

基于喷涂法制备氧化锡薄膜的钙钛矿太阳能电池

王 熹^{1,2}, 赵志国^{1*}, 秦校军¹, 熊继光¹, 董 超¹, 白 阳², 李煜璟², 陈 棋^{2*}

(1. 中国华能集团 清洁能源技术研究院有限公司, 北京 102209;

2. 北京理工大学 材料学院, 北京 100081)

摘要:电子传输层对于钙钛矿太阳能电池载流子的抽取与传输起着至关重要的作用,氧化锡由于其优异特性被作为电子传输层广泛应用于正式平板结构钙钛矿太阳能电池中。而目前制备氧化锡薄膜的工艺方法无法满足大面积、自动化等工业需求,亟待发掘新的工艺手段。为解决此问题,本文使用喷涂法成功制备了高质量的氧化锡薄膜。实验结果表明,基于喷涂法制备氧化锡薄膜的钙钛矿太阳能电池对于氧化锡薄膜的厚度有较高的依赖性,通过优化薄膜厚度,电池的光电转化效率可达到 15.72%;喷涂得到的氧化锡薄膜存在咖啡环现象,使得串联电阻提高,限制了光电转化效率,但可以通过进一步细化液滴来解决。本文为钙钛矿产业化进程中高质量氧化锡薄膜的制备提供了新的思路与方法。

关键词:钙钛矿太阳能电池;电子传输层;氧化锡;喷涂法

中图分类号:O649.4 文献标识码:A doi:10.3788/CO.20191205.1040

Perovskite solar cells based on a spray-coating tin oxide film

WANG Xi^{1,2}, ZHAO Zhi-guo^{1*}, QIN Xiao-jun¹, XIONG Ji-guang¹,
DONG Chao¹, BAI Yang², LI Yu-jing², CHEN Qi^{2*}

(1. Huaneng Group Clean Energy Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 102209, China;

2. School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

* Corresponding author, E-mail: qic@bit.edu.cn; zg_zhao@qny.chng.com.cn

Abstract: The electron transport layer (ETL) plays a crucial role in carrier extraction and transportation in perovskite solar cells. Tin(IV) oxide is widely used as ETL-material in planar perovskite solar cells due to its excellent properties. However, current processes for tin oxide film preparation can hardly meet industrial requirements, such as large-scale and automatic fabrication. Therefore, developing a new fabrication method suitable for industrialization is in urgent demanded. To solve this problem, a high-quality tin oxide film was successfully created using the spray coating method. Experimental results show that the performance of the perovskite solar cells is highly dependent on the thickness of the spray-coated tin oxide film. By optimizing film thickness, power conversion efficiency (PCE) can be improved to 15.72%. The film exhibits a coffee ring phenomenon, which increases the series resistance and limits the PCE. That can be solved by further decrea-

收稿日期:2019-03-07;修订日期:2019-04-03

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 51673025)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No. 51673025)

sing the size of the droplets. This paper demonstrates a new method for the fabrication of high-quality, highly adaptable tin oxide films for the industrialization of perovskite solar cells.

Key words: perovskite solar cells; electron transport layer; tin oxide; spraying-coating method

1 引言

钙钛矿太阳能电池作为第三代太阳能电池,近十年来,由于其钙钛矿层的优异特性而受到了广泛的关注。自2009年日本科学家 miyasaka 首次报道钙钛矿太阳能电池^[1]以来,钙钛矿太阳能电池的光电转换效率已经从起初的3.9%提升到23.7%^[2-5]。通过调控电子/空穴传输层,促进载流子发生分离并传输到对应的电极,对于制备高效的钙钛矿太阳能电池有着非常大的意义。传统的电子传输层材料 TiO₂,在界面对电荷的抽取效率并不尽如人意,并且其在紫外光下会导致钙钛矿分解^[6],影响整个器件的稳定性。氧化锡作为电子传输层,与钙钛矿的能级可以很好地进行匹配,且具有较高的电子迁移率以及良好的稳定性^[7]。此外,其低温制备的低能耗工艺特性,使其在近年来,尤其在平板钙钛矿太阳能电池研究领域,受到广泛的关注。

