

基于SnO₂胶体的电子传输层制备及应用研究

苏明珠, 徐海燕, 刘红日*

湖北师范大学物理与电子科学学院, 湖北 黄石

Email: lhr1229@126.com

收稿日期: 2020年8月21日; 录用日期: 2020年9月3日; 发布日期: 2020年9月10日

摘要

电子传输层是钙钛矿太阳能电池的重要组成部分, 其性能改进能有效提高钙钛矿太阳能电池的效率。近年来SnO₂被证明具有优异的光电性能, 比如好的光学透明性, 适中的带宽和高的电子迁移率, 已被成功运用到钙钛矿太阳能电池的制备中。本文中我们采用不同比例的甲醇和水在室温下合成了SnO₂胶体, 采用旋涂法和低温退火的方法制备了SnO₂电子传输层。研究发现用甲醇与水的比例(醇水比)为9:1, SnO₂的浓度为0.1 mol/L时配备的氧化锡胶体制备的电子传输层具有最佳的电子传输性能, 以之为基础制备的钙钛矿太阳能电池可以获得最佳的光电转换效率19.16%, 相应的短路电流密度(J_{sc})为24.75 mA/cm², 开路电压(V_{oc})为1.03 V, 填充因子(FF)为75%。在用甲醇与水的比例为3:1、5:1、7:1和11:1的胶体制备的电子传输层上制备的电池效率分别为13.88%、15.64%、17.35%和18.3%。经研究发现制备在醇水比为9:1电子传输层上的电池的性能最佳, 并且回滞效应几乎可以忽略, 本工作提供了一种在低温下方便的制备SnO₂电子传输层的方法。

关键词

钙钛矿太阳能电池, 二氧化锡, 电子传输层

Research on Preparation and Application of Electron Transport Layer Based on SnO₂ Colloid

Mingzhu Su, Haiyan Xu, Hongri Liu*

College of Physics and Electronic Science, Hubei Normal University, Huangshi Hubei

Email: lhr1229@126.com

Received: Aug. 21st, 2020; accepted: Sep. 3rd, 2020; published: Sep. 10th, 2020

*通讯作者。

Abstract

The electron transport layer is an important part of perovskite solar cells, its performance improvement can enhance the power conversion efficiency of the perovskite solar cells effectively. SnO_2 has been successfully applied to the preparation of perovskite solar cells in recent years with excellent photoelectronic properties, such as good optical transparency, proper band width and high electron mobility. In this paper, we synthesize SnO_2 colloids with different ratios with methanol and water at room temperature, and prepare the SnO_2 electron transport layer by spin coating combined with low temperature annealing. It is found that when the ratio of methanol and water is 9:1 and the concentration of SnO_2 is 0.1 mol/L, the electron transport layer prepared with tin oxide colloid has the best electron transport performance. The perovskite solar energy prepared on the electron transport layer present the best power conversion efficiency of 19.16% with V_{oc} of 1.03 V, J_{sc} of 24.75 mA/cm^2 and FF of 0.75. The results show that the cell efficiency is 13.88%, 15.64%, 17.35% and 18.3% on the electron transport layer (ETL) with methanol-water ratio of 3:1, 5:1, 7:1 and 11:1, respectively. It is found that the solar cells prepared on 9:1 electron transport layer present the best performance, and the hysteresis is negligible. The present work provides a convenient method for preparing the SnO_2 electron transport layer at low temperature.

Keywords

Perovskite Solar Cell, Tin Oxide, Electron Transport Layer

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 前言

近年来,有机-无机杂化的钙钛矿太阳能电池(PSC)由于其优异的光伏性能而受到人们的广泛关注[1]。自 Miyasaka 及其同事于 2009 年制备出钙钛矿太阳能电池以来,其能量转换效率(PCE)在短短几年内从 3.8%增加到认证的效率 25.2% [2]-[11]。钙钛矿太阳能电池的优异性能很大程度上归功于钙钛矿材料光吸收系数高,具有合适的带隙,载流子迁移率大和载流子寿命长等优点[12] [13],因而引起了国内外科研人员的广泛关注。

通常,有效的钙钛矿太阳能电池由透明氧化物导电玻璃、电子传输层(ETL)、钙钛矿吸收层、空穴传输层(HTL)和金电极构成。电子传输层是电池最重要的组成部分,它起到传输光生电子和阻挡空穴的作用[14]。因此,正确选择电子传输层是提高电池效率的关键。在已有的报道中, TiO_2 最先被广泛用作电子传输层,获得了较高的效率,但 TiO_2 具有一些缺陷,如电子迁移率低,光催化活性强和加工温度高,通常需要在超过 400°C 的温度下进行热处理以形成高质量的薄膜,这会导致成本和制造时间增加[15]。后来 ZnO 和 ZrO_2 也被开发为电子传输层,虽然效率提高,但制造过程也需要高温处理,制造工艺更复杂,所以需要找到一种可以在低温下处理的材料[16] [17]。近年来,氧化锡(SnO_2)因其高透光率,制备温度低和与钙钛矿材料的能级匹配良好而逐渐发展成为一种有效的电子传输材料。2015 年 Ke 等人报道了用乙醇作为溶剂,用 SnCl_2 溶液制备氧化锡电子传输层,制备的电池平均效率达到 16.02% [18]。2017 年刘生忠等人报道了在乙醇的 SnCl_2 溶液中掺杂铌元素,发现铌掺杂电子迁移率高,导电性好,从而光电转换效率达到了 17.57% [19]。2019 年 Fang 等人报道了乙醇和水作为添加剂在室温下合成了氧化锡量子点,基

