

## 激光与光电子学进展

## 倒置钙钛矿太阳能电池电子传输层的研究进展

李英<sup>1,2</sup>, 杨元林<sup>1,2</sup>, 陈丽佳<sup>1,2\*</sup>, 牛连斌<sup>1,2</sup><sup>1</sup>重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 401331;<sup>2</sup>重庆市光电功能材料重点实验室, 重庆 401331

**摘要** 倒置钙钛矿太阳能电池因具有器件结构简单、迟滞效应小和制造成本低等优点, 受到了研究人员越来越多的关注。电子传输层作为钙钛矿太阳能电池中的重要组成部分, 其作用主要是传输电子和阻挡空穴。对电子传输层进行改性, 可以有效解决其表面粗糙、能级不匹配、电子迁移率低等问题, 从而提高器件的光电转换效率。本文从电子传输材料的选择、电子传输层的界面修饰、掺杂作用和改性三方面综述了电子传输层对倒置钙钛矿太阳能电池的性能的影响, 并对今后倒置钙钛矿太阳能电池实现商业化做出了展望。

**关键词** 材料; 倒置钙钛矿太阳能电池; 电子传输材料; 界面修饰; 掺杂改性

**中图分类号** TM914.4; TB34

**文献标志码** A

**DOI:** 10.3788/LOP221066

## Research Progress on Electron Transport Layer of Inverted Perovskite Solar Cells

Li Ying<sup>1,2</sup>, Yang Yuanlin<sup>1,2</sup>, Chen Lijia<sup>1,2\*</sup>, Niu Lianbin<sup>1,2</sup><sup>1</sup>College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China;<sup>2</sup>Chongqing Key Laboratory of Optoelectronic Functional Materials, Chongqing 401331, China

**Abstract** Inverted perovskite solar cells (PSCs) have been attracted more and more attention thanks to its simple architecture, negligible hysteresis, and low manufacturing cost. Electron transport layer is an important component of perovskite solar cells, which is facilitate with electrons transfer and blocks holes. The modification of electron transport layer can effectively improve the roughness for surface, energy level, and electron mobility, so as to improve the photoelectric conversion efficiency. In this paper, the influence of ETL on the performance of inverted perovskite solar cells is reviewed from the selection of electron transport layer materials, interface modification and doping of electron transport layer and the modification, and the commercialization of inverted perovskite solar cells in the future is prospected.

**Key words** materials; inverted perovskite solar cells; electron transport layer; interface modification; doping modification

## 1 引 言

钙钛矿太阳能电池目前认证的最高光电转换效率 (PCE) 已经达到 25.5%<sup>[1-4]</sup>, 但该类器件的长期稳定性和长久实用性还有待提高<sup>[5-7]</sup>。研究者们通过不断深入研究发现倒置 PSCs 拥有器件稳定性好、制备工艺简单、可低温合成、迟滞效应小等特性<sup>[8-15]</sup>, 在未来具有非常好的应用前景<sup>[16-17]</sup>。而高效的电荷收集和快速的电荷传输决定了器件的光电性能<sup>[18-19]</sup>, 因此对电子传输层的优化就显得格外重要<sup>[20]</sup>, 倒置 PSCs 的电子传

输层表面还存在粗糙<sup>[21]</sup>、能级不匹配、电子提取效率低、不能有效地阻挡空穴的通过等问题<sup>[22-23]</sup>, 导致器件的 PCE 相对较低, 还有很大的提升空间<sup>[24-25]</sup>。

富勒烯及其衍生物因能级合适、电子传输能力高、制备可避免高温烧结等优点<sup>[26-27]</sup>, 是目前倒置 PSCs 中最常用的电子传输材料<sup>[28]</sup>。可用浴铜灵 (BCP)<sup>[29]</sup>、二氧化锡 (SnO<sub>2</sub>)<sup>[30]</sup> 和二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>)<sup>[31]</sup> 等缓冲层材料对其进行修饰和用聚苯乙烯 (PS)<sup>[32]</sup>、石墨二炔 (GD)<sup>[33]</sup>、二维碲化铋 (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) 薄片<sup>[34]</sup> 等对其进行掺杂改性<sup>[15]</sup>, 以此来提高倒置 PSCs 的 PCE。但目前使用

收稿日期: 2022-06-12; 修回日期: 2022-07-11; 录用日期: 2022-08-05; 网络首发日期: 2022-08-17

基金项目: 国家自然科学基金 (61874016, 11504036)、重庆市自然科学基金面上项目 (cstc2021jcyj-msxmX0576)、重庆市教育委员会科学技术研究项目 (KJQN202200518)

通信作者: \*ljchen01@cqu.edu.cn

的富勒烯材料大多是(6,6)-苯基-C<sub>61</sub>-丁酸甲酯(PCBM),这不仅难以制备均匀的高质量薄膜,还限制了器件的商业化应用<sup>[35-37]</sup>。因此,我们需要选择不同材料来替代PCBM,其非富勒烯基材料因结构合成简单、易于进行化学修饰、能级可调和电子迁移率高等优势进入了大众的视野<sup>[38]</sup>,也被常用为倒置PSCs中的电子传输材料<sup>[39]</sup>。

为了提升钙钛矿太阳能电池器件的光电性能,研究人员尝试了对电子、空穴传输层等进行掺杂、调控表面形貌、优化器件结构等工作,但近年来少有详细阐述电子传输层界面改性的报道。因此,本文介绍了电子传输材料的选择,综述了对电子传输层进行界面修饰和掺杂改性的最新研究进展,最后对倒置PSCs的发展进行了展望。

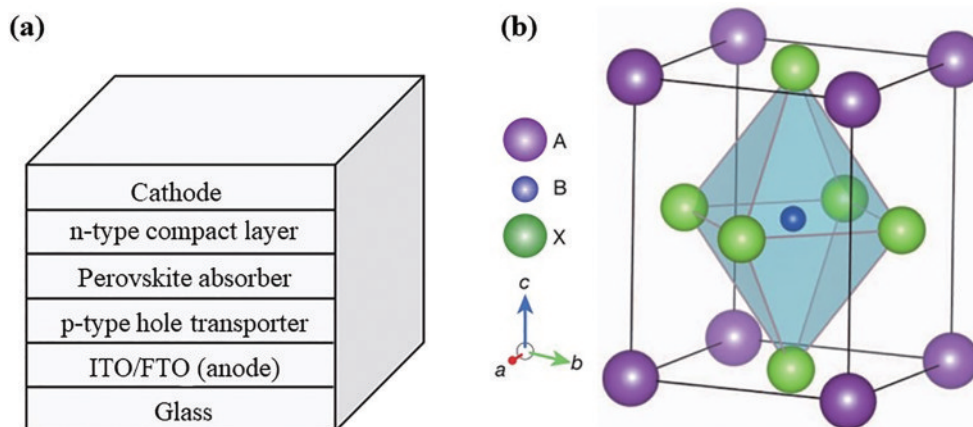


图 1 倒置钙钛矿太阳能电池。(a)器件结构;(b)钙钛矿的晶体结构<sup>[43]</sup>

Fig. 1 Inverted perovskite solar cell. (a) Device structure; (b) crystal structure of perovskite<sup>[43]</sup>

由于钙钛矿层和传输层之间存在能级差,该器件结构可以形成内建电场。其工作原理为:在光照条件下,钙钛矿层吸收光子能量产生电子-空穴对(激子),并在内建电场作用下使电子-空穴对分离成自由的电子和空穴,此刻的空穴通过空穴传输层被导电电极吸收,电子通过电子传输层被金属电极收集,因此导电电极和金属电极连接成电路从而产生光电流<sup>[44-45]</sup>。

## 2.2 电子传输材料的选择

电子传输层可以将光吸收产生的电子通过该层材料进行提取和传输,因此又被称为电子提取层或电子收集层<sup>[46-47]</sup>。电子传输材料是指能接收并传输电子载流子的材料,其基本作用是与钙钛矿吸收层形成电子选择性接触,提高光生电子从钙钛矿层中的抽取效率,并有效地阻碍空穴通过<sup>[48-49]</sup>。在倒置PSCs中,电子传

## 2 倒置钙钛矿太阳能电池

### 2.1 电池结构和原理

金属卤化物钙钛矿材料作为一种新型的半导体材料,具有发光波长可调、吸收系数大和良好的缺陷容忍性等优点,故被广泛用于太阳能电池、光电探测、光催化、细胞成像等领域<sup>[40-41]</sup>,受到了研究人员的广泛关注。2013年,研究者们通过对有机太阳能电池器件结构的深入研究发现了一种与有机太阳能电池结构类似的倒置平面异质结构钙钛矿太阳能电池,又称p-i-n型结构或反式结构<sup>[42]</sup>。典型的倒置结构PSCs是由透明导电玻璃/空穴传输层/钙钛矿活性层/电子传输层/金属电极组成的,其器件结构和钙钛矿的晶体结构如图1<sup>[43]</sup>所示。

层的电荷分离、传输能力、能级匹配和成膜质量直接影响着钙钛矿器件的光电性能,因此对电子传输材料的选择显得格外重要,既需要具有较高的电子迁移率,同时也要保证与钙钛矿层的能级匹配<sup>[50-52]</sup>。

在倒置PSCs中电子传输材料可分为两类:第一类是富勒烯材料(包括C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、PCBM等)<sup>[53-54]</sup>;第二类是非富勒烯类材料(包括N型共轭聚合物材料<sup>[55]</sup>、N型有机小分子<sup>[56]</sup>等)。其中富勒烯及其衍生物材料有合适的能级、电子传输能力高、制备工艺简单等特点,成为了倒置器件结构中最常用的材料<sup>[48,57]</sup>。自2013年来,随着科研人员们的不懈努力,倒置钙钛矿太阳能电池器件的稳定性和性能都得到了飞速的发展<sup>[58]</sup>,PCE从3.9%提升到了24.3%<sup>[59]</sup>,两类不同电子传输层的倒置PSCs的性能如表1和表2所示。

表 1 电子传输层为富勒烯材料的倒置钙钛矿太阳能电池性能

Table 1 Performance of inverted perovskite solar cells with fullerene as electron transport layer

Device structure	Stability	PCE / %	Reference
ITO/PEDOT:PSS/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /PCBM/BCP/Al	No mention	3.9	[60]
ITO/PEDOT:PSS/Perovskite/PC <sub>71</sub> BM/Ca/Al	No mention	16.31	[61]

表 1 ( 续 )

Device structure	Stability	PCE / %	Reference
FTO/NiO NCs/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbCl <sub>3-x</sub> I <sub>x</sub> /PCBM:PS/Al	No mention	10.68	[32]
ITO/PEDOT:PSS/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbCl <sub>3-x</sub> I <sub>x</sub> /Oleamide:PCBM/Ag	No mention	12.69	[62]
ITO/PEDOT:PSS/Perovskite/PCBM:GD/C <sub>60</sub> /Al	No mention	14.8	[33]
ITO/PEDOT:PSS/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbCl <sub>3-x</sub> I <sub>x</sub> /PCBM:PFNOX or PFNOX&PS/Ag	No mention	14.0 or 16.2	[63]
ITO/PEDOT:PSS/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbCl <sub>3-x</sub> I <sub>x</sub> /C <sub>70</sub> -DPM-OE/Ag	No mention	16.0	[64]
FTO/NiO/MAPbI <sub>3</sub> /C <sub>60</sub> /SnO <sub>2</sub> NCs/Ag	>90% after 30 days storage in ambient with >70% relative humidity	18.8	[65]
ITO/FEDOT:PSS/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /PCBM/Ag	82% after 7 days	12.6	[66]
FTO/NiO/Perovskite/CoSe-PCBM/Ag	No mention	14.91	[67]
FTO/NiO <sub>x</sub> /Perovskite/s-PCBM/Au	Retaining 83.8% of its initial performance after 800 h in ambient conditions	16.08	[68]
ITO/NiO <sub>x</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /(2,6-Py)/PC <sub>61</sub> BM:2,6-Py/PEI/Ag	80% after 200 h, in ambient air without any encapsulation	19.41	[69]
ITO/PEDOT:PSS/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> (Cl)/PCBM/Alq <sub>3</sub> /Ag	No mention	14.22	[52]
ITO/P3CT-Na/MAPbI <sub>3</sub> /ITCPTC-Th/C <sub>60</sub> /BCP/Ag	> 95% after 350 h in N <sub>2</sub>	17.11	[70]
ITO/P3CT-Na/Perovskite/TPE-DPP4/C <sub>60</sub> /BCP/Ag	> 85% after 600 h	18.44	[71]
ITO/P3CT-K/MAPbI <sub>3</sub> /PC <sub>61</sub> BM/SnO <sub>2</sub> /Al	85% after 30 days	19.7	[30]
ITO/CuInS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /PCBM/ZnO:TIPD/Ag	> 60% after 200 h	13.7	[72]
FTO/NiO <sub>x</sub> /CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /PCBM/BCP/Ag	No mention	17.2	[29]
ITO/P3CT-Na/MAPbI <sub>3</sub> /PDI-C <sub>60</sub> /BCP/Ag	75% after 500 h	18.6	[73]
FTO/PEDOT:PSS/MAPbI <sub>3</sub> /HBM/Ag	80% after 45 days, exposed to the ambient air in dark	20.6	[74]
ITO/PEDOT:PSS/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /PCBM/BCP/Ag	>80% after 48 h, N <sub>2</sub> environment	13.06	[75]
ITO/PTAA/Perovskite/PC <sub>61</sub> BM:IZorBIZ/BCP/Ag	PC61 BM:BIZ maintain 95% after 400 h, under N <sub>2</sub> atmosphere	15.62 or 16.47	[76]
ITO/NiO <sub>x</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /C <sub>60</sub> /Ag	After thermal aging at 85 °C for 12 h, no loss of PCE	18.12	[77]
ITO/HTL/Perovskite/PFNDI/C <sub>60</sub> /BCP/Ag	>80% after 500 h, Heat at 85 °C for 300 min,	18.25	[78]
ITO/NiO <sub>x</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /PCBM/Nb-TiO <sub>2</sub> /BCP/Ag	>75% after 300 h, at 20°C with 25% RH Maintains its initial efficiency after 1000 h, under the open circuit condition of nitrogen atmosphere at 35 °C and continuous illumination of one sun	18.5	[31]
FTO/NiO <sub>x</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /PCBM/TBAOH-SnO <sub>2</sub> /Ag	90% after 240 h at 85 °C, encapsulated	18.77	[79]
ITO/PTAA/Perovskite/PC <sub>70</sub> BM:Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> /Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> /BCP/Ag	> 80% over 1100 h, under continuous 1 sun illumination	19.46	[35]
ITO/NiO <sub>x</sub> /Perovskite/PCBM-SnS <sub>2</sub> /ZnO/Ag	80% after 50 days, 25-30 °C, 45%-55% humidity	20.0	[80]
ITO/PTAA/Perovskite/C <sub>60</sub> /BCP/Cu	Service life exceeds 1000 h	23.0	[81]
FTO/PEDOT:PSS/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /PC <sub>61</sub> BM:C <sub>60</sub> /Rhodamine101/Ag	the device kept 81% of initial PCE after 30 days	17.46	[82]
FTO/NiO <sub>x</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /C <sub>60</sub> -tBu-I/PCBM/BCP/Ag	87% after 500 h	17.69	[27]

