



NaCl 修饰 SnO_2 /钙钛矿界面的高效钙钛矿太阳能电池

谢丹艳, 崔 灿

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘 要: 钙钛矿太阳能电池(PSC)通常由电子传输层(ETL)、钙钛矿光吸收层和空穴传输层组成,而电子传输层/钙钛矿层和钙钛矿层/空穴传输层的界面对钙钛矿薄膜的性质及太阳能电池的性能有较大影响。通过简单的旋涂法,在 SnO_2 电子传输层上旋涂一层 NaCl 层,来修饰 SnO_2 电子传输层与 MAPbI_3 钙钛矿光吸收层之间的界面。结果表明:NaCl 修饰层不仅能提供部分 Na^+ 和 Cl^- 溶解在钙钛矿前驱体中,辅助钙钛矿结晶,增大钙钛矿晶粒尺寸,而且 NaCl 能同时与 MAPbI_3 钙钛矿层和 SnO_2 电子传输层作用形成 Pb-Cl 和 Sn-Cl 键,使界面的化学结合增强,降低界面缺陷态,增强载流子的寿命和传输效率。此外,NaCl 修饰层显著降低了电子传输层的功函数,使制得的器件开路电压高达 1.141 V,太阳能电池最终获得了高达 19.49% 的光电转换效率。

关键词: NaCl; 界面修饰; SnO_2 ; 钙钛矿太阳能电池; 光电性能

中图分类号: TM914.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)11-0746-09

Efficient perovskite solar cells with NaCl modified SnO_2 /perovskite interface

XIE Danyan, CUI Can

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: A typical perovskite solar cell (PSC) consists of electron transfer layer (ETL), perovskite light absorption layer and hole transport layer. The interfaces between electron transfer layer and perovskite layer and between perovskite layer and hole transport layer exert great effects on the properties of perovskite films and performance of solar cell. Herein, by spin-coating method, the NaCl was painted on SnO_2 electron transfer layer to modify the interface between SnO_2 electron transfer layer and MAPbI_3 perovskite light absorption. The results show that NaCl layer could not only assist perovskite crystallization and enlarge perovskite grain size by partially dissolving Na^+ and Cl^- in perovskite precursor solution, but also interact with MAPbI_3 perovskite layer and SnO_2 electron transport layer to form Pb-Cl and Sn-Cl so as to enhance chemical bonding at the interface, which reduces interface defect state, and greatly enhances carrier lifetime and transport efficiency. In addition, NaCl modification layer significantly reduced the work function of ETL. Thus, the open-circuit voltage of the modified devices was as high as 1.141 V. Finally, the modified solar cell achieved 19.49% photoelectric conversion efficiency.

Key words: NaCl; interface modification; SnO_2 ; perovskite solar cells; optoelectronic properties

收稿日期: 2019-03-13 网络出版日期: 2019-05-05

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY17F040005)

作者简介: 谢丹艳(1993-), 女, 福建龙岩人, 硕士研究生, 主要从事太阳能电池方面的研究。

通信作者: 崔 灿, E-mail: cancui@zstu.edu.cn

0 引言

进入二十一世纪,能源和环境问题愈来愈严重,人们开始开发清洁可再生能源,尤其是太阳能来解决能源危机和缓解环境污染。光伏发电是利用太阳能的有效途径。钙钛矿太阳能电池是采用有机-无机杂化钙钛矿材料 ABX_3 ($\text{A}=\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $\text{NH}_2\text{-CH}=\text{NH}^{2+}$, $\text{B}=\text{Pb}^{2+}$ 、 Sn^{2+} , $\text{X}=\text{I}^-$ 、 Br^- 、 Cl^-) 作为吸收层的一种新型薄膜太阳能电池。有机-无机杂化钙钛矿材料具有激子结合能小、载流子扩散长度长、吸光系数高等优异的光学性质,使钙钛矿太阳能电池的转化效率在短短几年内攀升至 23.7%^[1],引起众多研究者的关注,成为国内外研究的热点。

当前,大多数的高效率(大于 20.0%)钙钛矿太阳能电池^[2-4]都是采用介孔结构,其中通过高温烧结(500 °C 以上)制备的介孔 TiO_2 层是制备高效、稳定、无迟滞的太阳能电池的关键。然而,介孔结构不仅增加了器件制备工艺的复杂度和成本,而且高温烧结使该结构无法适用于柔性器件和钙钛矿叠层器件。为了克服这些问题,研究者们开始通过低温溶液法制备各类电子传输层并应用于光伏器件。其中, SnO_2 不仅能实现低温制备,而且具有比 TiO_2 更高的电子迁移率($240 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)和与钙钛矿能级更为匹配的导带位置,有利于减小电子传输的能量损失。目前,基于 SnO_2 的低温平面钙钛矿电池效率也已经超过 20.0%^[5-6],然而 SnO_2 电子传输层与钙钛矿层之间较差的界面接触,会使大量的电子在界面处复合,严重阻碍载流子传输,制约了基于该结构的太阳能电池性能的进一步提升,并且引发器件中显著的迟滞现象。大量研究表明,界面问题可以通过界面修饰来解决^[7-12]。如 Wang 等^[8]及 Tao 等^[9]报道了在 SnO_2 电子传输层与 MAPbI_3 钙钛矿层之间插入一层 PCBM 薄层,能够有效钝化界面缺陷,减小太阳能电池的迟滞效应及开路电压的损失。Ma 等^[11]则在 TiO_2 与钙钛矿层之间插入一层 CdS 层,阻挡了载流子的反向传输,并且减少了界面传输时的载流子复合,最终极大地提升了器件的光电转换效率。

