

【材料科学 / Materials Science】

## 钙钛矿太阳能电池二氧化锡电子传输层的优化

李启华<sup>1</sup>, 邓立波<sup>1</sup>, 张培新<sup>1,2</sup>

1) 深圳大学化学与环境工程学院, 广东深圳 518060;  
2) 广东省柔性可穿戴能源与器件工程技术研究中心, 广东深圳 518060

**摘要:** 电子传输层是钙钛矿太阳能电池的关键材料, 其中, 二氧化锡 ( $\text{SnO}_2$ ) 被认为是一种理想的电子传输材料。目前采用的溶胶-凝胶法低温制备的  $\text{SnO}_2$  电子传输层结晶性差, 电子传输性能低。通过以水作为  $\text{SnO}_2$  溶胶-凝胶前驱液添加剂提高所制备的  $\text{SnO}_2$  结晶性, 最终可提高太阳能电池效率。采用溶胶-凝胶法制备了  $\text{SnO}_2$  电子传输层, 优化了其制备条件。研究发现, 以适量的水作为  $\text{SnO}_2$  溶胶-凝胶的溶剂添加剂, 在 80 °C 下配制  $\text{SnO}_2$  溶胶-凝胶旋涂液并陈化 24 h, 有利于锡源  $\text{SnCl}_2$  水解, 促进  $\text{SnO}_2$  生成和结晶性提高。最后, 利用旋涂退火制备了  $\text{SnO}_2$  电子传输层薄膜。随着水添加量增加, 所制备的  $\text{SnO}_2$  的结晶性和电子传输性能逐渐提高。当水添加量为 150  $\mu\text{L}$  时, 可获得平整致密的  $\text{SnO}_2$  薄膜, 所制  $\text{SnO}_2$  的结晶性和电子传输性能都有所提高, 短路电流密度达到 22.77  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 开路电压达到 1.037 V, 填充因子为 0.492, 光电转换效率达到 11.617%。水添加量增至 300  $\mu\text{L}$  时, 会导致制备的  $\text{SnO}_2$  薄膜缺陷增多, 效率降低。

**关键词:** 纳米材料; 太阳能电池; 钙钛矿; 二氧化锡; 低温法; 电子传输层

中图分类号: O649 文献标志码: A doi: 10.3724/SP.J.1249.2019.04392

## Optimization of tin oxide-based electron transport layer for perovskite solar cells

LI Qihua<sup>1</sup>, DENG Libo<sup>1</sup>, and ZHANG Peixin<sup>1,2</sup>

1) College of Chemistry and Environmental Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong Province, P. R. China  
2) Guangdong Flexible Wearable Energy and Tools Engineering Technology Research Centre, Shenzhen 518060,  
Guangdong Province, P. R. China

**Abstract:** The electron transport layer is the key material in perovskite solar cells (PSCs), and tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) has been considered as an ideal electron transport material. The  $\text{SnO}_2$  prepared by the low temperature sol-gel method suffers from low crystallinity and poor electron transport properties. In this paper, the crystallinity of  $\text{SnO}_2$  was increased by adding water as solvent additive to sol-gel precursor, which finally increased the efficiency of solar cells.  $\text{SnO}_2$ -based electron transport layer was prepared through a sol-gel method and the preparation conditions were optimized. It was found that adding proper amount of water as the solvent additive to prepare  $\text{SnO}_2$  sol-gel under 80 °C for 24 h benefits the hydrolysis of  $\text{SnCl}_2$ , enhancing the reaction and crystallinity of  $\text{SnO}_2$ . Finally, the  $\text{SnO}_2$  film was prepared via spin-coating annealing method. With the increase of water, both the crystallinity and electron transport properties were enhanced. When 150  $\mu\text{L}$  of water was added, the obtained  $\text{SnO}_2$  layer was compact and smooth. The short-cut circuit current was 22.77  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , the open circuit voltage was 1.037 V, the filling factor

Received: 2018-06-26; Accepted: 2018-07-20

Foundation: National Natural Science Foundation of China (51374146); Shenzhen Science and Technology Basic Research Foundation (JCYJ20160422112012739)

Corresponding author: Professor ZHANG Peixin. E-mail: pxzhang@szu.edu.cn

Citation: LI Qihua, DENG Libo, ZHANG Peixin. Optimization of tin oxide-based electron transport layer for perovskite solar cells [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2019, 36(4): 392-397. (in Chinese)



was 0.492 and the photo-electron conversion efficiency was 11.617%. However, excessive water additive leads to more defects in the prepared  $\text{SnO}_2$  films and finally leads to the decrement of efficiency.