表 1 (续)

Device structure	Stability	PCE / %	Reference
ITO/PTAA/CsFAMAPbIBr/c-FPPS/PC <sub>61</sub> BM/BCP/Ag	80% after 300 h	17.82	[83]
FTO/PTAA/PFN/Perovskite/PCBM/TiO <sub>x</sub> -CILs/Cu	>77% after 300 h under continuous illumination without encapsulation	19.09	[84]
ITO/NiO <sub>x</sub> /MAPbI <sub>3</sub> /PC <sub>61</sub> BM:ITIC-4F/bis-C <sub>60</sub> /Ag	87% after 120 min	19.99	[85]
ITO/PTAA/Perovskite/AHF-2/BCP/Au	>93% after 500 h storage in air, under 35% relative humidity, at room temperature, without any anencapsulation	20.21	[35]
ITO/HTL/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /PCBM:PNDI-2T/BCP/Ag	90% after 860 h, continuous LED light illumination at 1 sun	21.13	[86]
ITO/PTAA/F-PEAI/Perovskite/F-PEAI/PCBM/BCP/Ag	90% after 2000 min, continuous illumination	23.72	[87]
FTO/PEDOT:PSS/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /PC <sub>61</sub> BM(DL)/Rhodamine101/Ag	66% for 80 h, the unencapsulated, under continuous light illumination	18.06	[88]

表 2 电子传输层为非富勒烯材料的倒置钙钛矿太阳能电池性能

Table 2 Performance of inverted perovskite solar cells with non-fullerene electron transport layer

Device structure	Stability	PCE / %	Reference
ITO/PEDOT:PSS/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /diPDI/TiO <sub>2</sub> /Al	No mention	10.0	[89]
ITO/PEDOT:PSS/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /QCAPZ/LiF/Al	No mention	10.26	[90]
ITO/PEDOT:PSS/MAPbI <sub>3</sub> /CdSe QDs/LiF/Ag	Current density and conversion efficiency is stable after 5 s from light illuminatio	15.1	[91]
ITO/PEDOT:PSS/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Pb <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> /DS1orDS2/Ag	No mention	9.6 or 11.4	[92]
ITO/P3CT-Na/Perovskite/TPE-PDI4/Rhodamine101/LiF/Ag	Decrease 28% after 200 h, unencapsulated in air, 35%–40% humidity	16.29	[93]
ITO/P3CT-Na/Perovskite/TPE-PDI4/C <sub>60</sub> /BCP/Ag	No mention	18.78	[93]
ITO/PEDOT:PSS/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /N2200/PC <sub>61</sub> BM/Bphen/Ag	59.8% of initial value, unencapsulated in room temperature in air, 30%–50% humidity	16.26	[94]
ITO/PEDOT:PSS/CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> /P(NDI2DT-TTCN)/Ag	Decreases slower for 100 h, 25 °C, 55% relative humidity, without illumination	17.0	[95]
FTO/NiO/MAPbI <sub>3</sub> /TPA-3CN/BCP/Al	From 18.4% to 15.4% after 480 h, 30–35 °C and 40% humidity, without encapsulation	19.2	[96]
ITO/PEDOT:PSS/FAPbI <sub>3-x</sub> Br <sub>x</sub> /NDI-ID/Ag	90% after 500 h at 100 °C	20.2	[97]
ITO/NiO <sub>x</sub> /CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> /PN-F25%/Ag	73% after 300 h	17.5	[22]
ITO/P3CT-N/Perovskite/IT-4M/s-Bphen/Ag	63% after 336 h, humidity of 30%–40%, in the dark, without encapsulation	17.65	[98]
FTO/NiO <sub>x</sub> /FAMAPbI <sub>3</sub> /Q10/BCP/Ag	83% after 120 h, 30 °C, 25% relatively humidity, PDTzTI; 80% after 120 days, in low humidity	14.34	[99]
ITO/PTAA/Perovskite/PBTI or PDT <sub>z</sub> TI/BCP/Ag	environment, >90% after 2600 min, in ambient atmosphere with high humidity	10.6 or 20.86	[15]
ITO/NiO <sub>x</sub> /Perovskite/Sn:In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag	91.8% after 2000 h, under 12 h continuous 1 sun illumination, 12 h interval in the dark	20.65	[100]

### 3 富勒烯及其衍生物对倒置 PSCs 性能的影响

富勒烯及其衍生物因具有好的电子传输能力和避免高温烧结,常常被用作倒置 PSCs 中的电子传输层<sup>[55,101]</sup>。下面我们将从界面修饰和掺杂改性两方面进

行综述富勒烯及其衍生物对倒置 PSCs 性能的影响。

#### 3.1 界面修饰

界面修饰是改善倒置 PSCs 光伏性能的有效途径之一<sup>[102-103]</sup>,可提升电子收集率、实现载流子快速迁移、抑制界面缺陷<sup>[104]</sup>和阻挡空穴传输进而提高倒置 PSCs 的稳定性和光电转换效率<sup>[105]</sup>。有很多的材料都可以用

在倒置PSCs中修饰电子传输层,提高器件效率。例如BCP、8-羟基喹啉铝( $\text{Alq}_3$ )等有机小分子, $\text{SnO}_2$ 、氧化锌( $\text{ZnO}$ )等金属氧化物和非离子表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)、二硫化锡( $\text{SnS}_2$ )等其他材料。

### 3.1.1 有机小分子

为了减少电子传输层对器件的损耗,提升倒置PSCs的电子收集率从而提高器件光电性能。谢小银等<sup>[66]</sup>基于结构为ITO/FEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/Ag的倒置PSCs,通过在PCBM/Ag界面之间以4000 r/min转速旋涂30 s的BCP作为阴极界面层,以此来降低Ag电极的功函数(WF)使其与PCBM更

加匹配,使得PCE从10.3%提高到12.6%。而BCP的不同转速可能对器件性能有较大的影响,因此,孟文兵等<sup>[75]</sup>在相同的器件结构ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/BCP/Ag中,通过不同旋涂速度在PCBM界面制备BCP薄膜,它们之间的能级关系如图2(a)所示。当BCP的旋涂速度从4000 r/min增加到6000 r/min时,得到器件效率如图2(b)所示,在旋涂速度为5000 r/min下时,其光电转换效率为最佳的13.06%。由此可见,制备BCP时不同的转速可以改变器件的性能,要想使其达到最佳状态就要找到一个合适的制备条件。

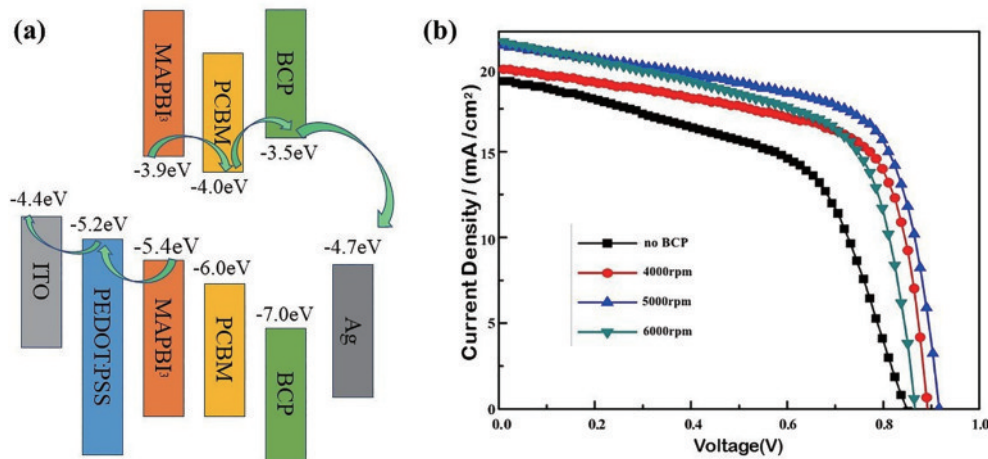


图2 不同旋涂速度制备BCP器件。(a)能级匹配图;(b)电流密度-电压( $J$ - $V$ )曲线<sup>[75]</sup>

Fig. 2 BCP devices were fabricated at different spin coating speeds. (a) Energy level matching diagram; (b) current density-voltage ( $J$ - $V$ ) curves<sup>[75]</sup>

BCP的引入增强了钙钛矿太阳能电池的稳定性,但是由于BCP在高温环境下易团聚,不能保持长期热稳定,限制了器件的商业化应用。所以,Chen等<sup>[52]</sup>在高真空下通过遮光罩沉积不同厚度的 $\text{Alq}_3$ (0~3.5 nm)来替代BCP,结果显示, $\text{Alq}_3$ 对PCBM的修饰不仅降低了PCBM/Ag界面的电荷堆积,还得到了1.5 nm的 $\text{Alq}_3$ 性能达到最佳,如表3所示。基于器件结构为ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (Cl)/PCBM/ $\text{Alq}_3$ /Ag的PCE从11.04%(无 $\text{Alq}_3$ )提升到14.22%(有 $\text{Alq}_3$ )。然而,PCBM相比于 $\text{C}_{60}$ ,存在旋涂不均匀<sup>[106]</sup>、制备方法单一、稳定性差<sup>[73]</sup>、黏度低和溶解度小等问题<sup>[68]</sup>所以,郑雪晴<sup>[77]</sup>用 $\text{C}_{60}$ 替代PCBM,在基于ITO/ $\text{NiO}_x$ /MAPbI<sub>3</sub>/ $\text{C}_{60}$ /Ag结构的倒置PSCs中,首先通过在 $\text{C}_{60}$ /Ag界面之间蒸镀一层约5 nm的BCP,得到的PCE达到了18.04%。其次再去掉BCP层,通过改变 $\text{C}_{60}$ 的厚度来减少载流子复合几率、降低电子势垒,当 $\text{C}_{60}$ 的厚度从25 nm逐渐增加到100 nm时,器件的光电转换效率先升高后降低,如表3所示,得到了80 nm厚度的 $\text{C}_{60}$ 效果最佳,器件PCE为18.12%,略大于插入5 nm BCP的器件。

### 3.1.2 金属氧化物

目前,倒置PSCs中常用的金属材料有 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 和 $\text{TiO}_2$ 等。 $\text{SnO}_2$ 具有宽带隙、高电子迁移率和低陷阱密度等优势<sup>[30,107]</sup>。Lee等<sup>[79]</sup>通过配体交换法使 $\text{SnO}_2$ 纳米粒子被四丁基氢氧化铵(TBAOH)包覆,然后将TBAOH- $\text{SnO}_2$ 镀在PCBM上,防止了I和Ag迁移、降低了Ag的WF和减少了电荷积累,器件FTO/ $\text{NiO}_x$ /MAPbI<sub>3</sub>/PCBM/TBAOH- $\text{SnO}_2$ /Ag获得PCE为18.77%,如图3(a)所示。由于TBAOH- $\text{SnO}_2$ 耐高温,还提高了倒置PSCs的热稳定性,如图3(b)所示。配体交换法适用于大部分的金属氧化物,除此方法外,Zhu等<sup>[65]</sup>就通过水热法制备的纳米二氧化锡晶体( $\text{SnO}_2\text{NCs}$ )来修饰电子传输层 $\text{C}_{60}$ , $\text{SnO}_2\text{NCs}$ 具有高的结晶性,具有良好的电子运输性,在FTO/ $\text{NiO}$ /MAPbI<sub>3</sub>/ $\text{C}_{60}$ / $\text{SnO}_2\text{NCs}$ /Ag中达到了18.8%的PCE,由于 $\text{SnO}_2\text{NCs}$ 高的结晶度,形成了保护层,所以环境稳定性也提高了。Wang等<sup>[30]</sup>又用旋涂法制备了 $\text{SnO}_2\text{NCs}$ 并用来修饰PC<sub>61</sub>BM,具有良好分散性的 $\text{SnO}_2\text{NCs}$ ,填充了基于PC<sub>61</sub>BM层上的针孔,器件ITO/P3CT-K/MAPbI<sub>3</sub>/PC<sub>61</sub>BM/ $\text{SnO}_2$ /Al的PCE提高到了19.7%,具有很好的稳定性。 $\text{SnO}_2$ 作为缓冲材

