



锡酸钡/钙钛矿的界面修饰对钙钛矿 太阳能电池性能的影响

邵梦婷,林 萍,崔 灿

(浙江理工大学材料科学与工程学院,杭州 310018)

摘 要:三元金属氧化物锡酸钡(BaSnO_3)是一种高性能的电子传输层,改善电子传输层与钙钛矿吸收层之间的界面是提高电池性能的有效方法。通过旋涂法,制备铜掺杂的锡酸钡(LBSO)电子传输层,并在上层旋涂一层[6,6]-苯基- C_{61} -丁酸甲酯(Phenyl C_{61} butyric acid methyl ester, PCBM),修饰电子传输层与钙钛矿吸收层间的界面,分析 PCBM 层对太阳能电池器件性能的影响。结果表明:PCBM 修饰界面能够改善电子传输层的表面形貌,使钙钛矿的晶粒尺寸增大,缺陷态密度减少,抑制界面的非辐射复合;PCBM 的修饰能够使电子传输层与钙钛矿层的能级更加匹配,从而提高了载流子的传输效率,使器件开路电压明显提高;PCBM 修饰后的器件开路电压从 1.07 V 提高到 1.10 V,获得了 17.81% 的光电转换效率,且经过 16 d 后,电池仍能保持初始效率的 89.28%。

关键词:[6,6]-苯基- C_{61} -丁酸甲酯;界面修饰; BaSnO_3 ;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 (2023) 01-0050-09

引文格式:邵梦婷,林萍,崔灿. 锡酸钡/钙钛矿的界面修饰对钙钛矿太阳能电池性能的影响[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2023,49(1):50-58.

Reference Format: SHAO Mengting, LIN Ping, CUI Can. Influence of BaSnO_3 /perovskite interface modification on the performance of perovskite solar cells[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023,49(1):50-58.

Influence of BaSnO_3 /perovskite interface modification on the performance of perovskite solar cells

SHAO Mengting, LIN Ping, CUI Can

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: As a high-performance electron transport layer, the ternary metal oxide BaSnO_3 can improve the interface between the electron transport layer and the perovskite absorber layer, which can effectively improve the performance of perovskite solar cells. In this paper, a PCBM layer was spin-coated on a lanthanum-doped barium stannate (LBSO) electron transport layer to modify the interface between the electron transport layer and the perovskite absorber layer, so as to investigate its effect on the performance of solar cell devices. The results have shown that the interface modification by PCBM could improve the surface morphology of the electron transport layer, increase the grain size of the perovskite and reduce the density of defect states, thus inhibit the non-radiative recombination of the interface. Moreover, the modification of PCBM could make the energy level of the electron transport layer more match with the perovskite layer, thus improve the carrier transport efficiency and significantly increase the open circuit voltage of the device. The open-circuit voltage of the final PCBM modified device was increased from 1.07 V to 1.10 V, and photoelectric conversion efficiency of 17.81% was obtained, and after 16 d, the perovskite solar cells could still maintain 89.28% of the initial efficiency.

收稿日期: 2022-04-10 网络出版日期: 2022-06-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(11804300);浙江省自然科学基金项目(LQ18A040005)

作者简介: 邵梦婷(1997-),女,安徽亳州人,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

Key words: Phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester; interface modification; BaSnO₃; perovskite solar cells; photoelectric properties

0 引 言

有机-无机杂化钙钛矿材料具有优异的光吸收、高载流子迁移率、长的载流子扩散长度以及可调节的带隙等优越的光电性能,引起了广泛的关注^[1-4]。近年来,钙钛矿太阳能电池(Perovskite solar cells, PSCs)的功率转换效率(Power conversion efficiency, PCE)从 2009 年的 3.8% 提高到 25.5%,取得了光伏领域中的突破性进展^[5-6]。因此,钙钛矿被越来越多的研究人员认为是高效的太阳能电池材料。

电子传输层(Electron transport layer, ETL)是 PSCs 结构的基本组成之一,对器件性能和稳定性起着重要的作用,其中应用最多的是二元金属氧化物材料,如 TiO₂、ZnO 和 SnO₂ 等^[7-9],但这些材料的优缺点存在较大差异。TiO₂ 化学稳定性好,但电子迁移率低,在紫外光下照射易分解^[10-11]; ZnO 的电子迁移率高,但表面存在有机官能团,使沉积在上的钙钛矿光吸收层发生分解^[12]; 而 SnO₂ 透光性较好,可低温制备,但表面固有缺陷多,使器件的迟滞现象严重^[13-15]。为了解决以上缺点,许多学者通过掺杂或修饰对 ETL 进行改性。Teimouri 等^[16]使用锂掺杂的 TiO₂ 作为 ETL,掺杂的 TiO₂ 薄膜电导率增加,电子传输性能显著改善,平面结构 PSCs 的 PCE 达到 24.23%。Mahmood 等^[17]使用静电纺丝制备铜掺杂的多孔 ZnO 纳米纤维,并将其作为钙钛矿太阳能电池中的电子传输材料。由于 In 掺杂的 ZnO 纳米纤维电荷传输性能提高,制备的 PSCs 具有 17.18% 的最佳 PCE。Liu 等^[18]制备了钽掺杂的 SnO₂ (Ta-SnO₂) 薄膜作为 ETL。与未掺杂的 SnO₂ 相比,掺杂后的电导率明显提高,而且 Ta 掺杂可以加速电子转移并降低 SnO₂/钙钛矿界面的复合,电池的 PCE 达到 20.80%。在界面修饰方面, Hu 等^[19]将氨基基团修饰后的 TiO₂ 作为 ETL,制备的电池器件 PCE 达到 21.33%,并且提高了器件的稳定性。Yang 等^[20]在 ZnO 表面用三种氨基化合物改性,氨基化合物可以与 3D 钙钛矿反应,形成具有 2D 结构的钙钛矿,提高了 PSCs 的稳定性,得到的电池 PCE 达到 18.84%。Zhu 等^[21]将 KCl 应用于 SnO₂/钙钛矿的界面中, K 和 Cl 离子能够钝化界面,减少钙钛矿薄膜晶界处的缺陷,使开路电压

