

TiO₂电子传输层在钙钛矿太阳能电池中的应用进展

张洁^{1,2,3}, 田星原^{2,4}, 陈潞潼², 李丛², 张梦珂², 王佳², 吴亚芳², 魏畅², 晁明举^{1*}

¹郑州大学物理学院(微电子学院), 河南 郑州

²郑州师范学院物理与电子工程学院, 河南 郑州

³郑州威科姆科技股份有限公司, 河南 郑州

⁴河南大学光伏材料省重点实验室, 河南 开封

收稿日期: 2022年10月10日; 录用日期: 2022年11月10日; 发布日期: 2022年11月18日

摘要

钙钛矿太阳能电池具有成本低廉、器件效率高、制备工艺相对简单等优势受到人们的广泛关注。电子传输层是钙钛矿太阳能电池的重要结构, 在整个电池里要起到输送电子并把空穴阻隔在传输层以外的作用。TiO₂具有与钙钛矿材料最低未占分子轨道能级相适应的导带底(-4.1 eV), 和比较宽的带隙大约3 eV, 有益于电子的选择性传输, 因此作为电子传输层材料, 在钙钛矿太阳能电池中应用非常广泛。本文简要介绍了TiO₂电子传输层的结构、性质和制备方法, 重点分析了目前提高TiO₂电子传输层材料性能的主要方法: 形貌调控、掺杂和界面修饰, 通过这些方法对TiO₂电子传输层进行调控, 并在不同程度上使电池的光电转换效率得到提升。希望研究结果能够为制备出性能优异的TiO₂电子传输层提供一定的参考。

关键词

钙钛矿太阳能电池, TiO₂电子传输层, 光电转换效率

Application Progress of TiO₂ Electron Transport Layer in Perovskite Solar Cells

Jie Zhang^{1,2,3}, Xingyuan Tian^{2,4}, Lutong Chen², Cong Li², Mengke Zhang², Jia Wang², Yafang Wu², Chang Wei², Mingju Chao^{1*}

¹School of Physics (School of Microelectronics), Zhengzhou University, Zhengzhou Henan

²College of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou Normal University, Zhengzhou Henan

³Zhengzhou Vcom Science & Technology Co., Ltd., Zhengzhou Henan

⁴Provincial Key Laboratory of Photovoltaic Materials, Henan University, Kaifeng Henan

*通讯作者。

文章引用: 张洁, 田星原, 陈潞潼, 李丛, 张梦珂, 王佳, 吴亚芳, 魏畅, 晁明举. TiO₂ 电子传输层在钙钛矿太阳能电池中的应用进展[J]. 应用物理, 2022, 12(11): 561-568. DOI: 10.12677/app.2022.1211066

Abstract

Perovskite solar cells have attracted extensive attention due to their low cost, high device efficiency, and relatively simple preparation process. The electron transport layer is an important structure of perovskite solar energy, which plays the role of transporting electrons and blocking holes outside the transport layer in the whole cell. TiO_2 has a conduction band bottom (-4.1 eV) corresponding to the lowest unoccupied molecular orbital energy level of perovskite materials, and a relatively wide band gap of about 3 eV, which is beneficial to the selective transmission of electrons. Therefore, as an electron transport layer material, TiO_2 is widely used in perovskite solar cells. In this paper, the structure, properties and preparation methods of TiO_2 electron transport layer were briefly introduced. The main methods to improve the properties of TiO_2 electron transport layer materials were analyzed, including morphology control, doping and interface modification. Through these methods, the TiO_2 electron transport layer is regulated, and the photoelectric conversion efficiency of the battery is improved to varying degrees. The research results are expected to provide some reference value for the preparation of TiO_2 electron transport layer with excellent performance.