于量子点的电子传输层增强了电子的提取抑制了电荷的复合, 从而光电转换效率达到了 20.1% [20]。

在本工作中, 我们发展了一种简单的低温合成 SnO_2 电子传输层方法: 首先在甲醇和去离子水中加入 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在室温下搅拌得到 SnO_2 胶体。并且在反应过程中使氧气和水作为反应物参与 Sn^{2+} 的氧化和水解, 经室温搅拌后, 将其分散在甲醇溶液中形成稳定的溶液, 将制备好的 SnO_2 溶胶旋涂在 FTO 玻璃上, 再通过低温退火制备出均匀的 SnO_2 电子传输层, 并采用两步法制备了钙钛矿太阳能电池, 由于制备的电子传输层表面光滑, 电子迁移率高, 其光电转换效率达到了 19.16%。

2. 实验部分

2.1. 材料和试剂

FTO 玻璃, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (二水合氯化亚锡, 99.99%, 福晨化学), 乙醇、丙酮和甲醇均采购于上海国药集团化学试剂有限公司, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ (甲脒铅碘酸盐, 99.999%, Great cell solar Ltd.) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ (甲基溴化胺, >99%, 西安宝莱特科技有限公司), $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ (甲基氯化胺, 99%, 上海迈拓化工新材料科技有限公司), PbI_2 (99.99%, 碘化铅, TCI 上海化工材料有限公司), Spiro-OMeTAD (99.0%, 深圳市飞鸣科技有限公司), Au (99.999%, 中诺新材), Li-TFSI (锂盐, 99.9%, Advanced election Tech), N,N 二甲基甲酰胺(DMF, 99.8%)、二甲基亚砷(DMSO, 99.5)、氯苯(CB, 99.8%)、乙腈(CAN, 99.9%)、4-叔丁基吡啶(TBP, >96.0%)和异丙醇(IPA, 99.95%)均采购于 Sigma-Aldrich 公司, 所有的材料和试剂都未进行进一步的纯化。

2.2. SnO_2 电子传输层的制备

先使用洗洁精清洗 FTO 玻璃表面、然后依次用去离子水、乙醇和丙酮超声清洗 FTO 玻璃各 15 分钟, 然后通过流动氮气干燥。在沉积 SnO_2 电子传输层之前, 通过紫外 - 臭氧进一步处理所有基片 15 分钟。

不同醇 - 水比的氧化锡胶体配备具体参数见表 1, 将不同质量的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入到甲醇和水混合液中, 并在室温下搅拌 48 小时, 在搅拌过程中在保持溶液与空气接触使 Sn^{2+} 被充分氧化为 Sn^{4+} 并生成 SnO_2 量子点。之后用滤纸过滤搅拌好的溶液以此得到均匀稳定 SnO_2 胶体。然后进行氧化锡电子传输层的制备, 把胶体和 FTO 基板移到通风橱来制备 SnO_2 电子传输层, 将准备好的 SnO_2 溶液旋涂在处理好的 FTO 衬底上, 低速 1000 r/min 旋涂 3 秒, 高速 3000 r/min 旋涂 30 秒, 之后将旋涂好的湿膜在热台上 180℃ 退火 45 分钟, 然后用紫外臭氧处理 15 分钟。

Table 1. Preparation scheme of tin oxide colloid with different methanol-water ratio

表 1. 不同醇水比的氧化锡胶体的配制方案

甲醇:水(体积比)	甲醇:水(体积比)	二水合氯化亚锡质量(g)	甲醇体积(mL)	水体积(mL)
3:1	12	0.2763	9	3
5:1	12	0.2763	10	2
7:1	16	0.3684	14	2
9:1	10	0.2302	9	1
11:1	12	0.2763	11	1

2.3. 钙钛矿溶液和薄膜的制备

使用两步法制备钙钛矿薄膜[21], 首先进行溶液的配备, 先将 599.3 mg 碘化铅加入 50 μL DMSO 和 950 μL DMF 中, 再将 12 mg 甲基氯化胺、12 mg 甲基溴化胺和 120 mg 甲脒铅碘酸盐加入到 2 mL 的异丙

醇中,把上述两种溶液常温下搅拌 6 小时溶解。接着进行钙钛矿薄膜的制备,把溶解好的溶液和旋涂有 SnO₂ 的导电玻璃放进手套箱,然后再以 1000 r/min 3 s, 1500 r/min 30 s 旋涂上碘化铅溶液, 70℃退火 1 分钟,待冷却至室温后进行第二步 IPA 溶液的旋涂,转速和旋涂时间与第一步一样,之后 60℃退火 10 分钟,再 150℃退火 20 分钟。