表 3 不同厚度 Alq<sub>3</sub> 和 C<sub>60</sub> 对倒置钙钛矿太阳能电池光电参数<sup>[52,77]</sup>

Table 3 Photoelectric parameters of inverted perovskite solar cells with Alq<sub>3</sub> and C<sub>60</sub> of different thicknesses<sup>[52,77]</sup>

Material	X/nm	J <sub>sc</sub> /(mA·cm <sup>-2</sup> )	V <sub>oc</sub> /V	Fill factor	PCE/%
Alq <sub>3</sub>	0	16.08	0.99	0.58	9.23
Alq <sub>3</sub>	0.5	16.88	0.99	0.76	12.15
Alq <sub>3</sub>	1.5 (best)	19.56	1.01	0.72	14.22
Alq <sub>3</sub>	2.5	10.15	0.95	0.17	1.60
Alq <sub>3</sub>	3.5	5.39	0.95	0.14	0.71
C <sub>60</sub>	25	11.76±1.10	0.921±0.015	0.610±0.013	7.21±2.23
C <sub>60</sub>	60	20.09±0.79	1.020±0.021	0.790±0.014	16.45±1.05
C <sub>60</sub>	80 (best)	20.85±0.76	1.021±0.022	0.808±0.015	17.16±0.94
C <sub>60</sub>	100	19.45±1.05	1.021±0.018	0.805±0.017	15.94±0.98

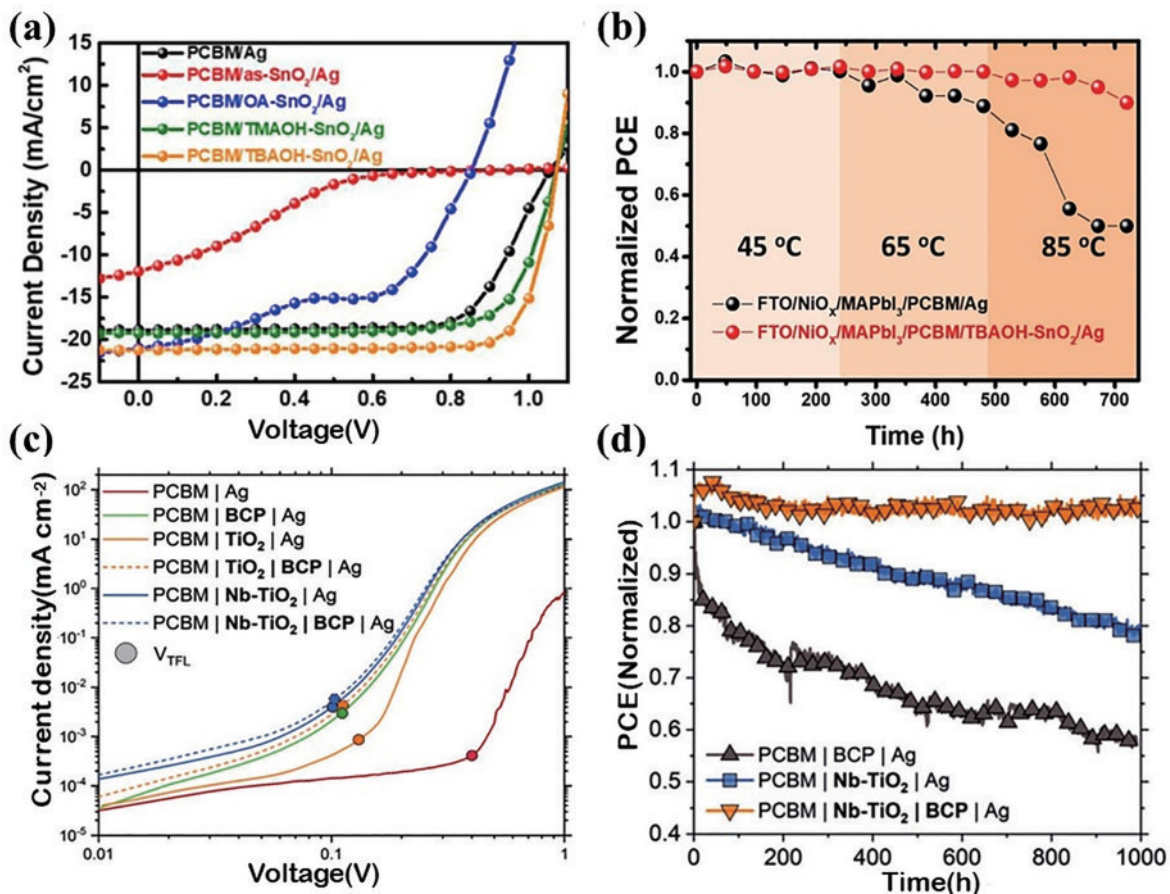


图 3 不同金属氧化物修饰 PCBM 界面性能图。Nb-TiO<sub>2</sub> 的 (a) *J-V* 曲线和 (b) 热稳定性图<sup>[79]</sup>; TBAOH-SnO<sub>2</sub> 的 (c) *J-V* 曲线和 (d) 热稳定性图<sup>[31]</sup>

Fig. 3 Interface performance of PCBM modified by different metal oxides. (a) *J-V* curves and (b) thermal stability measurement of Nb-TiO<sub>2</sub><sup>[79]</sup>; (c) *J-V* curves and (d) thermal stability measurement of TBAOH-SnO<sub>2</sub><sup>[31]</sup>

料,不同的制备方法修饰 ETL 层都得到了高的器件效率和稳定性,为倒置 PSCs 的性能研究提供了新方向。

新型 ZnO 也被用在了倒置 PSCs 中, Zhu 等<sup>[72]</sup>首次在 PCBM 层与 Ag 电极之间插入 ZnO: 钛(二异丙氧基)二(2,4)戊二醛酸盐(TIPD)复合膜,其器件结构为 ITO/CuInS<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM/ZnO:TIPD/Ag。在 ZnO:TIPD 的修饰下,不仅抑制了钙钛矿层和电子传输层的电荷复合,还具有很好的防水分渗透能力,该

器件的 PCE 达到了 (13.7±0.4)% , 虽然不及 SnO<sub>2</sub> 作为电子传输层的效率,但在单一 PCBM 层的基础上提高了 1.2 倍。为了降低活性层和金属电极之间的欧姆接触, Troughton 等<sup>[31]</sup>通过在 PCBM 和 Ag 界面间插入铌掺杂二氧化钛纳米颗粒(Nb-TiO<sub>2</sub>)和 BCP, 结果表明, Nb<sup>5+</sup> 比 Ti<sup>4+</sup> 多一个电子,使得双分子 Nb-TiO<sub>2</sub> 的电子迁移率更高,有效地减少了器件的肖特基势垒,在 ITO/NiO<sub>x</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/PCBM/Nb-TiO<sub>2</sub>/BCP/Ag 中 其

PCE 高达 18.5%，如图 3(c) 所示。除此之外，该器件连续光照 1000 h 的寿命损失可忽略，提高了器件的稳定性，如图 3(d) 所示。这些金属材料提高了器件效率的同时也增强了稳定性，今后可以进一步研究，也可以探索其他的金属材料。

### 3.1.3 其他材料

有机小分子和金属氧化物，大多都需要额外的热蒸发或旋涂处理，小分子的使用也有限，因此也用其他材料对 ETL 进行修饰。非离子表面活性剂 Triton X-100 具有亲水性聚乙烯氧化物链和亲电性芳香烃基团两亲结构，其分子结构如图 4(a) 所示。Lee 等<sup>[68]</sup>用不同质量分数 (1%、3%、5%) 的 Triton X-100 修饰 PCBM (s-PCBM)，改善了电子传输层的界面性能，加速了电子从钙钛矿层向电极的传输。如图 4(b) 所示，在 FTO/NiO<sub>x</sub>/Perovskite/s-PCBM/Au 中 3% 的 s-PCBM 的 PCE 最佳达到了 16.08%。而且由于阻止了水分渗透，稳定性得到了显著改善。在稳定性提高的同时也要提升器件效率，因此 Zheng 等<sup>[27]</sup>通过将 C<sub>60</sub> 和 tBu-I 结合，制成了结构简单和成本低廉的分子钝化剂富勒烯-4-(1-(4-(叔丁基)苯基)吡咯烷-2-基)苯甲酰亚胺 (C<sub>60</sub>-tBu-I)，其合成过程如图 4(c) 所示。电子传输

层的 I 和钙钛矿层的 Pb<sup>2+</sup> 相互作用，促进了钙钛矿表面钝化，使器件 FTO/NiO<sub>x</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/C<sub>60</sub>-tBu-I/PCBM/BCP/Ag 的 PCE 从 15.42% 提升到了 17.69%，如图 4(d) 所示。另外，稳定性也大大的提高了，在存储 500 h 后，器件的 PCE 保持在初始值的 87% 以上。而茈二酰亚胺 (PDI) 衍生物的迁移率高且对 MAPbI<sub>3</sub> 薄膜具有良好的隔离、钝化表面陷阱和防止钙钛矿分解的作用。因此，Luo 等<sup>[73]</sup>将 PDI 和 C<sub>60</sub> 结合成 PDI-C<sub>60</sub> 混合物，器件结构为 ITO/P3CT-Na/MAPbI<sub>3</sub>/PDI-C<sub>60</sub>/BCP/Ag，与传统 PCBM 相比，基于 PDI-C<sub>60</sub> 的器件实现了 18.6% 的 PCE，显著高于 PCBM (16.6%) 和 PDI (13.8%) 的电池器件。2D 结构的 SnS<sub>2</sub> 可以与其他层形成良好的界面接触，显著降低电荷复合率，Patil 等<sup>[80]</sup>用水热合成的 2D SnS<sub>2</sub> 纳米颗粒，并与 PCBM 结合，形成了具有能级合适和高电子传输能力的 PCBM-SnS<sub>2</sub> 混合物，将其作为电子传输层，降低了钙钛矿层/PCBM-SnS<sub>2</sub> 界面之间的电流泄漏和非辐射复合，还提高了内外部的量子效率，其器件 ITO/NiO<sub>x</sub>/Perovskite/PCBM-SnS<sub>2</sub>/ZnO/Ag 的 PCE 高达 20%，为提高倒置 PSCs 器件效率提供了一个新的途径。

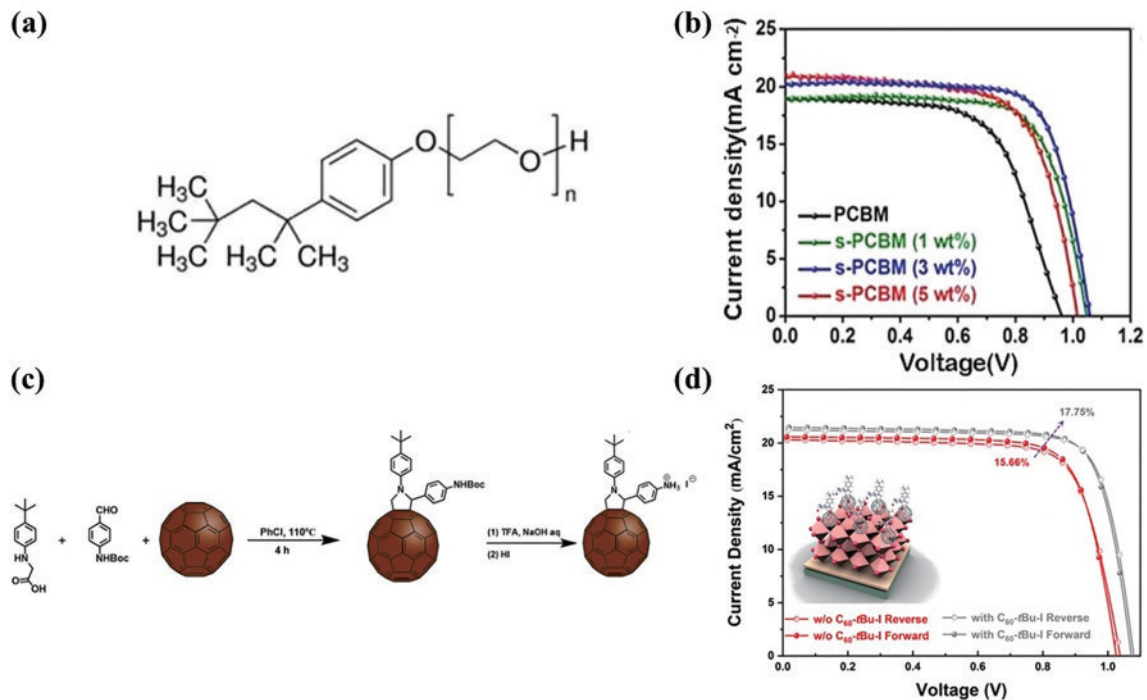


图 4 不同材料的结构图和  $J$ - $V$  曲线。(a) Triton X-100 分子结构图；(b) 不同质量分数 s-PCBM 的  $J$ - $V$  曲线<sup>[68]</sup>；(c) C<sub>60</sub>-tBu-I 的合成；(d) 结构原理及  $J$ - $V$  图<sup>[27]</sup>

Fig. 4 Structure diagram and  $J$ - $V$  curves of different materials. (a) Molecular structure diagram of Triton X-100; (b)  $J$ - $V$  curves of s-PCBM with different mass fractions<sup>[68]</sup>; (c) synthesis of C<sub>60</sub>-tBu-I; (d) structural principle and  $J$ - $V$  curves<sup>[27]</sup>

