



主管:中国科学院

主编: 申德振

NOTE AND ADDRESS OF THE PROPERTY OF THE PROPER

应用于钙钛矿太阳能电池中金属氧化物电子传输材料的研究进展

朱立华, 商雪妮, 雷凯翔, 郑士建, 戴其林, 陈聪, 宋宏伟

引用本文:

朱立华, 商雪妮, 雷凯翔, 等. 应用于钙钛矿太阳能电池中金属氧化物电子传输材料的研究进展[J]. 发光学报, 2020, 41(5): 481-497.

ZHU Li-hua, SHANG Xue-ni, LEI Kai-xiang, et al. Research Progress of Metal Oxide Electron Transporting Materials Applied in Perovskite Solar Cells[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(5): 481–497.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.3788/fgxb20204105.0481

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米ZnO墨水的溶剂及浓度优化及其在钙钛矿太阳能电池中的应用

Solvent and Concentration Optimization of Nano-ZnO Inks and Their Application in Perovskite Solar Cells 发光学报. 2016, 37(3): 265-273 https://doi.org/10.3788/fgxb20163703.0265

表面等离子激元与F-P共振耦合平衡钙钛矿太阳能电池有源层内载流子产生速率

Surface Plasmon Polaritons and F-P Resonance Coupled Modes Balance The Generation Rate of Charge Carriers of Perovskite Solar Cells

发光学报. 2018, 39(12): 1749-1756 https://doi.org/10.3788/fgxb20183912.1749

利用吡啶添加剂提高钙钛矿太阳能电池的光伏性能

Improvement of The Performance of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Using Pyridine as Additive 发光学报. 2017, 38(11): 1503-1509 https://doi.org/10.3788/fgxb20173811.1503

利用PNA添加剂来调控钙钛矿薄膜结晶和覆盖率实现高效太阳能电池

Tuning The Crystal-growth and Coverage of Perovskite Thin-films for Highly Efficient Solar Cells by Using Polyacrylonitrile Additive

发光学报. 2017, 38(7): 897-904 https://doi.org/10.3788/fgxb20173807.0897

在电子传输层中添加PVK提高钙钛矿太阳能电池的性能

 $Improving\ The\ Performance\ of\ Inverted\ Planar\ Heterojunction\ Perovskite\ Solar\ Cells\ via\ Poly(n-vinylcarbazole)\ as\ Additive\ in\ Electron\ Transporting\ Layer$

发光学报. 2017, 38(9): 1210-1216 https://doi.org/10.3788/fgxb20173809.1210

May, 2020

文章编号: 1000-7032(2020)05-0481-17

应用于钙钛矿太阳能电池中 金属氧化物电子传输材料的研究进展

朱立华1,商雪妮1,雷凯翔1,郑士建1,戴其林2,陈 聪1*。宋宏伟3* (1. 河北工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300130;

2. Department of Chemistry, Physics and Atmospheric Sciences, Jackson State University, Jackson, Mississippi, MS 39217, USA; 3. 吉林大学电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点联合实验室, 吉林 长春 130012)

摘要:基于有机金属卤化铅钙钛矿材料作为光活性层的太阳能电池(PSCs)已经获得了25.2%的认证效率。 是除硅基太阳能电池外被认为最有可能实现商业化的太阳能电池之一。电子传输层是 PSCs 器件结构的最基 本组成之一,其构成材料与光活性层的成膜质量、界面电荷的快速提取以及能级匹配等密切相关。因而,电 子传输材料在 PSCs 的光伏性能及稳定性调控方面发挥着重要作用。本文对应用在 PSCs 中的金属氧化物电 子传输材料进行了回顾与总结,着重强调了材料的纳米结构与制备工艺、半导体特性与分类以及掺杂与界面 修饰等方面的研究进展,并对其今后的发展进行了展望。

键 词: 钙钛矿太阳能电池; 金属氧化物电子传输材料; 掺杂; 界面修饰

中图分类号: TM914.4 文献标识码: A **DOI:** 10.3788/fgxb20204105.0481

Research Progress of Metal Oxide Electron Transporting Materials Applied in Perovskite Solar Cells

ZHU Li-hua¹, SHANG Xue-ni¹, LEI Kai-xiang¹, ZHENG Shi-jian¹, DAI Qi-lin², CHEN Cong¹*, SONG Hong-wei³*

- (1. School of Material Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;
- 2. Department of Chemistry, Physics and Atmospheric Sciences, Jackson State University, Jackson, Mississippi, MS 39217, USA;
- 3. State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China) * Corresponding Authors, E-mail: chencong@hebut.edu.cn; songhw@jlu.edu.cn

Abstract: Perovskite solar cells (PSCs) based on organic metal halide perovskite materials as photoactive layer have been obtained a certified power conversion efficiency of 25.2% and are considered to be one of the most commercially viable solar cells. In the device structure of PSCs, the electron transporting layer is one of the most basic components. The selection of the electron transporting materials is closely related to the film quality of the photoactive layer, the rapid extraction of interface charge and the matching of bandgaps. Therefore, the electron transporting materials play an important role in the regulating the photovoltaic performance and stability of PSCs. This paper reviews and summarizes the research progress of metal oxide electron transporting materials applied in PSCs, emphasizes the nanostructure and preparation process, photoelectric characteristics and classification, doping and surface modification of metal oxide electron transport materials, and looks forward to its future development.

Key words: perovskite solar cells; metal oxide electron transporting materials; doping; interface modification

1 引言

在现有的可再生能源中,开发太阳能来缓解 能源与环境危机是一个十分可行的方案。钙钛矿 吸光材料因其具有高光吸收系数、高载流子迁移 率、高载流子寿命、宽吸收光谱范围、低激子束缚 能、可调控带隙、可多种方式制备、成本低廉等优 点,引起了全世界研究学者的关注[1]。2009年, 有机金属卤化铅 CH, NH, PbI, 首次被用作染料敏 化太阳能(PSCs)电池的敏化剂,其功率转换效率 (PCE)仅为3.8%^[2];此后,迎来了以钙钛矿作为 吸光材料的太阳能电池研究热潮。截至目前, PSCs 已经获得 25.2% 的认证效率[3]。从太阳能 电池发展效率图可知,PSCs 发展速度远超过第一 代硅基太阳能电池和第二代薄膜太阳能电池,成 为了第三代太阳能电池的典型代表[3]。PSCs 因 高效率、制作成本低廉被认为是除硅基太阳能电 池以外,最有可能实现商业化的太阳能电池之一。

电子传输层是 PSCs 结构的基本组成之一,对 PSCs 的性能和稳定性起着重要的作用。其重要性主要表现在以下几方面:(1)电子传输层的选取与钙钛矿薄膜的结晶性有着极为密切的关系;(2)电子传输层起着光生载流子的提取与输运的作用;(3)电子传输层与钙钛矿光活性层和电极之间的界面对载流子运输动力学具有重要影响;(4)电子传输层在器件封装、光谱调控、界面化学反应等方面对 PSCs 的性能会产生重要影响。

到目前为止,电子传输材料主要分为两大类:金属氧化物与有机物。有机电子传输材料因易在钙钛矿前驱体溶剂(DMF和DMSO等)中溶解,使得制备工艺和器件性能严重受限。此外,基于富勒烯有机电子传输材料的光和热稳定性也相对较差^[4]。与有机分子电子传输材料相比,金属氧化物具有高电子迁移率、透光性好、纳米结构多样、制备工艺简单以及可以作为骨架层来改善钙钛矿层成膜质量等优点,是PSCs中最常用的电子传输材料。如最为典型的金属氧化物电子传输材料TiO₂、ZnO、SnO₂等,以它们作为电子传输层的PSCs都能够展现出超过20%的PCE。Tavakoli等^[5]用非晶态的SnO₂修饰TiO₂层得到双层电子传输层,使其能级结构与钙钛矿光活性层更加匹

配,有效地提高了电荷注入效率,最终获得了PCE为21.4%且无迟滞现象的PSCs。2019年,Rehman等^[6]设计了一种新的在低温溶液加工下合成的氢氧化钡修饰的硼掺杂ZnO电子传输层,该电子传输层表面的缺陷密度显著减少,最后得到PCE为20.62%的高稳定且无迟滞现象的PSCs。2020年,南开大学张晓丹课题组^[7]在低温下合成了In₂O₃/SnO₂复合电子传输层来优化PSCs的能级结构,研究表明该复合电子传输层与钙钛矿光活性层形成了梯度能级校准,进而使界面电荷的分离与运输效率显著提高,最终器件获得了23.24%的PCE。

在以往的研究中,研究者已经对单一金属氧 化物电子传输材料进行了总结,如 2018 年,Luo 等[8] 综述了近年来 ZnO 纳米结构在 PSCs 中的应 用进展以及面临的机遇和挑战。2019年, Zhen 等[9]详细综述了近年来通过控制 TiO, 形貌、表面 修饰、掺杂和构建复合材料等方法来提高 PSCs 的 整体性能的研究工作。2019年, Chen 等[10]介绍 了 SnO, 制备工艺以及 SnO, 纳米结构对 PSCs 性 能的影响,总结了基于SnO,电子传输层对提高器 件 PCE 和长期稳定性的不同方法。目前,亟需对 整个金属氧化物电子传输材料家族进行分析与总 结,尤其是近几年广泛应用的 SrTiO₃、Zn₂SnO₄等 三元金属氧化物材料的综述鲜有报道。更为重要 的是,金属氧化物的掺杂、金属氧化物/无机半导 体结构、金属氧化物/有机材料复合结构等方面的 研究也引起了科研领域极大的兴趣,这些都是进 一步提升 PSCs 光伏性能的重要发展方向。本文 结合 PSCs 研究历程中金属氧化物电子传输材料 的发展规律以及材料的组分和结构的改性策略, 对其进行了详细的介绍与总结。