现阶段,在钙钛矿太阳能电池的制备流程中,制备氧化锡薄膜的工艺有如下几种:旋涂法^[8]、原子层沉积法(Atomic Layer Deposition, ALD)^[9]、化学浴沉积(Chemical Bath Deposition, CBD)^[10]、水热法^[11]、燃烧法^[12]和电化学沉积法^[13]。其中已发表在文章中的最高效率是由旋涂法制备的、由氧化锡纳米晶作为电子传输层的小面积电池,效率可以达到21.6%^[8]。但是,大面积化是钙钛矿太阳能电池走向商用的必由之路,而旋涂法显然不能实现在1 m²甚至更大的基底上旋涂均匀平整的几纳米到几十纳米厚的氧化锡薄膜,所以在钙钛矿太阳能电池制备流程中,新的氧化锡薄膜制备工艺亟待被发掘。

现有很多种氧化锡薄膜制备方法^[14-15],而喷涂法是制备氧化物薄膜的传统工艺^[16-21],其成本低,操作简单,可完全程序化,并可用于晶体薄膜的大面积制备,完全满足钙钛矿太阳能电池产业化的工艺要求。经调研,在钙钛矿太阳能电池的

制备方面,目前没有喷涂工艺用于制备氧化锡薄膜的报道。本文首次使用喷涂法来制备氧化锡薄膜。通过对气体流速、液体流量、氧化锡前驱体溶液的成分、基底温度以及喷涂时间的调节和优化,使用两步法 FAMACsIClBr 体系实现了15.72%的器件效率。但该方法仍存在由于咖啡环现象导致的薄膜均匀性差的问题,该问题可通过调节喷涂参数以进一步细化液滴来解决。

2 实验部分

2.1 原料

无水 SnCl₂ 购买于 Alfa Aesar 公司。珠状碘化铅与氧化锡纳米晶水溶液购买于 Alfa Aesar 公司。CsI 购买于 dramas-beta 公司。锂盐 Bis(trifluoromethane) sulfonimide lithium salt 购买于 Aldrich 公司。TBP(4-(tert-Butyl)pyridine) 购买于 Ark Pharm 公司。Spiro-OMeTAD 购买于杭州众能公司。IPA、氯苯、乙腈、DMF、DMSO 购买于 Sigma-Aldrich 公司。MAI、FAI、MABr 以及 MAcl 由实验室合成制得。

2.2 器件制备

2.2.1 前驱体溶液的制备

氧化锡前驱体溶液:称取1 mmol 无水氯化亚锡溶解于1 mL 乙醇中,封好在50 °C 热台上搅拌2 h,使用0.2 μm 孔径的聚四氟乙烯滤头过滤,得到原液。将原液在无水乙醇中稀释40倍,得到0.025 mol/L 氯化亚锡的乙醇溶液。

阳离子溶液:将19 mg MAI、40 mg FAI、6 mg MABr、5 mg MAcl 加入到1 mL 的 IPA 溶液中,不加热搅拌2 h,配制阳离子溶液。

碘化铅溶液:将600 mg PbI₂、18 mg CsI 加入到100 μL DMSO 和900 μL 的 DMF 溶液中,70 °C 加热搅拌1 h,制得 PbI₂ 的前驱体溶液。

Spiro-OMeTAD 溶液:将26 mg 锂盐溶解在100 μL 乙腈中,配置锂盐溶液。将75 mg 的 Spiro 溶解在1 mL 的氯苯中。再加入35 μL 的锂盐溶

液和 30 μL 的 TBP。避光不加热搅拌 3 h。

2.2.2 钙钛矿太阳能器件的制备

ITO 基底的处理: 在使用 ITO 基底时, 先对 ITO 基底进行清洗处理; 随后, 乙醇浸泡, 并超声 30 min; 紧接着用超纯水浸泡, 并加入洗洁剂, 超声 30 min; 然后用无尘布搓洗基底; 搓洗后再浸泡入超纯水中, 超声 30 min; 最后再浸入乙醇溶液中, 超声 30 min。使用前, 将 ITO 基片吹干, 并放入 UV 箱中进行紫外线处理 30 min, 进一步清除表面残留的有机物, 并增加浸润性。