(V_{oc}) 从 1.077 V 提高到 1.137 V, 相应的 PCE 从 20.2% 提高到 22.2%。

与传统的金属氧化物材料不同,三元金属氧化物材料在具备优秀的光电性能的同时,还可以通过掺杂改性、调节组分和优化界面等方式来满足不同的性能要求^[22]。BaSnO₃ (BSO) 是一种典型的三元金属氧化物,具有优异的光电性能,而且还有较高的电子迁移率、较好的紫外线稳定性和高透过率^[23-25],被认为是可以替代传统金属氧化物的高性能 ETL。Chung 等^[26]将 BaSnO₃ ETL 作为 TiO₂ 的替代品,使得 PSCs 的 PCE 超过 20%,在 40% 的相对湿度下,该 PSCs 表现出良好的稳定性。Shin 等^[27]在低于 300 °C 的条件下制备了 La 掺杂的 BaSnO₃ (LBSO) 超氧化物胶体,电池的 PCE 达到了 21.2%,在 1000 h 光照后仍能保持 93% 的初始 PCE。Myung 等^[28]使用第一性原理计算了 LBSO 和 MAPbI₃ 之间的理想能带排列,发现 LBSO/MAPbI₃ 能形成稳定的“全钙钛矿”界面,且能够通过钨掺杂来控制能带,表明 LBSO 比其他 ETL 材料更具优势。Shin 等^[29]用低温溶液合成 Sr 掺杂 BaSnO₃ (BSSO) 替代 TiO₂ 作为 ETL,使 PSCs 的 V_{oc} 从 1.07 V 提高到 1.13 V,此外 PSCs 还显示出良好的光稳定性。目前,在以 BaSnO₃ 作为 ETL 的器件中,大多数研究都集中于掺杂改性的方法,有关 BaSnO₃ 界面的修饰对 PSCs 性能的影响鲜有报道。通常,界面的缺陷和陷阱态会使载流子复合,导致电压损失,限制了电池 PCE 的提高和稳定性的改善^[30-33]。因此,研究 BaSnO₃ 界面改性是进一步提高 PSCs 性能至关重要的方法。

本文采用 LBSO 为 ETL,使用 [6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯(Phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester, PCBM)进行界面修饰,制备了钙钛矿太阳能电池,对上层生长的钙钛矿的表面形貌、性能等进行表征,分析界面修饰对器件性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

硝酸铜(La(NO₃)₃·6H₂O, 99%), 氯化钡(BaCl₂·2H₂O, 99%), 四氯化锡(SnCl₄·5H₂O, 98%), 柠檬酸(C₆H₈O₇, 99.5%), 过氧化氢(H₂O₂,

30%),氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25%), 2-甲氧基乙醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$, 99.8%),乙腈(CH_3CN , 99.6%),[6,6]-苯基- C_{61} -丁酸甲酯(PCBM, 99%),均购自上海阿拉丁生化科技有限公司;碘化铅(PbI_2 , 99.99%),甲基碘化胺(MAI, 99.50%),2,2,7,7-四[N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9-螺二芴(Spiro-OMeTAD, 99.5%),锂盐(Li-TFSI, 95%),4-叔丁基吡啶(TBP, 99%),均购自西安宝莱特科技有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99%),二甲基亚砜(DMSO, 99.9%),氯苯(CB, 99.8%),均购自Sigma-Aldrich;异丙醇(IPA, 99.7%),乙醚($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, AR),无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, AR),均购自国药集团化学试剂公司;钢掺杂氧化锡玻璃(ITO)购自杭州宏示电子科技有限公司;银(Ag, 99.99%)购自北京有色金属股份有限公司。

1.2 LBSO 胶体的制备

将 0.5 mmol $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.95 mmol $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、10 mmol $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 5 mmol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 加入 170 mL 过氧化氢溶液中,搅拌至溶解;在溶解后滴加氨水,将反应溶液的 pH 值调节至 10;在 50 °C 下反应 60 min,所得产物用去离子水和乙醇彻底洗涤烘干,分散在 2-甲氧基乙醇中,得到 LBSO 胶体。

1.3 钙钛矿太阳能电池的制备

将 ITO 导电基板放入超声波清洗机中,用去离子水、丙酮和乙醇中进行超声清洗,40 μL 的 LBSO 溶液旋涂到 ITO 玻璃上,重复旋涂 2 次,并在 150 °C 下加热 30 min;将 PCBM(质量分数 10 mg/mL 的氯苯溶液)旋涂到 LBSO 薄膜上,在 80 °C 下退火 5 min。