Keywords

Perovskite Solar Cell, TiO_2 Electron Transport Layer, Photoelectric Conversion Efficiency

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在新型薄膜太阳能中最具代表意义的是钙钛矿太阳能电池，它具有制备工艺简单、材料容易获取、成本廉价、可制备柔性器件、光电转换效率高等优势，它还具有很大的发展前景，应用市场范围广。电子传输层作为钙钛矿太阳能电池的主要结构之一，它的作用是有效传输电子并阻挡空穴，同时作为钙钛矿层的支架，使钙钛矿能够在其表面形成致密的吸收层。

钙钛矿材料具有十分优异的光电物理特性，比如较高的吸光系数、比较长的光生载流子运输距离(迁移距离大于 $1 \mu\text{m}$)和较低的缺陷容忍度。钙钛矿的吸光层薄膜厚度(通常为 500 nm)远小于光生载流子的有效扩散距离(大于 $1 \mu\text{m}$)，空穴和光生电子都能到达与电荷提取层接触的界面，因此光生载流子在该界面处的提取效率对器件的性能来说是非常重要的。空穴传输材料可以快速从钙钛矿吸光层中提取出光生空穴，所以选择合适的电子传输层是未来提高钙钛矿太阳能电池效率的关键。

TiO_2 具有与钙钛矿材料最低未占分子轨道能级相适应的导带底(-4.1 eV)，和比较宽的带隙大约 3 eV，有益于电子的选择性传输，同时具有制备和原材料成本低，透光性好，化学性能稳定等优势，并且能够通过对其稍加修饰得到效率更佳的器件，因此在钙钛矿太阳能电池中应用最为广泛[1]-[31]。本论文简单介绍了 TiO_2 电子传输层的结构、性质和制备方法，并重点分析了提高 TiO_2 电子传输层性能的方法，对不同课题组的研究结果进行对比，以期对制备出性能优异的 TiO_2 电子传输层材料提供指导。

2. TiO₂ 电子传输层的结构和性质

在常规状态下, TiO₂ 的晶型种类有锐钛矿、板钛矿相和金红石[3]。根据 TiO₂ 正八面体不同的堆砌方式, 形成不同的结构。锐钛矿是利用共用边堆垛形成, 然而金红石与板钛矿则是共点堆垛。三种晶型的 TiO₂ 分别属于不同的晶系, 它们的晶格常数也不同。其中的金红石 TiO₂ 与其他物质反应时生成物状态比较稳定, 而锐钛矿和板钛矿 TiO₂ 则没那么稳定, 板钛矿相比锐钛矿和金红石, 它的晶体结构(斜方晶系) 不稳定, 因此在实验中很难制备。

TiO₂ 满足金属卤化物钙钛矿太阳能电池和 Cu₂O 基全氧化物太阳能电池中对 n 型半导体电子传输层的基本要求, 宽带隙可以使得可见近红外光有效穿透保证活性层的吸光, 使得他与金属卤化物钙钛矿和 Cu₂O 均具有了错排的能级结构, 能够使吸光层中产生的光生电子被有效收集而阻隔吸光层中产生的光生空穴。除此之外, TiO₂ 作为 n 型半导体具有高稳定性、低成本、无毒、易合成等诸多优点。同时, TiO₂ 丰富的表面态促使 TiO₂ 纳米颗粒间的结合力增强, 颗粒间的电荷更能有效转移, 相比于 SnO₂ 或者 ZnO, TiO₂ 基的颗粒堆垛薄膜具有更高的电子霍尔迁移率。

3. TiO₂ 电子传输层的制备

制二氧化钛电子传输层的方法主要有旋涂法, 喷雾热解, 原子层沉积法和磁控溅射法等。

其中原子层沉积法制备的薄膜其表面的纳米孔较小, 能够有效阻挡空穴。但制备成本相比其他方法会略高, 并且随着温度升高器件性能下降。

旋涂法制备原料成本比较低, 制备所需的时间短, 因此被广泛应用。

磁控溅射所得到的薄膜最为致密, 通过实验也验证了基于磁控溅射所得薄膜器件的光电转换效率最高达到 15.93%。

喷雾热解法制备的晶粒粒径较小, 且不需要高温煅烧, 但其缺点是操作过程相对复杂不好掌控。

4. 提高 TiO₂ 电子传输层性能的方法

目前主要从形貌调控、掺杂、界面修饰三个方面来提高 TiO₂ 电子传输层材料的性能。

4.1. 形貌调控

TiO₂ 致密层的形貌在金属卤化物钙钛矿太阳能电池中影响非常大。有效的 TiO₂ 电荷收集层可以使得电子有效被导电基底收集, 降低转移过程中的电阻, 还应同时具有合适的厚度以及完整的覆盖电极表面, 可以保证表面无孔洞, 使得钙钛矿或空穴导体无法与导电基底或 TiO₂ 直接接触, 使电子空穴复合几率降低。