喷涂法制备氧化锡薄膜: 打开干燥空气发生器, 压缩空气压力为 0.4 MPa。将 3 片 ITO 基底放置于载玻片上, 用高温胶带将其固定。将载玻片置于 250 $^{\circ}\text{C}$ 热台上, 使得喷枪与载玻片距离为 20 cm, 恒温 1 min。打开喷涂, 喷雾从喷枪喷出, 待喷雾稳定, 操控喷枪从载玻片一端移动至另一端, 到达后返回, 喷涂持续一段时间后自动停止。将载玻片在热台上退火 5 min 后取下。

旋涂法制备氧化锡薄膜: 用在 Alfa Aesar 购买的氧化锡纳米晶水溶液进行旋涂, 转速为 3 000 r/min, 时间为 30 s, 将旋涂后的氧化锡薄膜放置于 150 $^{\circ}\text{C}$ 热台上退火 30 min。

钙钛矿层的制备: 将喷涂后的氧化锡薄膜放入 UV 箱中做紫外线处理 15 min 后, 移入手套箱。首先旋涂 PbI_2 , 转速为 2 300 r/min, 时间为 30 s, 70 $^{\circ}\text{C}$ 退火 1 min; 紧接着旋涂阳离子, 转速为 2 000 r/min, 时间为 30 s, 全部旋涂完成后, 一并拿出手套箱在 150 $^{\circ}\text{C}$ 空气氛围内退火 15 min。制备钙钛矿层结束。

空穴传输层的制备: 将制备好的钙钛矿薄膜移入手套箱, 旋涂 Spiro。转速为 3 000 r/min, 时间为 30 s, 得到紫色的 Spiro 薄膜。

电极的蒸镀: 将经历上述步骤后得到的器件在氧气氛围内放置 12 h 后, 用刀片将器件右侧刮出宽约 3 mm 的公用电极, 后将器件放入蒸镀仪中, 蒸镀 150 nm 厚的银电极, 至此, 得到完整的钙钛矿太阳能电池。

2.3 表征

J-V 曲线的表征: 在空气中, 在光强度为 1 sun 且 AM1.5G 的模拟太阳光下通过 Keithley 2400 测定钙钛矿太阳能电池器件的电流密度-电压(J-V)

曲线。

形貌的表征: 在 5 kV 加速电压条件下, 使用日立 S-4800 型号的扫描电子显微镜对喷涂得到的最优条件下的氧化锡薄膜进行形貌表征。

3 结果和讨论

由喷涂法制备的钙钛矿太阳能器件结构如图 1 所示, 其详细制备过程可见实验部分。

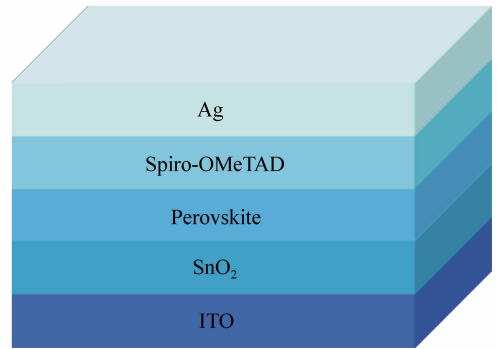


图 1 钙钛矿太阳能电池的结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of perovskite solar cell

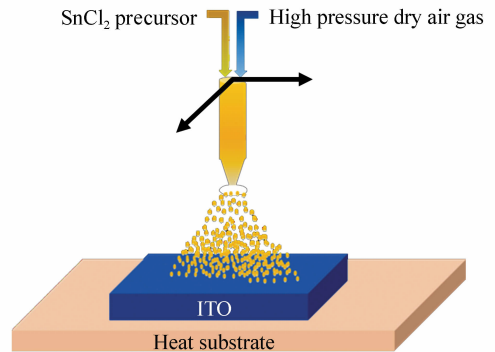
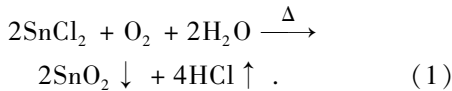