称取 159 mg 的 PbI_2 和 461 mg 的 MAI 溶解在 635 μL 的 DMF 和 71 μL 的 DMSO 混合溶液中,室温搅拌 12 h 后,得到钙钛矿前驱体溶液。使用移液枪将 40 μL 的钙钛矿前驱体溶液涂在 ETL 上,旋涂后将薄膜样品在 100 °C 下退火 10 min,最终得到均匀致密的钙钛矿薄膜。

对于空穴传输层,将 520 mg 的 spiro-OMeTAD 粉末溶解在 1 mL 氯苯溶剂中,将 17.5 μL 的 Li-TFSI 溶解在 1 mL 乙腈中,再将 28.75 μL 的 TBP 和 17.5 μL 制备的锂盐溶液添加到 spiro-OMeTAD 氯苯溶液中,将搅拌后得到的溶液旋涂在钙钛矿薄膜上。通过热蒸发沉积一层银电极,制备的电池的有效面积为 0.1 cm^2 。

1.4 测试与表征

通过 X 射线衍射仪(Axis Supra, Kratos)对钙钛矿薄膜进行表征;通过扫描电子显微镜(S-4800, Hitachi)表征钙钛矿薄膜的表面形态;通过光致发光光谱仪(Fluo Time 300, Pico Quant)测试钙钛矿薄膜的光致发光性能;通过原子力显微镜(XE-100, Park Systems)测量 ETL 薄膜的粗糙度和形态;通过紫外-可见分光光度计(UV-2600, Shimadzu)测试相应的光学性质。使用电化学阻抗谱(VersaSTAT 4, Princeton Applied Research)测试钙钛矿太阳能电池的电阻;在 AM 1.5 G、光强 100 mW/cm^2 条件下,使用太阳模拟器(94022A, Newport)进行测试,以表征钙钛矿太阳能电池的电流密度-电压(J - V)特性。

2 结果与讨论

2.1 PCBM 修饰对钙钛矿形貌的影响

图 1 是 ETL 的原子力显微镜(AFM)测试图。由图 1(a)可以看出,LBSO 薄膜具有较大的粗糙度,均方根粗糙度(RMS)为 17.53 nm。在旋涂一层 PCBM 后,薄膜的粗糙度有明显的下降,RMS 降为 4.84 nm,ETL 的粗糙度会影响上层的钙钛矿薄膜的形貌和结晶^[34],从而影响器件的性能(见图 1(b))。对于平面结构的 PSCs 来说,平整的 ETL 对器件更有利,经过 PCBM 修饰后的 ETL 粗糙度降低,更有利于上层钙钛矿的生长。

图 2 为不同 ETL 上生长的钙钛矿薄膜的扫描电子显微镜(SEM)图和对应的钙钛矿晶粒的统计直方图。2 种 ETL 上生长的都是较为致密的钙钛矿薄膜,且表面没有针孔。对于 LBSO 层上生长的钙钛矿薄膜,晶粒大小不均匀,大晶粒之间夹杂着许多小颗粒,晶粒平均尺寸为 163.4 nm;而对于 PCBM 修饰后的 ETL,其上层钙钛矿薄膜晶粒的大小更为均匀,大颗粒也相对较多,平均晶粒尺寸增大为 192.9 nm(见图 2(a)和 2(b))。由图 2(c)和图 2(d)可知,修饰后的上层钙钛矿晶粒分布在 50~100 nm 的明显减少,而晶粒大于 300 nm 的略有增多。表明 PCBM 修饰能够提高钙钛矿的晶粒尺寸,从而降低缺陷,更加有利于载流子的传输。

图 3 是不同钙钛矿样品的 X 射线衍射(XRD)图和(110)晶面的衍射图。从图 3(a)中可以看出,位于 14.40°、28.76°和 31.20°附近的衍射峰分别对应钙钛矿的(110)、(220)和(310)晶面,2 种钙钛矿的衍射图均无杂峰,说明是纯正的钙钛矿相,且结晶

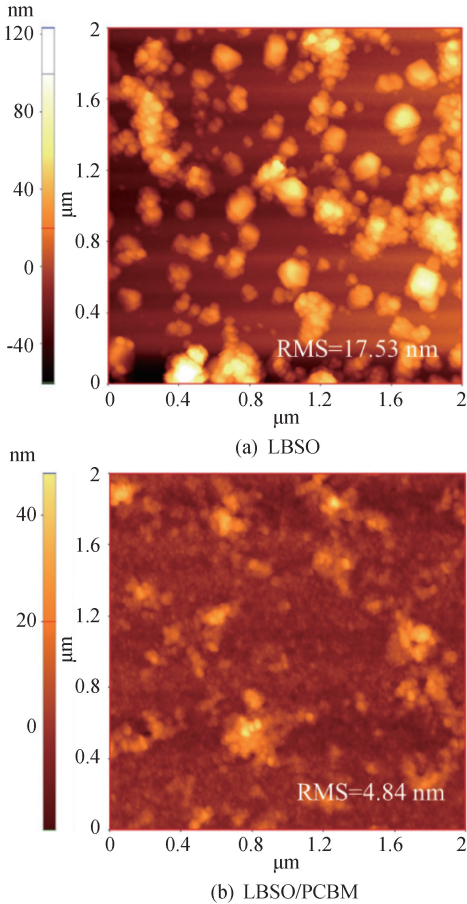


图 1 LBSO、LBSO/PCBM ETL 的 AFM 测试图

性能良好。从图 3(b)可知,LBSO/PCBM/钙钛矿和 LBSO/钙钛矿的(110)晶面半高宽(FWHM)分别为 0.151 和 0.159,晶粒大小和 FWHM 成反比,LBSO/PCBM ETL 上的钙钛矿晶粒更大一些,与 SEM 图及晶粒统计图的结果相对应。