Roelofs K E [4]等人在不同沉积温度下制备不同厚度的金红石结构二氧化钛薄膜, 研究发现, 喷雾热解 50 nm 厚的薄膜和沉积法获得的 4 nm 厚的二氧化钛薄膜组装器件性能相似, 光电转换效率分别为 12% 和 11.5%。韩国的 Kim H S [5]教授利用钙钛矿在亚微米级厚度的 TiO₂ 纳米棒上构建钙钛矿太阳能电池, 获得了 9.4% 的光电转换效率, 并进一步通过溶剂热方法获得了长径比可调, 且纳米线之间空间分离的 TiO₂ 薄膜, 将电池的光电转换效率提升至 11.7%。Mail S S [6]等人利用水热 180℃ 在基底 FTO 上生长了无致密层 TiO₂ 纳米棒, 并且调节钙钛矿中 MAI/MACI 比例, 器件效率提升至 19%。Chen D H [7]等人制备了 80~220 nm 高质量树枝状锐钛矿二氧化钛纳米线薄膜, 光电转化效率比一维阵列器件得到提升, 最高效率已经达到了 18%。

Jingsong Sun 等人采用超声喷雾的方法来沉积 TiO₂ 层, 发现在高压沉积条件下, 器件具有优异的性能和再现性, 平均效率可达 15.6% [8]。Hayali A 等采用直流溅射功率 200 W、Ar 气流速 6 sccm 和 O₂ 流

速 12 sccm 的优化条件制备得到 C-TiO₂ 薄膜, 制备的 C-TiO₂ 薄膜在模拟太阳光功率密度为 100 mW·cm⁻² 的条件下测得正扫功率转化效率 PCE 为 15.3%, 反扫功率转化效率 PCE 为 16.7% [9]。Lu H 等通过原子层沉积(ALD)系统在球体上原位制备 TiO₂ 层, 然后对衬底进行退火以获得空心蛋白石状 TiO₂ 结构。具有受控蛋白石状 TiO₂ 电子传输层制备的钙钛矿太阳能电池显示出 17.5 ± 0.55 的平均功率转换效率(PCE), 而相同 ALD 法制备的平面太阳能电池的平均 PCE 为 14.9 ± 0.53 [10]。

图 1 显示了各个课题组通过不同方法对 TiO₂ 电子传输层的形貌进行修饰和调控后得到器件的最佳性能结果对比图, 从图 1 可以看出 Mail S S 课题组制备的无致密层 TiO₂ 纳米棒为电子传输层的太阳能电池光电转换效率最高, 达到 19% [6]。

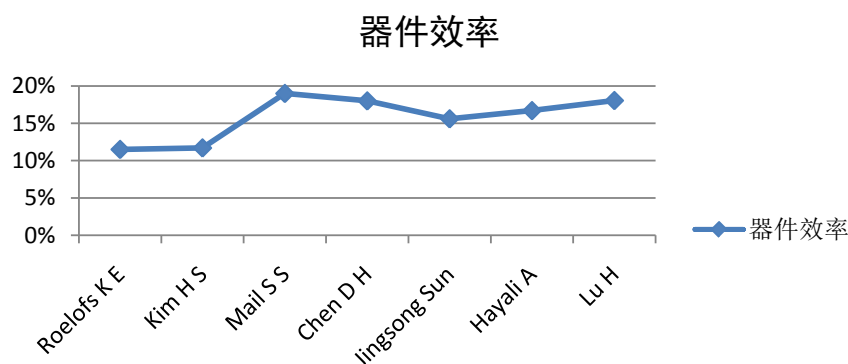


Figure 1. Comparison of morphology control results of TiO₂ electron transport layer by different researchers