最近的实验研究表明,在钙钛矿层中或电子传输层中进行金属离子掺杂,能起到一定的钝化作用^[13-16],并且卤素离子掺杂在钙钛矿层中则能辅助钙钛矿的结晶^[17-18],提升钙钛矿太阳能电池的性能。因此,本文采用简单的旋涂法在 SnO_2 电子传输层上旋涂 NaCl 层,来修饰 SnO_2 电子传输层与 MAPbI_3 钙钛矿层之间的界面,系统研究 NaCl 层对

钙钛矿薄膜和钙钛矿太阳能电池性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

氯化钠(NaCl , 优级纯,国药集团化学试剂公司),二水合二氯化锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, Sigma-Aldrich),二甲基亚砜(DMSO, 99.00%, Sigma-Aldrich),N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.80%, Sigma-Aldrich),2,2',7,7'-四[N,N-二(4-氨基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD, 99.80%, 西安宝莱特科技有限公司),碘化铅(PbI_2 , 99.99%, 西安宝莱特科技有限公司),甲基碘化胺(MAI, 99.50%, 西安宝莱特科技有限公司),氯苯(CB, 99.80%, Aladdin),乙腈(99.80%, Aladdin),乙醚(优级纯,国药集团化学试剂公司),无水乙醇(优级纯,国药集团化学试剂公司),铟掺杂氧化锡导电玻璃(ITO, 杭州宏示电子科技有限公司),金(Au, 99.99%, 北京有色金属股份有限公司)。

1.2 钙钛矿太阳能电池的制备

采用 ITO/ SnO_2 /NaCl/钙钛矿/Spiro-OMeTAD/Au 的电池结构制备钙钛矿太阳能电池。首先,将图形化的 ITO 导电基底在去离子水、清洗剂、丙酮、乙醇中依次超声清洗 5 min,用氮气吹干后在紫外臭氧机中处理 20 min。然后,在清洁的 ITO 基底上旋涂 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液(19 mg/mL),旋涂完后在 100 °C 加热板上加热 5 min 再转移至 230 °C 马弗炉中热处理 1 h 制得 SnO_2 电子传输层。随后,以相同的制备过程制备不同浓度的 NaCl 修饰层。其中,旋涂的 NaCl 水溶液浓度分别为 0.05、0.10、0.25 mol/L 和 0.50 mol/L。之后,通过反溶剂法制备钙钛矿层:将钙钛矿前驱体溶液滴涂在基底上,在旋涂至 21 s 时,往样品上滴加 0.5 mL 乙醚反溶剂萃取薄膜中的溶剂。旋涂结束后,在 100 °C 加热板上加热 10 min 即可获得黑亮的钙钛矿薄膜。其中,钙钛矿前驱体溶液是将 1 mmol 的 PbI_2 、MAI 和 DMSO 溶解在 600.0 mg 的 DMF 中制得。空穴传输层通过旋涂掺杂的 Spiro-OMeTAD 氯苯溶液(72.3 mg 的 Spiro-OMeTAD、28.8 μL 的 4-丁基吡啶及 17.5 μL 的 520 mg/mL 的锂盐乙腈溶液溶解在 1.0 mL 的氯苯中)制得。最后,在空穴传输层上热蒸发一层 100 nm 的 Au 作为电极,电池的有效面积为 0.1 cm^2 。

1.3 测试与表征

使用 HITACHI 的 U-4100 型紫外-可见光分光

光度计(UV-vis)测试钙钛矿薄膜的光吸收, HITACHI的S-4800型扫描电子显微镜(SEM)表征钙钛矿薄膜的表面形貌。使用Bruker的D8 discover型X射线衍射仪(XRD)对钙钛矿薄膜的晶体结构进行表征。使用Edinburgh Instruments的FLS 920型稳态/瞬态荧光光谱仪(PL/PL Decay)表征电子传输层/钙钛矿界面载流子的传输与复合。电子传输层表面的元素分析及功函数则通过岛津Kratos公司的AXIS-Ultra DLD型的X射线光电子谱(XPS)及紫外光电子谱(UPS)进行测试。钙钛矿太阳能电池的电流-电压(I-V)特性用PV Measurement的模拟太阳光测试系统进行测试,测试时用的太阳光模拟器为Newport制造的94022 A型模拟器,通过标准硅太阳能电池校准。电池的外量子效率(EQE)是通过PV Measurement生产的QEX10型外量子效率测试系统进行测试。

2 结果与讨论

2.1 NaCl修饰对MAPbI₃钙钛矿层的影响

使用紫外-可见吸收光谱、XRD和SEM测试研究NaCl修饰层对沉积在上层的钙钛矿薄膜的光吸收、晶相结构及表面形貌的影响。图1显示了沉积在不同浓度NaCl处理的SnO₂电子传输层上的MAPbI₃钙钛矿层的紫外-可见吸收光谱图。从图1中可以看出,NaCl处理后,曲线在500~800 nm之间无明显变化,表明NaCl修饰层未对MAPbI₃钙钛矿薄膜的禁带宽度产生影响。然而,在400~500 nm之间,吸收曲线随浓度的增大逐渐上移,说

明NaCl修饰后,MAPbI₃钙钛矿薄膜400~500 nm的波长范围内吸收增强。其原因可能是部分NaCl溶解于钙钛矿前驱体溶液中,使钙钛矿晶粒增大,光散射增加,最终导致了光吸收增强^[19]。