2.4. 空穴传输层和金电极的制备

首先配备空穴传输层所需的溶液,将 72.3 mg 的 Spiro-MeOTAD 加入 1 mL 的氯苯并震荡溶解,取 30 μ L 的 TBP 加入上述溶液,将 260 mg 的锂盐中加入 1 mL 的乙腈震荡溶解后取 35 μ L 加入上述溶液中,最后震荡至完全溶解,把配好的溶液以 1000 r/min 3 s 和 3000 r/min 20 s 进行旋涂,然后把样品转移到干燥箱中氧化 12 小时,最后进行金电极的蒸镀。金电极用真空镀膜机在 3.0×10^{-3} Pa 的本底真空下进行蒸镀。

2.5. 测试表征

使用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(Cu K α 线, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)进行氧化锡电子传输层的 XRD 测试。紫外 - 可吸收光谱图(UV-vis)采用岛津 UVMINI 1280 紫外可见分光光度计测试。电流密度 - 电压曲线图(J-V)使用 AAA 级太阳光模拟器结合 Keithley 2400 进行测试,电池有效面积为 0.09 cm²。用光炎科技的 QE-R3011 测试外量子效率(EQE)图谱。

3. 实验结果讨论

在载玻片上以 1500 r/min 的转速旋涂不同条件下制备的 SnO₂ 胶体,然后在 180℃烘烤 3 分钟,再用相同的工艺进行旋涂和烘烤,重复 3 次,最后在 180℃退火 1 小时获得较厚的 SnO₂ 薄膜,并测试了薄膜的 XRD,结果见图 1,我们可以发现除了 9:1 的电子传输层之外,其他样品所测得的结果都由一个双峰构成,根据 PDF 卡检测结果可知,低角度的峰为 Sn₃O₄ 的(111)峰(PDF 号 00-016-0737),而高角度的衍射峰为 SnO₂ 的(111)峰(PDF 号 00-050-1429),其中高角度的(111)峰结果与 Ren 等报道的结果一致[19]。可见用醇水比为 3:1, 5:1, 7:1 和 11:1 的前驱体制备的电子传输层中存在大量的 Sn₃O₄ 相,导致 Sn 与 O 的比例偏离 1:2 太远,影响电子传输性能。而由醇水比为 9:1 的前驱体制备的 SnO₂ 薄膜所有衍射峰均符合 SnO₂ 金红石类四方相结构(PDF 号 01-072-1147),因而具有较好的电子传输性能。

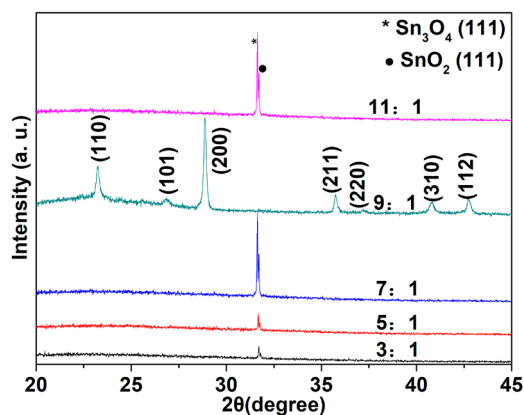


Figure 1. XRD patterns of SnO₂ electron transport layers prepared by precursor solutions with different methanol-water ratios

图 1. 基于不同的醇 - 水比的前驱体溶液制备的 SnO₂ 电子传输层的 XRD 图谱

对甲醇和水的比例为 9:1 制备的 SnO_2 胶体进行了 TEM 分析, 结果见图 2 所示, 由图可见, 胶体由大小约 5 nm 左右的 SnO_2 量子点组成, 说明经过 48 h 的搅拌, SnCl_2 与 H_2O 和 O_2 反应生成了 SnO_2 量子点, 使得经过旋涂后在较低温度下退火即可形成均匀的 SnO_2 电子传输层。

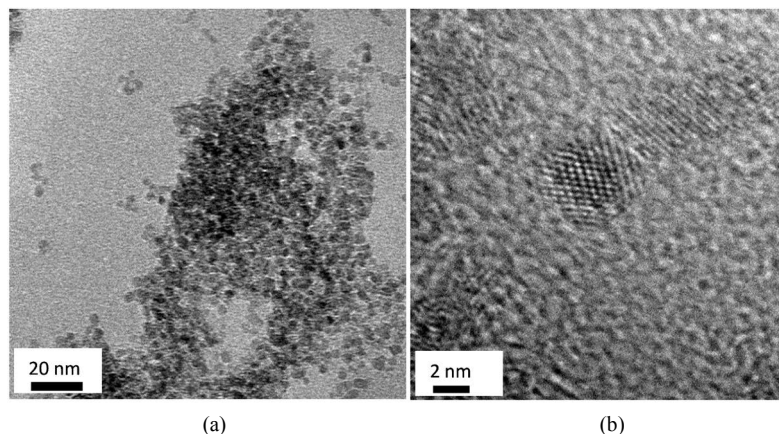


Figure 2. The TEM image of the SnO_2 precursor prepared under the conditions of methanol to water ratio of 9:1. (a) Low magnification result; (b) TEM image of a single SnO_2 quantum dot