2 制备工艺

电子传输材料的制备工艺决定着电子传输层 的成膜质量,如薄膜的结晶性、有无针孔和裂纹、 纳米结构和厚度等。电子传输层的制备工艺从大 方向主要分为:物理制备工艺和化学制备工艺。

2.1 物理制备工艺

电子传输层的物理制备工艺主要是物理气相沉积法,即使用物理方法(如热蒸发、离子束或电

子束轰击等) 使蒸镀物质气化, 气化原子在冷却 条件下沉积在基底上生成薄膜的过程。主要包 括:电子束蒸发法、原子层沉积法、磁控溅射法、脉 冲激光沉积法等。Ma 等[11] 在低温条件下利用电 子束蒸发法实现了规模化、低成本的 SnO, 电子传 输层的制备,器件的 PCE 达到 18.2%,储存 34 d 后仍维持97%的初始性能,证明了基于电子束蒸 发法制备的 SnO₂ 基 PSCs 商业化潜力巨大。Chen 等[12] 用原子层沉积技术在 150 ℃低温下制备了 TiO, 电子传输层,进一步研究发现相比于溶液法 合成的 TiO, 原子层沉积的 TiO, 能够提高 PSCs 的光稳定性和可重复性,最终获得19.45%的 PCE。我们课题组[13]最早在 2015 年就利用了射 频磁控溅射法制备 TiO, 电子传输层,通过沉积时 间来精确控制薄膜的厚度,结果表明当溅射时间 为 30 min (60 nm) 时, PSCs 能够获得 12.1% 的 PCE,器件在放置 1 440 h 后,其效率仍能够维持 初始性能的 77%;在此基础上,我们又用磁控溅 射法制备了 40 mm×40 mm 的大面积器件和 PCE 为8.9%的柔性器件。综上可知,物理制备工艺 具有成膜质量高、厚度精确可控、可规模化生产等 优点,但对设备的要求比较高。

2.2 化学制备工艺

化学制备工艺主要有化学浴沉积法、水热合成法、溶胶凝胶法、前驱体溶液旋涂法和喷涂法等。Ryu等[14]研究了化学浴沉积 TiO₂ 致密层的水解时间对介观结构 PSCs 的性能影响,结果表明

当 TiCl₄ 前驱体溶液水解时间为 70 min 时,器件能够表现出 11.53%的最高 PCE。Liu 等^[15]通过水热合成法在低温下制备了无配体且高度结晶的 SnO₂ 电子传输层,研究发现水热处理可以去除 SnO₂ 颗粒表面有机活性剂,并促进结晶形成高质量的 SnO₂ 电子传输层,最终器件获得 17.3%的 PCE。Yang 等^[16]用旋涂法成功制备了无迟滞现象的 SnO₂ 基平面结构 PSCs,PCE 达到 21.52%。化学制备工艺具有成本低廉、易操作、反应活性高等优点,是实验室制备薄膜的主要方法。但是,该方法不适合大面积器件的制备,且制备的电子传输层薄膜的均匀性有待提高。

3 材料的种类及特性

金属氧化物电子传输材料因可调节带隙、透光性好、优异的光生载流子注入和输运性能作为 PSCs 电子传输层得到了广泛研究。常见的金属氧化物电子传输材料有 TiO₂、ZnO、SnO₂、SrTiO₃、Zn₂SnO₄等,按照金属元素个数的不同,分为二元金属氧化物和三元金属氧化物。作为高效电子传输材料的前提条件是具有优异的光电性能同时还要与钙钛矿光活性材料具有良好的能级匹配关系,本文对其进行了总结。图 1是金属氧化物电子传输材料与透明导电基底氟掺杂氧化锡(FTO)和甲基胺碘化铅(MAPbI₃)的能级匹配图,表 1是典型金属氧化物的光电性能及优缺点对比表。

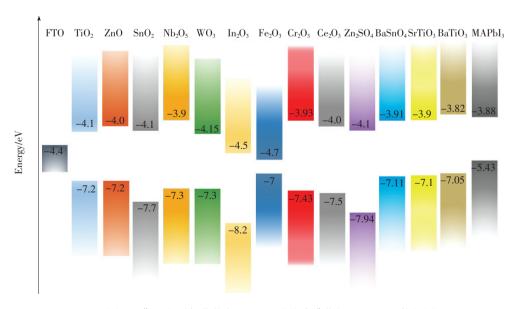


图 1 典型金属氧化物与 FTO 和甲基胺碘化铅(MAPbI₃)能级图

Fig. 1 Typical metal oxides with FTO and lead methyl aminoiodide (MAPbI3) energy levels

表 1 典型金属氧化物光电性能及优缺点对比

Tab. 1 Comparison of photoelectric performance, advantages and disadvantages of typical metal oxides

	晶体 结构	禁带宽度/ eV	表面功函数/ eV	电子迁移率/ (cm²・V ⁻¹ ・s ⁻¹)	折射 指数	电子有效质量 (<i>m</i> *)	介电 常数	优点	缺点
TiO ₂	金红石 锐钛矿 板钛矿	3.0~3.2	4.5 ~ 5.0	0.1~4	2.5	9	170	化学稳定性 好;离子掺杂 改性兼容性好	制备过程一般需 500℃高温退火; 电子迁移率低; 在紫外光下照射 易分解
ZnO	闪锌矿	3.2~3.3	4.45 ~ 5.3	205 ~ 300	2.0	0.26	8.5	电子迁移率最高;可低温制备;纳米结构种类丰富	表面存在有机官 能团使沉积其上 的钙钛矿光吸收 层发生分解
SnO_2	金红石纤锌矿	3.5~4.0	4.71 ~ 5.33	240	2.0	0.3	9.6	透光性最好; 可低温制备; 良好的光稳定 性和化学稳 定性	表面固有缺陷 多,使器件电流- 电压的迟滞现象 严重

3.1 二元金属氧化物电子传输材料

3.1.1 TiO₂

TiO₂ 是 PSCs 中最典型的电子传输材料之一,它是一种稳定、无毒的氧化物,折射指数为2.5,禁带宽度为3.0~3.2 eV,为直接带隙 n 型半导体材料^[17]。TiO₂ 有三种同质异型体:金红石、锐钛矿和板钛矿。锐钛矿相的 TiO₂ 因具有较高的导电性,在光伏器件领域应用最广泛。但锐钛矿相是热力学不稳定相,在750 ℃下会发生不可逆反应转变成金红石相。因其制备需要500 ℃高

温烧结,这限制了锐钛矿相 TiO₂ 在柔性 PSCs 中的应用^[18]。与锐钛矿相相比,金红石相是热力学稳定相,可通过低温方法合成。而板钛矿是一种不稳定的中间相,在光伏器件领域中鲜有报道^[18]。Miyasaka 等^[2]首次将商业化 TiO₂ 纳米晶作为介孔电子传输层,用来提取和运输电荷,实现了3.8%的 PCE。此后,利用 TiO₂ 作为电子传输层在 PSCs 中的应用被广泛研究。目前,TiO₂ 纳米线、纳米管和纳米棒等纳米结构(图 2)已经有大量研究报道^[19-21]。如 Yang 等^[22]在 100 ℃下制

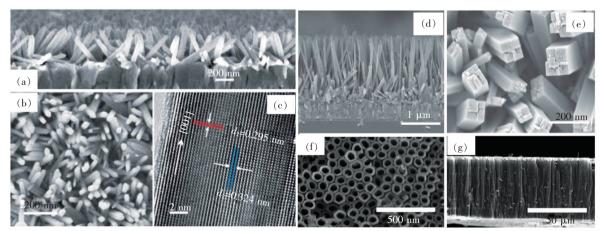


图 2 TiO₂ 纳米结构。(a)TiO₂ 纳米棒 SEM 截面图;(b)TiO₂ 纳米棒 SEM 截面图;(c)TiO₂ 纳米棒 TEM 图^[20];(d)TiO₂ 纳米线 的 SEM 截面图;(e)TiO₂ 纳米线 SEM 俯视图^[19];(f)TiO₂ 纳米管 SEM 俯视图;(g)TiO₂ 纳米管 SEM 截面图^[21]。

Fig. 2 TiO₂ nanostructure. (a) SEM cross-section of TiO₂ nanorods. (b) Top view of TiO₂ nanorods SEM cross section. (c) TEM image of TiO₂ nanorods^[20]. (d) SEM cross section of TiO₂ nanowire. (e) Top view of TiO₂ nanowire SEM^[19]. (f) Top view of TiO₂ nanotubes SEM. (g) SEM cross section of TiO₂ nanotubes^[21].