**Key words:** nanomaterials; solar cells; perovskite; tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ); low-temperature; electron transporting layer

近年来, 基于甲铵碘化铅(lead methylammonium iodide, 简称  $\text{MAPbI}_3$  或 PVK)的钙钛矿太阳能电池由于能量转换效率(power conversion efficiency, PCE)优异、制备工艺简单及成本低廉等优点而受到广泛关注。 $\text{MAPbI}_3$  因具有合适的带隙、优异的吸光性能和激子结合能低等性质可作为理想的太阳能电池吸光材料<sup>[1-3]</sup>。自 2009 年 KOJIMA 等<sup>[4]</sup>首次报道钙钛矿太阳能电池以来, 其能量转换效率从 3.8% 迅速提高到接近硅基太阳能电池的效率<sup>[4-7]</sup>, 并有望进一步提高, 具有广阔的应用前景。

电子传输层是平面异质结钙钛矿太阳能电池的重要部分, 若其具有良好的载流子迁移率、良好的光学透过率和合适的能带结构, 可使太阳能电池产生更大的光电流, 同时, 形貌上要求制备的薄膜致密无孔以防止电子与空穴的复合<sup>[8]</sup>。目前, 钙钛矿太阳能电池普遍以  $\text{TiO}_2$  为电子传输材料, 获得了优异的光电转换性能<sup>[9-10]</sup>。但是  $\text{TiO}_2$  电导率低,  $\text{TiO}_2$  基平面异质结钙钛矿太阳能电池光稳定性差。二氧化锡( $\text{SnO}_2$ )电导率和载流子迁移率远远大于  $\text{TiO}_2$ , 且拥有良好的光学透过率, 制备温度低, 是一种优异的太阳能电池电子传输材料。KE 等<sup>[11]</sup>首次用溶胶-凝胶旋涂法制备  $\text{SnO}_2$  致密层, 并将其用于钙钛矿太阳能电池中, 获得了较优异的性能, 且只需 180 °C 的烧结温度; 为解决旋涂法所制备  $\text{SnO}_2$  薄膜均匀性差的问题, WANG 等<sup>[12]</sup>采用等离子增强的原子沉积法, 在低于 100 °C 的条件下制备了致密均匀的  $\text{SnO}_2$  薄膜, 并组装高效的钙钛矿太阳能电池。HUANG 等<sup>[13]</sup>通过改变热处理方式, 用紫外光加热薄膜, 在 70 °C 低温下制备平面异质结电池并获得了优异的综合性能。目前,  $\text{SnO}_2$  基平面异质结钙钛矿太阳能电池的最高效率是 YOU 等<sup>[14]</sup>用商业  $\text{SnO}_2$  水胶体分散液制备致密层, 他采用两步扩散法制备大晶粒吸光层( $\text{FAPbI}_3$ )<sub>0.97</sub>( $\text{MAPbBr}_3$ )<sub>0.03</sub>, 取得平面异质结结构钙钛矿太阳能电池中最高的的认证效率。

目前, 广泛使用的低温溶胶-凝胶法制备的  $\text{SnO}_2$  结晶性差, 导致电池效率低。为解决此缺陷, 本研究探索采用水作为  $\text{SnO}_2$  溶胶-凝胶添加剂, 以促进  $\text{SnCl}_2$  水解和  $\text{SnO}_2$  的生成, 发现  $\text{SnO}_2$  结晶性得到提高, 其电子传输性能和所组装的钙钛矿电池

的 PCE 也得到显著提高。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂

本实验所用试剂有: 二水合氯化亚锡( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 化学纯)、无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , 分析纯, 水体积分数 < 0.3%)、碘化铅( $\text{PbI}_2$ , 分析纯)、碘甲胺(methylammonium iodide, MAI, 分析纯)、N,N-二甲基甲酰胺(dimethylformamide, DMF, 分析纯)、二甲基亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO, 分析纯)、1-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP, 分析纯)、有机空穴传输材料 2,2',7,7'-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene, Spiro-OMeTAD, 分析纯)、双三氟甲基磺酰亚胺锂(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide, Li-TFSI, 分析纯)、乙腈(分析纯)、4-叔丁基吡啶(4-tert-butylpyridine, t-BP, 分析纯)和氯苯(分析纯)。