图 2. 甲醇与水比例为 9:1 条件下制备的 SnO_2 前驱体 TEM 图。(a) 低倍; (b) 单个 SnO_2 量子点的 TEM 图

为了研究 SnO_2 电子传输层的透过率, 我们测试了沉积在 FTO 玻璃衬底上的不同比例的 SnO_2 电子传输层的紫外 - 可见吸收光谱, 结果见图 3 所示, 由图可见, 所有 SnO_2 电子传输层透过率都达到了 80% 以上, 在 400 nm 至 900 nm 范围内多数波长条件下, 9:1 的透过率比另外四个比例稍高一些, 电子传输层的透过率高有利于钙钛矿层吸收更多的太阳光从而产生更高的电流。

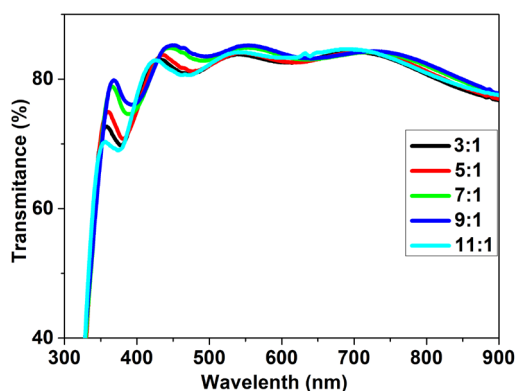


Figure 3. Ultraviolet-visible absorption spectra (UV-Vis) of electron transport layer based on tin oxide in different proportions

图 3. 基于不同比例氧化锡电子传输层的紫外 - 可见吸收光谱

钙钛矿太阳能电池的器件结构示意图和能级结构示意图分别见图 4(a)和图 4(b), 由图 4(a)可见本工作中的钙钛矿太阳能电池主要包括五部分: FTO 导电玻璃、电子传输层(ETL)、钙钛矿层、空穴传输层(HTL)和金电极。其工作原理我们可以从图 4(b)能级结构示意图看出: 太阳光照射电池, 其中钙钛矿层吸收

太阳光产生电子-空穴对，电子从钙钛矿层传输到电子传输层最后被 FTO 导电玻璃收集，而空穴从钙钛矿层传输到空穴传输层最后被金属电极收集，最后通过连接 FTO 导电玻璃和金属电极的电路从而产生电流。

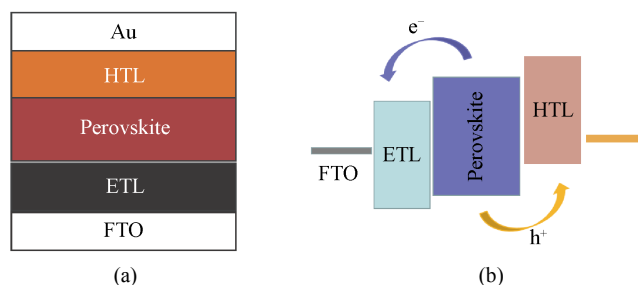


Figure 4. (a) Schematic diagram of device structure; (b) Schematic diagram of energy level structure of perovskite solar cell

图 4. (a) 器件结构示意图; (b) 钙钛矿太阳能电池的能级结构示意图

在不同的 SnO_2 电子传输层上制备的钙钛矿层的表面扫描电镜测试结果见图 5 所示。由图 5 可见，不同的电子传输层对钙钛矿的形貌有显著影响。3:1 的 SnO_2 电子传输层上制备的钙钛矿层，晶粒大小约 500 nm，而 5:1 的 SnO_2 电子传输层上制备的钙钛矿层，晶粒尺寸约为 500 nm~2 μm ，相对前者有了显著增加，但是晶粒大小差异较大，均匀性不好。随着甲醇比例进一步增加，钙钛矿的最大晶粒尺寸并没有变化，约为 2~3 μm ，但均匀性增加。由图 5(d) 可见，9:1 的 SnO_2 电子传输层上制备的钙钛矿晶粒均匀性最好，主要由大小约为 2~3 μm 的晶粒组成。晶粒越大，晶粒边界数目越小，因而可以有效降低载流子输运过程中的复合从而提高光电转化效率。而当甲醇的比例进一步增加时，制得的钙钛矿晶粒尺寸却又减小，而且在钙钛矿晶粒边界出现了白色的 PbI_2 相而影响了电池性能。