图 2 喷涂装置及过程示意图

Fig. 2 Schematic of spraying machine and spraying process

喷涂装置以及喷涂过程示意图如图 2 所示。喷涂装置由 3 部分组成: 滑轨, 喷笔与热台。喷笔固定在滑轨上, 可以使喷笔按计算机程序实现自动化移动; 喷笔连接有输液管与输气管, 当喷笔被打开, 高压空气从输气管中流出, 带动液体从喷头喷出, 形成喷雾。氯化亚锡的醇溶液喷雾与 ITO 基底接触, 由热台提供的热量使得喷雾中的乙醇

溶剂极速蒸发,前驱体水解并与空气中的氧气发生反应,沉积形成氧化物薄膜。喷涂操作步骤详见实验部分。发生如下化学反应(1):



在实验中,发现由喷涂得到的氧化锡薄膜厚度对器件的光电性能有着较大的影响,因此在固定热台温度(250 ℃)、喷涂距离(20 cm),以及液体流量(6 L/min)、气体压力(0.4 MPa)和流量(6 mL/min)下,使用一定浓度的前驱体溶液(0.025 mol/L)对器件的厚度进行了优化与调节。通过控制喷涂(喷雾扫过ITO玻璃)的时间,以控制氧化锡的厚度,得到喷涂时间与器件效率之间的关系如图3(a)所示。选择了40、50、55和80 s 4个条件进行喷涂,实现薄膜由薄到厚的4个不同厚度,得到的光电性能如表1所示。当喷涂时间为40 s时,由于薄膜较薄,载流子易发生隧穿,对空穴的阻挡能力较差;且可能对ITO覆盖不完全导致其部分裸露,界面缺陷较多,导致开路电压(V_{oc})、短路电流(J_{sc})以及填充因子(FF)都较低,故光电转换效率较低。当将喷涂时间延长至50 s时,3项参数都得以提升,此时薄膜变得致密,对

ITO的覆盖更好,且厚度增加,提升了对空穴的阻挡能力。当延长喷涂时间达到55 s时,可得到最优的器件性能为反扫(旋加在器件上的偏压从1.2 V降至-0.1 V,扫描速度为0.2 V/s)15.72%。最优器件的J-V图如图3(b)所示,可以观察到器件存在一定的迟滞现象。原因可能有3点:(1)钙钛矿太阳能电池中的离子迁移现象;(2)钙钛矿本身的铁电性质;(3)界面处的电荷积累^[22]。通过进一步的界面修饰可以改善甚至消除迟滞效应^[23]。但当继续延长喷涂时间至80 s时, V_{oc} 、 J_{sc} 与 FF 都急剧下降,说明膜过厚,影响了载流子的传输,且 V_{oc} 下降说明界面存在较多的非辐射复合,导致电压损失较多。图4反映了器件串联电阻、并联电阻与氧化锡厚度的关系,由图4可知,适当的厚度对于器件光电性能非常重要。串联电阻随喷涂时间先减小后增大,而并联电阻则先增大后减小。在喷涂时间较短时器件串联电阻很大,这是由于氧化锡不致密不平整,使得其与钙钛矿之间的接触较差,也影响钙钛矿在其上的生长,而且钙钛矿薄膜小孔较多,传输严重受阻,导致串联电阻较大,并且载流子复合严重,并联电阻也较低。随着喷涂时间增加,氧化锡薄膜变得