## 3.2 掺杂改性

对电子传输层进行掺杂改性，可有效地改善电荷传输和钙钛矿材料的生长。掺杂的主要目的是可增加电导率、改善电子传输和萃取性能<sup>[67,74]</sup>、降低电阻和钙

钛矿表面粗糙度<sup>[21]</sup>、改善其在钙钛矿层上的覆盖率<sup>[23]</sup>、降低钙钛矿/电子传输层界面处的电子-空穴复合<sup>[106,33]</sup>等，使得器件的性能进一步提高。下面将介绍使用聚合物、碳材料等对电子传输层进行掺杂。

### 3.2.1 聚合物

聚合物可使钙钛矿的表面或晶界有效钝化,显著改善PSCs的性能,也可以通过与钙钛矿的强烈相互作用,增强PSCs的稳定性。Bai等<sup>[32]</sup>通过用(质量分数1.5%、6%)的PS掺杂PCBM,PS的分子结构如图5(a)所示,PS掺杂改善了ETL层的均匀性,降低了ETL层中电子-空穴对的复合,如图5(b)所示,在FTO/NiO NCs/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3-x</sub>I<sub>x</sub>/PCBM:1.5% PS/Al的中取得PCE为10.68%,提供了一种简单而低成本的掺杂方法。含烷基胺侧链的聚氟丁二烯基半导体聚合物(PFNOX)可以电掺杂PCBM,从而在PSCs器件中实现有效的电子转移,因此,Zhu等<sup>[63]</sup>用PFNOX掺杂PCBM,其分子结构如图5(a)所示,在器件结构为ITO/PEDOT:PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3-x</sub>I<sub>x</sub>/PCBM:PFNOX/Ag的倒置PSCs中获得PCE为14.0%。Zhu等<sup>[63]</sup>又基于PS和PFNOX两种聚合物的优点,进一步将PFNOX和PS一起掺杂到PCBM中,两种聚合物的掺杂,不仅提高了ETL的成膜质量,还减小了倒置PSCs的迟滞性。在

器件ITO/PEDOT:PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbCl<sub>3-x</sub>I<sub>x</sub>/PCBM:PFNOX&PS/Ag中获得了16.2%的PCE,优于PCBM:1.5% PS层的10.68%和PCBM:PFNOX层的14.0%。而双功能掺杂剂能够起到掺杂PCBM和钝化钙钛矿的两个作用,Xu等<sup>[86]</sup>就用双功能掺杂剂聚([N,N'-双(2-辛基十二烷基)-萘1,4,5,8-双(二甲酰亚胺)-2,6-二酰基]-alt-5,5'-(2,2'-二硫代苯基))(PNDI-2T)(质量分数0%、0.5%、1.0%、3.0%)掺杂PCBM,作为倒置PSCs的ETL,PNDI-2T的分子结构如图5(a)所示。PNDI-2T的掺杂改善了钙钛矿与PCBM之间的能级匹配和导致了钙钛矿层的大量钝化,促进了电子的萃取,提高了器件性能,其中1.0% PNDI-2T的掺杂是最好的,在ITO/HTL/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM:PNDI-2T/BCP/Ag中得到了最佳PCE为21.13%,如图5(c)所示。另外PNDI-2T的掺杂也提升了ETL的稳定性,如图5(d)所示。因此这些聚合物既提高了器件的效率也有较好的稳定性,为实现器件的商业化又提供了一个好的研究方向。

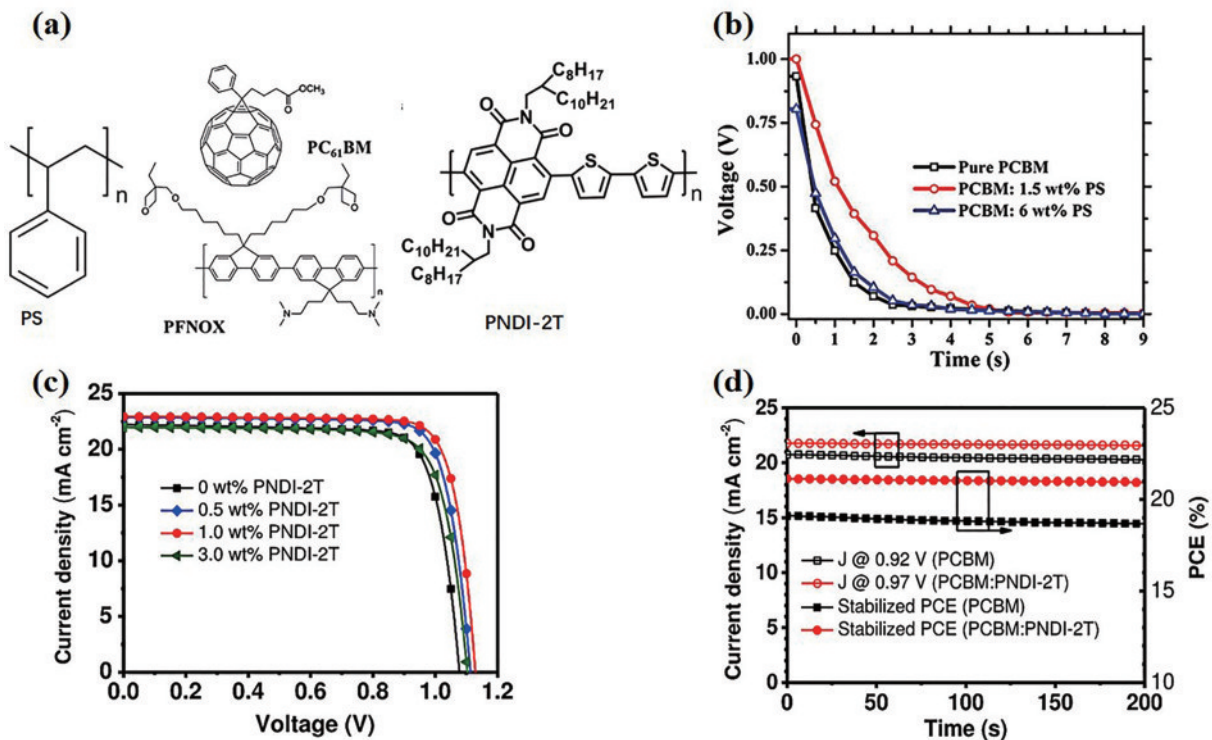


图5 不同聚合物改善ETL的相关图。(a)PS<sup>[32]</sup>、PFNOX<sup>[63]</sup>、PNDI-2T<sup>[86]</sup>的分子结构图;(b)器件ETL为PCBM:PS的光电电压衰减图<sup>[32]</sup>;(c)PNDI-2T不同掺杂比例的J-V曲线图;(d)掺杂和不掺杂PNDI-2T的PSCs在最大功率点的稳定光电流密度和PCE<sup>[86]</sup>

Fig. 5 Correlation Diagram of ETL improvement by different polymers. (a) Molecular structure diagram of PS<sup>[32]</sup>, PFNOX<sup>[63]</sup>, and PNDI-2T<sup>[86]</sup>; (b) device ETL is the photoelectric voltage attenuation curves of PCBM:PS<sup>[32]</sup>; (c) J-V curves of PNDI-2T with different doping ratios; (d) stable photocurrent density and PCE of doped and undoped PNDI-2T PSCs at maximum power point<sup>[86]</sup>

### 3.2.2 碳材料

碳材料是PSCs新兴的掺杂剂,Kuang等<sup>[33]</sup>将新型二维碳材料石墨二炔(GD)掺杂到PCBM层中,如图6(a)

所示,在器件ITO/PEDOT:PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/PCBM:GD/C<sub>60</sub>/Al中,GD的掺杂使器件的PCE从13.6%提高到14.8%。如图6(b)所示,钙钛矿层被



PCBM:GD 层覆盖时具有显著的猝灭效果,表明 PCBM:GD 薄膜能更有效地萃取电子,从而减少器件中电荷的复合。为了进一步克服界面复合和低迁移率等问题, Younes 等<sup>[82]</sup>首次将 C<sub>60</sub> 作为直接掺杂材料和 PC<sub>61</sub>BM 的不同比例进行混合,得到了 PC<sub>61</sub>BM:C<sub>60</sub> (体积比 1:0、1:0.04、1:0.05、1:0.07、1:0.1、1:0.2) 作为 FTO/PEDOT:PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PC<sub>61</sub>BM:C<sub>60</sub>/罗丹

明 101(Rh)/Ag 的 ETL。如图 6(c) 所示, PC<sub>61</sub>BM:C<sub>60</sub> (1:0.07) 的器件性能最好, PCE 从原始器件的 14.20% 达到了 17.46%。如图 6(d) 所示, C<sub>60</sub> 的掺杂提高了电导率, 降低了 ETL 的表面粗糙度, 增强了 ETL 的疏水性, 提升了器件的稳定性, 为 PSCs 的性能提供了一个简单而有效的方法。

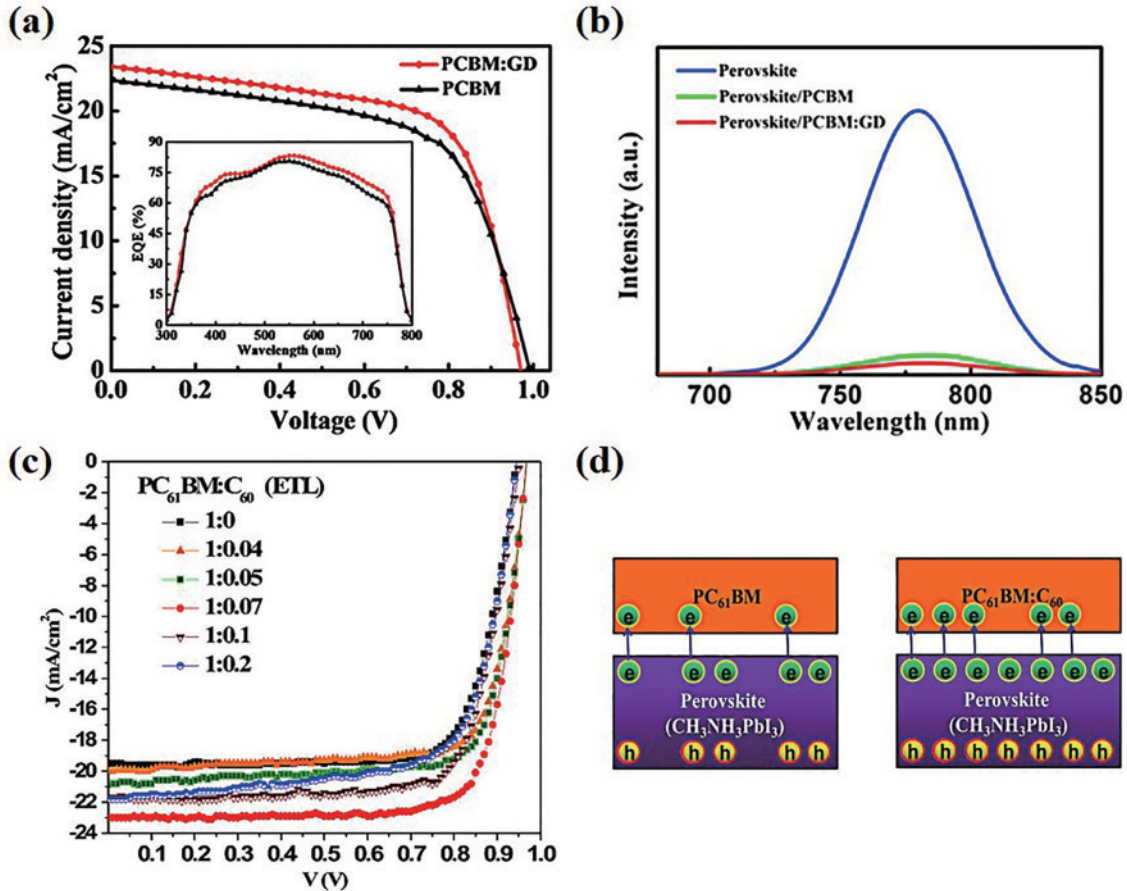


图 6 不同碳材料掺杂 PCBM。(a)  $J$ - $V$  曲线 (插图: 最优 PCBM 的外量子效率谱); (b) 发光光谱<sup>[33]</sup>; (c) 不同比例 C<sub>60</sub> 的 ETL 的  $J$ - $V$  曲线; (d) 原始 PC<sub>61</sub>BM 和 PC<sub>61</sub>BM:C<sub>60</sub>(1:0.07) 的自由载流子产生速率和电子从钙钛矿层转移到不同 ETL 的机制示意图<sup>[82]</sup>  
 Fig. 6 Different carbon materials doped with PCBM. (a)  $J$ - $V$  curves (inset: external quantum efficiency spectrum of optimal PCBM); (b) luminescence spectrum<sup>[33]</sup>; (c)  $J$ - $V$  curves of ETL with different proportions of C<sub>60</sub>; (d) schematic of free carrier generation rate and electron transfer mechanism from perovskite layer to different ETLs of original PC<sub>61</sub>BM and PC<sub>61</sub>BM:C<sub>60</sub>(1:0.07)<sup>[82]</sup>

### 3.2.3 其他材料

两性咪唑 (IZ) 既可以作为碱, 也可以作为酸, 苯并咪唑 (BIZ) 是 IZ 的一种衍生物。IZ 和 BIZ 可以与路易斯酸缺陷和路易斯碱缺陷相互作用, 从而可以更有效地钝化, Wang 等<sup>[76]</sup>将 IZ 和 BIZ 掺杂到 PC<sub>61</sub>BM, IZ 和 BIZ 的分子结构如图 7(a) 所示。IZ 和 BIZ 的掺杂降低 ETL 的表面粗糙度, 提高导电性, 因此基于 ITO/PTAA/Perovskite/PC<sub>61</sub>BM: IZ 或 BIZ/BCP/Ag 的器件 PCE 分别提高到了 15.62% 和 16.47%, 如图 7(c) 所示。BIZ 的掺杂优于 IZ, 主要是由于 BIZ 具有更大的  $\pi$  共轭。而采用界面化学工程也可以有效钝化钙钛矿表面陷阱, Jiang 等<sup>[69]</sup>首次使用 2,6-二甲氧基吡啶 (2,6-