备了定向生长 TiO_2 纳米棒阵列,沉积在其上的钙钛矿薄膜具有更大的晶粒和结晶质量,提高了光生载流子在钙钛矿/ TiO_2 界面的注入效率,减少了载流子复合,使 PSCs 的 PCE 达到 19.33%。近年来,针对 TiO_2 的制备过程需高温退火、电子迁移率低、在紫外光照射下分解等问题已经有科研工作者提出了解决方案。如 Yella 等 $[^{23}]$ 用化学浴沉积法在 70% 低温下制备了 PCE 为 13.7% 的器件;通过 Li^+ 的掺杂来提高 TiO_2 导电性 $[^{24}]$ 、利用发光转化材料 $Eu(TTA)_2(Phen)$ MAA(ETPM)修饰 TiO_2 来提高其抗紫外光性 $[^{25}]$ 等。不可否认, TiO_2 目前仍是最具竞争力的电子传输材料。

3.1.2 ZnO

ZnO 是另外一种常见的 n 型半导体材料,在 电子、光电探测器、发光二极管等半导体器件中有 着广泛的应用^[26]。尽管 ZnO 与 TiO₂ 有着相似的 能带结构,但 ZnO 具有载流子迁移率更高、透光 性更好、激子束缚能更大以及可低温制备和大面

积成膜等优点,作为电子传输材料广泛应用于柔 性 PSCs 中[27]。ZnO 常见的纳米结构如图 3(a)~ (d) 所示^[28-31]。 Kumar 等^[32] 在低温条件下制备 了 ZnO 薄膜,并将其首次作为致密层与介孔层应 用在钙钛矿固态太阳能电池中,得到刚性器件 PCE 为 8.9%, 柔性器件为 2.62%。随后, Zheng 等[33] 用燃烧法制备了 ZnO 电子传输层,该方法克 服了传统溶胶凝胶法制备 ZnO 的缺陷,得到结晶 度高、表面形貌好、与钙钛矿层相适合的能级结构 和化学相兼容的电子传输层,无需对 ZnO 进行掺 杂和表面修饰就实现了近 20% 的 PCE。目前为 止,ZnO 作为电子传输层制备的高效 PSCs 已有大 量报道[6,34],研究者针对 ZnO 与钙钛矿层之间存 在的不稳定问题也提出了多种解决办法,如引用 缓冲层[35]、紫外线和硝酸处理[36]、寻找热稳定好 的钙钛矿吸光材料[37]等。在柔性 PSCs 中, ZnO 被认为是取代 TiO, 金属氧化物电子传输材料的 最优选择。

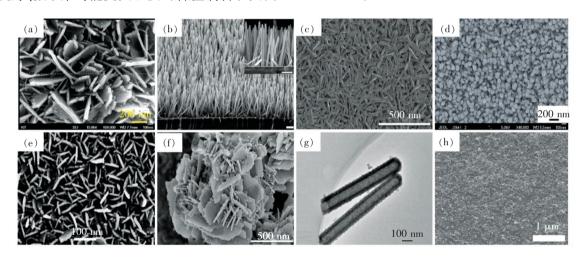


图 3 ZnO 纳米结构 SEM。(a) 纳米片^[28];(b) 纳米线^[29];(c) 纳米芯片^[30];(d) 纳米棒, SnO₂ 纳米结构图^[31];(e) Y 掺杂 纳米片 SEM 图^[38];(f) 电喷涂法制备纳米片 SEM 图^[39];(g) 纳米管 TEM 图^[40];(h) 纳米粒子^[41]。

Fig. 3 ZnO nano-structure SEM. (a) Nanosheet^[28]. (b) Nanowires^[29]. (c) Nanoscale chips^[29]. (d) Nanorod. SnO₂ nano-structures^[31]. (e) Y-doped nanosheet^[38]. (f) Preparation of nanosheets by electric spraying^[39]. (g) TEM images of nanotubes^[40]. (h) Nanoparticles^[41].

3.1.3 SnO₂

 SnO_2 是一种宽禁带、高透光、高电子迁移率、高化学稳定性的 n 型半导体材料。与 TiO_2 相比, SnO_2 不仅禁带宽度更宽、在紫外光照射下吸收的紫外光较少,而且 SnO_2 表面具有很好的化学稳定性。除此之外, SnO_2 具有优异的电子迁移率、良好的透光性以及可低温制备的特点,因此 SnO_2 被认为是很有前景的代替 TiO_2 电子传输材料。与

ZnO 相比, SnO₂ 透光性更好, 其表面没有羟基和醋酸酯配体等官能团, 沉积在其上的钙钛矿层在100 ℃能够稳定存在, 不会发生去质子化等反应, 因此可用于制备具有长期稳定性的 PSCs^[42]。图3(e)~(h)是 SnO₂ 常见的一些纳米结构^[3841]。Zhu等^[43]用水热合成法制备了纳米棒介孔单晶, 首次证明了其在 PSCs 中应用的可行性; 在此基础上, 该团队用 TiCl₄ 修饰 SnO₂ 介孔单晶后, 能够

将 PCE 提高到 8.54%,进一步证明了其作为电子传输层在 PSCs 中应用的巨大潜力。目前, SnO₂ 基 PSCs 超过 20%的 PCE 已有大量报道^[16,4446]。 SnO₂ 基 PSCs 除了效率高以外,其稳定性也取得了很好的发展,如 Wang 课题组^[47]首次利用水热合成法将碳点通过溶解过程引入到 SnO₂ 电子传输层中,碳点的引入显著降低了 SnO₂ 薄膜的陷阱态密度,提高了其迁移率,最后器件获得了 19.83%的 PCE;将制备的器件放在干燥环境中1 200 h后,仍然能够保持 90%以上的初始性能,在紫外光照射下同样也表现出优异的稳定性。综合对比分析可知,SnO₂ 有可能是最先实现商业化大规模生产的半导体氧化物电子传输材料。

3.1.4 Nb₂O₅

Nb₂O₅ 的带隙为 3.4 eV,具有高导带、良好透光性和光稳定性,近几年在 PSCs 中也得到广泛研究。Nb₂O₅ 最为常见的纳米结构如图 4(a)所示。Feng 等^[48]用电子束蒸发法制备了 Nb₂O₅ 薄膜,在未经任何处理的情况下就实现了 18.59% 的PCE;此外,该课题组在此基础上又对不同有效面积的 Nb₂O₅ 基刚性和柔性器件进行了探讨,发现大面积的刚性器件和柔性器件都具有低迟滞效应。Wang 等^[49]在低温下制备了 Nb₂O₅ 纳米粒子并将其作为电子传输层,获得了 20.22% 的 PCE和 1.19 V的开路电压,将该器件在未封装的情况下置于紫外光下照射 10 d后,短路电流仍维持初始值的 93%,相同条件下 TiO₂ 基器件短路电流只

有初始性能的 40% ,表明 Nb_2O_5 基器件有良好的 抗紫外光稳定性。由此可知,n 型 Nb_2O_5 半导体 因优异的光电性能和良好的光稳定性也是 PSCs 中理想电子传输材料之一。

3.1.5 WO₃

三氧化钨(WO₃)电子迁移率为10~20 cm²· V⁻¹⋅s⁻¹,禁带宽度为 2.7 ~ 3.9 eV^[50]。与 TiO, 相比,其抗酸腐蚀性能更好。但是,其在潮湿环境 中更为敏感,因而会导致器件的性能迅速下 降[51]。WO3 半导体的可印刷性、能够大面积制 备是其作为电子传输材料的主要优势。Gheno 等[51]在100℃下,使用喷墨打印制备WO3并将 其应用于 PSCs 中,获得了 9.5% 的 PCE。Johansson 等[52]在室温下用电子束蒸发法制备 WO3_*薄 膜作为电子传输层(图4(b)为WO,基器件横截 面图),探讨了氧和钨不同化学计量比与薄膜厚 度对器件性能的影响,研究发现氧空位浓度越高, 其导电性越好,光生载流子复合就越少[50]。近年 来,Ali等[50]通过电子束蒸发法在室温下制备了 高度氧缺乏的 WO3... 薄膜作为电子传输层,研究 发现氧空位能够提高 WO3-x薄膜的导电性,增加 器件的开路电压以及降低器件的迟滞效应,最后 制备了 PCE 为 10.3% 的器件。

$3.1.6 \text{ In}_{2}O_{3}$

氧化铟(In_2O_3)是一种很有前途的 n 型半导体材料,不仅有宽的能带隙(3.75 eV),而且还具有良好的电子迁移率($20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)和热稳

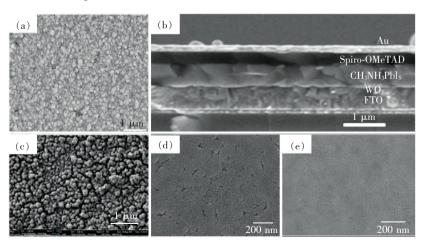


图 4 SEM 图。(a) Nb₂O₅ 纳米粒子^[60];(b) WO_{3-x}基器件横截面图^[50];(c)α-Fe₂O₃ 纳米粒子^[58];(d) In₂O₃ 纳米粒子;(e) PCBM 修饰 In₂O₃ 纳米粒子^[54]。

Fig. 4 Pictures of SEM. (a) Nb_2O_5 nanoparticles^[60]. (b) Cross section of WO_{3-x} -based devices^[50]. (c) α -Fe $_2O_3$ nanoparticles^[58]. (d) In_2O_3 nanoparticles. (e) In_2O_3 with PCBM modified nanoparticles^[54].