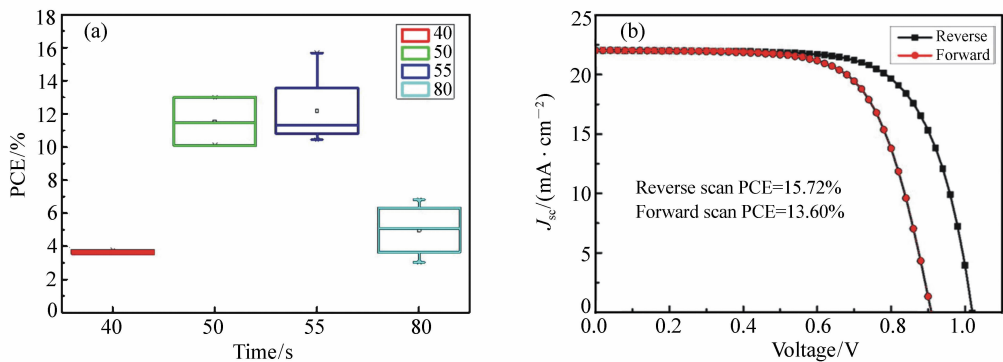


图3 (a) 器件性能与喷涂时间的关系;(b) 器件的J-V曲线图

Fig. 3 (a) Relation between device performance and spraying time; (b) J-V curve of the device with optimal performance

表1 不同喷涂时间下氧化锡器件的光电性能

Tab. 1 Photoelectric performance of devices with spray-coating SnO₂ films prepared with different spraying time

Time/s	V_{oc}/V	$J_{sc}/(A \cdot cm^{-2})$	PCE/%	$FF/\%$
40	0.84	13.02	3.80	34.62
50	0.95	21.87	13.03	62.87
55	1.02	22.03	15.72	70.03
80	0.87	18.65	6.87	42.16

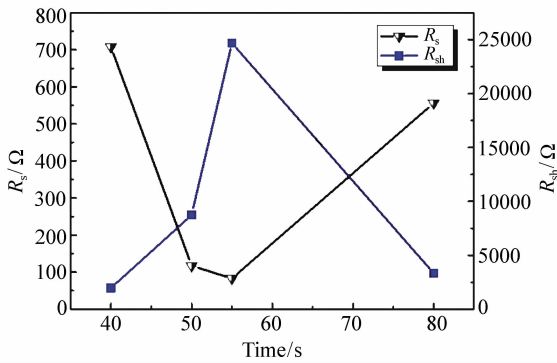


图 4 器件串联电阻、并联电阻与喷涂时间的关系

Fig. 4 Relation between the series resistance, shunt resistance of solar cells and spraying time

更加致密,串联电阻减小,并联电阻增大,整体光电性能变好。当进一步增加喷涂时间,薄膜增厚的同时薄膜中缺陷也不断增多,小孔使得串联电

阻增大,进而影响器件的性能,使得光电转化效率变低。

将基于旋涂氧化锡的钙钛矿太阳能电池与喷涂氧化锡的钙钛矿太阳能电池做比较。喷涂氧化锡器件的光电流为 22.03 mA/cm^2 ,开路电压为 1.02 V ,与基于旋涂法氧化锡的钙钛矿太阳能电池相比都偏低(表 2),且串联电阻为 83.036Ω ,为旋涂氧化锡器件($R_{sh} = 46.5 \Omega$)的近两倍,说明基于喷涂氧化锡的器件有较大的光电压与光电流损耗,造成器件性能未能达到最高水准。分析认为,与旋涂氧化锡器件相比,喷涂氧化锡与钙钛矿之间的界面缺陷更多,这可能是造成电池开路电压和短路电流偏低的原因,对氧化锡薄膜进行了形貌表征,认为界面问题与喷涂氧化锡所形成的咖啡环的形成有关。

表 2 两种工艺之间最优器件性能对比

Tab. 2 Photoelectrical performance comparison for the devices prepared by spinning coating and spraying coating devices

Type	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	PCE/%	FF/%
Spinnig coating	1.04	22.43	18.14	77.48
Spraying coating	1.02	22.03	15.72	70.03

本文分别测定了基于最优化喷涂氧化锡太阳能电池与基于旋涂氧化锡太阳能电池的电化学阻抗图谱,结果如图 5 所示,横坐标 Z' 为电化学阻抗实部,纵坐标 Z'' 为电化学阻抗虚部。可观察到喷涂氧化锡基电池由两个半圆组成,前一个半圆表示传输阻抗,后一个半圆表示复合阻抗,而旋涂氧化锡基电池的前一个半圆较为明显,后一个半圆并不明显,通过比较二者可以发现:喷涂氧化锡电池的传输阻抗和旋涂氧化锡电池相当,但是复合阻抗却比旋涂氧化锡电池小很多,反映出在喷涂氧化锡电池中载流子有更大的复合概率,也就有更多的缺陷态^[24]。这一现象可以归结为咖啡环效应导致的氧化锡均匀性较差,从而使得其上沉积的钙钛矿质量变差。