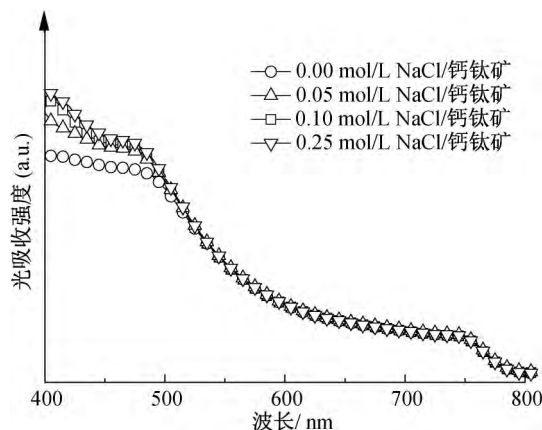


图1 在不同浓度NaCl修饰的SnO₂层上的钙钛矿薄膜的紫外-可见吸收光谱图

图2(a)是样品的XRD衍射图。所有沉积在NaCl处理的SnO₂电子传输层上的钙钛矿均呈现相似的衍射图且其峰强或半高宽也无显著变化,表明NaCl修饰对钙钛矿的晶相结构和结晶性能无显著影响。此外,如图2(b)所示,14°左右的MAPbI₃钙钛矿(100)晶面衍射峰并不随NaCl处理浓度的变化而移动,进一步表明了沉积在不同浓度NaCl处理的SnO₂电子传输层上的MAPbI₃钙钛矿为相同的晶相结构。然而,图3的MAPbI₃钙钛矿薄膜的SEM图及图4统计的各浓度NaCl对应的钙钛矿薄膜的晶粒尺寸分布图则表明,NaCl处理后,钙钛矿的晶粒均稍有增大,可能是由于部分NaCl溶

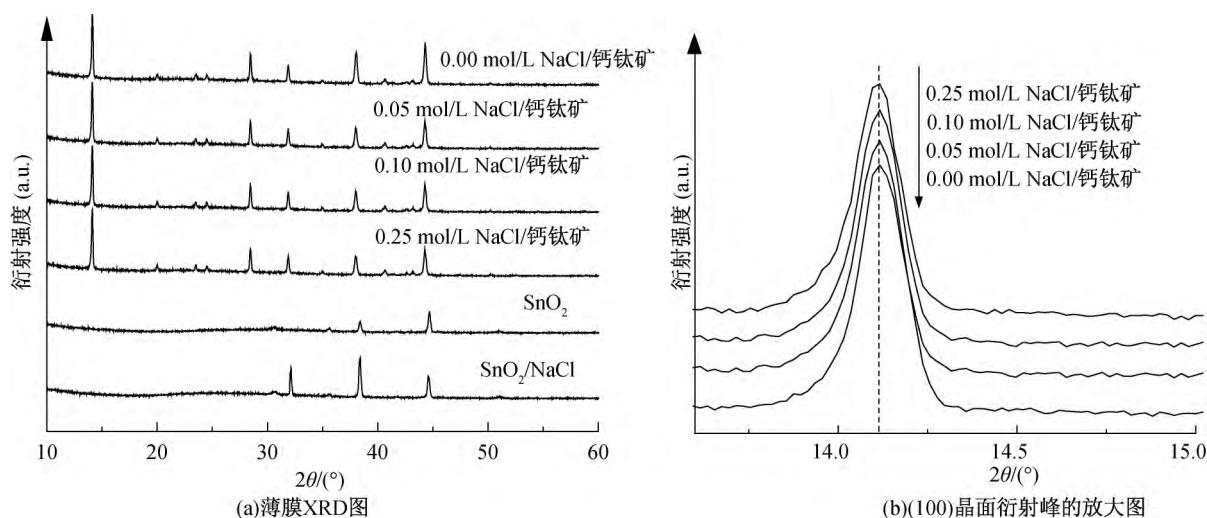
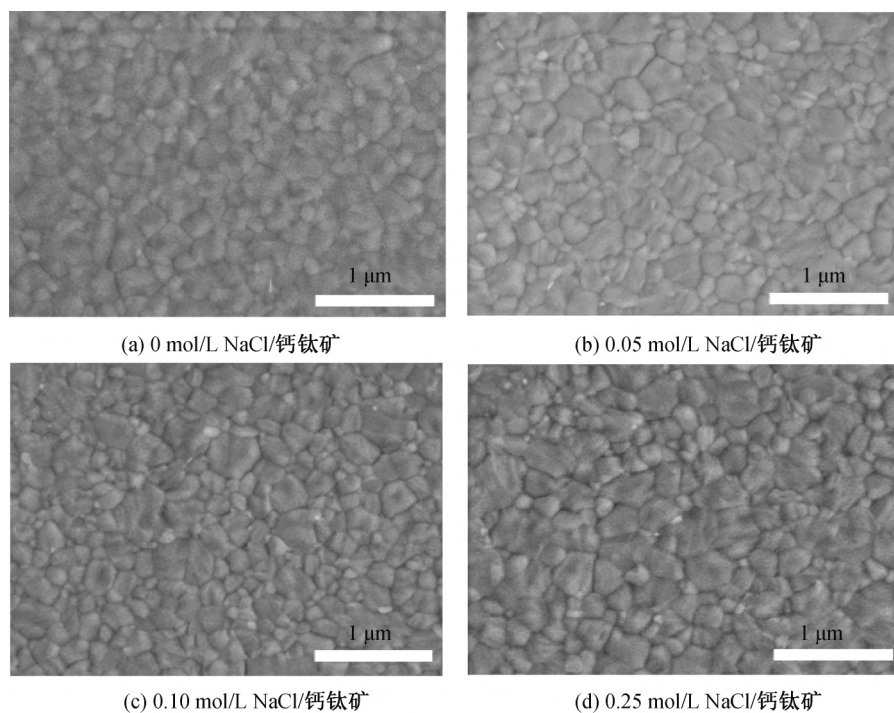
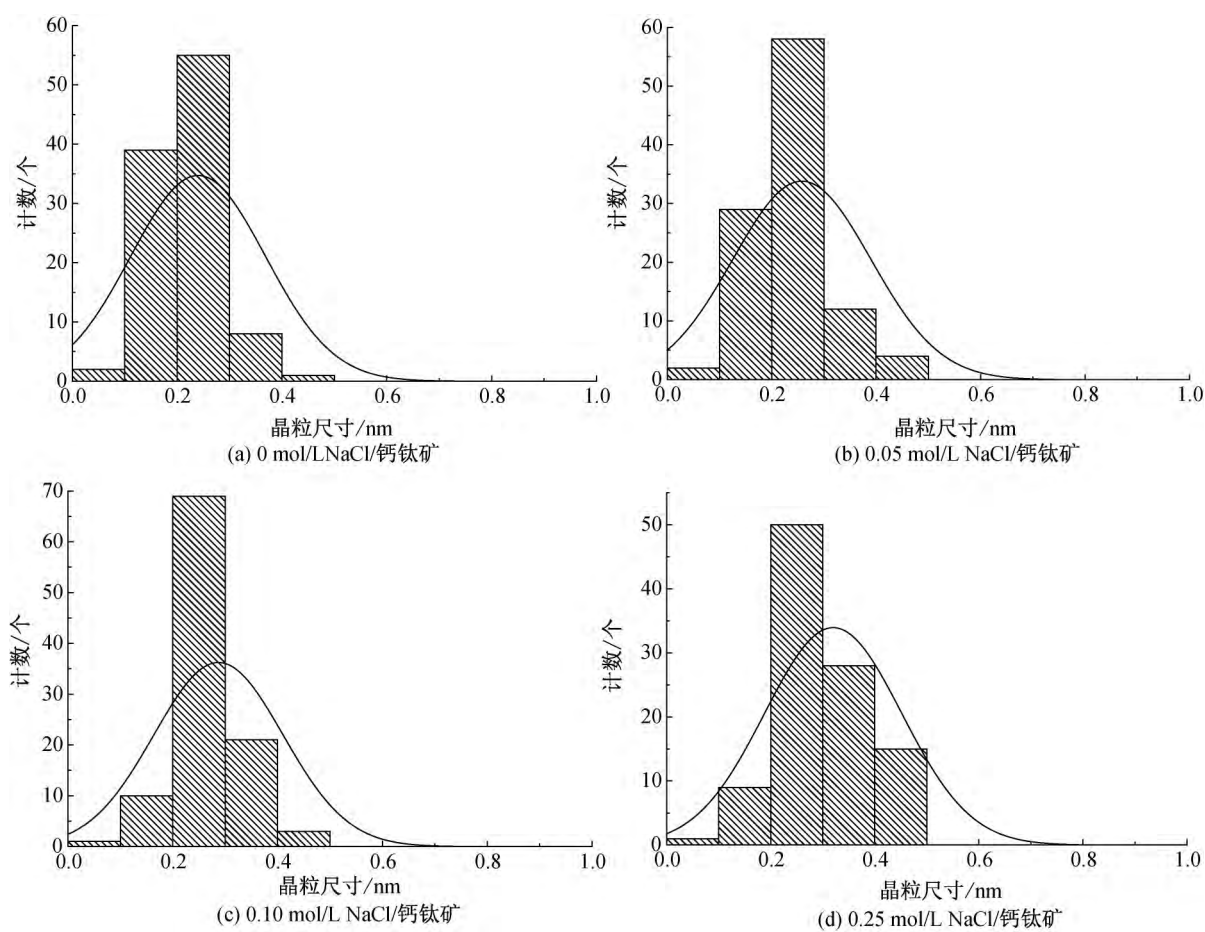