定性,其高度透光性也有利于其在光伏领域的应用^[53]。Qin 等^[54]在低温下基于溶液加工法制备了 In₂O₃ 纳米晶,如图 4(d)~(e)所示,通过对 In₂O₃ 前驱体溶液浓度和退火温度的优化,制备了 PCE 超过 13%的器件;在此基础上,用 PCBM 来填充 In₂O₃ 晶界的针孔或裂纹能够使器件的 PCE 进一步提高到 14.83%。目前为止,In₂O₃ 作为电子传输层的主要问题是覆盖率低以及存在离散分布的针孔,导致器件具有较低的填充因子和 PCE。为解决这一问题,Chen 等^[55]通过引入超薄的 TiO_x薄膜对 In₂O₃ 进行修饰,结果发现填充因子得到了明显的改善,最后制备的器件可实现 16.38%的 PCE。

$3.1.7 \quad \alpha\text{-Fe}_2O_3$

赤铁矿(α-Fe₂O₃)因在大气环境中具有良 好的稳定性,已经被应用在超级电容器和染料 敏化太阳电池中[56]。α-Fe₂O₃ 是氧化铁中最稳 定热力学相,同时具有 n 型半导体性质。与 TiO₂ 相比, α-Fe₂O₃ 的导带能量更低(\approx 0.3 eV), 电子提取效率更快^[57]。此外, α-Fe₂O₃, 光 催化活性低,因而具有很好的抗紫外光稳定性 和长期稳定性。Bouhjar等[58]制备了均匀、分布 致密的 α-Fe,O, 纳米粒子作为电子传输层,如图 4(c)所示。研究发现沉积其上的钙钛矿层具有 更好的覆盖率,促进了界面电荷的分离与运输。 Luo 等^[59]用原位合成法生长了 α-Fe₂O₃ 纳米岛 作为电子传输层,与 TiO, 介孔层相比, α-Fe, O, 电子传输层具有更高透光率和电子提取能力、 低的催化反应活性,器件实现了18.2%的高 PCE 和良好的光稳定性。

3.1.8 其他二元金属氧化物

 Cr_2O_3 是一种储量丰富的 n 型半导体材料,其对光、大气、高温以及在水、醇、酸、碱等溶液条件下都具有极高的稳定性,作为 PSCs 的电子传输材料能够有效避免器件在制造过程中受到周围环境的负面影响。Dong 等^[61]利用旋涂法首次制备了非晶的 Cr_2O_3 纳米片作为电子传输层并将其应用在 PSCs 中,实现了 16. 23% 的 PCE,充分证明了其作为电子传输材料在未来应用中的潜力。

CeO_x 是非常重要的稀土氧化物 n 型半导体材料,因可调节的宽带隙(3.0~3.6 eV)、大的介电常数、良好的热和化学稳定性等也被认为是很有潜力取代传统半导体氧化物的一种新型电子传

输材料^[62]。Wang 等^[63]通过溶胶凝胶法首次合成了 CeO_x 电子传输层,仅通过对前驱体溶液浓度进行优化就可实现 14.32% 的 PCE,在 CeO_x/钙钛矿层界面之间引用 PC₆₁ BM 修饰层后,PCE 可进一步提升到 17.04%。2019 年,Pandey 等^[64]探讨了不同氧含量的 CeO_x 作为电子传输层对 PSCs性能的影响。研究发现,当 x=1.96 时,器件获得了 16.5% 的 PCE,高于 x=1.88 基器件;随后,进一步用 PCBM 进行修饰 CeO_x 后增加了器件的导电性,使器件的效率进一步上升到 18.2%。

此外,北京大学朱瑞课题组^[65]利用 Cs₂CO₃ 来修饰 ITO 并将其直接作为电子传输层。与传统的器件结构相比,Cs₂CO₃ 能够简化器件结构与制备工序;更重要的是,Cs₂CO₃ 的修饰还改善了ITO 与钙钛矿层的能级匹配,最后获得了高效率的器件。

3.2 三元金属氧化物

三元金属氧化物(如 Zn_2SnO_4 、 $BaSnO_3$ 和 $Sr-TiO_3$,纳米结构如图 5 所示)因其优异的光电性能(高电子迁移率、高透光性)作为电子传输材料,也是目前研究的热点之一。

$3.2.1 \operatorname{Zn}_{2}\operatorname{SnO}_{4}$

 Zn_2SnO_4 的带隙为 3. 7 eV, 电子迁移率为 $10 \sim 15 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 电子有效质量为 $0.23m_e$, 折射指数为 1.37, 表明其具有良好的电学性能和透光性^[66]。除此之外, Zn_2SnO_4 还具有良好的化学稳定性,能够在酸性、碱性和有机溶剂中稳定存在。Dou 等^[67]开发了一种新的回流冷凝工艺来制备 Zn_2SnO_4 薄膜并将其应用在 PSCs 中, Zn_2SnO_4 能够显著提高器件内部的载流子提取与输运,最后器件获得了 20.1% 的 PCE。

3.2.2 BaSnO₃

BaSnO₃ 是一种具有钙钛矿结构的 n 型半导体,其带隙为 3.2 eV。因其特殊的结构被用于各种光伏器件领域^[68]。研究表明, La^{3+} 掺杂的 BaSnO₃ 在室温下的电子迁移率为 320 cm² · V^{-1} · s^{-1} [69]。由于超高的电子迁移率和与钙钛矿层相似的晶体结构,利用 BaSnO₃ 作为 PSCs 的电子传输层也被深入地探究。Shin 等^[70] 在低于 300 °C 的条件下制备了 La^{3+} 掺杂的 BaSnO₃ 超氧化物胶体,使PSCs 的稳态 PCE 达到了 21.2%,该器件在 1 000 h 光照后仍能保持 93%的初始 PCE。

3.2.3 SrTiO₃

钙钛矿结构的 SrTiO₃ 是一种带隙与 TiO₂ 相似的 n 型半导体^[71]。将 SrTiO₃ 作为电子传输层的优势是它与钙钛矿吸光材料具有相似的晶体结构,有利于钙钛矿光活性材料成膜质量。Bera 等^[72]首次将 SrTiO₃ 作为电子传输材料应用于 PSCs 中,显著地

改善了钙钛矿层的结晶性与覆盖比。Neophytou等^[73]在低温下制备了 SrTiO₃ 作为电子传输层,器件的 PCE 能够达到 19%;与其他低温处理的电子传输层相比,SrTiO₃ 减少了紫外和可见光范围内的寄生吸收,显著地提高了器件的稳定性,在 1 000 h 的恒定白光照射下仍保持 80% 的初始效率。

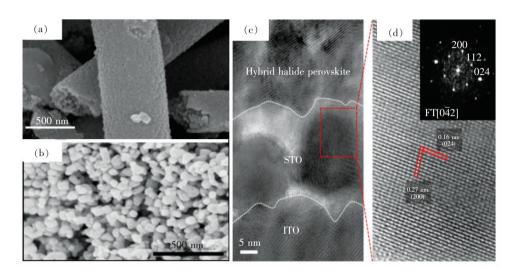


图 5 (a) Zn₂SnO₄ 多孔纳米纤维^[74];(b) La-BaSnO₃ 纳米粒子 SEM 图^[75];(c) ~(d) SrTiO₃ 纳米粒子低倍 TEM 图和高倍 TEM 图^[73]。

Fig. 5 (a) SEM diagram of Zn_2SnO_4 porous nanofibers^[74]. (b) SEM diagram of La-BaSnO₃ nanoparticles^[75]. (c) – (d) TEM and high resolution TEM images of SrTiO₃ nanoparticles^[73].

3.2.4 BaTiO₃

BaTiO₃ 与 SrTiO₃ 具有相似的能带结构与晶体结构。其作为电子传输层应用在 PSCs 中也有报道,如 Okamoto 等^[76]设计了一种双层 BaTiO₃/TiO₂ 介孔层,来促进钙钛矿层的结晶和降低界面电荷复合,进而提高了器件的 PCE。

综上,尽管三元金属氧化物基 PSCs 的性能还低于二元金属氧化物基 PSCs,但三元金属氧化物因其特有的晶体结构(如钙钛矿结构 SrTiO₃、反尖晶石结构的 Zn_2SnO_4 等)能够诱导钙钛矿层更快的结晶和更高的表面覆盖率,三元金属氧化物基 PSCs 也表现出良好的器件稳定性;此外,高透光性是它们的另一个优势。相信三元金属氧化物研究必能加快 PSCs 的商业化步伐。

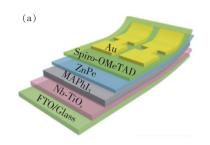
4 金属氧化物的掺杂与界面修饰

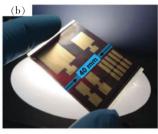
4.1 掺杂

掺杂是改善半导体金属氧化物光电特性最常 用、最为有效的手段之一。通过掺杂来调节金属 氧化物的带隙、透光性以及导电性并进一步提高 PSCs 性能的方案已经被广泛采纳和研究。

4.1.1 典型离子的掺杂

在电子传输材料掺杂改性中, Nb5+、Li+、 Al3+、Mg2+等[77-80]金属离子是最为典型的 n 型掺 杂离子,对绝大多数本文提及的金属氧化物都具 有适用性。如 Xiao 等[77]利用水热-热分解法制备 了 Nb5+掺杂 TiO, 电子传输层,与未掺杂的 TiO, 相比,掺杂的 TiO, 表面更加致密、光滑,有利于钙 钛矿光活性层的沉积, 使器件的 PCE 从 14.56% 提高到15.97%。本团队[81]通过利用脉冲激光沉 积法将 Nb5+引入到了 TiO, 中并将其用作 PSCs 的电子传输层(图 6(a))。我们发现 Nb5+的引入 能够极大地提高光生载流子在 Nb5+-TiO₂/钙钛 矿界面的提取与运输效率,基于 Nb5+-TiO, 还 制备了有效面积为 225 mm² 的刚性器件(图 6(b)),其 PCE 高达 11.5%。同时,我们还制备 了 PCE 为 12.8% 的柔性 PSCs(图 6(c))。器件 的示意图与实物图如图 6 所示。





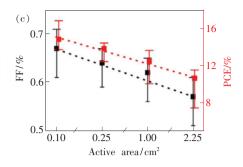


图 6 (a)器件结构示意图;(b)不同有效面积(2 mm×5 mm,5 mm×5 mm,10 mm×10 mm,15 mm×15 mm)的器件实物图;(c)不同有效面积器件的填充因子、PCE图^[81]。

Fig. 6 (a) Device architecture schematic diagram. (b) PSCs with different active areas(2 mm × 5 mm, 5 mm × 5 mm, 10 mm × 10 mm, 15 mm × 15 mm). (c) Device PCE and FF with four different active areas^[81].