喷涂法得到的氧化锡薄膜形貌如图 6 所示。可以清晰地观察到,薄膜中存在微米级别的不均匀区域,可认为是喷涂液滴形成时的咖啡环效应。本文制备了不同厚度的喷涂氧化锡薄膜(如

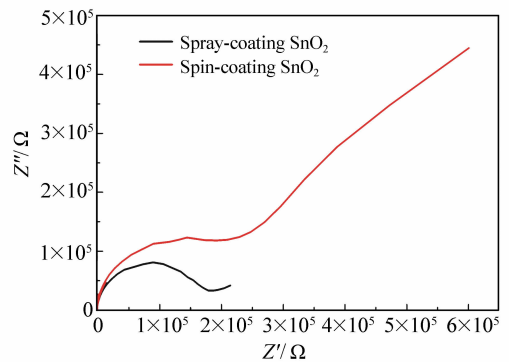


图 5 基于最优化喷涂氧化锡(1)与基于旋涂氧化锡(2)的器件电化学阻抗 Nyquist 谱图

Fig. 5 Nyquist plots for EIS measurement of optimal spray-coating- SnO_2 -based and spin-coating- SnO_2 -based solar cells

图 7),在光学显微镜下发现咖啡环效应随氧化锡薄膜厚度增加变得更加显著,同时氧化锡薄膜的质量也随之变差。咖啡环形成的原因是:液滴为

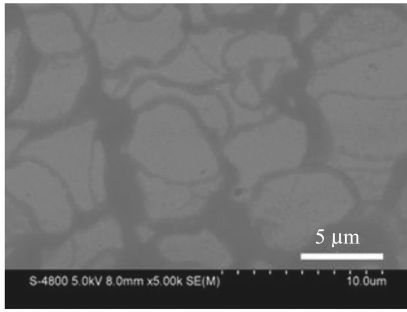


图6 在最优化条件下的喷涂氧化锡扫描电子显微镜图谱

Fig.6 SEM image of spraying SnO₂ under optimized condition

保持最低的表面能而维持凸球形状,因此液滴的边缘蒸发速率要快于中间,带动中间的液体向边缘流动,溶质易于在边缘积累而形成环。咖啡环处薄膜的厚度大于中间区域的厚度,从而严重影响了薄膜的均匀性,提升了串联电阻,导致

效率。咖啡环目前是喷涂工艺面临的技术难题。针对咖啡环问题,有以下解决思路:(1)升高基底温度;(2)稀释溶液;(3)适量加入表面活性剂,产生马氏流,减缓溶质的堆积^[25]。针对前两种思路,进行一系列优化后得到 250 °C 和 0.025 mol/L 的基底温度和溶液浓度参数,且发现使用高压气喷装置时,在 ITO 基底能承受的温度范围内,无法完全消除咖啡环。但通过分析得知,升高基底温度出发点是希望液滴不接触热基底,使得盐蒸汽在基底上形核结晶,而抑制咖啡环的产生^[26];稀释溶液和添加表面活性剂是对液滴改性来缓解咖啡环的显著程度,无法达到对咖啡环完全抑制的效果。因此,认为需引入适当的技术手段,使液滴在接触热基底前便完全挥发成气态。而在有限的温度区间内,可通过细化液滴,如超声雾化^[27]来解决这一问题,因此,进一步细化液滴或可有效解决咖啡环问题。