图 4 为生长在不同 ETL 上的钙钛矿的紫外—可见吸收光谱图。从图 4 可以看出,2 种钙钛矿薄膜的曲线并无明显的区别,说明钙钛矿的带隙并未发生改变,而且 PCBM 本身在可见光区域的光吸收很弱,使用 PCBM 修饰不会对钙钛矿的光吸收产生较大影响。

2.2 PCBM 修饰对钙钛矿性能的影响

使用光致发光光谱仪测量了 ETL/钙钛矿薄膜的稳态和瞬态荧光光谱图(PL 和 TRPL),结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,ITO/LBSO/PCBM/钙钛矿薄膜的 PL 强度较弱,说明修饰后 ETL 和钙钛矿层之间具有较好的电荷转移能力。进一步分析了样品的 TRPL 光谱,曲线对应的载流子寿命通过式(1)双指数衰减模型拟合:

$$I(t)=A_1\exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)+A_2\exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)+I_0 \quad (1)$$

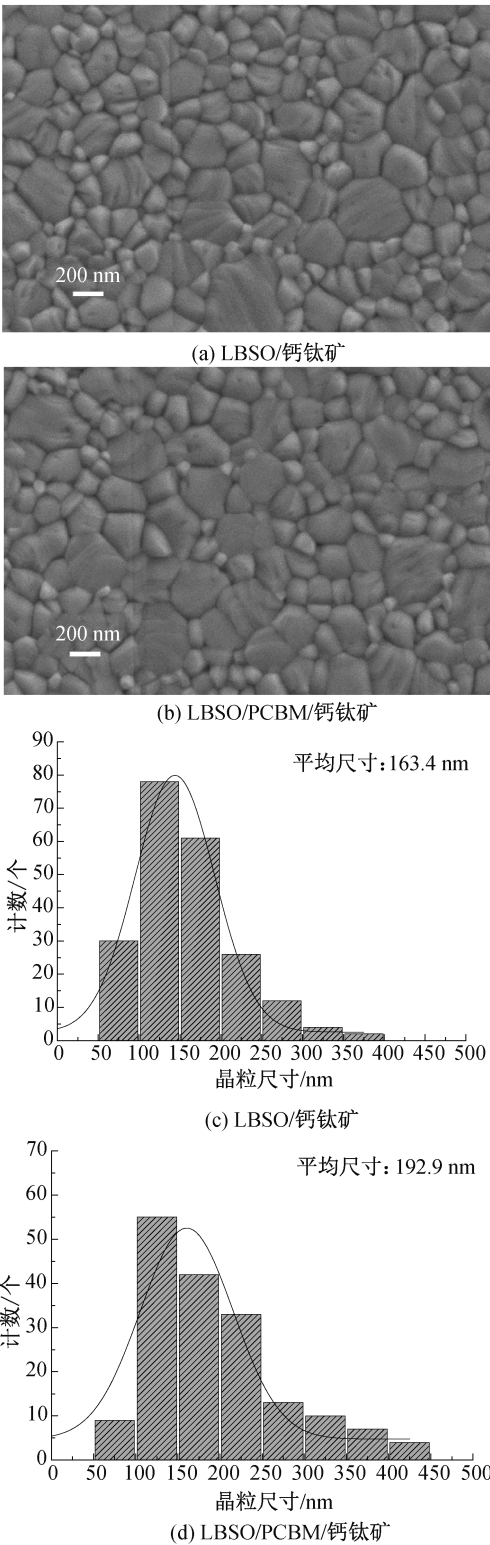


图 2 不同 ETL 上生长的钙钛矿薄膜的 SEM 图和晶粒尺寸分布统计图

其中: τ_1 和 τ_2 分别表述快衰减分量和慢衰减分量, A_1 和 A_2 表示相应的衰减幅度, I 是光致发光强度, I_0 为抵消基线位移的常数。平均寿命 τ_{avg} 可以用式(2)表示:

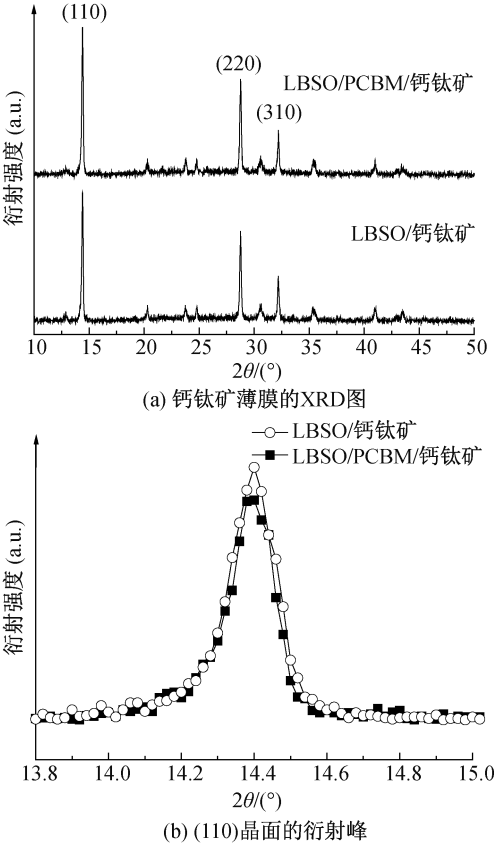


图 3 不同 ETL 上生长的钙钛矿薄膜的 XRD 图和(110)晶面的衍射峰图

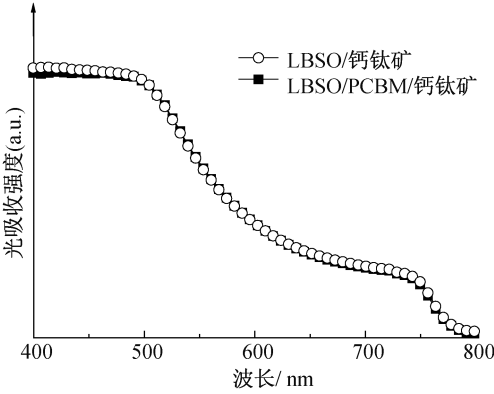


图 4 钙钛矿薄膜的 UV-Vis 图

$$\tau_{avg} = (A_1 \times \tau_1^2 + A_2 \times \tau_2^2) / (A_1 \times \tau_1 + A_2 \times \tau_2) \quad (2)$$

通过拟合数据可知,ITO/LBSO/钙钛矿的平均寿命(τ_{avg})为 46.86 ns,而 ITO/LBSO/PCBM/钙钛矿的 τ_{avg} 降低至 41.22 ns,表明 PCBM 修饰增强了界面间的载流子传输,抑制了非辐射复合,有利于提高器件性能。

图 6 为 ITO/ETL/钙钛矿/PCBM/Ag 结构的单电子器件的空间电荷限制电流(SCLC)测试,用于表征钙钛矿薄膜的陷阱态密度(N_{trap})。曲线分为 3

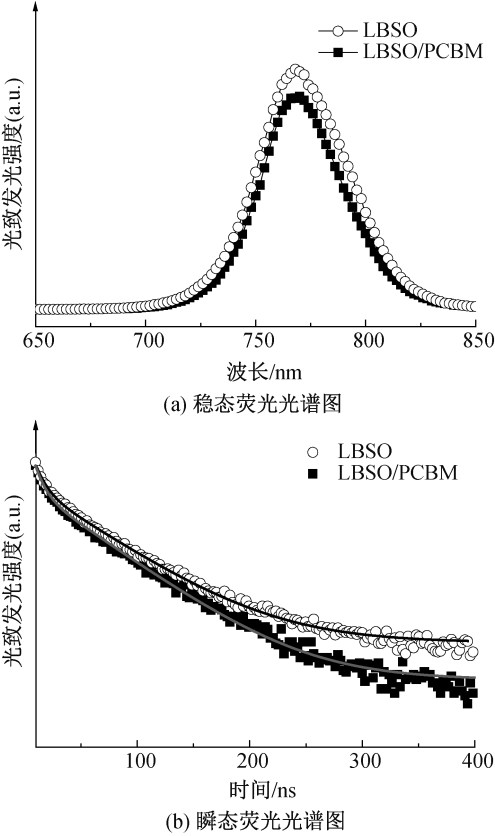


图 5 不同钙钛矿薄膜的稳态和瞬态荧光光谱图

个区域:欧姆区、陷阱填充区和 SCLC 区,欧姆区和陷阱填充区的切线交叉点是陷阱填充极限电压(V_{TFL})。从图 6 可知,基于 LBSO/PCBM ETL 的纯电子器件相比较具有更低的陷阱填充极限电压, N_{trap} 则可以通过式(3)计算:

$$N_{trap} = \frac{2\epsilon\epsilon_0 V_{TFL}}{eL^2} \quad (3)$$

其中: ϵ_0 是真空介电常数, ϵ 是相对介电常数(28.8), e 是电子电荷, L 是钙钛矿薄膜的厚度^[13]。经计算,基于 LBSO 和 LBSO/PCBM ETL 的器件的 N_{trap} 分别为 $2.80 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.53 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。SCLC 结果证实 PCBM 修饰 LBSO 可以有效降低钙钛矿薄膜的陷阱态密度,可促使器件的 V_{oc} 提升。

2.3 钙钛矿太阳能电池器件的性能分析

基于 LBSO 和 LBSO/PCBM ETL 制备了结构为 ITO/ETL/MAPbI₃/Sprio-OMeTAD/Ag 的 PSCs,钙钛矿电池器件的结构图和能带图如图 7 所示。图 7 表明:LBSO 导带底为 -4.33 eV,MAPbI₃ 钙钛矿的导带底为 -3.90 eV,而 PCBM 的引入可以在 LBSO 和 MAPbI₃ 之间形成阶梯式的能带结构,使能级更加匹配,有利于载流子的分离和传输,也使器件的性能提高。