### 1.2 $\text{SnO}_2$ 薄膜制备

配制 1 mL 的 0.1 mol/L 的  $\text{SnCl}_2$  的乙醇溶液, 分别滴加 0、75、150 和 300  $\mu\text{L}$  的去离子水, 80 °C 搅拌 3 h 至完全溶解后静置, 陈化 24 h 后待旋涂。掺氟的二氧化锡(fluorine doped tin oxide, FTO)紫外臭氧处理 15 min 后, 在空气中 3 000 r/min 旋涂  $\text{SnO}_2$  溶胶凝胶 30 s, 旋涂结束后先在加热板上 100 °C 加热除去溶剂, 再用马弗炉以 180 °C 烧结 3 h。

### 1.3 电池器件组装

将 FTO 分别用洗洁精、丙酮、乙醇和异丙醇超声清洗 15 min, 最后用高压氮气吹干。按上述方法制备  $\text{SnO}_2$  薄膜。在手套箱中, 将 1.35 mol/L 的  $\text{MAPbI}_3$  钙钛矿旋涂前驱液滴于 FTO- $\text{SnO}_2$  基底, 先以 1 000 r/min 的转速旋涂 10 s, 再以 6 000 r/min 的转速旋涂 20 s, 并在第 15 s 滴加反溶剂氯苯, 旋涂结束后放在 100 °C 加热板上加热 10 min<sup>[15]</sup>。冷却至室温后, 以 3 000 r/min 旋涂空穴传输层(73 mg 的 Spiro-MeOTAD 溶于 1 mL 氯苯中, 称取 520 mg 的 Li-TFSI 溶于 1 mL 乙腈中; 向 Spiro-MeOTAD 的氯苯溶液中滴加 28  $\mu\text{L}$  t-BP 和 14  $\mu\text{L}$  Li-TFSI 的乙

睛溶液). 在干燥箱中氧化 12 h 后蒸镀 Ag 电极完成电池器件组装.

#### 1.4 测试表征

采用日本电子株式会社 JSM-7800F 型号的场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 对  $\text{SnO}_2$  和钙钛矿形貌进行表征. 采用德国 Bruker 型号为 D8-Advanced 的 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD), 在  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.154\ 050\ \text{nm}$ ) 辐照条件下测试.  $\text{SnO}_2$  薄膜元素结合能采用赛默飞科技公司 ESCALab250x 型 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 测试. 采用日本日立公司 F7000 型荧光光谱仪 (photoluminescence spectroscopy, PL) 进行荧光光谱测试. 在钙钛矿太阳能电池光电转换性能电流密度-电压曲线 ( $J-V$ ) 测试中, 采用在台湾光焱 SS-F5-3A 型稳态太阳光模拟器 (AM1.5G, 光照强度为  $100\ \text{mW/cm}^2$ ) 光照下使用 Keysight B2901A 测试, 电池有效面积为  $0.100\ 52\ \text{cm}^2$ .

## 2 结果与讨论

溶胶-凝胶旋涂法制备  $\text{SnO}_2$  一般以  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为锡源, 而  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  易水解形成沉淀, 因此, 水分对  $\text{SnO}_2$  溶胶-凝胶前驱液有极大影响. 为探究水分对溶胶-凝胶旋涂法制备  $\text{SnO}_2$  及其电池性能的影响, 对其制备  $\text{SnO}_2$  薄膜进行表征及测试分析.