图2 在不同浓度NaCl修饰的SnO₂层上的钙钛矿薄膜、SnO₂和0.25 mol/L NaCl处理的SnO₂薄膜的XRD衍射图和钙钛矿薄膜的(100)晶面衍射峰的放大图

图 3 在不同浓度 NaCl 修饰的 SnO_2 层上的钙钛矿薄膜的 SEM 图图 4 在不同浓度 NaCl 修饰的 SnO_2 层上的钙钛矿薄膜的晶粒尺寸分布统计图

解在钙钛矿前驱体的 DMF 溶液中^[20],使得部分 Na^+ 、 Cl^- 在制备过程中掺入到钙钛矿层中,辅助了

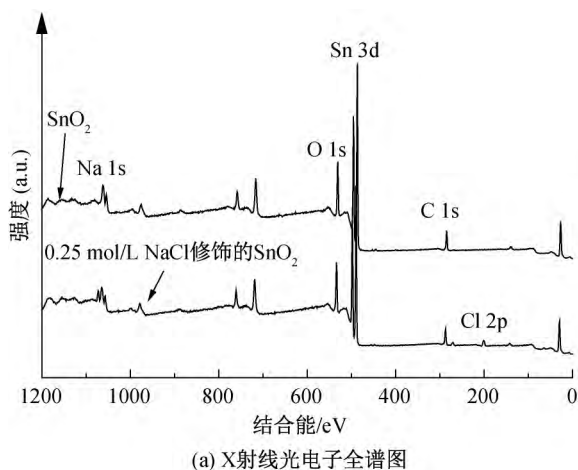
钙钛矿晶粒生长,从而增大了钙钛矿晶粒尺寸^[18, 21-22]。但由于 NaCl 在 DMF 中的溶解度非常