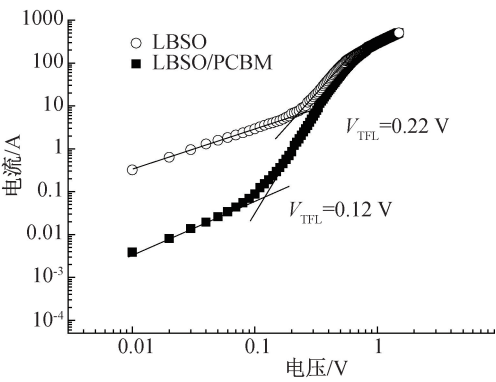
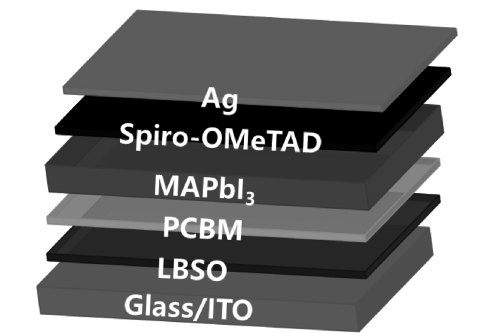
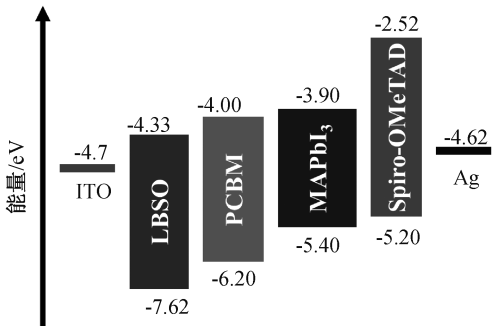


图 6 不同 ETL 器件的 SCLC 图



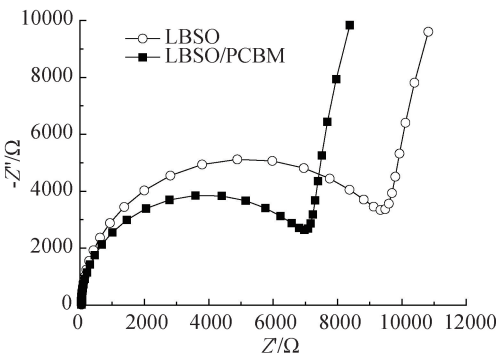
(a) 器件结构图



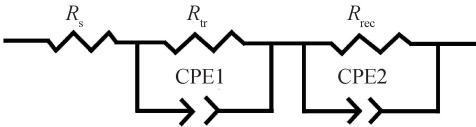
(b) 器件能带图

图 7 PSCs 的结构图和能带图

在黑暗条件下,加 0.5 V 的偏置电压测试了两种不同的 PSCs 的电化学阻抗谱(EIS),测试结果如图 8 所示,相应的拟合参数如表 1 所示。一般来说,奈奎斯特图实部的起点值对应串联电阻(R_s)。从图 8(a)可以看到,LBSO/PCBM ETL 电池器件的 R_s 值略小于 LBSO ETL 电池器件,代表器件整体的串联电阻减小。高频区域代表了电荷传输电阻(R_{ct}),从表 1 可以看到,电阻从 9678 Ω 下降到 7088 Ω ,说明界面的载流子传输变好。低频区域第二个较大的圆弧代表了复合电阻(R_{rec}),可以看出,PCBM 修饰后的器件的 R_{rec} 的值变大(见表 1),表明 ETL/钙钛矿界面处的电荷复合受到抑制,PCBM 修饰后可以提高载流子收集效率,抑制界面的电荷复合。



(a) PSCs 的电化学阻抗奈奎斯特图



(b) 电化学阻抗拟合的等效电路图

图 8 不同电池器件的 EIS 图

表 1 钙钛矿太阳能电池的电化学阻抗参数

电子传输层	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	R_{rec}/Ω
LBSO	45.4	9678.0	74951.0
LBSO/PCBM	42.3	7088.0	77876.0

图 9 为电池器件的 $J-V$ 曲线图,相应的光伏参数列表表 2。从图 9 可以看出,基于 LBSO ETL 的器件的效率为 16.34%,而引入 PCBM 修饰层后,器件性能明显提高。与 LBSO 器件相比,含 LBSO/PCBM 的 PSCs 表现出更好的器件性能,电池效率提高到了 17.81%,其短路电流密度(J_{sc})为 23.04 mA/cm²、 V_{oc} 为 1.10 V,填充因子(FF)为 70.25%(见表 2)。含有 LBSO/PCBM 的 PSCs 的开路电压有相对明显的提高,可能是修饰后的 ETL/钙钛矿界面处性能变好,界面处的载流子传输效率提高,钙钛矿的缺陷态密度降低。

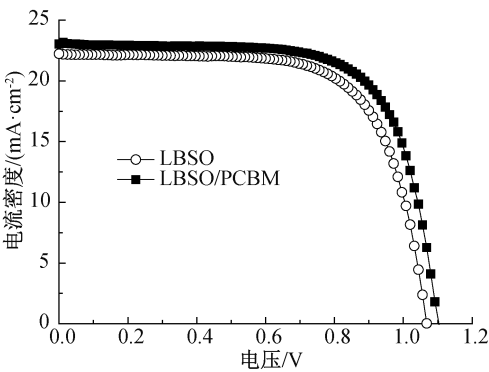


图 9 不同 PSCs 的 $J-V$ 曲线图

表 2 不同 ETL 的钙钛矿太阳电池的光伏参数

ETL	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF/%	PCE/%
LBSO	22.23	1.07	68.80	16.34
LBSO/PCBM	23.04	1.10	70.25	17.81