Py) 作为 PC<sub>61</sub>BM 的化学掺杂剂, 2,6-Py 双界面化学工程的原理过程如图 7(b) 所示。2,6-Py 对钙钛矿层进行表面钝化, 提高了 PC<sub>61</sub>BM 的电导率。当涂层为 (2,6-Py)/PC<sub>61</sub>BM:2,6-Py 时, 钙钛矿薄膜表现出更高的稳态光致发光 (PL) 猝灭效率, 在器件结构 ITO/NiO<sub>x</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/ETL/PEI/Ag 中的 PCE 为 19.41%, 远高于未进行任何处理的对照组的 15.53%, 也有较强的空气稳定性。2D 材料可改善 PSCs 的 PCE 和稳定性, Tsikritzis 等<sup>[34]</sup>用超薄的二维 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 薄片掺杂在 PC<sub>70</sub>BM 中和 ETL 上形成一层中间层。如图 7(d) 所示, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 薄片掺杂在 PC<sub>70</sub>BM 中, 提高了电子提取率。如图 7(e) 所示, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 中间层进一步促进了电子的传

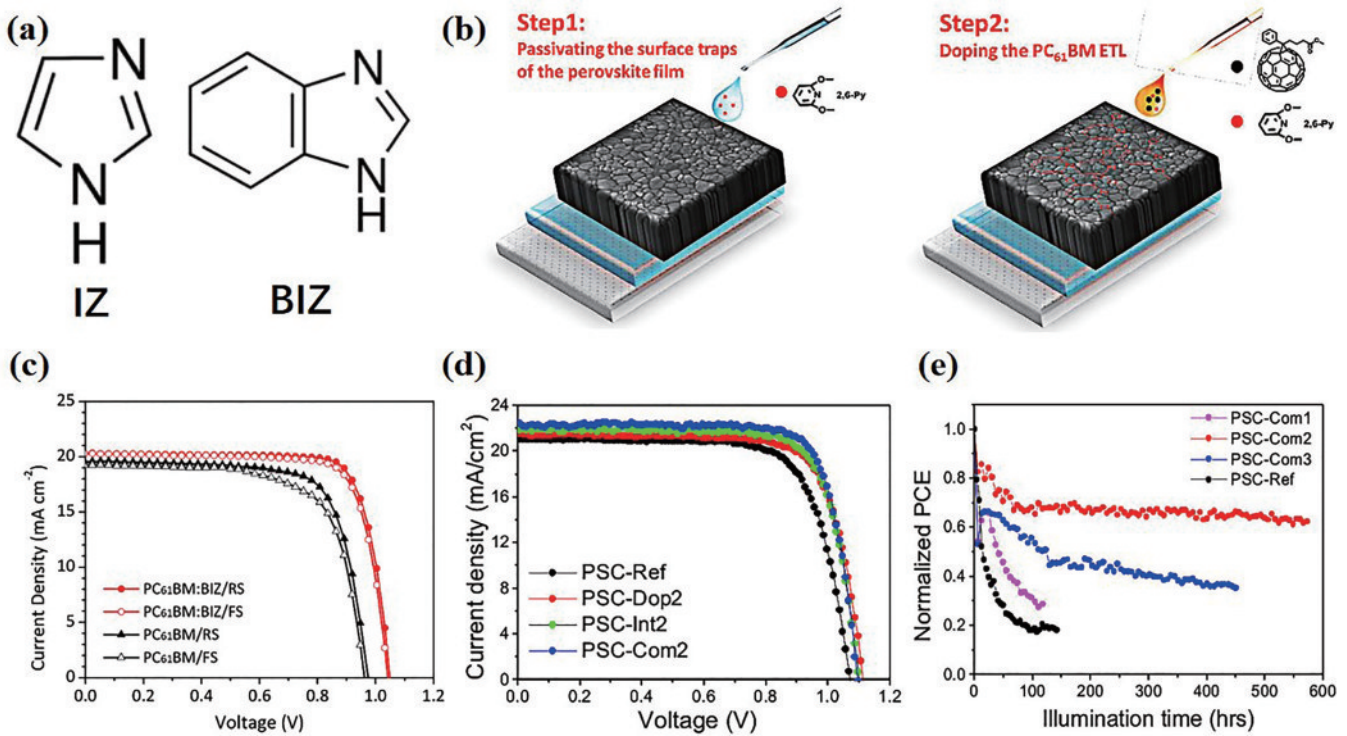


图 7 不同材料掺杂 PCBM 的相关图。(a) IZ、BIZ 分子结构图<sup>[76]</sup>；(b) 钙钛矿膜表面陷阱的钝化和掺杂 PC<sub>61</sub>BM 电子传输层<sup>[69]</sup>；(c) 掺杂 IZ 或 BIZ 的 *J-V* 曲线<sup>[76]</sup>；(d) *J-V* 曲线 (PSC-Ref 代表原始 PC<sub>70</sub>BM、PSC-Dop2 代表掺杂 PC<sub>70</sub>BM 中 2% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、PSC-Int2 代表含中间层 2 个 SC Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、PSC-Com2 代表既有掺杂又有中间层)；(e) 长期 ISOS-L2 稳定性测量<sup>[34]</sup>

Fig. 7 PCBM doped with different materials. (a) Molecular structure diagram of IZ、BIZ<sup>[76]</sup>；(b) passivation of surface traps in perovskite films and Doped PC<sub>61</sub>BM electron transport layer<sup>[69]</sup>；(c) *J-V* curves of Doped iz or biz<sup>[76]</sup>；(d) *J-V* curves (PSC Ref represents original PC<sub>70</sub>BM, PSC-Dop2 represents 2% Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> in doped PC<sub>70</sub>BM, PSC-Int2 represents 2 SC Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> with intermediate layer, and PSC-Com2 represents both doped and intermediate layer)；(e) long term ISOS-L2 stability measurement<sup>[34]</sup>

输, 阻挡了 Ag 离子向钙钛矿移动, 并抑制了阳离子和阴离子从钙钛矿逃逸, 从而提高了器件的性能和稳定性, 因此在器件结构为 ITO/PTAA/Perovskite/PC<sub>70</sub>BM:Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/BCP/Ag 的倒置 PSCs 中获得了 19.46% 的 PCE。不同的材料对于器件的效率和稳定性有不同的侧重点, 同时具有大面积和商业化的应用条件还需要不断的努力和探索。

#### 4 非富勒烯类材料对 PSCs 性能的影响

在倒置钙钛矿太阳能电池中, 富勒烯价格昂贵、易于聚集、成膜能力差和电荷提取速度慢<sup>[108-109]</sup>。而非富勒烯具有分子结构多样性、易修饰、前沿分子轨道可调等独特优势<sup>[110]</sup>。近年来, 非富勒烯电子传输材料作为一种高效的电子传输材料越来越受到人们的关注。因此, 开发具有与倒置 PSCs 中富勒烯相当性能的低成本非富勒烯有机电子传输材料非常有必要。非富勒烯材料有聚合物、有机小分子等等, 都可以对倒置 PSCs 进行相应的改性, 从而提高器件的 PCE。

##### 4.1 聚合物

由于聚合物链缠结的作用, 使得聚合物的成膜能

力相对优于富勒烯基电子传输材料。因此, Kim 等<sup>[95]</sup>开发了一种以萘二酰亚胺为核的新型聚合物 (P(NDI2DT-TTCN)) 来代替倒置器件中的 PCBM, 其分子结构如图 8(a) 所示。在器件 ITO/PEDOT:PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/P(NDI2DT-TTCN)/Ag 中, 其 P(NDI2DT-TTCN) (17.0%) 的器件效率优于 PCBM (14.3%)。此外, 在倒置柔性 PSCs 中, 如图 9(a) 所示, 对 P(NDI2DT-TTCN) 和 PCBM 器件的性能在高达 500 次弯曲循环时进行了评估, 器件分别保持了其初始光电性能的 74% 和 13%。这说明 P(NDI2DT-TTCN) 比 PCBM 具有更高的机械稳定性。而 Chen 等<sup>[96]</sup>通过分子工程的方法, 以三苯胺 (TPA) 为供体基团, 以丙二腈 (3CN) 为受体基团, 制备了一种新型的 D-A 结构的叫作 TPA-3CN, 然后用 n 型掺杂剂 H2 对 TPA-3CN 进行了优化后在倒置 PSCs 中作为 ETL, 其分子结构如图 8(b)、(c) 所示。如图 9(b)、(c) 所示, H2 的掺杂使电子的转移速率加快, 提高了 TPA-3CN 的电导率。其中 0.03% wt H2 掺杂的效果是最优的, 在 FTO/NiO/MAPbI<sub>3</sub>/TPA-3CN/BCP/Al 中作为 ETL 取得了 19.2% 的 PCE, 如图 9(d) 所示, 进一步用在柔性倒置 PSCs 里面获得了 13.2% 的 PCE。Chen 等<sup>[15]</sup>

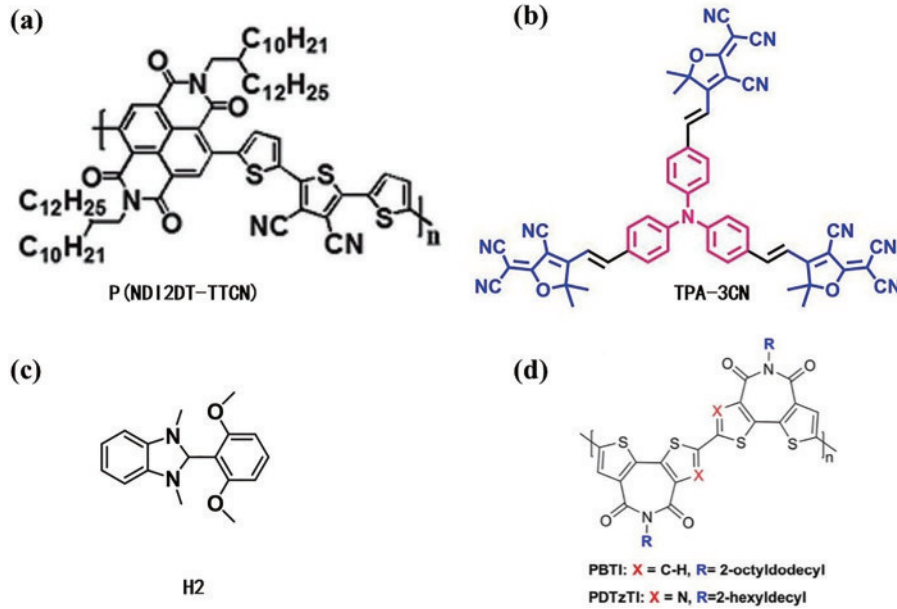


图 8 分子结构图。(a) P(NDI2DT-TTCN)<sup>[95]</sup>; (b) TPA-3CN; (c) H2<sup>[96]</sup>; (d) PBTI和PDTzTI<sup>[15]</sup>  
 Fig. 8 Molecular structure diagram. (a) P(NDI2DT-TTCN)<sup>[95]</sup>; (b) TPA-3CN; (c) H2<sup>[96]</sup>; (d) PBTI和PDTzTI<sup>[15]</sup>

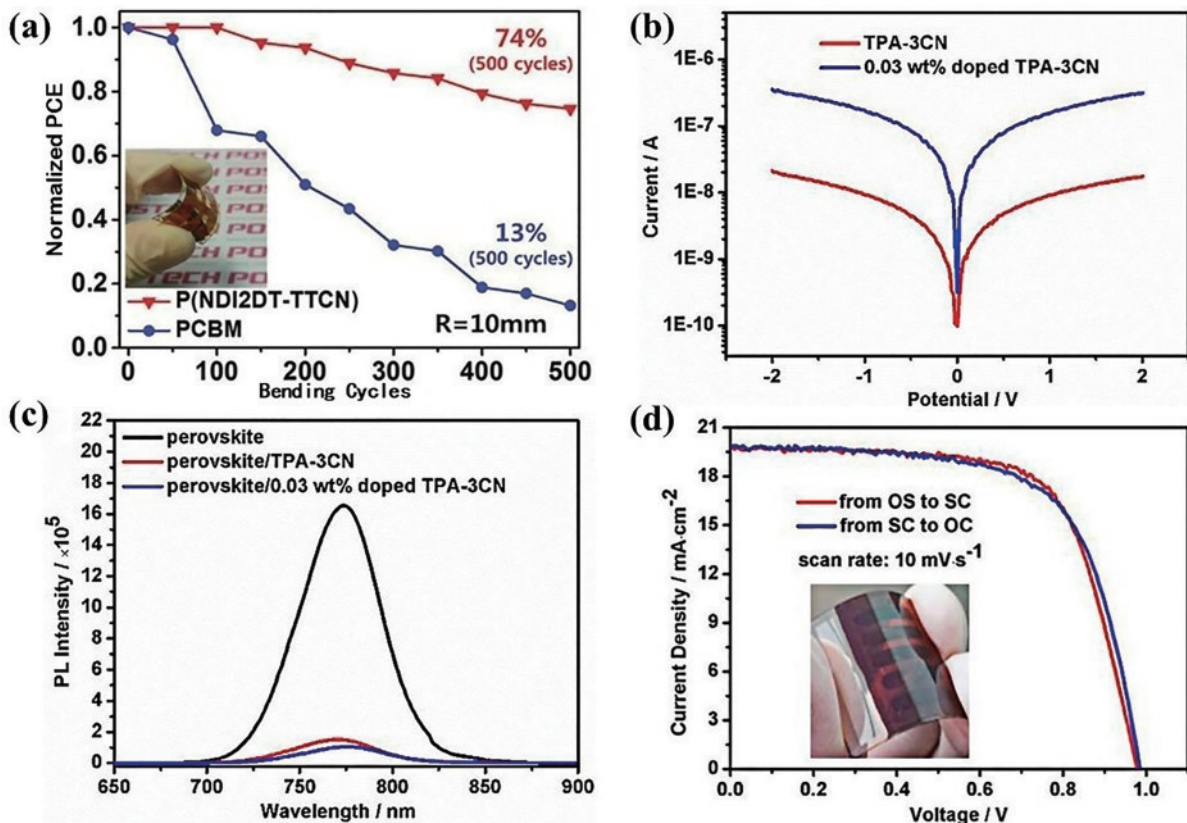


图 9 不同聚合物掺杂 ETL 后的性能图。(a) 掺杂 P(NDI2DT-TTCN) 前后的力学稳定性图<sup>[95]</sup>; (b) 掺杂 TPA-3CN 电子电导率; (c) PL 图; (d) 柔性器件的  $J-V$  曲线<sup>[96]</sup>  
 Fig. 9 Performance of different polymers doped with ETL. (a) Mechanical stability diagram before and after doping P(NDI2DT-TTCN)<sup>[95]</sup>; (b) electronic conductivity of doped TPA-3CN; (c) PL spectra; (d)  $J-V$  curves of flexible devices<sup>[96]</sup>