图 1. 不同研究者对 TiO₂ 电子传输层进行形貌调控的结果对比

4.2. 掺杂

TiO₂ 作为一种有效的电子传输层, 尽管具有低成本, 光的透过性好, 化学性能稳定等优势, 但其本身导电性差、载流子迁移率低以及缺陷浓度高等问题所引起的光生载流子在界面累积, 造成了器件性能和稳定性较差。所以采取合适的方法来改变原 TiO₂ 的一些特性是提升器件性能的关键, 掺杂作为一种有效调节电子结构的方式, 在光电催化以及染料敏化太阳能电池中已被广泛研究。掺杂方式主要分为金属掺杂和非金属掺杂。

其中非金属掺杂主要是通过控制 TiO₂ 中的 p 轨道电子从而引起价带位置和近价带能级的变化。Zhang Xiaoqiang [11] 等人通过 F 掺杂锐钛矿 TiO₂ 使得器件性能由最初的 8.63% 提升至 12.06%。通过氢掺杂可以改变 TiO₂ 能带的位置, 氢化后的 TiO₂ 电子传输层器件效率可提升至 13.22%。Yan Yan [12] 等人使用 NaOH 和 EtONa 掺杂 TiO₂ 电子传输层, 使目标器件的 PCE 得到了显著改善, 修饰后的 NaOH-TiO₂ 和 EtONa-TiO₂ 最终效率分别为 19.11% 和 20.04%。

金属掺杂主要是调控 TiO₂ 中 d 轨道上的电子, 引起导带位置或近导带能级的变化, 会直接影响到钙钛矿中的光生电子向 TiO₂ 电子传输层中的转移效率, 因此这一部分主要是介绍金属掺杂在钙钛矿太阳能电池中的应用。Chen B X [13] 等人在 TiO₂ 中实现了均相 Nb 掺杂, 对比发现 Nb 含量为 2% 时钙钛矿太阳能电池的效率得到提高, 能从 14.9% 提高到 16.3%。Cai Q B [14] 等人通过低温溶液法获得了不同 Sn 含量的 TiO₂ 薄膜, 最高光电转换效率达到了 17.2%, 与未掺杂样品相比, 提升了 29.3%。Ma F [15] 等人发现 Zr 掺杂 TiO₂ 可以改善器件的填充因子和开路电压, 对于短路电流影响较小相比之下器件载流子寿命更长, 器件稳定性也得到进一步提升。Heo J H [16] 等人在多孔 TiO₂ 表面旋涂有机锂盐溶液, 在高温处理后获得了 Li 掺杂的 TiO₂, 由此得到的电子传输层, 光生电子的运输转移效率大幅提升, 使得器件光电转换效率

提升至 17.26%。各个课题组掺杂不同元素后的器件性能对比见图 2，从图 2 可以看出目前 Yan Yan 课题组制备的采用 EtONa 掺杂的 TiO₂ 电子传输层目标器件的效率最高，达到 20.04%。

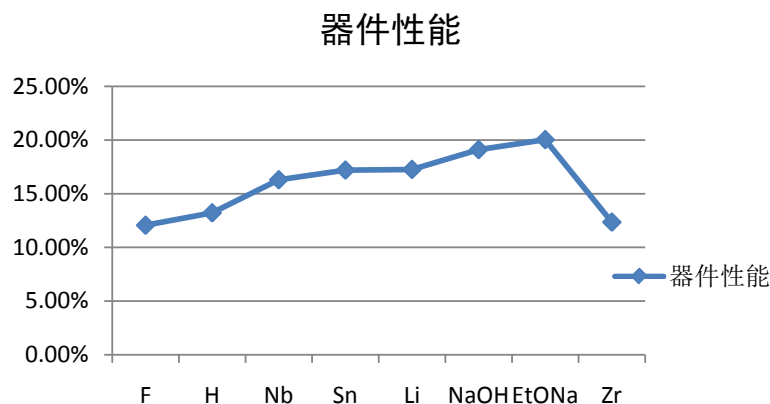


Figure 2. Performance comparison of TiO₂ electron transport layer devices doped with different elements