#### 2.1 $\text{SnO}_2$ 薄膜分析

##### 2.1.1 SEM 及 XRD 分析

配制  $\text{SnO}_2$  溶液-凝胶时, 随着前驱液中水加入量的增加, 溶液逐渐出现浑浊, 继而形成  $\text{SnO}_2$  凝胶 (分别加入 0、75、150 和 300  $\mu\text{L}$  水配制  $\text{SnO}_2$  溶胶-凝胶时, 前驱液变化的实物图请扫描论文末页右下角二维码查看图 S1). 由图 S1 可见, 加入 300  $\mu\text{L}$  水时出现浑浊. 将  $\text{SnO}_2$  溶胶-凝胶陈化 24 h 后, 制备  $\text{SnO}_2$  电子传输致密层薄膜, 并对其进行 SEM 分析 (SEM 表面形貌图请扫描论文末页右下角二维码查看图 S2). 由图 S2 可观察到, 随着添加水从 0 增加到 300  $\mu\text{L}$ , 薄膜中纳米颗粒逐渐增大: 水添加量为 0 ~ 150  $\mu\text{L}$  时制备的  $\text{SnO}_2$  薄膜中纳米颗粒粒径小于 10 nm, 且紧密地排列覆盖 FTO; 水添加量为 300  $\mu\text{L}$  时制备的薄膜是以 100 ~ 200 nm 的块状颗粒堆积形成, 致密性不足以覆盖 FTO, 这种形貌存在大量的缺陷, 电子和空穴极容易在这种形貌的界面中复合, 带来漏电流, 损失部分效

率<sup>[15]</sup>.

分析前驱液添加水对制备的  $\text{SnO}_2$  薄膜结晶性影响, 对其进行 XRD 测试分析. 制备条件对  $\text{SnO}_2$  电子传输层性能有极大关系, 相关反应<sup>[16]</sup>为

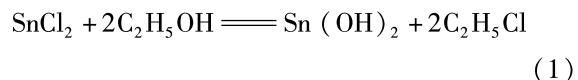


图 1 是不同前驱液水添加量配制  $\text{SnO}_2$  溶胶-凝胶旋涂液制备的  $\text{SnO}_2$  电子传输致密层薄膜在玻璃基底上的 XRD 谱图. 由图 1 可见, 唯一的衍射峰  $2\theta = 31.8^\circ$ , 属于金红石四方晶系  $\text{SnO}_2$  (111) 晶面 (JCPDS50-1429), 与文献 [17] 报道的结果一致. 对应随着水添加量的增加, 衍射峰逐渐增强, 说明前驱液中添加水有利于方程(1)中  $\text{SnCl}_2$  的醇解或水解, 促进  $\text{SnO}_2$  的生成结晶.

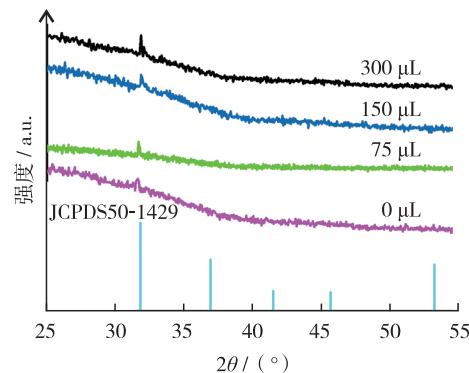


图 1 不同前驱液水添加量所制备的  $\text{SnO}_2$  电子传输致密层 XRD 谱图

Fig. 1 (Color online) XRD patterns of  $\text{SnO}_2$  thin films prepared with different water addictive sol-gel

##### 2.1.2 XPS 分析

为了进一步确定添加水后溶胶-凝胶旋涂法低温制备的薄膜为  $\text{SnO}_2$ , 对其进行 XPS 测试, 分析薄膜表面物质元素及其价态. 图 2 为水添加量 150  $\mu\text{L}$  时配制  $\text{SnO}_2$  溶胶-凝胶旋涂制备的薄膜 XPS 谱图. 其中, 图 2 (a) 为 XPS 全谱图. 从 XPS 全谱图可以看到, 所制备的薄膜主要包含 Sn 和 O 元素. 图 2 (b) 和 (c) 分别是 Sn 和 O 的精细谱图. 其中, 图 2 (b) 中两个峰所在的结合能 487.1 eV 和 495.5 eV 分别对应  $\text{Sn 3d}_{3/2}$  态和  $\text{Sn 3d}_{5/2}$  态, 与 Sn 元素正四价结合能相对应. 图 2 (c) 中结合能 531.1 eV 所在的峰对应的是 O 1s 态, 是  $\text{SnO}_2$  中的正二价氧, 证明所制备的薄膜是  $\text{SnO}_2$ <sup>[11]</sup>. 更高结合能 (约

532.5 eV) 所对应的是薄膜制备过程中表面吸附的少量的水<sup>[13]</sup>. 由于制备  $\text{SnO}_2$  的锡源是  $\text{SnCl}_2$ , 因此, 对 Cl 所在结合能位置进行精扫, 以大致判断

生成  $\text{SnO}_2$  的反应程度, 发现低温制备的反应条件下仅有少量的 Cl 残留.