小,约 5.00×10^{-3} mol/L,因此在 0.05 mol/L NaCl 涂层上的钙钛矿前驱体溶液中 NaCl 基本达到饱和,即使进一步增大 NaCl 浓度,其钙钛矿晶粒也不会再增大,并且由于加入的 NaCl 的量太少,钙钛矿晶粒增大的幅度也很小。

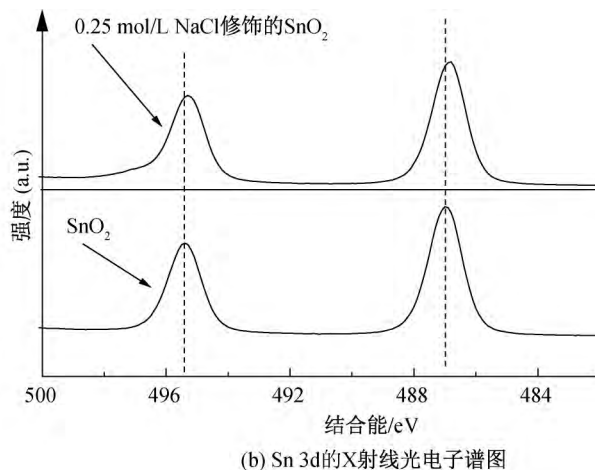
2.2 NaCl 修饰对 SnO_2 电子传输层的影响

使用 XPS 对比分析 NaCl 修饰前后 SnO_2 电子传输层的变化。图 5(a) 是 SnO_2 薄膜和 0.25 mol/L NaCl 修饰的 SnO_2 薄膜的 XPS 全谱图,图 5(b)~(d) 分别是两种样品对应的 Sn 3d、Na 1s 和 Cl 2p 的 XPS 谱图。可以看出,NaCl 修饰后,样品表面出现了位于 1071.78 eV 的 Na 1s 峰和 197.00~202.00 eV 之间的 Cl 2p 峰,Cl 2p 峰可以去卷积成 200.44 及 198.84 eV 两个峰,分别对应着 Cl 2p_{1/2} 和 Cl 2p_{3/2} 轨道,表明了 NaCl 的存在。值得注意的

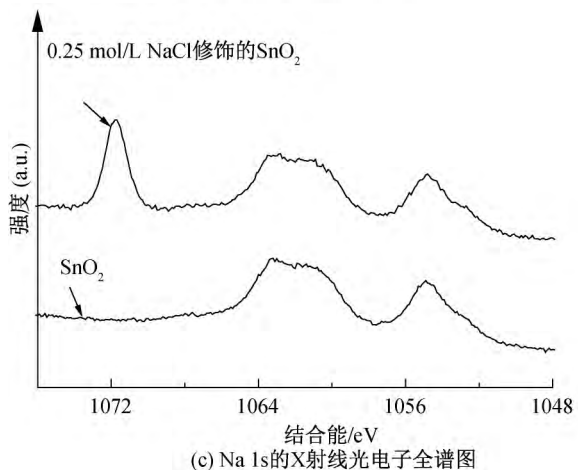
是,Sn 3d 自旋轨道分离成的 495.38 eV 及 486.95 eV 两个峰,在 NaCl 处理后向低结合能移动,说明 Cl 离子与表面 Sn 离子相互作用耦合。当部分 Cl 取代 O 离子与表面 Sn 离子结合时,由于 Cl 的电负性小于 O,使 Sn 的化学环境发生了变化,从而降低结合能。另一方面,Cl 离子能与钙钛矿表面终端上的 Pb^{2+} 形成的 Pb—Cl 键。由此,在 Cl 离子的双边耦合作用下,极大地增强了 $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 钙钛矿界面的化学结合。同时,钙钛矿表面终端上的 Pb—Cl 反位缺陷形成能大于 Pb—I 反位缺陷形成能,可以有效抑制反位缺陷的形成,从而减少界面缺陷态^[23]。因此,NaCl 修饰不仅能增强 $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 钙钛矿界面的化学结合,而且能减少界面缺陷态,有利于实现高效的界面载流子抽离和传输。



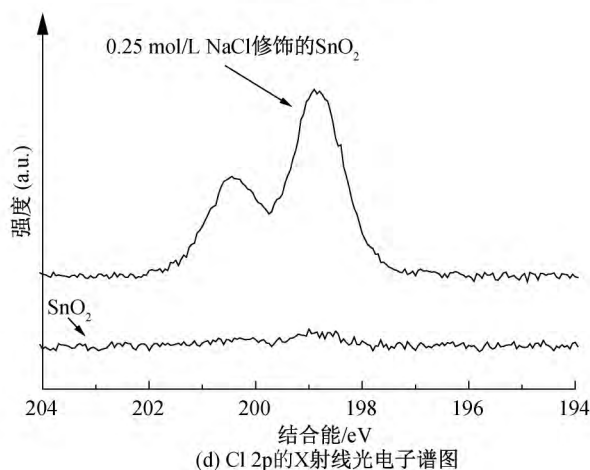
(a) X射线光电子全谱图



(b) Sn 3d的X射线光电子谱图



(c) Na 1s的X射线光电子全谱图



(d) Cl 2p的X射线光电子谱图

图5 SnO_2 和 0.25 mol/L NaCl 修饰的 SnO_2 薄膜的 X 射线光电子全谱图和对应的 Sn 3d、Na 1s 及 Cl 2p 的 X 射线光电子谱图

为了分析 NaCl 对 SnO_2 电子传输层功函数的影响,图 6(a) 给出了 SnO_2 和 0.25 mol/L NaCl 修饰的 SnO_2 薄膜的 UPS 图, SnO_2 和 0.25 mol/L