图 2. 掺杂不同元素的 TiO₂ 电子传输层器件性能比较

4.3. 界面修饰

虽然钙钛矿材料具有十分优异的特性，但光生载流子在体相传输距离长，不容易复合，因此钙钛矿太阳能电池的效率主要受限于两侧的电荷收集层。电子传输层主要是金属氧化物，TiO₂ 是最常见的电荷传输层，其体相缺陷多，载流子迁移率低，造成器件两侧电子导出速率不同。有研究指出 TiO₂ 与钙钛矿材料之间存在转移势垒，钙钛矿中的光生电子无法有效导出在界面累积，这可能是 TiO₂ 电子传输层器件出现滞回的重要原因。因此对钙钛矿与 TiO₂ 界面进行修饰是提高效率，减弱滞回，增加器件稳定性的重要方法[17]。

常见的界面修饰就是对 TiO₂ 电子传输层进行界面修饰，以下是研究者们通过不同修饰方法来提升器件性能。Tao C 等人通过热蒸镀 PbI₂ 两步转化的方法，在 TiO₂-PCBM 基底上获得了致密均匀的钙钛矿层，最高光电转换效率为 17.6%。同时，在不同扫描速率下效率基本不变，稳定输出效率可达到 17% 以上[18]。Zhu ZL [19] 课题组利用石墨烯量子导带位置介于多孔 TiO₂ 与钙钛矿之间，使光生电子能够有效导出，光电转换效率由 8.81% 提升至 10.15%。Li H [20] 等将碳量子点与 TiO₂ 形成均匀致密薄膜，通过调节碳量子点的浓度，来改变电子传输层导带位置，当碳点重量占比 10% 时，导带位置最为合适，同时 TiO₂ 导电性增强，使得器件转换效率达到 19%。

Tan H R [21] 等人在合成 TiO₂ 纳米颗粒过程中引入 Cl 离子，使得光生电子和空穴在界面处的复合降低，小面积器件的光电转换效率可以达到 20.1%，大面积效率约为 19.5%。Mali S S [22] 等人利用原子层沉积(ALD)在 TiO₂ 纳米棒阵列表面沉积不同厚度的 TiO₂ 层(1 nm~5 nm)，实验结果显示最优的界面修饰效果对应 4 nm 厚的 TiO₂ 层，效率能够达到 12.53%。Lee Y H [23] 等人在 TiO₂ 表面生长一层 SnO₂ 构建双电子传输层，最高效率可达到 19.8%。Song S [24] 等人系统研究了不同制备方法所得到的 TiO₂ 与 SnO₂ 双电子传输层器件的性能，发现在阳极氧化 TiO₂ 薄膜表面旋涂一层 SnO₂，器件最优效率可以达到 21.8%。

Zhang Xuezen [25] 等人使用 p 型 NiO 纳米晶体来修饰二氧化钛电子传输层，用 NiO 纳米晶修饰的钙钛矿太阳能电池器件的正向扫描和反向扫描效率分别达到 19.22% 和 19.42%。Zhou Juntian [26] 成功构建了氧化锡量子点(QD)修饰的 m-TiO₂ 作为钙钛矿太阳能电池的有效电子传输层。结果表明氧化锡量子点修饰的 m-TiO₂ 电子传输层具有更有利的电子提取和输运特性，并抑制了电荷复合，最终效率可达到

20.09%。Valerio Z [27]等人用氟基等离子体处理导致二氧化钛电子传输层的表面氟化,使功率转换效率从4%显著提高到稳定的14.8%。Wang Jinlin [28]等人用低浓度盐酸溶液和紫外线臭氧(UVO)处理TiO₂薄膜,使电子提取能力更强,缺陷态更少,最后实现了18.9%的功率转换效率。Wang Bingjie [29]等人通过引入一种薄的PCBM中间层来修饰二氧化钛表面,使钙钛矿太阳能电池的平均功率转换效率从17.46%提高到20.14%。Mallela M S [31]等采用介质阻挡放电(dielectric barrier discharge, DBD)射流法对TiO₂电子传输层进行修饰,结果显示以2 cm·s⁻¹的扫描速度,5 cm的扫描高度对TiO₂纳米颗粒电子传输层进行扫描10次后可使电池的光电转换效率从12.30%提高到13.66%。