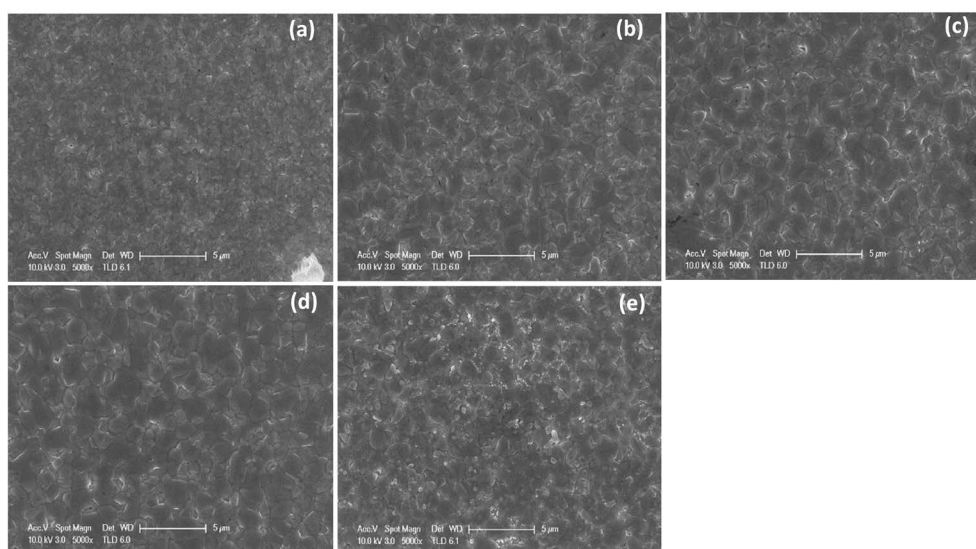
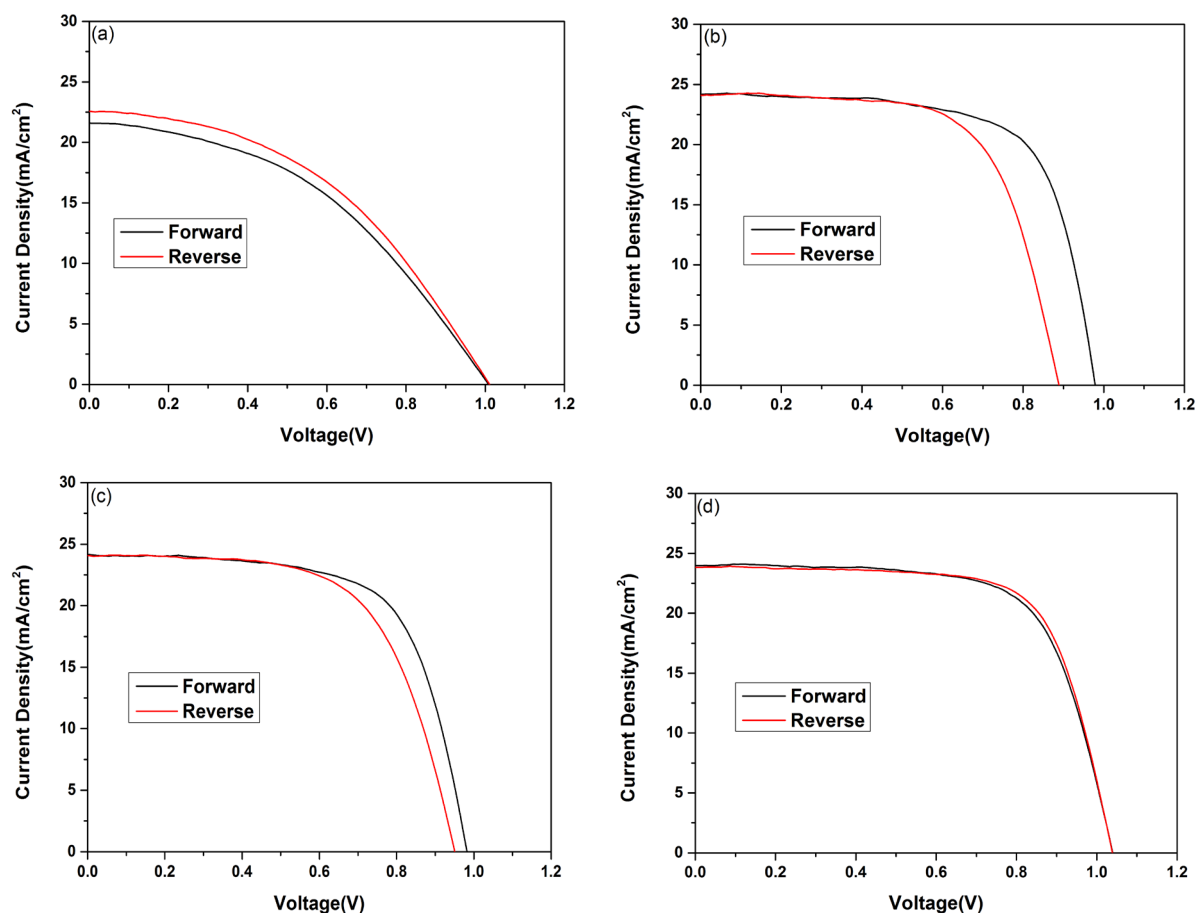


