorganic hybrid halogen perovskite solar cell was first used as a photo-voltaic material in 2009, reports on this type of solar cell have grown exponentially over the years. Up till May 2014, the photo-energy conversion efficiency of the perovskite solar cell have already achieved an efficiency approaching 20%. Surpassing the efficiency achieved by organic and dye synthesized solar cell, the perovskite solar cell is in good hope of reaching the efficiency compatible with that of mono-crystalline silicon solar cell, thus it is going to be the star in photo-voltaic industry. In a perovskite solar cell, the film-formation and electron-mobility in the electron transfer layer can dramatically affect its efficiency and life-span. Especially in the up-right structured device, the mesoscopic structures of the electron-transfer layer will directly influence the growth of the perovskite layer. The present researches of electron transport materials mainly focus on three aspects: (1) How to improve the instability in mesoporous TiO<sub>2</sub>-mesosuperstructured solar cells, that arises from light-induced desorption of surface-adsorbed oxygen. (2) How to obtain TiO<sub>2</sub> or other electron transport materials at low temperature (sub 150 °C) in order to be applicable in flexible devices. (3) How to substitute the mesoporous TiO<sub>2</sub> or compact TiO<sub>2</sub> transport layer by organic or composite materials. This article divides the materials that are used to make the electron-transfer layer into three distinct groups according to their chemical composition: i.e. metal oxides, organic small molecules, and composite materials, and introduces about the role they play and the recent development of them in constructing the perovskite solar cell.

**Keywords:** perovskite solar cells, electron transport materials, electron selective contact

**PACS:** 88.40.H-, 73.23.-b

**DOI:** [10.7498/aps.64.038802](https://doi.org/10.7498/aps.64.038802)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61177020, 11121091).

† Corresponding author. E-mail: [zjchen@pku.edu.cn](mailto:zjchen@pku.edu.cn)