各个课题组用不同修饰方法得到的器件性能对比见图3,从图3可以看出目前Song S课题组通过在阳极氧化TiO₂薄膜表面旋涂一层SnO₂所得到的双电子传输层器件性能最高达到21.8% [24]。

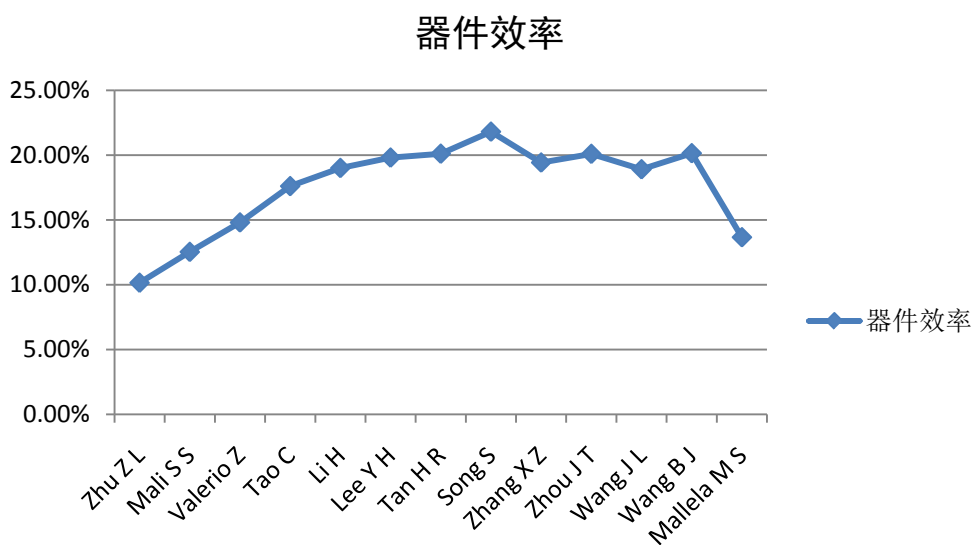


Figure 3. Comparison of device efficiency after TiO₂ electron transport layer is modified by different methods

图 3. 不同方法修饰 TiO₂ 电子传输层后的器件效率对比

5. 小结

本文简要介绍了 TiO₂ 电子传输层的结构、性质和制备方法,重点分析了目前提高 TiO₂ 电子传输层材料性能的主要方法:形貌调控、掺杂和界面修饰,通过这些方法对 TiO₂ 电子传输层进行调控,并在不同程度上使电池的光电转换效率得到提升。

目前通过形貌调控所获得的最高光电转换效率为19%,通过掺杂方法使得器件光电转换效率提升至17.26%,通过界面修饰所获得器件效率可以达到21.8%。当然,研究的脚步不会停止,相信随着 TiO₂ 电子传输层研究的更加深入,钙钛矿太阳能电池的光电转换效率会不断提升。希望以上研究结果能够为实验上制备出性能优异的 TiO₂ 电子传输层提供一定的参考价值。

基金项目

本项目由2021河南省科技厅科技攻关项目,金红石结构二氧化钛半导体材料的光催化性能关键技术研究(212102210486),河南省大学生创新训练计划项目(S202212949010),河南省高等学校重点科研项目(23B140008),河南省一流本科课程建设项目(SHHYLKC2221718),郑州师范学院大学生创新训练计划项目(DCY2021037)提供经费支持。