Figure 5. Scanning electron micrograph of the perovskite layer prepared based on the tin oxide electron transport layer with different proportions. (a) 3:1; (b) 5:1; (c) 7:1; (d) 9:1; (e) 11:1

图 5. 基于不同醇水比前驱体溶液制备的电子传输层制备的钙钛矿层的扫描电镜形貌图。(a) 3:1; (b) 5:1; (c) 7:1; (d) 9:1; (e) 11:1

J-V 曲线图见图 6, 图 6(a)可见, 基于 3:1 氧化锡电子传输层制备的电池的开路电压为 1.01 V, 短路电流密度为 22.25 mA/cm^2 , 填充因子为 61%, 效率为 13.88%; 图 6(b)可以看出基于 5:1 氧化锡电子传输层制备的电池的开路电压为 0.97 V, 短路电流密度为 24.16 mA/cm^2 , 填充因子为 66%, 效率为 15.64%, 但是反扫和正扫相差比较大从而影响电池的整体性能; 图 6(c)可以看出基于 7:1 的氧化锡电子传输层制备的电池开路电压为 0.98 V, 短路电流密度为 24.38 mA/cm^2 , 填充因子为 72%, 效率为 17.35%, 相对 5:1 的电子传输层, 基于 7:1 的电子传输层的电池整体性能得到了提升, 可是回滞问题依然存在, 图 6(e)可以看出基于 11:1 氧化锡电子传输层制备的电池的开路电压为 1.06 V, 短路电流密度为 23.18 mA/cm^2 , 填充因子为 73%, 从而效率达到了 18.3%。从图 6(d)中可以看出, 基于 9:1 比例的氧化锡电子传输层制备的电池的开路电压为 1.03 V, 短路电流密度 24.75 mA/cm^2 , 填充因子为 75%, 从而效率达到了 19.16%, 不仅电池的性能整体得到了提升, 而且回滞现象几乎可以忽略, 具体的参数见表 2 所示。

为弄清不同醇水比前驱体溶液制备的电子传输层对钙钛矿电池性能的影响, 我们用 SEM 测试了沉积在 FTO 玻璃上的 SnO_2 电子传输层的形貌, 结果见图 7。由图 7 可见, 低比例的醇水比(3:1 和 5:1)前驱体溶液制备的 SnO_2 电子传输层连续性较差, 因此对 FTO 的覆盖不好, 对钙钛矿层电子抽取能力较差, 因而回滞较大, 效率也较低。当甲醇和水的比例为 9:1 时, 制备的电子传输层光滑致密, 避免了钙钛矿层与 FTO 直接接触, 同时能有效的抽取钙钛矿层中的电子, 与空穴传输层对空穴的抽取达到平衡, 因此能有效的消除回滞。当甲醇和水的比例进一步提高到 11:1 时, 因为水的比例过低, 制备得到的薄膜上出现了孔洞, 因而旋涂退火后无法获得高质量的电子传输层, 同时电子传输层对电荷抽取能力下降, 导致回滞增加。



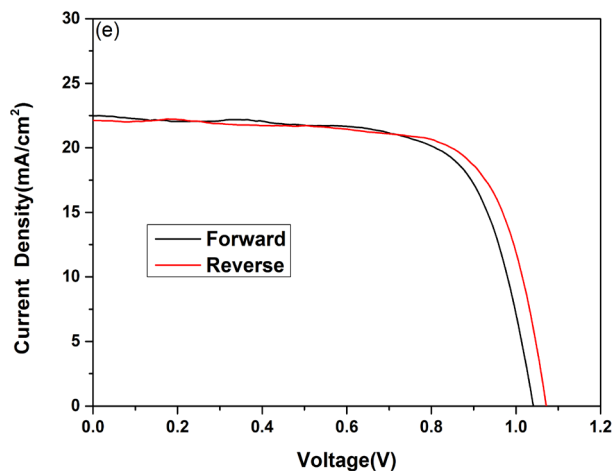


Figure 6. J-V curves of perovskite solar cells prepared on the electron transport layer of tin oxide based on different proportions; the methanol-water ratio of the precursor solution is (a) 3:1; (b) 5:1; (c) 7:1; (d) 9:1; (e) 11:1

图 6. 不同 SnO₂ 电子传输层上制备的钙钛矿太阳能电池的 J-V 曲线，前驱体溶液的醇水比为(a) 3:1; (b) 5:1; (c) 7:1; (d) 9:1; (e) 11:1

Table 2. Key parameters of batteries based on 9:1 tin oxide electron transport layer

表 2. 基于醇水比为 9:1 的前驱体溶液制备的氧化锡电子传输层制备的电池的关键参数

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Forward	1.03	24.75	75.08	19.16
Reverse	1.02	24.65	74.68	18.50