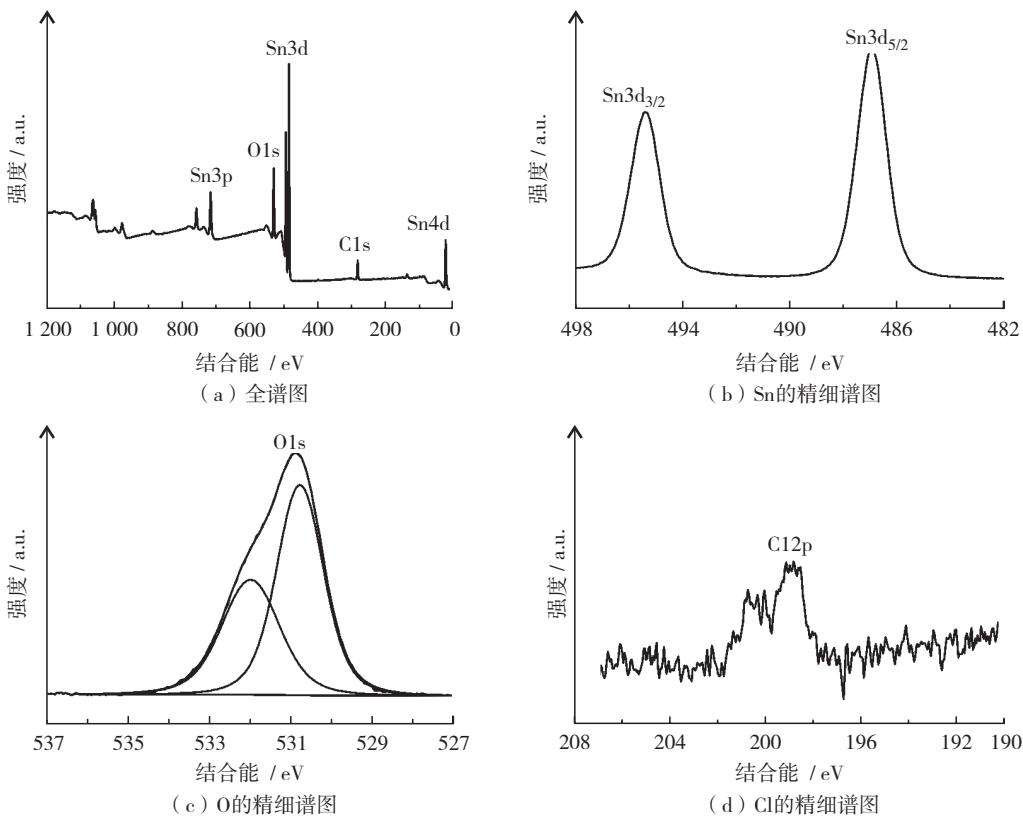


图 2 150  $\mu\text{L}$  配制  $\text{SnO}_2$  溶胶-凝胶旋涂制备的  $\text{SnO}_2$  薄膜的 XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of  $\text{SnO}_2$  prepared by 150  $\mu\text{L}$  water addictive treatment sol-gel

### 2.1.3 PL 分析

图 3 为  $\text{MAPbI}_3$  在不同水添加量配制前驱液制备  $\text{SnO}_2$  电子传输层上的 PL 谱. 随着水添加量从 0 增至 150  $\mu\text{L}$  时,  $\text{MAPbI}_3$  在所对应的  $\text{SnO}_2$  电子传输层上 PL 谱强度逐渐减小;  $\text{MAPbI}_3$  在前驱液添加 300  $\mu\text{L}$  水制备  $\text{SnO}_2$  电子传输层上 PL 强度最大. 说明添加水量在 0 ~ 150  $\mu\text{L}$  内增加时,  $\text{MAPbI}_3$  在对应制备的  $\text{SnO}_2$  上电子与空穴复合逐渐减小, 表明  $\text{SnO}_2$  电子传输能力随前驱液水添加量在 0 ~ 150  $\mu\text{L}$  增加而增大, 当水添加量为 300  $\mu\text{L}$  时,  $\text{MAPbI}_3$  在对应的  $\text{SnO}_2$  上电子与空穴的复合明显增大, 表明水添加量为 300  $\mu\text{L}$  时, 所制备的  $\text{SnO}_2$  电子传输性能不好.