NaCl 修饰的 SnO_2 薄膜的 UPS 二次电子截止边分别为 16.90 eV 和 17.25 eV。根据公式:

$$\Phi = 21.22 - E_{\text{cutoff}} \quad (1)$$

其中: Φ 为功函数,eV; E_{cutoff} 为二次电子截止边,eV;可以计算得到其功函数分别为 4.32 eV 和 3.97 eV。组装太阳能电池后,器件的能带结构示意图如图 6(b)所示。

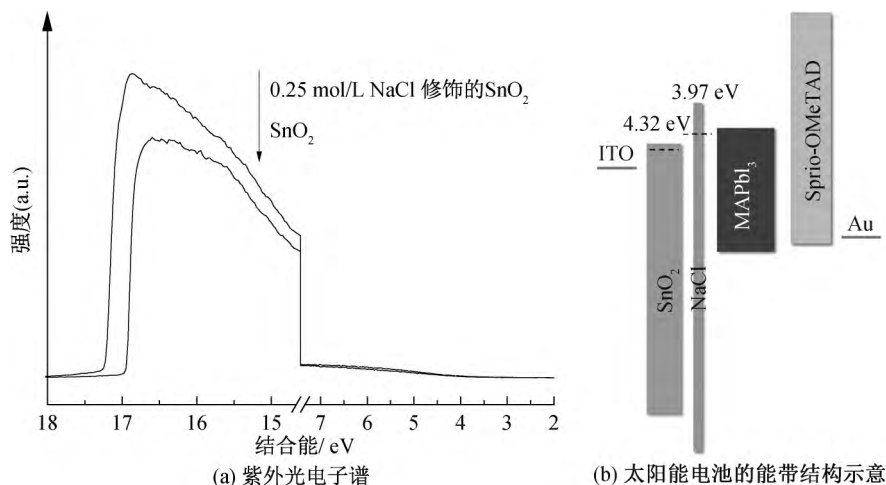


图 6 SnO_2 和 0.25 mol/L NaCl 修饰的 SnO_2 薄膜的紫外光电子谱和太阳能电池的能带结构示意图

使用荧光光谱分析了不同浓度 NaCl 对 MAPbI_3 钙钛矿层的载流子复合与运输行为的影响,测试时,钙钛矿沉积在 ITO/SnO_2 /不同浓度 NaCl 基底上。如图 7(a)和(b)的稳态和瞬态荧光光谱图(PL 和 PL Decay)所示,PL 强度随着 NaCl 修饰层浓度的增大而减小,在 0.25 mol/L 时最弱,相应的载流子寿命可以通过单指数衰减模型拟合:

$$I(t) = A \exp(-t/\tau) + y_0 \quad (2)$$

其中: A 为衰变振幅; τ 是电子传输层/钙钛矿薄膜界面处中引起的辐射复合时的衰减寿命,ns。拟合数据表明,0.25 mol/L NaCl 修饰后, τ 从 66.16 ns 减小至 55.05 ns,说明 NaCl 修饰减少了界面缺陷,使非辐射复合减少。该结果与 XPS 及 UPS 的表征结果一致。

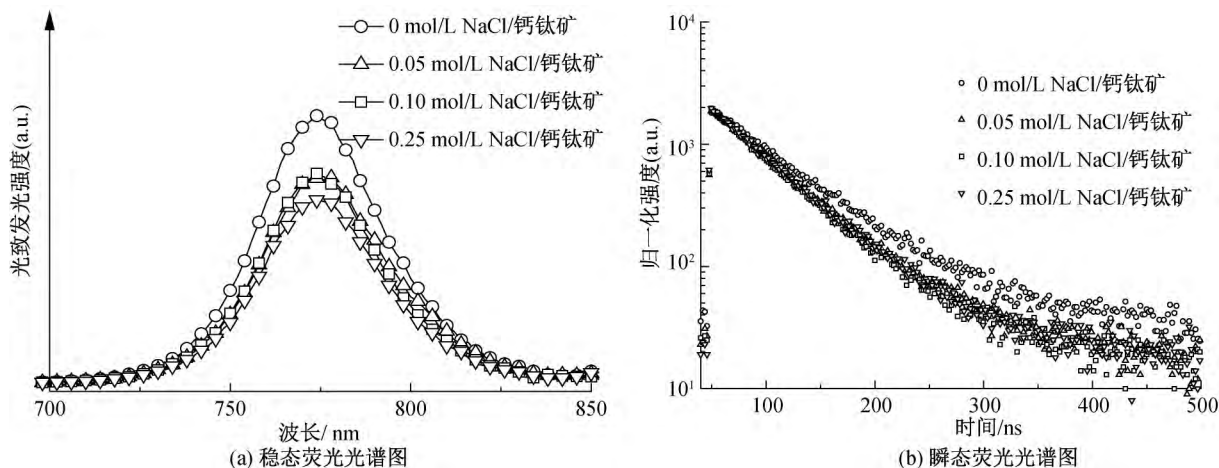


图 7 在不同浓度 NaCl 修饰的 SnO_2 上的 MAPbI_3 钙钛矿薄膜的稳态和瞬态荧光光谱图

2.3 太阳能电池的光电性能测试

图 8(a)是用不同浓度 NaCl 修饰的钙钛矿太阳能电池的 J-V 曲线,相应的光伏参数列于表 1 中。从图 8(a)中可以看出,随着 NaCl 浓度的增大,电池效率逐渐增大,当 NaCl 浓度为 0.25 mol/L 时,器件光电转换效率最高,达到 19.49%,其开路电压为 1.141 V,短路电流密度为 22.78 mA/cm^2 ,填充因子为 75.89%。当 NaCl 修饰层浓度进一步增大到