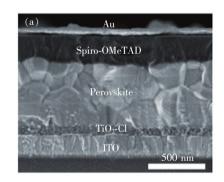
4.1.2 稀土离子的掺杂

众所周知,有冶金维生素之称的稀土元素能 够显著地改善金属化合物性能,其同样适合光伏 领域性能的提升,因此,Y³⁺、La³⁺、Ce³⁺、Nd³⁺、 Sm³⁺、Eu³⁺、Gd³⁺、Er³⁺、Yb³⁺等^[82-87]稀土离子已 经被用来提高金属氧化物电子传输材料的半导体 性能,其中又以 Y3+、La3+ 研究更为成熟。如 Deng 等[88] 对 TiO, 纳米棒进行 Y3+ 掺杂, 结果表 明适量的 Y/Ti 量比能增加纳米棒的密度,提高 TiO, 电子传输层/钙钛矿界面的电荷输运性与注 入效率,使器件表现出 18.11% 的最佳 PCE。Xu 等[84]用 La3+-SnO,来缓解晶体的聚集现象并提 高均匀性,La3+的掺杂还能够提高电荷的提取效 率、降低载流子的复合,使器件的 PCE 从 14.24% 提高到17.08%。我们课题组[86-87]利用脉冲激光 沉积法实现了 Sm3+/Eu3+共掺杂的 TiO, 电子传 输层的制备,稀土离子的共掺杂能够提高电荷的 分离速率并降低电荷的复合,使器件 PCE 从 17.56%增加到19.01%。此外,我们发现共掺杂 能够将高能量的紫外光转化为可见光,增加钙钛 矿光活性层吸收的同时还提高了器件的紫外光稳 定性。不可否认,稀土离子掺杂 TiO,的研究将对 整个金属氧化物电子传输材料家族的光电性能提 升具有重要参考意义。

4.1.3 其他离子的掺杂

除了上文提及的典型离子与稀土离子掺杂外,其他离子如 Cs⁺、In³⁺、Zr⁴⁺、Zn²⁺、Ta⁵⁺和 Fe³⁺等金属离子^[6,89-92],以及 Cl⁻、F⁻和 N³⁻等非金属离子,也被用来提高金属氧化物电子传输材料的载流子传输性质,这些离子的掺杂基质主要以 TiO₂ 为主。如 Cui 等^[90]为提高 TiO₂ 纳米棒阵

列电子传输能力和与钙钛矿吸光层能级匹配,用 Ta⁵⁺对 TiO₂ 纳米棒进行了掺杂,结果表明,Ta⁵⁺的微量掺杂能够减少 TiO₂ 纳米棒表面的氧空位,改善 TiO₂ 纳米棒/钙钛矿界面的能级匹配。Cl⁻是典型的非金属掺杂离子且对 TiO₂ 获得了很好的结果,如 Tan 等^[93]利用 Cl⁻离子掺杂 TiO₂ 胶体纳米晶能够显著提高 Cl⁻-TiO₂/钙钛矿层界面结合,有效缓解了载流子在界面的复合,最后得到具有优异稳定性和 PCE(20.1%)的器件,图 7(a)、(b)分别为器件横截面 SEM 图和 *J-V* 曲线。



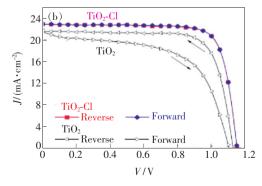


图 7 (a) 器件横截面 SEM 图; (b) 器件正反扫 *J-V* 曲 线图^[93]。

Fig. 7 (a) Device cross-sectional SEM. (b) J-V curves of PSCs measured at reverse and forward scans^[93].

通常,在 PSCs 中对 TiO₂ 等金属氧化物电子传输材料进行离子掺杂会对其电学、薄膜结晶性、缺陷以及能级结构等方面产生重要影响。表 2 总结了几种典型离子对 TiO₂ 的掺杂作用和机理,其他未被探究的金属和非金属离子可以参考。

本文还总结了TiO2中的一些典型掺杂元素、

一般掺杂元素以及潜在掺杂元素,如图 8 所示。本文提及的其他金属氧化物半导体与 TiO₂ 具有相似的能级结构和晶体结构,在满足晶格匹配的前提条件下,掺杂离子对其他金属氧化物半导体的光电特性以及 PSCs 的光伏性能的影响可以参考借鉴。

表 2 TiO, 的掺杂离子及机理总结

Tab. 2 Summary of TiO2 doping ion and mechanism

掺杂离子	掺杂作用及机理 载流子动力学;缺陷工程;薄膜结晶性				
Nb ⁵⁺					
Li ⁺	缺陷工程;载流子动力学				
Al^{3+}	载流子动力学				
Mg^{2+}	能级工程;缺陷工程				
$\mathrm{B^{3+}}$ 、 $\mathrm{In^{3+}}$ 、 $\mathrm{Zr^{4+}}$ 、 $\mathrm{Ta^{5+}}$ 、 $\mathrm{Cl^{-}}$ 等	能级工程;载流子动力学;薄膜结晶性;缺陷工程				
稀土离子	能级工程;载流子动力学;薄膜结晶性;缺陷工程				

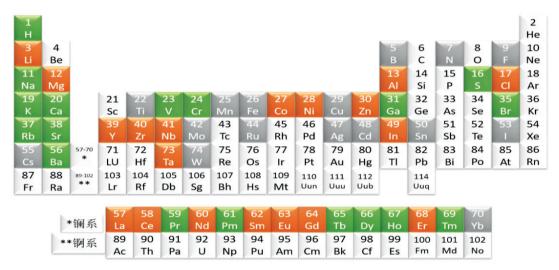


图 8 到目前为止元素周期表中对 TiO, 掺杂总结(橙色表示典型的掺杂,灰色为一般掺杂,绿色为潜在掺杂)

Fig. 8 Summarize the doping of TiO₂ electron transport materials so far in the periodic table (Orange indicates the doping that is emphasized, Grey is generally doping, Green indicates the potential doping in the future)

4.2 金属氧化物电子传输层的界面修饰

因电子传输层/钙钛矿光活性层界面决定着 光生载流子的提取与输运,所以界面修饰和改性 对提高 PSCs 性能具有重要作用。本部分主要从 氧化物/无机材料结构和氧化物/有机材料结构两 个方面进行介绍。

4.2.1 氧化物/无机材料结构电子传输层

氧化物/无机材料结构的电子传输层主要以 无机半导体修饰为主,也称复合电子传输层,如常 见的 TiO₂/SnO₂、TiO₂/ZnO、SnO₂/ZnO、In₂O₃/SnO₂、 SnO₂/CdS 等双电子传输层结构^[7,94-97]。通过抑 制电子传输层表面缺陷、改善钙钛矿吸光层薄膜 质量、能级结构等方面可以提高金属氧化物电子传输层的光电性能。Mali等^[94]用旋涂法制备了TiO₂/SnO₂复合电子传输层并将其应用在PSCs中,该复合电子传输层能够展现无针孔且均匀性良好的形貌,显著提高了器件的开路电压和填充因子,最后实现了20.5%的PCE。Kumari等^[95]利用喷涂法合成了双层TiO₂/ZnO电子传输层,研究发现ZnO层能够减少电荷复合,使PSCs的性能得到大幅提升。Mohamadkhani等^[97]利用CdS作为钝化层来修饰SnO₂,通过莫特-肖特基分析表明CdS纳米粒子能够使SnO₂的电子亲和能发生变化,使器件具有更高的填充因子、更低的迟

滞效应。此外,除上文提及常见无机半导体外, $Al_2O_3^{[98]}$ 、 $KCl^{[99]}$ 等也能对金属氧化物的表面起到 钝化和修饰作用。

4.2.2 氧化物/有机材料结构电子传输层

有机分子富勒烯及其衍生物具有载流子迁移 率高以及能级结构匹配性好的优点。除了将其独 自用作电子传输层外,还可以用来修饰金属氧化 物,进而构成氧化物/有机材料结构复合双层电子 传输层如 ZnO/PCBM^[100]、SnO₂/PCBM^[101]等。利 用有机材料与金属氧化物的协同作用或将其用作 表面缺陷钝化层来提高器件性能。如 Qiu 等[102] 利 用 PCBM 钝化 ZnO 来提高其与 CH, NH, PbI, Cl, -, 吸 光层之间的能级匹配, PCBM 钝化层良好的成膜 性还能有效避免因钙钛矿材料与导电玻璃的直接 接触而导致的漏电现象,增加了器件在空气中的 稳定性。Zhou 等[103] 基于溶液制备工艺合成了富 勒烯 C60/TiO, 双层电子传输层并将其应用在柔 性 PSCs 中,富勒烯 C60修饰层不仅提高了钙钛矿 层的结晶性,而且还促进了电荷在界面处的输运 过程,使得器件在弯曲循环 1 500 次以后,仍具有 16%的 PCE。

此外,一些无机碳纳米材料也可作为金属氧化物的钝化层或修饰层,如石墨烯、碳纳米量子点等^[47,104],也取得了非常优异的改性效果。

到目前为止,掺杂和界面修饰在金属氧化物 电子传输材料中的研究已经取得了一定进展,这 类策略能够显著提高 PSCs 的光电性能与稳定性。 此外,掺杂与界面修饰不仅适用于电子传输层,同 样适用于钙钛矿光活性层与空穴传输层的性能提 升。随着科研工作者对掺杂或界面修饰材料的种 类、结构以及工艺的不断深入探索,定能加快 PSCs 的商业化应用进程。

5 结论与展望

金属氧化物具有高电子迁移率、高透光性、可调节带隙和良好的化学稳定性的优点,被研究人员作为一类最为常用和最为典型的电子传输材料应用在 PSCs 中。本文详细叙述了半导体金属氧化物的制备工艺、种类、特性以及掺杂和界面修饰等方面的研究进展,期望能够为金属氧化物电子传输材料的下一步研究方向和改性策略提供参考。毫无疑问,这些金属氧化物的发展对 PSCs 的稳定性和 PCE 起着至关重要的作用。因此我们