参考文献

- [1] 李春海. 基于 TiO₂ 电子传输层的钙钛矿太阳能电池的研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京交通大学, 2019.
- [2] 邹宇, 孙伟海, 李昭, 等. NaTFSI 界面修饰对平面 TiO₂ 基钙钛矿太阳能电池的影响[J]. 发光学报, 2021, 42(5): 682-690.
- [3] 吴亭亭. 钙钛矿和氧化亚铜太阳能电池用 TiO₂ 电子传输层的构建与性能研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- [4] Roelofs, K.E., Pool, V.L., Bent, S.F., *et al.* (2016) Impact of Conformality and Crystallinity for Ultrathin 4 nm Compact TiO₂ Layers in Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials Interfaces*, **3**, 7-8. <https://doi.org/10.1002/admi.201600580>
- [5] Kim, H.S., Lee, J.W., Park, N.G., *et al.* (2013) High Efficiency Solid-State Sensitized Solar Cell-Based on Submicrometer Rutile TiO₂ Nanorod and CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Sensitizer. *Nano Letter*, **13**, 2412-2417. <https://doi.org/10.1021/nl400286w>
- [6] Mail, S.S., Betty, C., Charles, S., *et al.* (2017) Synthesis of a Nanostructured Rutile TiO₂ Electron Transporting Layer via an Etching Process for Efficient Perovskite Solar Cells: Impact of the Structural and Crystalline Properties of TiO₂. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 12340-12353. <https://doi.org/10.1039/C7TA02822A>
- [7] Chen, D.H., Cheng, Y.B., Caruso, R.A., *et al.* (2015) Thin Films of Dendritic Anatase Titania Nanowires Enable Effective Hole-Blocking and Efficient Light-Harvesting for High-Performance Mesoscopic Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, **25**, 3264-3272. <https://doi.org/10.1002/adfm.201500616>
- [8] Sun, J.S., Pascoe, A.R., Meyer, S., *et al.* (2019) Ultrasonic Spray Deposition of TiO₂ Electron Transport Layers for Reproducible and High Efficiency Hybrid Perovskite Solar Cells. *Solar Energy*, **188**, 697-705. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.06.045>
- [9] Hayali, A. and Alkaisi, M.M. (2021) High Efficiency Perovskite Solar Cells Using DC Sputtered Compact TiO₂ Electron Transport Layer. *European Physical Journal—Photovoltaics*, **12**, 8. <https://doi.org/10.1051/epjpv/2021008>
- [10] Lu, H., Gu, B., Fang, S., *et al.* (2021) *In Situ* Growth of an Opal-Like TiO₂ Electron Transport Layer by Atomic Layer Deposition for Perovskite Solar Cells. *Sustainable Energy & Fuels*, **5**, 880-885. <https://doi.org/10.1039/D0SE01558J>
- [11] Zhang, X.Q., Wu, Y.P., Shen, S., *et al.* (2016) Reduction of Oxygen Vacancy and Enhanced Efficiency of Perovskite Solar Cell by Doping Fluorine into TiO₂. *Journal of Alloys and Compounds*, **681**, 191-196. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.194>
- [12] Yan, Y, Liu, C., Yang, Y., *et al.* (2021) Fundamental Flaw in the Current Construction of the TiO₂ Electron Transport Layer of Perovskite Solar Cells and Its Elimination. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 39371-39378. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c09742>
- [13] Chen, B.X., Rao, H.S., Kuang, D.B., *et al.* (2016) Achieving High-Performance Planar Perovskite Solar Cell with Nb-Doped TiO₂ Compact Layer by Enhanced Electron Injection and Efficient Charge Extraction. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 5647-5653. <https://doi.org/10.1039/C6TA00989A>
- [14] Cai, Q.B., Zhang, Y.Q., Shao, G.S., *et al.* (2018) Enhancing Efficiency of Planar Structure Perovskite Solar Cells Using Sn-Doped TiO₂ as Electron Transport Layer at Low Temperature. *Electrochimica Acta*, **261**, 227-235. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.108>
- [15] Ma, F., Ziffer, M.E., Ginger, D.S., *et al.* (2015) Zr Incorporation into TiO₂ Electrodes Reduces Hysteresis and Improves Performance in Hybrid Perovskite Solar Cells While Increasing Carrier Lifetimes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **6**, 669-675. <https://doi.org/10.1021/jz502694g>
- [16] Heo, J.H., You, M.S., Im, S.H., *et al.* (2015) Hysteresis-Less Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Hybrid Solar Cells by Introduction of Li-Treated TiO₂ Electrode. *Nano Energy*, **15**, 530-539. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.05.014>
- [17] 李杭倩. 改进两步法制备基于 TiO₂ 的钙钛矿太阳能电池性能研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 电子科技大学, 2016.
- [18] Tao, C., Neutzner, S., Annamaria, P., *et al.* (2015) 17.6% Stabilized Efficiency in Low-Temperature Processed Planar Perovskite Solar Cells. *Energy & Environmental Science*, **8**, 2365-2370. <https://doi.org/10.1039/C5EE01720C>
- [19] Zhu, Z.L., Ma, J.N., Yang, S.H., *et al.* (2014) Efficiency Enhancement of Perovskite Solar Cells through Fast Electron: The Role of Graphene Quantum Dots. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 3760-3763. <https://doi.org/10.1021/ja4132246>
- [20] Li, H., Shi, W.N., Yang, Y., *et al.* (2017) Carbon Quantum Dots/TiO_x Electron Transport Layer Boosts Efficiency of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells to 19%. *Nano Letter*, **17**, 2328-2335. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05177>
- [21] Tan, H.R., Jain, A., Sargent, E.H., *et al.* (2017) Efficient and Stable Solution-Processed Planar Perovskite Solar Cells