0.50 mol/L 时,器件光电转换效率却急剧下降,这可能是因为太高浓度的 NaCl 水溶液旋涂得到的薄膜不均匀,使得在其上旋涂得到的钙钛矿薄膜分布不连续,如图 8(b)—(c)所示,严重阻碍了 MAPbI_3 钙钛矿吸收层内的载流子传输。而且更厚的 NaCl 层为白色薄膜,对入射光有较强的反射,阻碍了 MAPbI_3 钙钛矿层的光吸收,从而使短路电流密度下降,并最终导致电池效率大幅度降低。

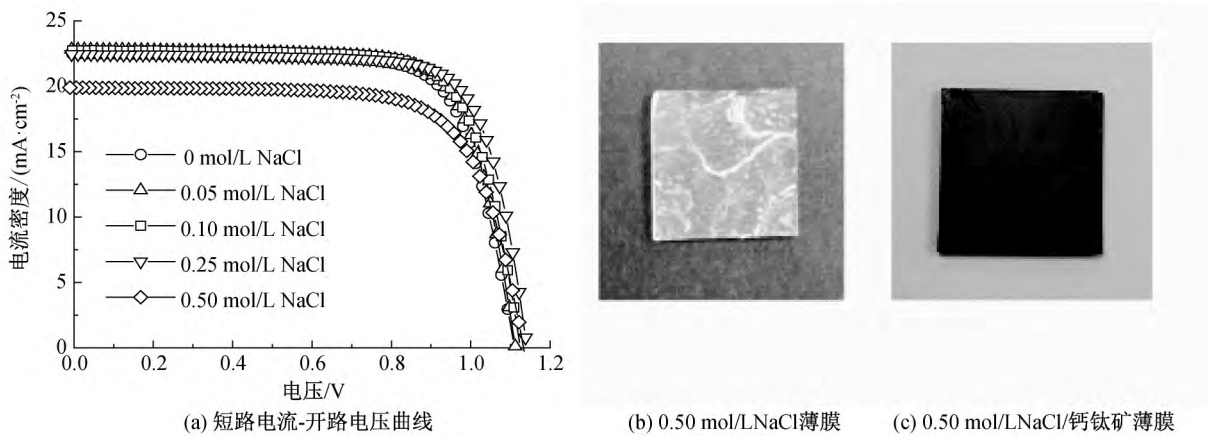


图 8 不同浓度 NaCl 修饰的钙钛矿太阳能电池的短路电流-开路电压曲线图和 0.50 mol/L NaCl 薄膜、在 0.50 mol/L NaCl 修饰层上旋涂的钙钛矿薄膜的实物图

表 1 不同浓度 NaCl 修饰后作出的器件的最高效率短路电流-开路电压曲线光伏参数

NaCl 浓度/(mol·L ⁻¹)	开路电压 V_{oc} /V	短路电流密度 $J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	填充因子 FF/%	光电转换效率/PCE%
0	1.110	22.48	73.97	18.46
0.05	1.112	22.81	74.36	18.87
0.10	1.125	22.74	74.40	19.03
0.25	1.141	22.78	75.01	19.49
0.50	1.133	19.89	71.52	16.12

另外,NaCl 浓度为 0.25 mol/L 时,太阳能电池的开路电压最大,这是因为 NaCl 修饰降低了电子传输层的功函数,使电子传输层与钙钛矿层的能级更为匹配,最终载流子在传输过程中的能量损失减小,提高了开路电压。图 9(a)显示了太阳能电池的外量子效率测试结果。经 0.25 mol/L NaCl 修饰后,电池在 400~650 nm 和 700~750 nm 范围内光谱响应稍有提升,这与 J-V 测试结果一致。NaCl 修饰后,SnO₂/MAPbI₃ 钙钛矿界面的缺陷态减少,经

界面传输到电子传输层的载流子被缺陷捕获的概率降低,因此,光子吸收后形成的激子能够充分地完成分离,从而获得较高的外量子效率。图 9(b)是在太阳能电池的最大的输出功率点 0.90 V 下测试的电池的稳态输出。NaCl 修饰后,器件经光照后呈现出更快的响应,并最终达到 19.49% 的光电转换效率,说明 NaCl 修饰后,钙钛矿层两侧电子空穴抽离平衡,界面复合较小,与之前的实验结果一致。