### 2.2 钙钛矿薄膜分析

从图 4 (a) 表面形貌 SEM 观察到, 一步反溶剂法制备的  $\text{MAPbI}_3$  薄膜晶粒排列都比较紧密、平整, 这种形貌的吸光层有利于制备高效的钙钛矿太阳能

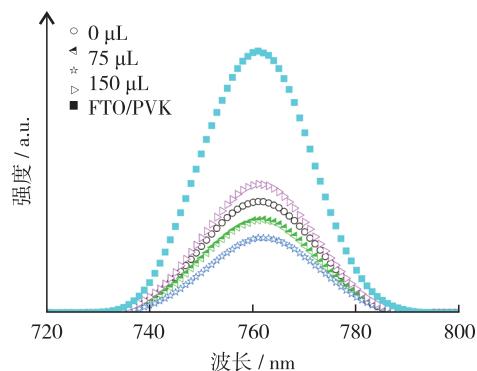
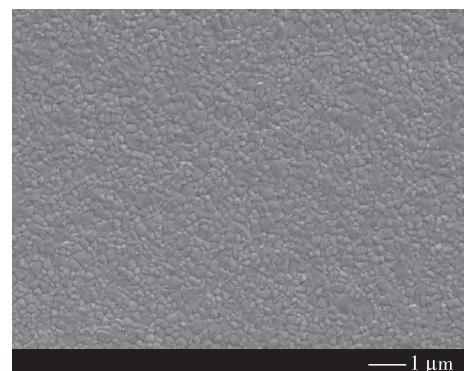
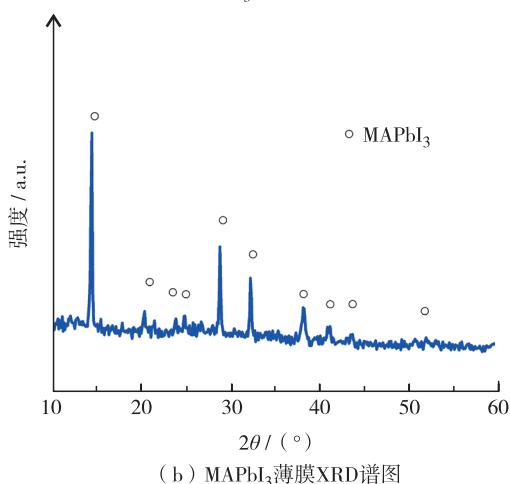


图 3  $\text{MAPbI}_3$  在不同前驱液水添加量所制备的  $\text{SnO}_2$  电子传输层及 FTO 基底的 PL 谱图

Fig. 3 (Color online) PL spectra of  $\text{MAPbI}_3$  on different  $\text{SnO}_2$  films prepared with different water addictive sol-gel and FTO

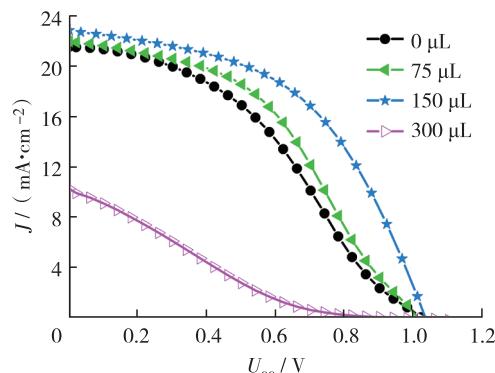
电池<sup>[17]</sup>; 从图 4 (b) 可见, 其薄膜 XRD 衍射峰与文献[18-19]报道的  $\text{MAPbI}_3$  钙钛矿衍射峰一致.