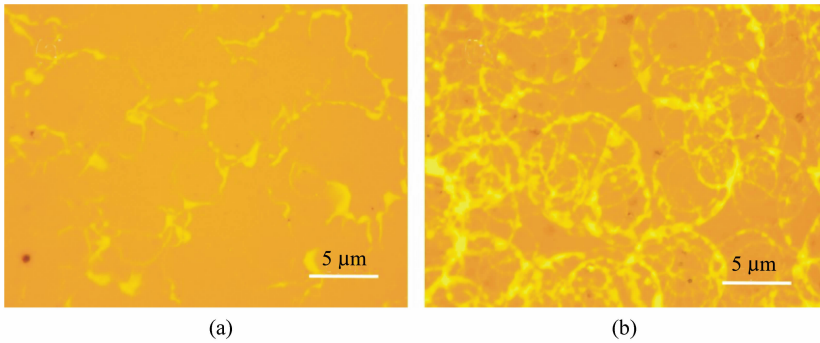


图7 (a)喷涂时间为 40 s 和(b)喷涂时间为 80 s 的氧化锡薄膜光学显微镜图谱

Fig.7 Optical microscopic images of spray-coating SnO₂ with spraying time of (a)40 s and 80 s(b)

4 结 论

本文使用由喷涂法制备的氧化锡薄膜作为电子传输层,实现了钙钛矿太阳能电池 15.72% 的光电转化效率,且可以完全实现自动化,对未来钙钛矿太阳能电池的大面积化以及工业化具有重要

的意义。虽然在高压气喷工艺制备的氧化锡薄膜中存在咖啡环现象,使得薄膜均匀性以及平整度与旋涂法制备的氧化锡薄膜相比较差,但可以通过进一步细化液滴来解决。因此,认为喷涂法有望成为钙钛矿产业化进程中制备高质量氧化锡薄膜的重要方法。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] ZHOU H P, CHEN Q, LI G, *et al.*. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells[J]. *Science*, 2014, 345

- (6196):542-546.
- [3] 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.
- [4] BI D Q, YI C Y, LUO J SH, *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.
- [5] National Renewable Energy Laboratory. Best research-cell efficiency[EB/OL]. <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>.
- [6] LEIJTENS T, EPERON G E, PATHAK S, *et al.*. Overcoming ultraviolet light instability of sensitized TiO₂ with meso-structured organometal tri-halide perovskite solar cells[J]. *Nature Communications*, 2013, 4:2885.
- [7] JIANG Q, ZHANG X W, YOU J B. SnO₂: a wonderful electron transport layer for perovskite solar cells[J]. *Small*, 2018, 14(31):1801154.
- [8] JIANG Q, CHU Z M, WANG P Y, *et al.*. Planar-structure perovskite solar cells with efficiency beyond 21% [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(46):1703852.
- [9] BAENA J P C, STEIER L, TRESS W, *et al.*. Highly efficient planar perovskite solar cells through band alignment engineering[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(10):2928-2934.
- [10] ANARAKI E H, KERMANPUR A, STEIER L, *et al.*. Highly efficient and stable planar perovskite solar cells by solution-processed tin oxide[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(10):3128-3134.
- [11] 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.
- [12] LIU X, TSAI K W, ZHU Z L, *et al.*. A low-temperature, solution processable tin oxide electron-transporting layer prepared by the dual-fuel combustion method for efficient perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(13):1600122.
- [13] CHEN J Y, CHUEH C C, ZHU Z L, *et al.*. Low-temperature electrodeposited crystalline SnO₂ as an efficient electron-transporting layer for conventional perovskite solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 164:47-55.
- [14] 胡明江, 晋兵营. 基于 CuO/ZnO 异质结纳米花的薄膜型丙酮传感器研究[J]. *分析化学*, 2019, 47(3):363-370.
HU M J, JIN B Y. Research on film type acetone sensor based on copper oxide/zinc oxide heterostructure nanoflower[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(3):363-370. (in Chinese)
- [15] 王艺, 姜晓, 谭峰, 等. 新型氧化铈/氧化锆-梯度扩散薄膜技术用于水体和沉积物中无机砷的形态分析[J]. *分析化学*, 2018, 46(11):1829-1835.
WANG Y, JIANG X, TAN F, *et al.*. CeO₂/ZrO₂-based diffusive gradients in thin films technique for measurement of As(Ⅲ) and As(V) in water and sediment[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(11):1829-1835. (in Chinese)
- [16] 黄芳龙, 陈旦初. 金属氧化物薄膜的超声雾化喷涂[J]. *太阳能学报*, 1989, 10(4):418-420.
HUANG F L, CHEN D CH. Ultrasonic atomization spraying of metal oxide film[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 1989, 10(4):418-420. (in Chinese)
- [17] 贾莉, 吕喆, 黄喜强, 等. 用于燃料电池的氧化锆薄膜制备方法进展[J]. *电源技术*, 2004, 28(7):449-451.
JIA L, LÜ ZH, HUANG X Q, *et al.*. Progress on manufacturing of zirconia film for fuel cells[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2004, 28(7):449-451. (in Chinese)
- [18] KRUNKS M, MELLIKOV E. Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method[J]. *Thin Solid Films*, 1995, 270(1-2):33-36.
- [19] SHINDE V R, MAHADIK S B, GUJAR T P, *et al.*. Supercapacitive cobalt oxide (Co₃O₄) thin films by spray pyrolysis [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(20):487-7492.
- [20] PEREDNIS D, GAUCKLER L J. Thin film deposition using spray pyrolysis[J]. *Journal of Electroceramics*, 2005, 14(2):103-111.
- [21] SHAMALA K S, MURTHY L C S, RAO K N. Studies on tin oxide films prepared by electron beam evaporation and spray