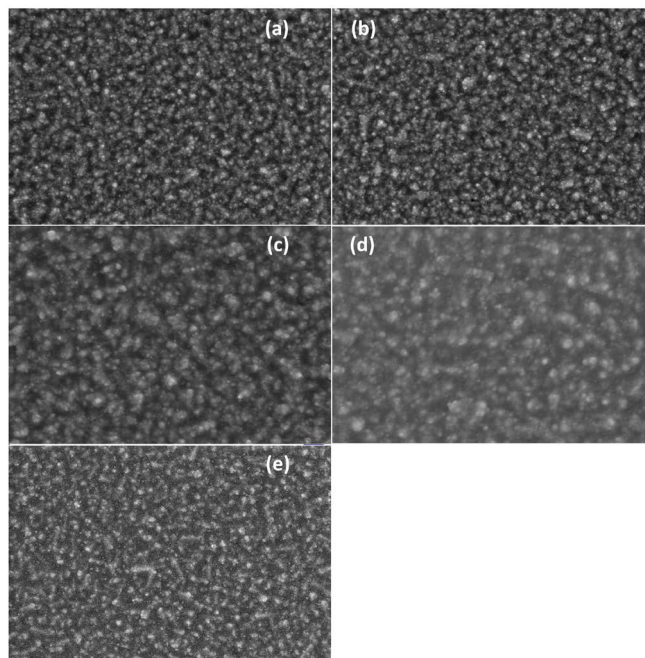


Figure 7. SEM photos of the SnO₂ electron transport layers on FTO/glass. (a) 3:1; (b) 5:1; (c) 7:1; (d) 9:1; (e) 11:1

图 7. 在 FTO/玻璃上用不同的醇水比前驱体溶液制备的 SnO₂ 电子传输层的扫描电镜图。(a) 3:1; (b) 5:1; (c) 7:1; (d) 9:1; (e) 11:1

为了进一步探讨 9:1 电子传输层制备的电池的性能, 我们测试了其外量子效率, 结果见图 8, 从图中我们可以看出积分电流为 23.13 mA/cm^2 , 接近于 J-V 曲线短路电流数值。

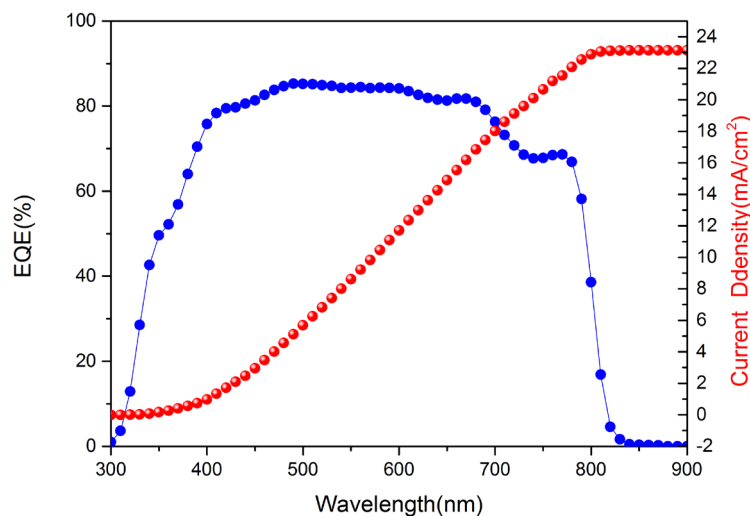


Figure 8. Schematic diagram of the external quantum efficiency (EQE) of the battery prepared based on the 9:1 SnO_2 electron transport layer

图 8. 在醇水比 9:1 前驱体制备的 SnO_2 电子传输层上制备的电池的外量子效率示意图

4. 结论

通过采用甲醇和水混溶解氯化亚锡进行反应的方法制备了 SnO_2 胶体并用旋涂低温退火的方法制备了 SnO_2 电子传输层, 研究了不同比例的甲醇和水制备的氧化锡电子传输层的性能, 研究发现当甲醇与水的比例为 9:1 时配备的氧化锡胶体制备的电子传输层性能最好, 制备的钙钛矿电池可以获得最佳的光电转换效率 19.16%, 同时可以有效降低回滞。较高的光电转化效率来自电子传输层的致密的形貌和较高的透射率。本工作提供了一种制备 SnO_2 电子传输层的简单而有效的方法。