又分别用 n 型聚合物双噻吩亚胺 (PBTI) 和噻吩基噻吩亚胺 (PDTzTI) 作为替代 PCBM 的电子传输材料, 其分子结构如图 8(d) 所示。在结构 ITO/PTAA/Perovskite/PBTI or PDTzTI/BCP/Ag 中得到了

PDTzTI 器件的最佳 PCE 为 20.86%, 优于 PBTI (10.60%) 和 PCBM (20.14%) 作为电子传输层器件。新型 n 型聚合物作为电子传输材料获得了稳定、高效、灵活的倒置 PSCs, 具有很好的应用前景。

## 4.2 有机小分子

相对聚合物分子而言,有机小分子因具有简单的器件结构、易于化学修饰和电子迁移率高等优点。Shaikh 等<sup>[92]</sup>用二硫代氟乙烯基(DTF)-萘二亚胺(NDI)衍生物 DS1 和 DS2 代替了 PCBM 作为倒置 PSCs 中的 ETL,其分子结构如图 10(a)所示,降低了能带隙,提供了更多的硫原子来通过 S-I 和 S-Pb 结合钙钛矿层,增强 ETL 层与钙钛矿层之间的相互作用,从而促进电子迁移。在 ITO/PEDOT:PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>Pb<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub>/DS1orDS2/Ag 中的最优 PCE 分别为 9.6% 和 11.4%。DS2 的 PCE 比 DS1 高,主要是由于 DS2 上有两个 DTF。而 Liu 等<sup>[98]</sup>用三种可调能级的 n 型非富勒烯小分子受体(IT-4F、IT-4H、IT-4M)作为倒置 PSCs 中的 ETL,其分子结构如图 10(a)所示。IT-4F、IT-4H、IT-4M 的开路电压( $V_{oc}$ )值和最低占据分子轨道(LUMO)相关,如图 10(b)所示。基于 IT-4F、IT-4H、IT-4M 的 ETL 具有较强的疏水性,提高

了器件的稳定性,如图 10(c)所示。基于 IT-4M 的器件,在 ITO/P3CT-N(聚[3-(4 羧基丁基)噻吩])/Perovskite/IT-4M/s-Bphen(溶液处理的红菲咯啉)/Ag 中获得最优 PCE 为 17.65%,优于典型 PCBM 器件的性能。上面都是直接代替 PCBM,而 Lee 等<sup>[85]</sup>将非富勒烯小分子 3,9-二(2-亚甲基-(3-(1,1-二氰亚甲基)-6,7-二氟-茚二酮))-5,5,11,11-四(4-己基苯基)-二硫杂环[2,3-d:2',3'-d']-s-茚二酮[1,2-b:5,6-b']二硫杂环(TTIC-4F)引入到 PC<sub>61</sub>BM 中,作为倒置 PSCs 的合金 ETL,其分子结构如图 10(a)所示。结合了 TTIC-4F 具有低能级和 PC<sub>61</sub>BM 具有高电子迁移率的优点,PC<sub>61</sub>BM-TTIC-4F 具有电子萃取效率高、能级匹配和迟滞效应可忽略等优势,其器件 ITO/NiO<sub>x</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/PC<sub>61</sub>BM/ITIC-4F/Bis-C<sub>60</sub>/Ag 的 PCE 从 16.71% (无 TTIC-4F) 提升到 19.99% (有 TTIC-4F)。此外,合金 ETL 还具有疏水性,提高了器件的稳定性。

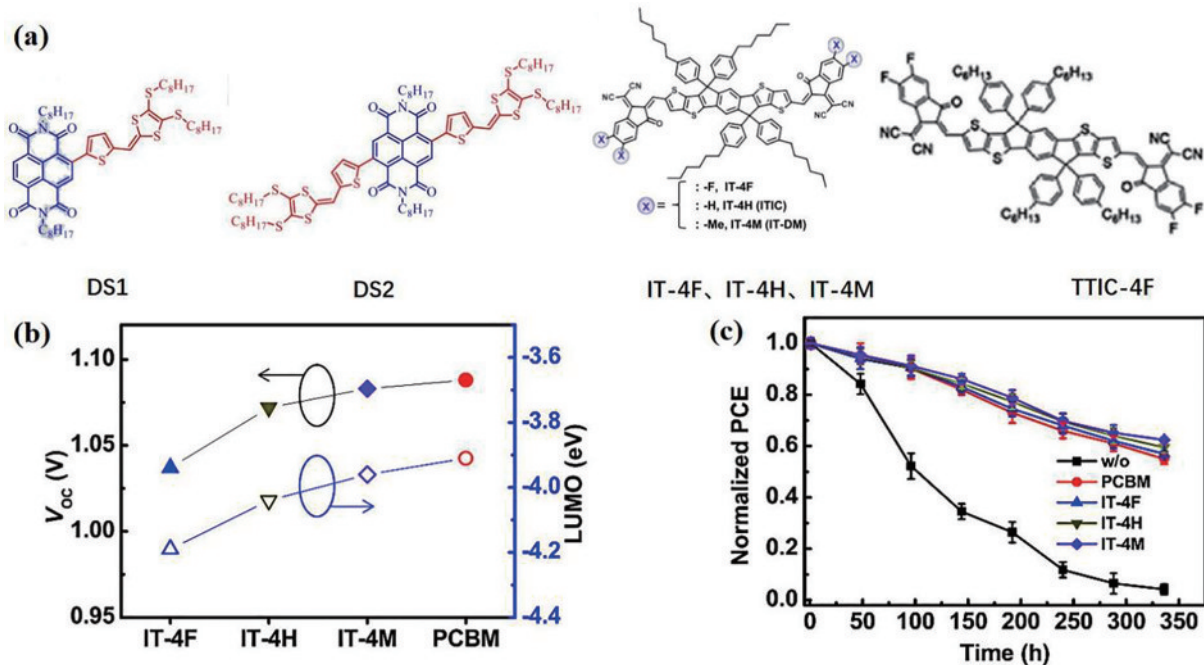


图 10 不同有机小分子作用在 ETL 中的相关图。(a) DS1、DS2<sup>[92]</sup>、IT-4F、IT-4H、IT-4M<sup>[98]</sup>、TTIC-4F<sup>[85]</sup> 的分子结构图;(b) 基于 IT-4F、IT-4H、IT-4M 的  $V_{oc}$  与 LUMO 相关性研究;(c) 含各种 ETL 的未封装 PSCs 在环境气氛下的器件稳定性<sup>[98]</sup>

Fig. 10 Correlation diagram of different organic small molecules in ETL. (a) Molecular structure diagram of DS1、DS2<sup>[92]</sup>、IT-4F、IT-4H、IT-4M<sup>[98]</sup>、TTIC-4F<sup>[85]</sup>; (b) research on the correlation between  $V_{oc}$  and LUMO based on IT-4F、IT-4H and IT-4M; (c) device stability measurement of unpackaged PSCs containing ETL in ambient atmosphere<sup>[98]</sup>

## 4.3 其他材料

醌类化合物具有刚性的平面  $\pi$  共轭结构,有利于电荷传输。因此 Xie 等<sup>[99]</sup>用低成本的具有长烷基链和醌基的辅酶 Q10 在倒置 PSCs 中作为 ETL。Q10 的分子结构如图 11(a)所示。如图 11(b)、(c)所示,Q10 电子传输层能更有效地钝化钙钛矿界面陷阱、抑制电荷复合,而且 Q10 有长烷基链,因此比 PC<sub>61</sub>BM 更疏水,有更好的稳定性,在 FTO/NiO<sub>x</sub>/FAMAPbI<sub>3</sub>/Q10/

BCP/Ag 中获得 PCE 为 14.34%。Yang 等<sup>[100]</sup>用低温溶液法获得了氧化铟(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和 Sn:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒,并使用 Sn:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 顶层双分子层用作为电子传输层用在倒置 PSCs 中。如图 11(d)所示,采用 Sn:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 双层 ETL 的器件有最高平带电位( $V_{bi}$ )为 1.17 V,高  $V_{bi}$  不仅为 PSCs 中的载流子分离和传输提供了强大的驱动力,促进了器件的开路电压,而且还有助于有效抑制复合,提高器件性能。如图 11(e)所示,

Sn:In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>双层的 PL 强度显著猝灭,电荷萃取效率最高。因此在倒置钙钛矿太阳能电池 ITO/NiO<sub>x</sub>/Perovskite/Sn: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag 中达到了 20.65% 的

PCE。由此可见,辅酶和氧化物可以用在 PSCs 中作为 ETL,并且还取得了不错的效果。

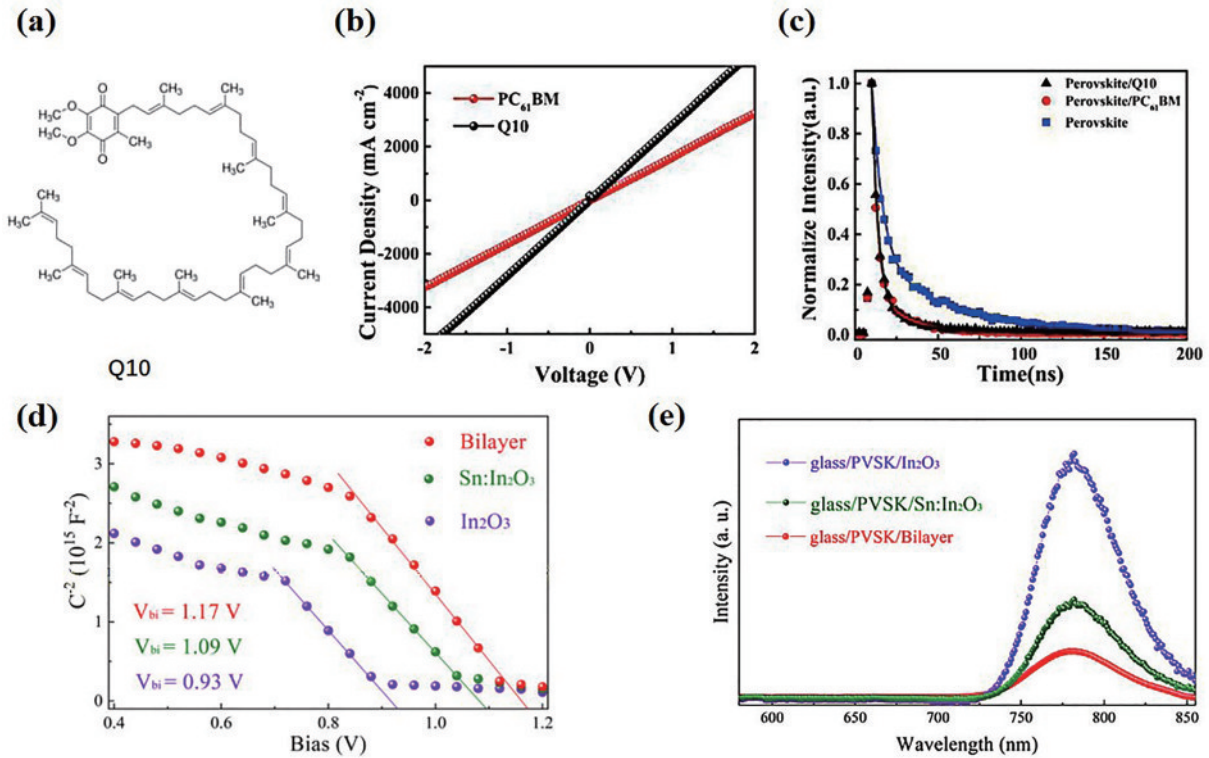


图 11 不同材料作为 ETL 的相关性能图。(a) Q10 的分子结构图; (b) ETL 为 Q10 的电导率的  $J$ - $V$  曲线; (c) ETL 为 Q10 的 TRPL 光谱<sup>[99]</sup>; (d) 基于不同 ETL 的 PSCs 的  $C^2$ - $V$ ; (e) 包覆在玻璃、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sn: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Sn: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 双层表面的钙钛矿的稳态<sup>[100]</sup>  
Fig. 11 Relevant performance of different materials as ETL. (a) Molecular structure diagram of Q10; (b) ETL is the  $J$ - $V$  curves of conductivity of Q10; (c) TRPL spectrum with ETL of Q10<sup>[99]</sup>; (d)  $C^2$ - $V$  of PSCs based on different ETL; (e) steady state spectra of perovskite coated on glass, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sn: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Sn: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilayers<sup>[100]</sup>