在对电池性能的讨论中,可能存在一些偶然因素。为了排除偶然因素导致的器件性能提高,图 10 总结了器件性能参数的统计结果。由图 10 可知,当采用 LBSO/PCBM 作为 ETL 时,器件的平均 V_{oc} 、平均 J_{sc} 、平均 FF 和平均 PCE 相对于 LBSO ETL 器件均有所提高,说明太阳能电池的性能得到很好的改善。

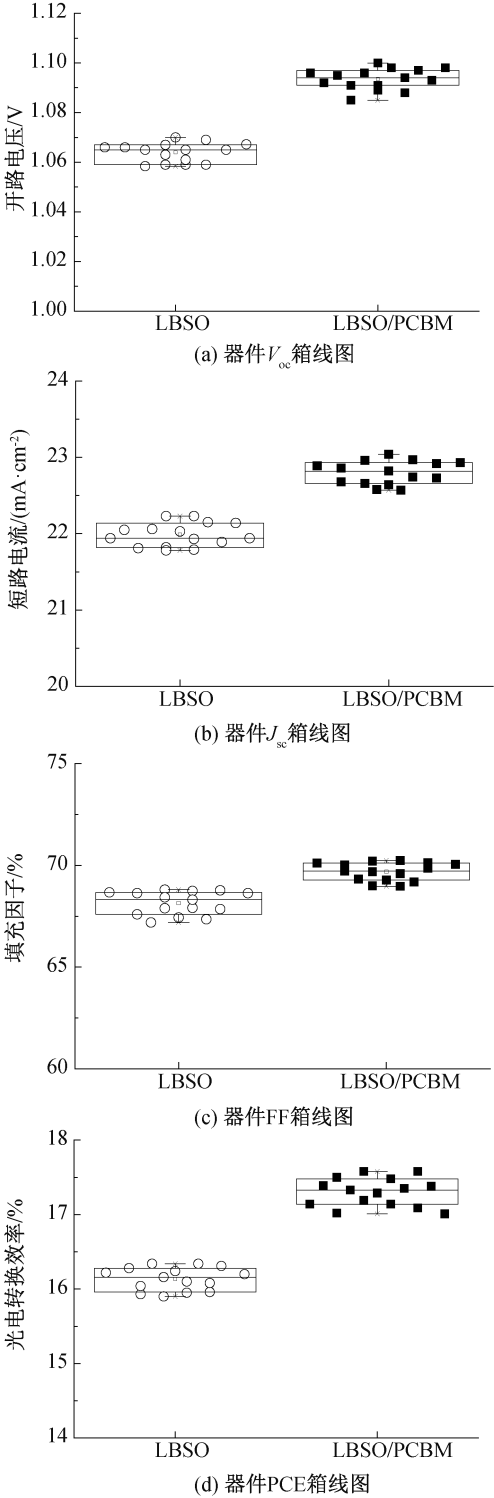
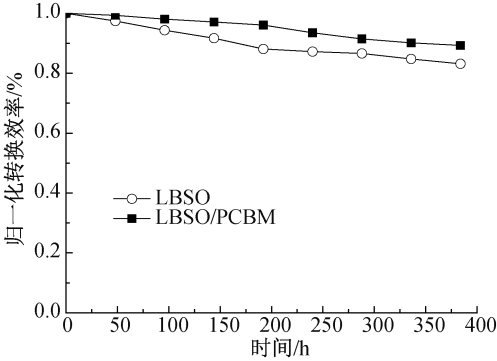


图 10 不同 PSCs 的器件性能图

环境稳定性对于电池来说也非常重要,图 11 是在没有封装的情况下,在相对湿度为 25% 的环境中储存 16 d 进行的稳定性测试结果。从图 11 可以看出 LBSO/PCBM ETL 器件表现出优异的环境稳定性,在 16 d 之后仍能保持初始 PCE 值的 89.28%,是由于引入 PCBM 后钙钛矿层结晶的质量提高。



3 结 论

本文在 LBSOETL 上旋涂一层 PCBM,修饰 ETL 与钙钛矿层的界面,分析界面修饰对上层钙钛矿形貌以及太阳能电池器件性能的影响,主要结论如下:

- a)PCBM 的修饰能使 ETL 的表面粗糙度降低,增大了上层生长的钙钛矿晶粒的尺寸,减少了缺陷态密度。
- b)PCBM 的修饰能使 ETL 与钙钛矿的能带更加匹配,提高了界面处的电子传输效率,并抑制界面的非辐射复合。
- c)钙钛矿层性能的提高使器件的稳定性有所提升,在空气中(相对湿度为 25%)存放 16 d 之后仍能保持初始 PCE 的 89.28%。

参考文献:

[1] He X, Wu J, Tu Y, et al. Reducing hysteresis and enhancing performance of perovskite solar cells using acetylacetonate modified TiO_2 nanoparticles as electron transport layers[J]. Journal of Power Sources, 2017, 365: 83-91.

[2] Zhang F, Zhu K. Additive engineering for efficient and stable perovskite solar cells [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(13): 2579-2605.