pyrolysis methods[J]. *Bulletin of Materials Science*,2004,27(3):295-301.

- [22] CHEN B, YANG M J, PRIYA S, *et al.*. Origin of J-V hysteresis in perovskite solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*,2016,7(5):905-917.
- [23] TU B, SHAO Y F, CHEN W, *et al.*. Novel molecular doping mechanism for n-doping of SnO₂ via triphenylphosphine oxide and its effect on perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*,2019,31(15):1805944.
- [24] GUILLÉN E, RAMOS F J, ANTA J A, *et al.*. Elucidating transport-recombination mechanisms in perovskite solar cells by small-perturbation techniques[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*,2014,118(40):22913-22922.
- [25] 孙加振, 卞旻翔, 宋延林. 喷墨打印中“咖啡环”效应的调控及应用[J]. *化学进展*,2015,27(8):979-985.
SUN J ZH, KUANG M X, SONG Y L. Control and application of “coffee ring” effect in inkjet printing[J]. *Progress in Chemistry*,2015,27(8):979-985. (in Chinese)
- [26] SEARS W M, GEE M A. Mechanics of film formation during the spray pyrolysis of tin oxide[J]. *Thin Solid Films*,1988,165(1):265-277.
- [27] 张培旭, 金永日, 崔俐, 等. 基于超声喷泉的超声雾化结合固相萃取法提取西洋参叶中8种人参皂苷[J]. *分析化学*,2018,46(4):594-600.
ZHANG P X, JIN Y R, CUI L, *et al.*. Extraction of eight ginsenosides from leaves of *Panax quinquefolium* L. by ultrasonic fountain-based ultrasonic-assisted nebulization extraction coupled with solid phase extraction[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*,2018,46(4):594-600. (in Chinese)

作者简介:



王 熹(1998—),男,河南安阳人,2016年进入北京理工大学材料学院学习,2018年进入华能集团清洁能源研究院参加钙钛矿太阳能电池的产业化项目实习,主要从事有机无机杂化金属卤素钙钛矿太阳能电池的研究。E-mail:1120162210@bit.edu.cn



赵志国(1983—),男,河北霸州人,2007年于清华大学获得学士学位,2012年于中国科学院化学研究所获得博士学位,目前在中国华能集团清洁能源技术研究院担任高级工程师,从事新能源、光伏领域的技术研发与产业化工作。E-mail:zg_zhao@qny.chng.com.cn



陈 棋(1982—),男,江苏无锡人,教授、博士生导师,2007年于清华大学获得硕士学位,2012年于加州大学洛杉矶分校获得博士学位,主要从事有机无机杂化及复合材料的开发与应用方面的研究,包括光电材料制备、薄膜太阳能电池的制备及工艺开发等交叉前沿项目。E-mail:qic@bit.edu.cn