(a)  $\text{MAPbI}_3$  薄膜表面形貌SEM图4  $\text{MAPbI}_3$  薄膜测试**Fig. 4 (Color online)**  $\text{MAPbI}_3$  thin film characterization

### 2.3 电池性能

为分析  $\text{SnO}_2$  溶胶-凝胶中水添加量对电池性能影响, 对不同条件制备的  $\text{SnO}_2$  组装钙钛矿太阳能电池进行  $J-V$  测试。图5为  $\text{SnO}_2$  溶胶-凝胶不同水添加量所制备的钙钛矿太阳能电池  $J-V$  曲线, 相应的光电转换性能参数短路电流密度(density of short current,  $J_{sc}$ )、开路电压(voltage of open circuit,  $U_{oc}$ )、填充因子(fill factor, FF)和PCE值见表1。从图5可见, 随着  $\text{SnO}_2$  溶胶-凝胶中水添加量由0~150 μL的增加,  $J_{sc}$ 也随之增大, 由表1可知, 电流密度从16.43 mA/cm<sup>2</sup>增至22.77 mA/cm<sup>2</sup>, 填充因子FF从0.374增至0.492时, 开路电压  $U_{oc}$ 变化不大。因此, PCE从6.169%增至11.617%。当水添加量为300 μL时, 电池各项性能参数均大大减小, 效率仅有1.83%。

分析表明, 由于适量添加水有利于促进  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的醇解或与其发生缓慢的水解反应, 更有利于  $\text{SnO}_2$  的生成与结晶, 从而提高  $\text{SnO}_2$  电子传输性能, 最终提高电池的光电转换效率<sup>[20]</sup>。当水过

图5  $\text{SnO}_2$  溶胶-凝胶不同水添加量所制备的钙钛矿太阳能电池  $J-V$  曲线**Fig. 5 (Color online)**  $J-V$  curves of PSCs fabricated with different water addictive sol-gel

量时,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的水解过于剧烈导, 会致沉淀的生成, 所制备的薄膜致密性和平整性不好, 缺陷过多导致电子与空穴复合严重, 最终表现为电池效率损失严重。

表1  $\text{SnO}_2$  溶胶-凝胶不同水添加量所制备的钙钛矿太阳能电池性能参数**Table 1** Performance of PSCs fabricated with different amount of water addictive sol-gel

水添加量/μL	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$U_{oc}/\text{V}$	FF	PCE/%
0	16.43	1.003	0.374	6.169
75	21.90	1.009	0.438	9.693
150	22.77	1.037	0.492	11.617
300	10.23	0.933	0.192	1.830

### 结语

针对低温溶胶-凝胶法制备  $\text{SnO}_2$  薄膜结晶性差, 最终导致钙钛矿太阳能电池电子传输性能低的问题, 指出溶胶-凝胶法制备  $\text{SnO}_2$  受制备条件影响大, 通过改变制备条件可促进  $\text{SnO}_2$  生成并提高  $\text{SnO}_2$  结晶性。本研究通过在  $\text{SnO}_2$  溶胶-凝胶中添加不同量的水作为添加剂, 低温制备  $\text{SnO}_2$  电子传输层薄膜, 适量水添加剂可制备致密平整的  $\text{SnO}_2$  薄膜, 薄膜结晶性、电子传输性能均得到提高, 最终添加适量水所制备的  $\text{SnO}_2$  平面异质结钙钛矿太阳能电池获得较高的光电转换效率。提高  $\text{SnO}_2$  的结晶度关键在于促进  $\text{SnO}_2$  的生成与结晶过程, 降低缺陷可通过制备致密的  $\text{SnO}_2$  溶胶-凝胶的配制温度、陈化处理等因素; 致密的  $\text{SnO}_2$  薄膜需要通过

选择合适的薄膜制备工艺, 配制均匀分散的溶胶-凝胶等方法提高电子传输能力, 最终提高  $\text{SnO}_2$  钙钛矿太阳能电池转换效率。

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51374146); 深圳市科技基础研究计划资助项目(JCYJ20160422112012739)  
**作者简介:** 李启华(1990—), 深圳大学硕士研究生。研究方向: 钙钛矿太阳能电池。E-mail: 563013505@qq.com  
**引文:** 李启华, 邓立波, 张培新. 钙钛矿太阳能电池用二氧化锡电子传输层的制备与优化[J]. 深圳大学学报理工版, 2019, 36(4): 392-397.