[3] Xu P, He H, Ding J, et al. Simultaneous passivation of the SnO_2 /perovskite interface and perovskite absorber layer in perovskite solar cells using KF surface treatment [J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(10):

- 10921-10930.
- [4] Ma J, Lin Z, Guo X, et al. Low-temperature solution - processed ZnO electron transport layer for highly efficient and stable planar perovskite solar cells with efficiency over 20% [J]. *Solar RRL*, 2019, 3(7): 96-103.
- [5] 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.
- [6] Kim M, Jeong J, Lu H, et al. Conformal quantum dot-SnO₂ layers as electron transporters for efficient perovskite solar cells[J]. *Science*, 2022, 375(6578): 302-306.
- [7] Chen Y, Meng Q, Zhang L, et al. SnO₂-based electron transporting layer materials for perovskite solar cells: A review of recent progress [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 35: 144-167.
- [8] Zhen C, Wu T, Chen R, et al. Strategies for modifying TiO₂ based electron transport layers to boost perovskite solar cells [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(5): 4586-4618.
- [9] Niu H, Fang C, Wei X, et al. Magnetron sputtered ZnO electron transporting layers for high performance perovskite solar cells[J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(19): 6477-6487.
- [10] Lee J W, Lee T Y, Yoo P J, et al. Rutile TiO₂-based perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(24): 9251-9259.
- [11] Chen C, Ling L, Li F. Double-sided transparent TiO₂ nanotube/ITO electrodes for efficient CdS/CuInS₂ quantum dot-sensitized solar cells [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12(1): 4-11.
- [12] Zhang P, Yang F, Kapil G, et al. Enhanced performance of ZnO based perovskite solar cells by Nb₂O₅ surface passivation[J]. *Organic Electronics*, 2018, 62: 615-620.
- [13] Guo X, Du J, Lin Z, et al. Enhanced efficiency and stability of planar perovskite solar cells using SnO₂: InCl₃ electron transport layer through synergetic doping and passivation approaches[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 997-1005.
- [14] Zhou L, Guo X, Lin Z, et al. Interface engineering of low temperature processed all-inorganic CsPbI₂Br perovskite solar cells toward PCE exceeding 14% [J]. *Nano Energy*, 2019, 60: 583-590.
- [15] Wei J, Guo F, Wang X, et al. SnO₂-in-polymer matrix for high-efficiency perovskite solar cells with improved reproducibility and stability[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(52): 5153-5160.
- [16] Teimouri R, Heydari Z, Ghaziani M, et al. Synthesizing Li doped TiO₂ electron transport layers for highly efficient planar perovskite solar cell [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2020, 145: 6627-6636.
- [17] Mahmood K, Khalid A, Ahmad S, et al. Indium-doped ZnO mesoporous nanofibers as efficient electron transporting materials for perovskite solar cells [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2018, 352: 231-237.
- [18] Liu Q, Zhang X, Li C, et al. Effect of tantalum doping on SnO₂ electron transport layer via low temperature process for perovskite solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(14): 3903-3909.
- [19] Hu W, Zhou W, Lei X, et al. Low-temperature in situ amino functionalization of TiO₂ nanoparticles sharpens electron management achieving over 21% efficient planar perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(8): 6095-6107.
- [20] Yang Z, Fan Q, Shen T, et al. Amine-passivated ZnO electron transport layer for thermal stability-enhanced perovskite solar cells[J]. *Solar Energy*, 2020, 204: 223-230.
- [21] Zhu P, 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]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(3): 3083-3090.
- [22] Zhu L F, Zhang B P, Zhao L, et al. High piezoelectricity of BaTiO₃-CaTiO₃-BaSnO₃ lead-free ceramics[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(24): 4764-4771.
- [23] Zhang T T. Cr-doped BaSnO₃ nanoporous thin films with tunable band gap via a facile colloidal solution route[J]. *Chemical Physics*, 2019, 522: 91-98.
- [24] Marikutsa A, Rumyantseva M, Baranchikov A, et al. Nanocrystalline BaSnO₃ as an alternative gas sensor material: surface reactivity and high sensitivity to SO₂ [J]. *Materials*, 2015, 8(9): 6437-6454.
- [25] Scanlon D O. Defect engineering of BaSnO₃ for high-performance transparent conducting oxide applications [J]. *Physical Review B*, 2013, 87(16): 2368-2373.
- [26] Chung J. Impact of electrode materials on process environmental stability of efficient perovskite solar cells [J]. *Joule*, 2019, 3(8): 1977-1985.
- [27] 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.
- [28] Myung C W. La-doped BaSnO₃ electron transport layer for perovskite solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(45): 23071-23077.
- [29] Shin S S. Energy-level engineering of the electron transporting layer for improving open-circuit voltage in dye and perovskite-based solar cells[J]. *Environmental Science*, 2019, 12(3): 958-964.
- [30] Chen H, Luo Q, Liu T, et al. Boosting multiple interfaces by co-doped graphene quantum dots for high efficiency and durability perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(12): 13941-13949.
- [31] Chen Y, Zuo X, He Y, et al. Dual passivation of perovskite and SnO₂ for high-efficiency MAPbI₃ perovskite solar cells[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(5): 1466-1474.
- [32] Zhuang J, Mao P, Luan Y, et al. Rubidium fluoride modified SnO₂ for planar n-i-p perovskite solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(17): 385-393.
- [33] Lee H B, Kumar N, Ovhal M M, et al. Dopant-free, amorphous-crystalline heterophase SnO₂ electron transport bilayer enables > 20% efficiency in triple-cation perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(24): 1559-1571.
- [34] Su A, Zhang C, Chen D, et al. Improving electron extraction ability and suppressing recombination of planar perovskite solar cells with the triple cascade electron transporting layer[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 208: 419-427.

(责任编辑:廖乾生)