- via Contact Passivation. *Science*, **355**, 722-726. <https://doi.org/10.1126/science.aai9081>
- [22] Mali, S.S., Shim, C.S., Hong, C.K., *et al.* (2015) Ultrathin Atomic Layer Deposited TiO₂ for Surface Passivation of Hydrothermally Grown 1D TiO₂ Nanorod Arrays for Efficient Solid-State Perovskite Solar Cells. *Chemistry of Materials*, **27**, 1541-1551. <https://doi.org/10.1021/cm504558g>
- [23] Lee, Y.H., Paek, S., Nazeeruddin, M.K., *et al.* (2017) Enhanced Charge Collection with Passivation of the Tin Oxide Layer in Planar Perovskite Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 12729-12734. <https://doi.org/10.1039/C7TA04128D>
- [24] Song, S., Kang, G., Chi, J., *et al.* (2017) Systematicall Optimized Bilayered Electron Transport Layer for Highly Efficient Planar Perovskite Solar Cells (n = 21.1%). *ACS Energy Letters*, **2**, 2667-2673. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00888>
- [25] Zhang, X.Z., Zhang, W.N., Wu, T.Y., *et al.* (2019) High Efficiency and Negligible Hysteresis Planar Perovskite Solar Cells Based on NiO Nanocrystals Modified TiO₂ Electron Transport Layers. *Solar Energy*, **181**, 293-300. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.02.011>
- [26] Zhou, J., Lyu, M., Zhu, J., *et al.* (2022) SnO₂ Quantum Dot-Modified Mesoporous TiO₂ Electron Transport Layer for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Energy Materials*, **5**, 3052-3063. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03681>
- [27] Valerio, Z., Francesco, D.G., Herbert, L., *et al.* (2018) Surface Fluorination of ALD TiO₂ Electron Transport Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials Interfaces*, **5**, Article ID: 1701456. <https://doi.org/10.1002/admi.201701456>
- [28] Wang, J.L., Zhou, X.J., Ni, J., *et al.* (2021) High-Performance Perovskite Solar Cell Based on Mesoporous TiO₂ Electron Transport Layer Enabled by Composite Treatment Strategy. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **32**, 28417-28425. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07221-6>
- [29] Wang, B.J., Yang, J.M., Lu, L.Y., *et al.* (2020) Interface Engineering of Air-Stable n-Doping Fullerene Modified TiO₂ Electron Transport Layer for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Advanced Materials Interfaces*, **7**, Article ID: 1901964. <https://doi.org/10.1002/admi.201901964>
- [30] 王传坤, 吴正雪, 唐颖, 等. 钙钛矿太阳能电池中 TiO₂ 材料制备及应用进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(1): 41-44.
- [31] Mallela, M.S., Tsai, J.H., Huang, J.Z., *et al.* (2022) Dielectric Barrier Discharge Jet Processed TiO₂ Nanoparticle Layer for Flexible Perovskite Solar Cells. *Journal of Physics, D Applied Physics: A Europhysics Journal*, **55**, Article ID: 034003. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac2bcd>