### 参考文献 / References:

- [1] BAIKIE T, FANG Yanan, KADRO J M, et al. Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite ( $\text{CH}_3\text{NH}_3$ )  $\text{PbI}_3$  for solid-state sensitised solar cell applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1 (18): 5628-5641.
- [2] PONSECA J, SAVENIJE T J, ABDELLAH M A, et al. Organometal halide perovskite solar cell materials rationalized: ultrafast charge generation, high and microsecond-long balanced mobilities, and slow recombination [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(14): 5189-5192.
- [3] 缪春琼, 蓝华斌, 范平, 等. 双溶液法制备钙钛矿薄膜及其太阳能电池性能[J]. 深圳大学学报理工版, 2017, 35(5): 509-515.  
MIAO Chunqiong, LAN Huabin, FAN Ping, et al. Double-solutions effect on preparation of perovskite thin films and photovoltaic performance of related solar cells [J]. *Journal of Shenzhen University Science and Engineering*, 2017, 35(5): 509-515. (in Chinese)
- [4] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [5] YANG W S, PARK B W, JUNG E H, et al. Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells [J]. *Science*, 2017, 356(6345): 1376-1379.
- [6] YANG W S, NOH J H, JEON N J, et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange [J]. *Science*, 2015, 348(6240): 1234-1237.
- [7] SHIN S S, YEOM E J, YANG W S, et al. Colloidally prepared La-doped  $\text{BaSnO}_3$  electrodes for efficient, photo-stable perovskite solar cells [J]. *Science*, 2017, 356 (6334): 167-171.
- [8] YIN Guannan, MA Jiaxin, JIANG Hong, et al. Enhancing efficiency and stability of perovskite solar cells through Nb-doping of  $\text{TiO}_2$  at low temperature [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(12): 10752-10758.
- [9] TAN Hairen, 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.
- [10] LIU Detao, LI Shabin, ZHANG Peng, et al. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells with Li-doped compact  $\text{TiO}_2$  layer [J]. *Nano Energy*, 2017, 31: 462-468.
- [11] KE Weijun, FANG Guojia, LIU Qin, et al. Low-temperature solution-processed tin oxide as an alternative electron transporting layer for efficient perovskite solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(21): 6730-6733.
- [12] WANG Changlei, ZHAO Dewei, GRICE C R, et al. Low-temperature plasma-enhanced atomic layer deposition of Tin oxide electron selective layers for highly efficient planar perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(31): 12080-12087.
- [13] HUANG Like, SUN Xiaoxiang, LI Chang, et al. UV-sintered low-temperature solution-processed  $\text{SnO}_2$  as robust electron transport layer for efficient planar heterojunction perovskite solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(26): 21909-21920.
- [14] JIANG Qi, CHU Zema, WANG Pengyang, et al. Planar-structure perovskite solar cells with efficiency beyond 21% [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(46): 1703852.
- [15] BAI Dongqin, YI Chenyi, LUO Jingshan, et al. Polymer-templated nucleation and crystal growth of perovskite films for solar cells with efficiency greater than 21% [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(10): 16142.
- [16] VAN-HUONG T, AMBADE R B, AMBADE S B, et al. Low-temperature solution-processed  $\text{SnO}_2$  nanoparticles as a cathode buffer layer for inverted organic solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(2): 1645-1653.
- [17] REN Xiaodong, YANG Dong, YANG Zhou, et al. Solution-processed Nb<sub>x</sub> $\text{SnO}_2$  electron transport layer for efficient planar perovskite solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3): 2421-2429.
- [18] CHEN Junwei, WAN Zhiyang, LIU Jiandang, et al. Growth of compact  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  thin films governed by the crystallization in  $\text{PbI}_2$  matrix for efficient planar perovskite solar cells [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(10): 8649-8658.
- [19] SONG T B, CHEN Qi, ZHOU Huanping, et al. Perovskite solar cells: film formation and properties [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(17): 9032-9050.
- [20] ZHU Zonglong, BAI Yang, LIU Xiao, et al. Enhanced efficiency and stability of inverted perovskite solar cells using highly crystalline  $\text{SnO}_2$  nanocrystals as the robust electron-transporting layer [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(30): 6478-6484.

【中文责编: 晨兮; 英文责编: 新谷】



补充材料