要不断优化半导体金属氧化物的组成、制备工艺、掺杂和界面修饰来提高 PSCs 器件的性能,加速其商业化的进程。半导体金属氧化物的发展也会促进光电探测器、发光二极管、晶体管、二次电池以及光通信等领域的发展。

最后,我们对半导体金属氧化物电子传输材料未来的研究进行了展望,期望研究人员可以从以下几方面进行深入探索,从而设计出更加高效、更加稳定的电子传输材料。

- (1)除本文中提及的金属氧化物外,应继续开发和研究导电性、透光性、能级结构和稳定性等综合性能更加优异的新型金属氧化物半导体材料,或有机电子传输材料(富勒烯及其衍生物、有机小分子)以及二维半导体材料(黑鳞、石墨烯、硫化物 MoS₂、TiS₂)等。最重要的是,要与钙钛矿材料有良好的兼容性。研究人员可以通过对传统氧化物的表面进行物理处理和化学修饰来进一步提高其稳定性和载流子迁移特性,也可以对现有材料的结构进行更为深入的设计和优化,以获得综合光电性能更加优异的电子传输材料,同时要兼顾成本低廉且能规模化生产。
- (2)现有的电子传输层制备技术都需要 500 ℃ 左右的高温退火过程来促进半导体金属氧化物电子传输层的结晶,这极大地限制了 PSCs 的大面积生产和柔性可穿戴应用;传统物理沉积技术如脉冲激光沉积和电子束蒸发等对实验条件要求比较苛刻,所以亟需开发一些低温大面积生产制备技术,比如利用气流辅助的刮涂和喷涂技术来辅助半导体金属氧化物的成膜和结晶。期望这方面的研究能够有所发展。
- (3)金属氧化物纳米结构形貌对电荷输运性能、表面覆盖率与孔隙分布、器件结构、与钙钛矿层的物理接触、载流子的界面动力学等有着密切的联系,应进一步深入探索。例如,纳米棒和纳米线结构的材料具有良好的单向载流子传输特性,如何将稳定性良好的三元氧化物材料像 ZnO 一样垂直生长在基底上,获得垂直方向高效的载流子传输策略也值得思考。
- (4)电子传输材料的最重要性能就是要实现良好的电子传输,而n型掺杂是提高材料电子迁移性能的关键。尽管现阶段很多离子的修饰都能提高半导体氧化物材料的载流子传输性能,但其真正的作用机制是"晶格掺杂"还是"表面缺陷钝

化",在很多已有的研究中尚未清晰,还需要从原 子尺度以及原位的手段进行精确表征,比如利用

高分辨球差校正透射电镜等手段来对改性的本质 进行揭示,将更有说服力和指导意义。

考 文 献:

- [1] CHEN J B, DONG H, ZHANG L, et al. . Graphitic carbon nitride doped SnO2 enabling efficient perovskite solar cells with PCEs exceeding 22% [J]. J. Mater. Chem. A, 2020,8(5):2644-2653.
- [2] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. J. Am. Chem. Soc., 2009,131(17):6050-6051.
- [3] NREL. The National Renewable Energy Laboratory is a national laboratory of the U. S. [EB/OL]. [2020-03-10]. https://www.nrel.gov/.
- [4] 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.
- [5] TAVAKOLI M M, YADAV P, TAVAKOLI R, et al. . Surface engineering of TiO2 ETL for highly efficient and hysteresis-less planar perovskite solar cell (21.4%) with enhanced open-circuit voltage and stability [J]. Adv. Energy Mater., 2018,8: 1800794-1-9.
- [6] REHMAN F, MAHMOOD K, KHALID A, et al. . Solution-processed barium hydroxide modified boron-doped ZnO bilayer electron transporting materials; toward stable perovskite solar cells with high efficiency of over 20.5% [J]. J. Colloid Interface Sci., 2019,535:353-362.
- [7] WANG PY, LIR J, CHEN BB, et al. . Gradient energy alignment engineering for planar perovskite solar cells with efficiency over 23% [J]. Adv. Mater., 2020, 32(6):1905766.
- [8] LUO J, WANG Y X, ZHANG Q F. Progress in perovskite solar cells based on ZnO nanostructures [J]. Solar Energy, 2018, 163; 289-306.
- [9] ZHEN C, WU TT, CHEN R Z, et al. . Strategies for modifying TiO, based electron transport layers to boost perovskite solar cells [J]. ACS Sustainable Chem. Eng., 2019,7(5):4586-4618.
- [10] CHEN Y C, MENG Q, ZHANG L R, et al. . SnO₂-based electron transporting layer materials for perovskite solar cells; a review of recent progress [J]. J. Energy Chem., 2019, 35:144-167.
- [11] MA J J, ZHENG X L, LEI H W, et al. . Highly efficient and stable planar perovskite solar cells with large-scale manufacture of E-beam evaporated SnO₂ toward commercialization [J]. Solar RRL, 2017,1(10):1700118.
- [12] CHEN D Z, SU A X, LI X Y, et al. . Efficient planar perovskite solar cells with low-temperature atomic layer deposited TiO₂ electron transport layer and interfacial modifier [J]. Solar Energy, 2019, 188;239-246.
- [13] CHEN C, CHENG Y, DAI Q L, et al. . Radio frequency magnetron sputtering deposition of TiO, thin films and their perovskite solar cell applications [J]. Sci. Rep., 2016,5:17684-1-12.
- [14] RYU G I, KIM B, KO S G, et al. . Effects of chemical bath-deposited TiO, compact layer on the performance of the fully screen-printable hole-transport material-free mesoscopic perovskite solar cells with a carbon electrode [J]. J. Electron. Mater., 2019,48(9):5857-5864.
- [15] LIU C, ZHANG L Z, ZHOU X Y, et al. . Hydrothermally treated SnO₂ as the electron transport layer in high-efficiency flexible perovskite solar cells with a certificated efficiency of 17.3% [J]. Adv. Funct. Mater., 2019,29(47):1807604.
- [16] YANG D, YANG R X, WANG K, et al. . High efficiency planar-type perovskite solar cells with negligible hysteresis using EDTA-complexed SnO₂ [J]. *Nat. Commun.*, 2018,9:3239-1-11.
- [17] HAGFELDT A, BOSCHLOO G, SUN L C, et al. . Dye-sensitized solar cells [J]. Chem. Rev., 2010, 110 (11):
- [18] ZHOU H P, CHEN Q, LI G, et al. . Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells [J]. Science, 2014,345 (6196):542-546.
- [19] QIU J H, QIU Y C, YAN K Y, et al. . All-solid-state hybrid solar cells based on a new organometal halide perovskite sensitizer and one-dimensional TiO₂ nanowire arrays [J]. Nanoscale, 2013,5(8):3245-3248.

- [20] LIU C W, ZHU R X, NG A, et al. . Investigation of high performance TiO₂ nanorod array perovskite solar cells [J]. J. Mater. Chem. A, 2017,5(30):15970-15980.
- [21] YANG H Y, RHO W Y, LEE S K, et al. . TiO₂ nanoparticles/nanotubes for efficient light harvesting in perovskite solar cells [J]. Nanomaterials, 2019,9(3):326-1-10.
- [22] YANG L K, WANG X, MAI X M, et al. . Constructing efficient mixed-ion perovskite solar cells based on TiO₂ nanorod array [J]. J. Colloid Interface Sci., 2019,534;459-468.
- [23] YELLA A, HEINIGER L P, GAO P, et al. . Nanocrystalline rutile electron extraction layer enables low-temperature solution processed perovskite photovoltaics with 13.7% efficiency [J]. Nano Lett., 2014,14(5):2591-2596.
- [24] GIORDANO F, ABATE A, BAENA J P C, et al. . Enhanced electronic properties in mesoporous TiO₂ via lithium doping for high-efficiency perovskite solar cells [J]. Nat. Commun., 2016,7:10379-1-6.
- [25] BI W B, WU Y J, ZHANG B X, et al. . Enhancing photostability of perovskite solar cells by Eu(TTA)₂(Phen) MAA interfacial modification [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019,11(12):11481-11487.
- [26] JANOTTI A, VAN DE WALLE C G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor [J]. Rep. Prog. Phys., 2009, 72(12):126501-1-29.
- [27] ZHANG P, WU J, ZHANG T, et al.. Perovskite solar cells with ZnO electron-transporting materials [J]. Adv. Mater., 2018, 30(3):1703737-1-20.
- [28] NAM S, VU T K, LE D T, et al. . Low-temperature solution process of al-doped zno nano-flakes for flexible perovskite solar cells [J]. J. Electrochem. Sci. Technol. , 2018, 9(2):118-125.
- [29] PAUPORTÉ T. Synthesis of ZnO nanostructures for solar cells—a focus on dye-sensitized and perovskite solar cells [M]. LIRA-CANTU M. The Future of Semiconductor Oxides in Next-generation Solar Cells, Amsterdam; Elsevier, 2018;3-43.
- [30] MAHMOOD K, KHALID A, MEHRAN M T. Nanostructured zno electron transporting materials for hysteresis-free perovskite solar cells [J]. Solar Energy, 2018, 173:496-503.
- [31] ZHENG Y Z,ZHAO E F, MENG F L, et al. . Iodine-doped ZnO nanopillar arrays for perovskite solar cells with high efficiency up to 18.24% [J]. J. Mater. Chem. A, 2017,5(24):12416-12425.
- [32] KUMAR M H, YANTARA N, DHARANI S, et al. . Flexible, low-temperature, solution processed ZnO-based perovskite solid state solar cells [J]. Chem. Commun., 2013,49(94):11089-11091.
- [33] ZHENG D, WANG G, HUANG W, et al. . Combustion synthesized zinc oxide electron-transport layers for efficient and stable perovskite solar cells [J]. Adv. Funct. Mater., 2019,29(16):1900265-1-10.
- [34] CAO J, WU B H, CHEN R H, et al. . Efficient, hysteresis-free, and stable perovskite solar cells with ZnO as electron-transport layer; effect of surface passivation [J]. Adv. Mater., 2018, 30:1705596.
- [35] SI H N, LIAO Q L, ZHANG Z, et al. . An innovative design of perovskite solar cells with Al₂O₃ inserting at ZnO/perovskite interface for improving the performance and stability [J]. Nano Energy, 2016,22:223-231.
- [36] HAN G S,SHIM H W, LEE S, et al. . Low-temperature modification of ZnO nanoparticles film for electron-transport layers in perovskite solar cells [J]. ChemSusChem, 2017,10(11):2425-2430.
- [37] SONG J X, HU W D, WANG X F, et al. . HC(NH₂)₂Pbi₃ as a thermally stable absorber for efficient ZnO-based perovskite solar cells [J]. J. Mater. Chem. A, 2016,4(21):8435-8443.
- [38] YANG G, LEI H W, TAO H, et al. . Reducing hysteresis and enhancing performance of perovskite solar cells using low-temperature processed Y-doped SnO₂ nanosheets as electron selective layers [J]. Small, 2017,13(2):1601769.
- [39] MAHMOOD K, KHALID A, NAWAZ F, et al. . Low-temperature electrospray-processed SnO₂ nanosheets as an electron transporting layer for stable and high-efficiency perovskite solar cells [J]. J. Colloid Interface Sci. , 2018,532:387-394.
- [40] GAO C M, YUAN S, CAO B Q, et al. SnO₂ nanotube arrays grown via an in situ template-etching strategy for effective and stable perovskite solar cells [J]. Chem. Eng. J., 2017,325:378-385.
- [41] BAI Y, FANG Y J, DENG Y H, et al. . Low temperature solution-processed Sb: SnO₂ nanocrystals for efficient planar perovskite solar cells [J]. ChemSusChem, 2016,9(18):2686-2691.
- [42] MANSPEAKER C, SCRUGGS P, PREISS J, et al. . Reliable annealing of CH₃NH₃PBI₃ films deposited on ZnO [J]. J. Phys. Chem. C, 2016,120(12):6377-6382.
- [43] ZHU Z L, ZHENG X L, BAI Y, et al. . Mesoporous SnO2 single crystals as an effective electron collector for perovskite solar