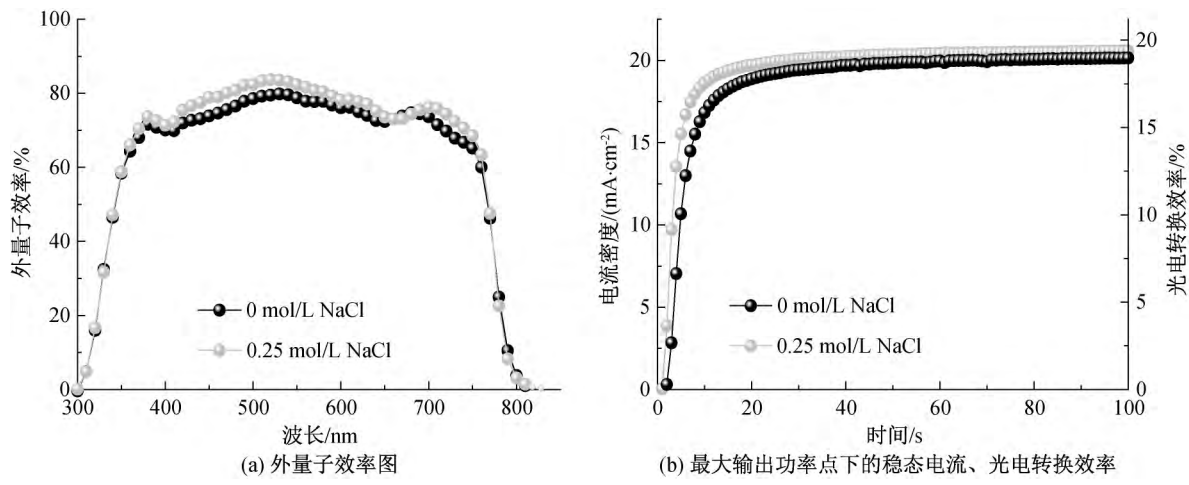


图 9 未修饰和 0.25 mol/L NaCl 修饰的太阳能电池的外量子效率图和最大输出功率点下的稳态电流、光电转换效率

3 结 论

本文在 SnO_2 电子传输层上旋涂一层 NaCl 层修饰了 SnO_2 电子传输层与钙钛矿层之间的界面。NaCl 修饰层不仅能辅助钙钛矿薄膜结晶,增大钙钛矿晶粒尺寸,减少缺陷态,而且 NaCl 能同时耦合 MAPbI_3 钙钛矿层及 SnO_2 电子传输层,使 SnO_2 / MAPbI_3 钙钛矿界面的化学结合增强,极大地增强载流子的寿命和传输效率。此外,NaCl 修饰层显著降低了电子传输层的功函数,减少了载流子在传输过程中的能量损失,使得的太阳能电池开路电压高达 1.141 V,最终获得了 19.49% 的光电转换效率。使用 NaCl 修饰电子传输层与钙钛矿层之间的界面的方法简单、高效,该方法有望在其它结构的钙钛矿太阳能电池中推广应用。

参考文献:

- [1] National Renewable Energy Laboratory (NREL). Best Research — cell Efficiency Chart [EB/OL]. [2019-03-10]. <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.pdf>.
- [2] 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.
- [3] Wang M, Jiang X, Bian J, et al. High — performance and stable mesoporous perovskite solar cells via well-crystallized $\text{FA}_{0.85}\text{MA}_{0.15}\text{Pb}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})_3$ [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(3): 2989-2996.
- [4] Seo J Y, Uchida R, Kim H S, et al. Boosting the efficiency of perovskite solar cells with CsBr — modified mesoporous TiO_2 beads as electron-selective contact [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(15): 170763.
- [5] Jiang Q, Chu Z, Wang P, et al. Planar — structure perovskite solar cells with efficiency beyond 21% [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(46): 1703852.
- [6] Wei J, Guo F, Wang X, et al. SnO_2 -in-polymer matrix for high-efficiency perovskite solar cells with improved reproducibility and stability [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(52): 1805153.
- [7] Choi K, Lee J, Kim H I, et al. Thermally stable, planar hybrid perovskite solar cells with high efficiency [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(11): 3238-3247.
- [8] Wang C, Zhao D, 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.
- [9] Tao C, Neutzner S, Colella L, et al. 17.6% stabilized efficiency in low-temperature processed planar perovskite solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(8): 2365-2370.
- [10] Liu X, Zhang Y, Shi L, et al. Exploring inorganic binary alkaline halide to passivate defects in low — temperature-processed planar-structure hybrid perovskite solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(20): 1800138.
- [11] Ma Y, Deng K, Gu B, et al. Boosting efficiency and stability of perovskite solar cells with CdS inserted at TiO_2 /Perovskite interface [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(22): 1600729.
- [12] Zhang Y, Liu X, Li P, et al. Dopamine — crosslinked TiO_2 /perovskite layer for efficient and photostable perovskite solar cells under full spectral continuous illumination [J]. *Nano Energy*, 2019, 56: 733-740.
- [13] Li X, Yang J, Jiang Q, et al. Synergistic effect to high — performance perovskite solar cells with reduced hysteresis and improved stability by the introduction of Na-treated TiO_2 and spraying-deposited CuI as transport layers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(47): 41354-41362.
- [14] Son D Y, Kim S G, Seo J Y, et al. Universal approach toward hysteresis — free perovskite solar cell via defect engineering [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(4): 1358-1364.
- [15] Tang Z, Bessho T, Awai F, et al. Hysteresis — free perovskite solar cells made of potassium-doped organometal halide perovskite [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 12183.
- [16] Tang Z, Uchida S, Bessho T, et al. Modulations of various alkali metal cations on organometal halide perovskites and their influence on photovoltaic performance [J]. *Nano Energy*, 2018, 45: 184-192.
- [17] Zhao Y, Zhu K. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ -assisted one-step solution growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: Structure, charge-carrier dynamics, and photovoltaic properties of perovskite solar cells [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(18): 9412-9418.
- [18] Wang P, Jiang Q, Zhao Y, et al. Synergistic improvement of perovskite film quality for efficient solar cells via multiple chloride salt additives [J]. *Science Bulletin*, 2018, 63(11): 726-731.
- [19] Lee J W, Bae S H, Hsieh Y T, et al. A bifunctional

- lewis base additive for microscopic homogeneity in perovskite solar cells[J]. Chem, 2017, 3(2), 290-302.
- [20] 李芝芬, 黄忆宁, 王蕾, 等. NaCl、KCl 在 CH_3OH + DMF 或 DMSO 混合溶剂中的溶解度, 278、288、298、303、313 K[J]. 物理化学学报, 1988 4(2): 177-181.
- [21] Bag S, Durstock M F. Large perovskite grain growth in low-temperature solution-processed planar p-i-n solar cells by sodium addition[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(8): 5053-5057.
- [22] 张崇辉, 王晓娟, 朱长军, 等. 掺 La 的锆锡钛酸铅陶瓷制备及介电性能[J]. 纺织高校基础科学学报, 2016, 29(1): 77-81.
- [23] Tan H, 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.

(责任编辑:刘国金)