参考文献

- [1] Zhou, H., Chen, Q., Li, G., Luo, S., Song, T.-B., Duan, H.-S. and Yang, Y. (2014) Interface Engineering of Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Science*, **345**, 542-546. <https://doi.org/10.1126/science.1254050>
- [2] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. and Miyasaka, T. (2009) Organo-Metal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 6050-6051. <https://doi.org/10.1021/ja809598r>
- [3] Kim, H.-S., Lee, C.-R., Im, J.-H., Lee, K.-B., Moehl, T., Marchioro, A. and Park, N.-G. (2012) Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%. *Scientific Reports*, **2**, Article No. 591. <https://doi.org/10.1038/srep00591>
- [4] Liu, M., Johnston, M.B. and Snaith, H.J. (2013) Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition. *Nature*, **501**, 395-398. <https://doi.org/10.1038/nature12509>
- [5] Im, J.-H., Jang, I.-H., Pellet, N., Grätzel, M. and Park, N.-G. (2014) Growth of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Cuboids with Controlled Size for High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Nature Nanotechnology*, **9**, 927-932. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.181>
- [6] Jeon, N.J., Noh, J.H., Yang, W.S., Kim, Y.C., Ryu, S., Seo, J. and Seok, S.I. (2015) Compositional Engineering of Perovskite Materials for High-Performance Solar Cells. *Nature*, **517**, 476-480. <https://doi.org/10.1038/nature14133>
- [7] Saliba, M., Matsui, T., Seo, J.-Y., Domanski, K., Correa-Baena, J.-P., Nazeeruddin, M.K. and Grätzel, M. (2016) Cesium-Containing Triple Cation Perovskite Solar Cells: Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency. *Ener-*

- gy & Environmental Science*, **9**, 1989-1997. <https://doi.org/10.1039/C5EE03874J>
- [8] Yang, W.S., Park, B.-W., Jung, E.H., Jeon, N.J., Kim, Y.C., Lee, D.U. and Seok, S.I. (2017) Iodide Management in Formamidinium-Lead-Halide-Based Perovskite Layers for Efficient Solar Cells. *Science*, **356**, 1376-1379. <https://doi.org/10.1126/science.aan2301>
- [9] Jeon, N.J., Na, H., Jung, E.H., Yang, T.-Y., Lee, Y.G., Kim, G. and Seo, J. (2018) A Fluorene-Terminated Hole-Transporting Material for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Nature Energy*, **3**, 682-689. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0200-6>
- [10] Min, H., Kim, M., Lee, S.-U., Kim, H., Kim, G., Choi, K. and Seok, S.I. (2019) Efficient, Stable Solar Cells by Using Inherent Bandgap of α -Phase Formamidinium Lead Iodide. *Science*, **366**, 749-753. <https://doi.org/10.1126/science.aay7044>
- [11] The National Renewable Energy Laboratory of the U.S. Department of Energy (2020) Best Research Cell Efficiency Chart. <https://www.nrel.gov/pv/cellefficiency.html>
- [12] Lin, Q., Armin, A., Nagiri, R.C.R., Burn, P.L. and Meredith, P. (2014) Electro-Optics of Perovskite Solar Cells. *Nature Photonics*, **9**, 106-112. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.284>
- [13] Yin, W.-J., Shi, T. and Yan, Y. (2014) Unique Properties of Halide Perovskites as Possible Origins of the Superior Solar Cell Performance. *Advanced Materials*, **26**, 4653-4658. <https://doi.org/10.1002/adma.201306281>
- [14] Yang, D., Zhou, X., Yang, R., Yang, Z., Yu, W., Wang, X. and Chang, R.P.H. (2016) Surface Optimization to Eliminate Hysteresis for Record Efficiency Planar Perovskite Solar Cells. *Energy & Environmental Science*, **9**, 3071-3078. <https://doi.org/10.1039/C6EE02139E>
- [15] Chen, W., Wu, Y., Yue, Y., Liu, J., Zhang, W., Yang, X. and Han, L. (2015) Efficient and Stable Large-Area Perovskite Solar Cells with Inorganic Charge Extraction Layers. *Science*, **350**, 944-948. <https://doi.org/10.1126/science.aad1015>
- [16] Ke, W., Zhao, D., Cimaroli, A.J., Grice, C.R., Qin, P., Liu, Q. and Fang, G. (2015) Effects of Annealing Temperature of Tin Oxide Electron Selective Layers on the Performance of Perovskite Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 24163-24168. <https://doi.org/10.1039/C5TA06574G>
- [17] Liu, D. and Kelly, T.L. (2013) Perovskite Solar Cells with a Planar Heterojunction Structure Prepared Using Room-Temperature Solution Processing Techniques. *Nature Photonics*, **8**, 133-138. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.342>
- [18] Ke, W., Fang, G., Liu, Q., Xiong, L., Qin, P., Tao, H. and Yan, Y. (2015) Low-Temperature Solution-Processed Tin Oxide as an Alternative Electron Transporting Layer for Efficient Perovskite Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 6730-6733. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01994>
- [19] Ren, X., Yang, D., Yang, Z., Feng, J., Zhu, X., Niu, J. and Liu, S.F. (2017) Solution-Processed Nb:SnO₂ Electron Transport Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 2421-2429. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13362>
- [20] Liu, H., Chen, Z., Wang, H., Ye, F., Ma, J., Zheng, X. and Fang, G. (2019) A Facile Room Temperature Solution Synthesis of SnO₂ Quantum Dots for Perovskite Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 10636-10643. <https://doi.org/10.1039/C8TA12561A>
- [21] Jiang, Q., Chu, Z., Wang, P., Yang, X., Liu, H., Wang, Y. and You, J. (2017) Planar-Structure Perovskite Solar Cells with Efficiency beyond 21%. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1703852. <https://doi.org/10.1002/adma.201703852>