- cells [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2015,17(28):18265-18268.
- [44] LEE J H, SHIN D, RHEE R, et al. . Band alignment engineering between planar SnO₂ and halide perovskites via two-step annealing [J]. J. Phys. Chem. Lett. , 2019,10(21):6545-6550.
- [45] GUO F W, SUN X Y, LIU B, et al. . Enhanced lifetime and photostability with low-temperature mesoporous ZNTiO₃/compact SnO₂ electrodes in perovskite solar cells [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2019,58(51):18460-18465.
- [46] ANARAKI E H, KERMANPUR A, STEIER L, et al. . Highly efficient and stable planar perovskite solar cells by solution-processed tin oxide [J]. Energy Environ. Sci., 2016,9(10):3128-3134.
- [47] WANG S,ZHU Y,LIU B, et al.. Introduction of carbon nanodots into SnO₂ electron transport layer for efficient and UV stable planar perovskite solar cells [J]. J. Mater. Chem. A, 2019,7(10):5353-5362.
- [48] FENG J S, YANG Z, YANG D, et al. . E-beam evaporated Nb₂O₅ as an effective electron transport layer for large flexible perovskite solar cells [J]. Nano Energy, 2017, 36:1-8.
- [49] WANG Z H, LOU J J, ZHENG X J, et al. . Solution processed Nb₂O₅ electrodes for high efficient ultraviolet light stable planar perovskite solar cells [J]. ACS Sustainable Chem. Eng. , 2019,7(7):7421-7429.
- [50] ALI F, PHAM N D, FAN L J, et al. . Low hysteresis perovskite solar cells using an electron-beam evaporated WO_{3-x} thin film as the electron transport layer [J]. ACS Appl. Energy Mater. , 2019,2(8):5456-5464.
- [51] GHENO A, THU PHAM T T, DI BIN C, et al. . Printable WO₃ electron transporting layer for perovskite solar cells; influence on device performance and stability [J]. Solar Energy Mater. Solar Cells, 2017, 161:347-354.
- [52] JOHANSSON M B, MATTSSON A, LINDQUIST S E, et al. . The importance of oxygen vacancies in nanocrystalline WO_{3-x} thin films prepared by DC magnetron sputtering for achieving high photoelectrochemical efficiency [J]. J. Phys. Chem. C, 2017, 121(13):7412-7420.
- [53] QIN P L, FANG G J, SUN N H, et al. . P-type indium oxide thin film for the hole-transporting layer of organic solar cells [J]. Thin Solid Films, 2012,520(7);3118-3124.
- [54] QIN M C, MA J J, KE W J, et al. . Perovskite solar cells based on low-temperature processed indium oxide electron selective layers [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016,8(13):8460-8466.
- [55] CHEN P, YIN X T, QUE M D, et al. Bilayer photoanode approach for efficient In₂O₃ based planar heterojunction perovs-kite solar cells [J]. J. Alloys Compd., 2018,735:938-944.
- [56] HU W, LIU T, YIN X W, et al. . Hematite electron-transporting layers for environmentally stable planar perovskite solar cells with enhanced energy conversion and lower hysteresis [J]. J. Mater. Chem. A, 2017,5(4):1434-1441.
- [57] GRÄTZEL M. Photoelectrochemical cells [J]. Nature, 2001,414(6861):338-344.
- [58] BOUHJAR F, MOLLAR M, ULLAH S, et al. . Influence of a compact α-Fe₂O₃ layer on the photovoltaic performance of perovskite-based solar cells [J]. J. Electrochem. Soc., 2018,165(2):H30-H38.
- [59] LUO Q, CHEN H J, LIN Y Z, et al.. Discrete iron(III) oxide nanoislands for efficient and photostable perovskite solar cells [J]. Adv. Funct. Mater., 2017, 27(34):1702090-1-9.
- [60] ZHAO F, GUO Y X, WANG X, et al. . Enhanced performance of carbon-based planar CsPbBr₃ perovskite solar cells with room-temperature sputtered Nb₂O₅ electron transport layer [J]. Solar Energy, 2019, 191;263-271.
- [61] DONG J, WU J H, JIA J B, et al. . Annealing-free Cr₂O₃ electron-selective layer for efficient hybrid perovskite solar cells [J]. ChemSusChem, 2018, 11(3):619-628.
- [62] VANGELISTA S, PIAGGE R, EK S, et al. . Structural, chemical and optical properties of cerium dioxide film prepared by atomic layer deposition on TiN and Si substrates [J]. Thin Solid Films, 2017,636;78-84.
- [63] WANG X, DENG L L, WANG L Y, et al. . Cerium oxide standing out as an electron transport layer for efficient and stable perovskite solar cells processed at low temperature [J]. J. Mater. Chem. A, 2017,5(4):1706-1712.
- [64] PANDEY R, SAINI A P, CHAUJAR R. Numerical simulations: toward the design of 18.6% efficient and stable perovskite solar cell using reduced cerium oxide based ETL [J]. *Vacuum*, 2019, 159:173-181.
- [65] HU Q, WU J, JIANG C, et al.. Engineering of electron-selective contact for perovskite solar cells with efficiency exceeding 15% [J]. ACS Nano, 2014,8(10):10161-10167.
- [66] SHIN S S, YANG W S, NOH J H, et al. . High-performance flexible perovskite solar cells exploiting Zn₂SnO₄ prepared in solution below 100 °C [J]. Nat. Commun. , 2015,6:7410-1-8.