## 5 结束语

本文综述了倒置 PSCs 中对 ETL 进行修饰和掺杂的改性方法,还引入一些非富勒烯小分子或者聚合物作为 ETL,以此进一步提高了器件的性能。倒置 PSCs 具有结构简单稳定、迟滞特性小,可以通过低温方法制备低成本、高稳定性的器件等优点,为商业化发展应用提供了可能,在未来将有很大的发展空间,但是也存在一些问题,因此对电子传输层进行改性是不可避免的。若欲实现倒置 PSCs 的商业化应用,仍需在下几个方向对其进一步探索:

1) 修饰电子传输材料以实现倒置钙钛矿电池的长期稳定性。在对电子传输材料进行改性的方法中,大多都是考虑提高电导率、钝化表面陷阱、降低电子-空穴复合等,很少有直接关于提高器件稳定性的改性,例如用 BCP 对 PCBM 进行修饰,提高了器件的 PCE,但是由于 BCP 在高温下易团聚,不能保持长期的热稳定性,所以可以从这方面改进。

2) 提高电子传输效率以实现倒置 PSCs 柔性器件的应用。在倒置柔性 PSCs 中需要一个更紧凑和更密

集的电子传输层来进一步提高电子迁移率及机械稳定性。目前在用常见的富勒烯及其衍生物来制备倒置柔性 PSC 时,还存在 PCE 低、制备成本高和形貌较为粗糙等问题,因此还需要找到更好的电子传输材料来制备倒置柔性 PSCs。

3) 其他的因素影响倒置 PSCs 大规模大面积的工业化生产。要想实现大规模的生产,电子传输层除了需要均匀无针孔的膜,还要在稳定性、制备工艺、成本和制备材料达到零污染环保等方面进行考虑,现在倒置 PSCs 中电子传输层已经实现了低温制备,但是还存在机械稳定性低、环境污染等问题,因此还需要进一步的研究。

相信在科研人员的不断探索下,将会发现和开发更多稳定性好和器件效率高的低成本新型电子传输材料,加速钙钛矿太阳能电池走向商业化应用。

## 参 考 文 献

- [1] 王爱丽,汪舒蓉,林红,等. 钙钛矿太阳能电池的研究进展与关键挑战[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(7): 1306-1322.  
Wang A L, Wang S R, Lin H, et al. Recent advances and critical challenges of perovskite solar cells[J]. Journal

- of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49(7): 1306-1322.
- [2] 方红华, 黎满泽, 周运科, 等. 钙钛矿中热载流子的超快光谱探测[J]. 光学学报, 2021, 41(8): 0823009.  
Fang H H, Li X Z, Zhou Y K, et al. Ultrafast spectroscopy of hot carriers in perovskites[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(8): 0823009.
- [3] Valadi K, Gharibi S, Taheri-Ledari R, et al. Metal oxide electron transport materials for perovskite solar cells: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, 19(3): 2185-2207.
- [4] Min H, Lee D Y, Kim J, et al. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO<sub>2</sub> electrodes [J]. Nature, 2021, 598(7881): 444-450.
- [5] 姜月, 陈聪, 龚志明, 等. 钙钛矿太阳能电池界面材料优化策略[C]//2021 全国太阳能电池材料器件与技术大会论文集. 西安: 西安电子科技大学, 2021: 64.  
Jiang Y, Chen C, Gong Z M, et al. Optimization strategy of interface materials for perovskite solar cells [C]//National solar cell materials, devices and Technology Conference. Xi'an: Xidian University, 2021: 64.
- [6] 段家顺, 彭丽萍, 于华阳, 等. 二维卤化物钙钛矿太阳能电池稳定性和效率的研究进展[J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 1890-1906.  
Duan J S, Peng L P, Yu H Y, et al. Research progress on the stability and efficiency of the two-dimensional halide perovskite solar cells[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(5): 1890-1906.
- [7] Kim D, Shin I, Yang H S, et al. Enhancement in charge extraction and moisture stability of perovskite solar cell via infiltration of charge transport material in grain boundaries[J]. Journal of Power Sources, 2021, 506: 230212.
- [8] 肖科. 基于反式结构钙钛矿太阳能电池的性能优化和稳定性研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2018.  
Xiao K. Efficient and stable organic-inorganic hybrid perovskite solar cells based on inverted planar structure [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2018.
- [9] 崔翔. 基于氧化镍反式高效钙钛矿太阳能电池的制备 [D]. 成都: 电子科技大学, 2021.  
Cui X. Fabrication of highly efficient NiO<sub>x</sub>-based perovskite solar cell[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2021.
- [10] 陈瑞. P 型半导体在反式钙钛矿太阳能电池中的应用 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.  
Chen R. P-type materials applied in inverted perovskite solar cells[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [11] 陈文波. 以 PTAA 为空穴传输层的倒置平面钙钛矿太阳能电池研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.  
Chen W B. Research on inverted planar perovskite solar cells with PTAA as hole transport layer[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [12] 王志文. 基于掺杂技术制备高效稳定反式钙钛矿太阳能电池[D]. 保定: 河北大学, 2021.  
Wang Z W. High efficiency and stable inverted perovskite solar cells were prepared based on doping technology[D]. Baoding: Hebei University, 2021.
- [13] 陈昊. 高效反式结构钙钛矿太阳能电池[D]. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2020.  
Chen H. Highly efficient inverted structure perovskite solar cells[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [14] 涂玉雪. 基于 CuPc 空穴传输层的反式钙钛矿太阳能电池制备研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.  
Tu Y X. Preparation of inverted perovskite solar cells based on CuPc hole transport layer[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.
- [15] Chen W, Shi Y Q, Wang Y, et al. N-type conjugated polymer as efficient electron transport layer for planar inverted perovskite solar cells with power conversion efficiency of 20.86% [J]. Nano Energy, 2020, 68: 104363.
- [16] Lin X S, Cui D Y, Luo X H, et al. Efficiency progress of inverted perovskite solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(11): 3823-3847.
- [17] 郝浩. 基于等离子体共振增强的倒置钙钛矿太阳能电池的研究[D]. 南京: 南京邮电大学, 2018.  
Hao H. Research on surface plasmon-enhanced inverted perovskite solar cells[D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2018.
- [18] Qureshi A A, Javed H M A, Javed S, et al. Incorporation of Zr-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles in electron transport layer for efficient planar perovskite solar cells [J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 25: 101299.
- [19] Wu S F, Zhang J, Li Z, et al. Modulation of defects and interfaces through alkylammonium interlayer for efficient inverted perovskite solar cells[J]. Joule, 2020, 4(6): 1248-1262.
- [20] Arkan E, Yalcin E, Unal M, et al. Effect of functional groups of self assembled monolayer molecules on the performance of inverted perovskite solar cell[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 254: 123435.
- [21] 汤笑. 倒置钙钛矿太阳能电池的制备及性能优化[D]. 南京: 南京邮电大学, 2018.  
Tang X. Preparation and performance optimization of inverted perovskite solar cell[D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2018.
- [22] Tian L, Hu Z C, Liu X C, et al. Fluoro- and amino-functionalized conjugated polymers as electron transport materials for perovskite solar cells with improved efficiency and stability[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(5): 5289-5297.
- [23] Cui J, Meng F P, Zhang H, et al. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>-based planar solar cells with magnetron-sputtered nickel oxide [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(24): 22862-22870.
- [24] Chen R, Wang W, Bu T, et al. Low-cost fullerene derivative as an efficient electron transport layer for planar perovskite solar cells[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2019, 35(4): 401-407.
- [25] 刘泽. 基于 NiO<sub>x</sub> 界面修饰的反式钙钛矿太阳能电池的性能研究[D]. 南京: 南京邮电大学, 2019.  
Liu Z. Study on the performance of trans-perovskite solar cells based on NiO<sub>x</sub> interface modification[D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications,

- 2019.
- [26] 张效荣. 甲胺-甲脒基钙钛矿太阳能电池中添加剂及界面层材料的研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2019.  
Zhang X R. Study on additives and interfacial layer materials in methylamine-formamidine perovskite solar cells[D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2019.
- [27] Zheng T, Fan B, Zhao Y, et al. Tailored conductive fullerenes-based passivator for efficient and stable inverted perovskite solar cells[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 598: 229-237.
- [28] 刘天伦. 反式钙钛矿太阳能电池中钙钛矿层表面与体相修饰研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.  
Liu T L. Modification of surface and bulk for perovskite layer in inverted perovskite solar cells[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.
- [29] Shibayama N, Kanda H, Kim T W, et al. Design of BCP buffer layer for inverted perovskite solar cells using ideal factor[J]. *APL Materials*, 2019, 7(3): 031117.
- [30] Wang Y, Duan C H, Li J S, et al. Performance enhancement of inverted perovskite solar cells based on smooth and compact PC<sub>61</sub>BM: SnO<sub>2</sub> electron transport layers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(23): 20128-20135.
- [31] Troughton J, Neophytou M, Gasparini N, et al. A universal solution processed interfacial bilayer enabling ohmic contact in organic and hybrid optoelectronic devices [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(1): 268-276.
- [32] Bai Y, Yu H, Zhu Z L, et al. High performance inverted structure perovskite solar cells based on a PCBM: polystyrene blend electron transport layer[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(17): 9098-9102.
- [33] Kuang C Y, Tang G, Jiu T G, et al. Highly efficient electron transport obtained by doping PCBM with graphdiyne in planar-heterojunction perovskite solar cells [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(4): 2756-2762.
- [34] Tsikritzis D, Rogdakis K, Chatzimanolis K, et al. A two-fold engineering approach based on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> flakes towards efficient and stable inverted perovskite solar cells [J]. *Materials Advances*, 2020, 1(3): 450-462.
- [35] Chavan R D, Prochowicz D, Bończak B, et al. Azahomofullerenes as new n-type acceptor materials for efficient and stable inverted planar perovskite solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(17): 20296-20304.
- [36] Jia J B, Wu J H, Dong J, et al. Cadmium sulfide as an efficient electron transport material for inverted planar perovskite solar cells[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(25): 3170-3173.
- [37] Fang R, Zhang W J, Zhang S S, et al. The rising star in photovoltaics-perovskite solar cells: the past, present and future[J]. *Science China Technological Sciences*, 2016, 59(7): 989-1006.
- [38] Wang D Z, Ye T L, Zhang Y. Recent advances of non-fullerene organic electron transport materials in perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(40): 20819-20848.
- [39] Wu J L, Huang W K, Chang Y C, et al. Simple monohalogenated perylene diimides as non-fullerene electron transporting materials in inverted perovskite solar cells with ZnO nanoparticle cathode buffer layers[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(25): 12811-12821.
- [40] 杨晔, 杨小丽, 何丽红, 等. 次磷酸增强的准二维钙钛矿天蓝色发光器件 [J]. *光学学报*, 2021, 41(17): 1716001.  
Yang Y, Yang X L, He L H, et al. Quasi-two-dimensional sky-blue perovskite light-emitting devices enhanced by hypophosphorous acid incorporation[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(17): 1716001.
- [41] 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.
- [42] Ermanova I, Nia N Y, Lamanna E, et al. Crystal engineering approach for fabrication of inverted perovskite solar cell in ambient conditions[J]. *Energies*, 2021, 14(6): 1751.
- [43] Liu M Z, Johnston M B, Snaith H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition [J]. *Nature*, 2013, 501(7467): 395-398.
- [44] Huang Y L, Liu T H, Liang C, et al. Towards simplifying the device structure of high-performance perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(28): 2000863.
- [45] Liu T H, Chen K, Hu Q, et al. Inverted perovskite solar cells: progresses and perspectives[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(17): 1600457.
- [46] Elseman A M, Xu C Y, Yao Y, et al. Electron transport materials: evolution and case study for high-efficiency perovskite solar cells[J]. *Solar RRL*, 2020, 4(7): 2000136.
- [47] Song J X, Yin X X, Li Z F, et al. Low-temperature-processed metal oxide electron transport layers for efficient planar perovskite solar cells[J]. *Rare Metals*, 2021, 40(10): 2730-2746.
- [48] 张鹤懿. 反式钙钛矿太阳能电池器件工艺的优化及基础研究[D]. 南京: 南京邮电大学, 2019.  
Zhang H Y. Optimizing the fabrication process of inverted planar perovskite solar cell devices[D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2019.
- [49] 刘浩然. 新型富勒烯衍生物电子传输层及界面修饰层在钙钛矿太阳能电池上的应用研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2019.  
Liu H R. New fullerene derivatives electron transport layer and interface modification layer for perovskite solar cells[D]. Xiamen: Xiamen University, 2019.
- [50] 王营霞, 龙翔宇, 龙伟. 倒置平面结构(p-i-n型)钙钛矿太阳能电池研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2018, 47(7): 1500-1505.  
Wang Y X, Long X Y, Long W. Research progress of perovskite solar cells with inverted plane structure(p-i-n) [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2018, 47(7): 1500-1505.