- [67] DOU J,SHEN D L,LI Y F, et al. . Highly efficient perovskite solar cells based on a Zn₂SnO₄ compact layer [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019,11(40):36553-36559.
- [68] KIM Y M, PARK C, KIM U, et al. . High-mobility BaSnO₃ thin-film transistor with HfO₂ gate insulator [J]. Appl. Phys. Express, 2016,9:011201.
- [69] KIM H J, KIM U, KIM H M, et al.. High mobility in a stable transparent perovskite oxide [J]. Appl. Phys. Express, 2012,5(6):061102-1-3.
- [70] SHIN S S, YEOM E J, YANG W S, et al. . Colloidally prepared la-doped BaSnO₃ electrodes for efficient, photostable perovskite solar cells [J]. Science, 2017,356(6334);167-171.
- [71] LIN W N, DING J F, WU S X, et al. . Electrostatic modulation of LaAlO₃/SrTiO₃ interface transport in an electric double-layer transistor [J]. Adv. Mater. Interfaces, 2014,1(1):1300001-1-7.
- [72] BERA A, WU K W, SHEIKH A, et al. . Perovskite oxide SrTiO₃ as an efficient electron transporter for hybrid perovskite solar cells [J]. J. Phys. Chem. C, 2014,118(49);28494-28501.
- [73] NEOPHYTOU M, DE BASTIANI M, GASPARINI N, et al. . Enhancing the charge extraction and stability of perovskite solar cells using strontium titanate (SrTiO₃) electron transport layer [J]. ACS Appl. Energy Mater., 2019, 2 (11): 8090-8097.
- [74] MALI S S,SHIM C S,HONG C K. Highly porous zinc stannate (Zn₂SnO₄) nanofibers scaffold photoelectrodes for efficient methyl ammonium halide perovskite solar cells [J]. Sci. Rep., 2015,5:11424-1-14.
- [75] ZHU L Z, YE J J, ZHANG X H, et al. . Performance enhancement of perovskite solar cells using a La-doped BaSnO₃ electron transport layer [J]. J. Mater. Chem. A, 2017,5(7):3675-3682.
- [76] OKAMOTO Y, SUZUKI Y. Mesoporous BaTiO₃/TiO₂ double layer for electron transport in perovskite solar cells [J]. *J. Phys. Chem.* C, 2016,120(26):13995-14000.
- [77] XIAO G N, SHI C W, LV K, et al. . Nb-doping TiO₂ electron transporting layer for efficient perovskite solar cells [J]. ACS Appl. Energy Mater., 2018,1(6):2576-2581.
- [78] NUMATA Y, ISHIKAWA R, SANEHIRA Y, et al.. Nb-doped amorphous titanium oxide compact layer for formamidinium-based high efficiency perovskite solar cells by low-temperature fabrication [J]. J. Mater. Chem. A, 2018,6(20):9583-9591.
- [79] HOU X, ZHOU J P, HUANG S M, et al. . Efficient quasi-mesoscopic perovskite solar cells using li-doped hierarchical TiO₂ as scaffold of scattered distribution [J]. Chem. Eng. J., 2017,330:947-955.
- [80] XIAO W, PU W H, WANG J W, et al. . Theoretical investigation of the structural and electronic properties of Al-decorated TiO₂/perovskite interfaces [J]. Appl. Surf. Sci., 2019,492;369-373.
- [81] CHEN C, LI H, JIN J J, et al. . Highly enhanced long time stability of perovskite solar cells by involving a hydrophobic hole modification layer [J]. Nano Energy, 2017, 32:165-173.
- [82] DENG X L, WANG Y Q, CHEN Y, et al. . Yttrium-doped TiO₂ compact layers for efficient perovskite solar cells [J]. J. Solid State Chem., 2019, 275: 206-209.
- [83] XU Z, WU J H, WU T Y, et al. Tuning the fermi level of TiO₂ electron transport layer through europium doping for highly efficient perovskite solar cells [J]. Energy Technol., 2017,5(10):1820-1826.
- [84] XU Z H, TEO S H, GAO L G, et al. . La-doped SnO₂ as ETL for efficient planar-structure hybrid perovskite solar cells [J]. Org. Electron., 2019,73:62-68.
- [85] JIN J J, LI H, BI W B, et al. . Efficient and stable perovskite solar cells through e-beam preparation of cerium doped TiO₂ electron transport layer, ultraviolet conversion layer CsPbBr₃ and the encapsulation layer Al₂O₃ [J]. Solar Energy, 2020, 198:187-193.
- [86] CHEN C, LIU D L, WU Y J, et al. . Dual interfacial modifications by conjugated small-molecules and lanthanides doping for full functional perovskite solar cells [J]. Nano Energy, 2018,53:849-862.
- [87] ZHANG B X, SONG Z L, JIN J J, et al. . Efficient rare earth co-doped TiO₂ electron transport layer for high-performance perovskite solar cells [J]. J. Colloid Interface Sci., 2019,553:14-21.
- [88] DENG X L, WANG Y Q, CUI Z D, et al. . Y-doping TiO₂ nanorod arrays for efficient perovskite solar cells [J]. Superlatt.

 Microstr., 2018, 117;283-287.
- [89] RAKNUAL D, SUTTIYARAK P, TUBTIMTAE A, et al. . Effect of indium doping in Nb₂O₅ thin films for electron transport

- layers; investigation of structural, optical, and electrical properties [J]. Mater. Lett., 2020, 259; 126828.
- [90] CUI Q,ZHAO X C,LIN H, et al. . Improved efficient perovskite solar cells based on ta-doped TiO₂ nanorod arrays [J]. Nanoscale, 2017,9(47):18897-18907.
- [91] SHIN S G, KIM S, BARK C W, et al. . Characterization of perovskite solar cell with Fe³⁺ doped TiO₂ layer [J]. J. Nanos-ci. Nanotechnol., 2020, 20(1);552-556.
- [92] WU M C, CHAN S H, JAO M H, et al. . Enhanced short-circuit current density of perovskite solar cells using Zn-doped TiO₂ as electron transport layer [J]. Solar Energy Mater. Solar Cells, 2016, 157;447-453.
- [93] TAN H R, JAIN A, VOZNYY O, et al. . Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation [J]. Science, 2017, 355 (6326):722-726.
- [94] MALI S S, PATIL J V, ARANDIYAN H, et al. . Reduced methylammonium triple-cation Rb_{0.05} (FAPBI₃)_{0.95} (MAPb-Br₃)_{0.05} perovskite solar cells based on a TiO₂/SnO₂ bilayer electron transport layer approaching a stabilized 21% efficiency: the role of antisolvents [J]. J. Mater. Chem. A, 2019,7(29):17516-17528.
- [95] KUMARI N, GOHEL J V, PATEL S R. Optimization of TiO₂/ZnO bilayer electron transport layer to enhance efficiency of perovskite solar cell [J]. Mater. Sci. Semicond. Processing, 2018,75:149-156.
- [96] LI Z X, WANG R, XUE J J, et al. . Core-shell ZnO@ SnO₂ nanoparticles for efficient inorganic perovskite solar cells [J]. J. Am. Chem. Soc. , 2019,141(44):17610-17616.
- [97] MOHAMADKHANI F, JAVADPOUR S, TAGHAVINIA N. Improvement of planar perovskite solar cells by using solution processed SnO₃/cds as electron transport layer [J]. Solar Energy, 2019, 191;647-653.
- [98] MAHMOUDI T, WANG Y S, HAHN Y B. SrTiO₃/Al₂O₃-graphene electron transport layer for highly stable and efficient composites-based perovskite solar cells with 20.6% efficiency [J]. Adv. Energy Mater., 2020, 10(2):1903369-1-9.
- [99] ZHU P C, GU S, LUO X, et al. . Simultaneous contact and grain-boundary passivation in planar perovskite solar cells using SnO₂-KCL composite electron transport layer [J]. Adv. Energy Mater., 2020, 10(3):1903083.
- [100] ZHANG J Q, TAN C H, DU T, et al. . ZnO-PCBM bilayers as electron transport layers in low-temperature processed perovs-kite solar cells [J]. Sci. Bull. , 2018,63(6):343-348.
- [101] KE W J, ZHAO D W, XIAO C X, et al. . Cooperative tin oxide fullerene electron selective layers for high-performance planar perovskite solar cells [J]. J. Mater. Chem. A, 2016, 4(37):14276-14283.
- [102] QIU W M, BUFFIÈRE M, BRAMMERTZ G, et al. . High efficiency perovskite solar cells using a PCBM/ZnO double electron transport layer and a short air-aging step [J]. Org. Electron. , 2015,26:30-35.
- [103]ZHOU Y Q, WU B S, LIN G H, et al. . Interfacing pristine C₆₀ onto TiO₂ for viable flexibility in perovskite solar cells by a low-temperature all-solution process [J]. Adv. Energy Mater., 2018,8:1800399.
- [104] PANG S Z, ZHANG C F, ZHANG H R, et al. . Boosting performance of perovskite solar cells with graphene quantum dots decorated SnO₂ electron transport layers [J]. Appl. Surf. Sci., 2020,507:145099.



朱立华(1994 -),男,河北秦皇岛人,硕士研究生,2018年于河北建筑工程学院获得学士学位,主要从事钙钛矿太阳能电池中新型电子传输材料的开发与研究。

E-mail: ZHULIHUA94@163.com



宋宏伟(1967 -),男,黑龙江阿城人,博士,教授,博士研究生导师,1996 年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料物理、光电子及生物应用的研究。

E-mail: songhw@ jlu. edu. cn



陈聪(1990 -),男,吉林长春人,博士,副教授,2019年于吉林大学获得博士学位,主要从事高效与长时稳定的钙钛矿太阳能电池的研究。 E-mail; chencong@ hebut. edu. cn

编委介绍:

宋宏伟,教授,博士研究生导师,1996年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,先后在中国科学院物理研究所、日本名古屋工业大学和美国伯克利加州大学做博士后,2000年入选中科院人才引进计划到长春光机所工作(研究员),2007年至今就职于吉林大学。国家杰出青年基金获得者(2009年),万人计划领军人才(2018年),科技部重点领域创新团队负责人(2017年)。主要从事钙钛矿量子点发光、钙钛矿太阳能电池与光电探测器的研究。代表性成果:(1)在国际上率先实现了钙钛矿量子点中稀土离子的掺杂,获得了量子效率 146%的量子剪裁发光材料,使硅电池光电效率提高 3.4 个百分点。(2)采用荧光转换的方法,首次获得了具有能量存储功能的钙钛矿电池;获得最佳电池效率 22.16%,长时稳定性 5 000 h。(3)开拓了半导体表面等离子体、光子晶体与表面等离子体级连调控等新方法,提高上转换发光。在 Adv. Mater., Adv. Enery. Mater., Nano Lett. 等期刊发表 SCI 论文 320 余篇,累计SCI 引用逾10 000次,入选 2014—2018年中国高被引学者榜单(材料学)。获吉林省自然科学奖一等奖(2019年,排名第一),高等学校优秀科研成果自然科学二等奖(2008年,排名第一),吉林省科技进步一等奖(2010年,排名第二),国家自然科学奖二等奖(2011年,排名第二)等奖励。担任中国稀土学会发光专业委员会委员、中国物理学会发光分会委员。Scientific Report,《发光学报》编委。