- [51] 李铃薇. 反式结构钙钛矿太阳能电池的制备及其改性研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2019.  
Li L W. Preparation and modification of inverted structured perovskite solar cell devices[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2019.
- [52] Chen L J, Wang G, Niu L B, et al. High performance planar p-i-n perovskite solar cells based on a thin Alq<sub>3</sub> cathode buffer layer[J]. RSC Advances, 2018, 8(29): 15961-15966.
- [53] Qiu L B, Deng J, Lu X, et al. Integrating perovskite solar cells into a flexible fiber[J]. Angewandte Chemie, 2014, 53(39): 10425-10428.
- [54] Pedesseau L, Jancu J M, Rolland A, et al. Electronic properties of 2D and 3D hybrid organic/inorganic perovskites for optoelectronic and photovoltaic applications [J]. Optical and Quantum Electronics, 2014, 46(10): 1225-1232.
- [55] Said A A, Xie J, Zhang Q C. Recent progress in organic electron transport materials in inverted perovskite solar cells[J]. Small, 2019, 15(27): e1900854.
- [56] Wang H L, Yang F, Li N, et al. Interface engineering with a novel n-type small organic molecule for efficient inverted perovskite solar cells[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 392: 123677.
- [57] 杨英, 朱从潭, 林飞宇, 等. 反式钙钛矿太阳能电池研究进展[J]. 化学学报, 2019, 77(10): 964-976.  
Yang Y, Zhu C T, Lin F Y, et al. Research progress of inverted perovskite solar cells[J]. Acta Chimica Sinica, 2019, 77(10): 964-976.
- [58] Hsu H L, Hsiao H T, Juang T Y, et al. Carbon nanodot additives realize high-performance air-stable p-i-n perovskite solar cells providing efficiencies of up to 20.2% [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(34): 1802323.
- [59] Li X D, Zhang W X, Guo X M, et al. Constructing heterojunctions by surface sulfidation for efficient inverted perovskite solar cells[J]. Science, 2022, 375(6579): 434-437.
- [60] Jeng J Y, Chiang Y F, Lee M H, et al. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> perovskite/fullerene planar-heterojunction hybrid solar cells[J]. Advanced Materials, 2013, 25(27): 3727-3732.
- [61] Chiang C H, Tseng Z L, Wu C G. Planar heterojunction perovskite/PC71BM solar cells with enhanced open-circuit voltage *via* a (2/1)-step spin-coating process[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(38): 15897-15903.
- [62] Xia F, Wu Q L, Zhou P C, et al. Efficiency enhancement of inverted structure perovskite solar cells via oleamide doping of PCBM electron transport layer[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(24): 13659-13665.
- [63] Zhu Z L, Xue Q F, He H X, et al. A PCBM electron transport layer containing small amounts of dual polymer additives that enables enhanced perovskite solar cell performance[J]. Advanced Science, 2016, 3(9): 1500353.
- [64] Xing Y, Sun C, Yip H L, et al. New fullerene design enables efficient passivation of surface traps in high performance p-i-n heterojunction perovskite solar cells[J]. Nano Energy, 2016, 26: 7-15.
- [65] Zhu Z L, Bai Y, Liu X, et al. Enhanced efficiency and stability of inverted perovskite solar cells using highly crystalline SnO<sub>2</sub> nanocrystals as the robust electron-transporting layer[J]. Advanced Materials, 2016, 28(30): 6478-6484.
- [66] 谢小银, 刘冠辰, 徐重阳, 等. 浴铜灵在提高反式钙钛矿太阳能电池性能的研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(13): 182-186.  
Xie X Y, Liu G C, Xu C Y, et al. Improving the performance of inverted structured perovskite solar cells using bathocuproine[J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(13): 182-186.
- [67] Chen S S, Yang S W, Sun H, et al. Enhanced interfacial electron transfer of inverted perovskite solar cells by introduction of CoSe into the electron-transporting-layer [J]. Journal of Power Sources, 2017, 353: 123-130.
- [68] Lee K, Ryu J, Yu H, et al. Enhanced efficiency and air-stability of NiO<sub>x</sub>-based perovskite solar cells via PCBM electron transport layer modification with Triton X-100 [J]. Nanoscale, 2017, 9(42): 16249-16255.
- [69] Jiang Y Y, Li J, Xiong S X, et al. Dual functions of interface passivation and n-doping using 2, 6-dimethoxyppyridine for enhanced reproducibility and performance of planar perovskite solar cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(33): 17632-17639.
- [70] Wu F, Gao W, Yu H, et al. Efficient small-molecule non-fullerene electron transporting materials for high-performance inverted perovskite solar cells[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(10): 4443-4448.
- [71] Wang R, Qiao J H, He B Z, et al. Electron extraction layer based on diketopyrrolopyrrole/isoindigo to improve the efficiency of inverted perovskite solar cells[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(31): 8429-8434.
- [72] Zhu L X, Chen C, Weng Y J, et al. Enhancing the performance of inverted perovskite solar cells by inserting a ZnO: TIPD film between PCBM layer and Ag electrode [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 198: 11-18.
- [73] Luo Z H, Wu F, Zhang T, et al. Designing a perylene diimide/fullerene hybrid as effective electron transporting material in inverted perovskite solar cells with enhanced efficiency and stability[J]. Angewandte Chemie, 2019, 58(25): 8520-8525.
- [74] Yang D, Zhang X R, Wang K, et al. Stable efficiency exceeding 20.6% for inverted perovskite solar cells through polymer-optimized PCBM electron-transport layers[J]. Nano Letters, 2019, 19(5): 3313-3320.
- [75] 孟文兵. 反式钙钛矿太阳能电池中界面修饰对其光伏性能的影响[D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2020.  
Meng W B. Effect of interface modification on the photovoltaic performance of inverted perovskite solar cells [D]. Hohhot: Inner Mongolia Normal University, 2020.
- [76] Wang Y, Yang Y, Uhlik F, et al. Enhancing photovoltaic performance of inverted perovskite solar cells via imidazole and benzimidazole doping of PC61BM electron transport layer[J]. Organic Electronics, 2020,



- 78: 105573.
- [77] 郑雪晴. 提高倒置钙钛矿太阳能电池稳定性的理论及实验研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2020.  
Zheng X Q. The theoretical and experimental study on improving stability of inverted perovskite solar cells[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2020.
- [78] Deng C B, Wan L, Li S, et al. Naphthalene diimide based polymer as electron transport layer in inverted perovskite solar cells[J]. *Organic Electronics*, 2020, 87: 105959.
- [79] Lee P H, Wu T T, Tian K Y, et al. Work-function-tunable electron transport layer of molecule-capped metal oxide for a high-efficiency and stable p-i-n perovskite solar cell[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(41): 45936-45949.
- [80] Patil P, Mann D S, Nakate U T, et al. Hybrid interfacial ETL engineering using PCBM-SnS<sub>2</sub> for High-Performance p-i-n structured planar perovskite solar cells [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125504.
- [81] Zheng X P, Hou Y, Bao C X, et al. Managing grains and interfaces via ligand anchoring enables 22.3% -efficiency inverted perovskite solar cells[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(2): 131-140.
- [82] Younes E M, Gurung A, Bahrami B, et al. Enhancing efficiency and stability of inverted structure perovskite solar cells with fullerene C<sub>60</sub> doped PC61BM electron transport layer[J]. *Carbon*, 2021, 180: 226-236.
- [83] An M W, Xing Z, Wu B S, et al. Cross-linkable fullerene interfacial contacts for enhancing humidity stability of inverted perovskite solar cells[J]. *Rare Metals*, 2021, 40(7): 1691-1697.
- [84] Lee J, Tüysüz H. In -depth comparative study of the cathode interfacial layer for a stable inverted perovskite solar cell[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(11): 2393-2400.
- [85] Lee J H, Jin I S, Jung J W. Binary-mixed organic electron transport layers for planar heterojunction perovskite solar cells with high efficiency and thermal reliability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129678.
- [86] Xu R G, Wang Z F, Xu W Z, et al. Dual functional polymer dopant-passivant boosted electron transport layer for high-performance inverted perovskite solar cells[J]. *Solar RRL*, 2021, 5(7): 2100236.
- [87] Degani M, An Q Z, Albaladejo-Siguan M, et al. 23.7% Efficient inverted perovskite solar cells by dual interfacial modification[J]. *Science Advances*, 2021, 7(49): eabj7930.
- [88] Younes E M, Gurung A, Bahrami B, et al. Highly efficient electron transport based on double-layered PC61BM in inverted perovskite solar cells[J]. *Organic Electronics*, 2022, 100: 106391.
- [89] Kim S S, Bae S, Jo W H. A perylene diimide-based non-fullerene acceptor as an electron transporting material for inverted perovskite solar cells[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(24): 19923-19927.
- [90] Gu P Y, Wang N, Wu A Y, et al. An azaacene derivative as promising electron-transport layer for inverted perovskite solar cells[J]. *Chemistry*, 2016, 11(15): 2135-2138.
- [91] Tan F R, Xu W Z, Hu X D, et al. Highly efficient inverted perovskite solar cells with CdSe QDs/LiF electron transporting layer[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12(1): 614.
- [92] Shaikh D B, Said A A, Bhosale D R S, et al. Dithiafulvenyl-naphthalenediimide-based small molecules as efficient non-fullerene electron-transport layer for inverted perovskite solar cells[J]. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2018, 7(11): 2294-2301.
- [93] Jiang K, Wu F, Yu H, et al. A perylene diimide-based electron transport layer enabling efficient inverted perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(35): 16868-16873.
- [94] Ren C, He Y, Li S, et al. Double electron transport layers for efficient and stable organic-inorganic hybrid perovskite solar cells[J]. *Organic Electronics*, 2019, 70: 292-299.
- [95] Kim H I, Kim M J, Choi K, et al. Improving the performance and stability of inverted planar flexible perovskite solar cells employing a novel NDI-based polymer as the electron transport layer[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(16): 1702872.
- [96] Chen C, Li H P, Ding X D, et al. Molecular engineering of triphenylamine-based non-fullerene electron-transport materials for efficient rigid and flexible perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(45): 38970-38977.
- [97] Jung S K, Heo J H, Lee D W, et al. Nonfullerene electron transporting material based on naphthalene diimide small molecule for highly stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 20% [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(20): 1800346.
- [98] Liu X H, Li X D, Zou Y, et al. Energy level-modulated non-fullerene small molecule acceptors for improved V<sub>oc</sub> and efficiency of inverted perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(7): 3336-3343.
- [99] Xie L S, Wang J W, Liao K J, et al. Low-cost coenzyme Q10 as an efficient electron transport layer for inverted perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(31): 18626-18633.
- [100] Yang B P, Ma R M, Wang Z S, et al. Efficient gradient potential top electron transport structures achieved by combining an oxide family for inverted perovskite solar cells with high efficiency and stability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(23): 27179-27187.
- [101] 杨英, 罗媛, 马书鹏, 等. 钙钛矿太阳能电池电子传输层的制备及应用[J]. *化学进展*, 2021, 33(2): 281-302.  
Yang Y, Luo Y, Ma S P, et al. Advances of electron transport materials in perovskite solar cells: synthesis and application[J]. *Progress in Chemistry*, 2021, 33(2): 281-302.
- [102] 冯莱, 韩东蔚, 袁权, 等. 第八届新型太阳能材料科学与技术学术研讨会论文集[C]. 北京: 中国可再生能源学会, 2021: 508-509.  
Feng L, Han D W, Yuan Q, et al. Proceedings of the

- 8th Symposium on new solar material science and technology[C]. Beijing: China Renewable Energy Society, 2021: 508-509.
- [103] 邓云恺. 高效率倒置平面异质结钙钛矿太阳能电池的研制[D]. 南京: 南京邮电大学, 2019.
- Deng Y K. The development of highly efficient inverted planar heterojunction perovskite solar cell[D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2019.
- [104] Wang Y S, Ju H, Mahmoudi T, et al. Cation-size mismatch and interface stabilization for efficient  $\text{NiO}_x$ -based inverted perovskite solar cells with 21.9% efficiency[J]. *Nano Energy*, 2021, 88: 106285.
- [105] Dehghan N, Behjat A, Zare H R, et al. Modification of electron-transport layers with mixed RGO/ $\text{C}_{60}$  additive to boost the performance and stability of perovskite solar cells: a comparative study[J]. *Optical Materials*, 2021, 119: 111313.
- [106] 蒋毛. 界面修饰对钙钛矿太阳能电池器件性能影响的研究[D]. 南京: 南京邮电大学, 2020.
- Jiang M. The research of the effect of interface modification on the performance of perovskite solar cell devices[D]. Nanjing: Nanjing University of Posts and Telecommunications, 2020.
- [107] 张国鹏, 丁明强, 郭鹏智. 钙钛矿电池金属氧化物电子传输层的研究进展[J]. *云南化工*, 2021, 48(3): 1-3.
- Zhang G P, Ding M Q, Guo P Z. Research progress of metal oxide electron transport layer in perovskite cells[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2021, 48(3): 1-3.
- [108] 邢舟, 李姝慧, 邓林龙, 等. 第五届新型太阳能电池学术研讨会摘要集: 钙钛矿太阳能电池篇[C]. 北京: 中国可再生能源学会, 2018.
- Xing Z, Li S H, Deng L L, et al. Abstracts of the 5th Symposium on new solar cells: perovskite solar cells[C]. Beijing: China Renewable Energy Society, 2018.
- [109] 唐寂伟. 钙钛矿太阳能电池中几种电子传输材料的理论研究[D]. 重庆: 西南大学, 2021.
- Tang J W. Theoretical investigation on some electron transporting materials in perovskite solar cell[D]. Chongqing: Southwest University, 2021.
- [110] 刘冠辰. 钙钛矿太阳能电池电荷传输层的材料设计及器件性能研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2020.
- Liu G C. Study on the materials designing of charge transfer layer and device performance optimization for perovskite solar cells[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2020.