

## SnO<sub>2</sub>双层电子传输层对钙钛矿太阳能电池界面电荷传输的影响

罗媛<sup>1,2,3</sup> 张桂林<sup>1,2,3</sup> 马书鹏<sup>1,2,3</sup> 朱从潭<sup>1,2,3</sup> 陈甜<sup>1,2,3</sup>

张林<sup>1,2,3</sup> 朱刘<sup>4,5</sup> 郭学益<sup>1,2,3</sup> 杨英<sup>\*,1,2,3</sup>

(<sup>1</sup>中南大学冶金与环境学院,长沙 410083)

(<sup>2</sup>有色金属资源循环利用湖南省重点实验室,长沙 410083)

(<sup>3</sup>有色金属资源循环利用国家地方联合工程中心,长沙 410083)

(<sup>4</sup>广东省高性能薄膜太阳能材料企业重点实验室,清远 511517)

(<sup>5</sup>清远先导材料有限公司,清远 511517)

**摘要:** 为了改善基于SnO<sub>2</sub>电子传输层的钙钛矿太阳能电池的界面电荷传输特性和迟滞现象,我们采用低温溶液处理工艺制备了4种不同类型的SnO<sub>2</sub>电子传输层用于钙钛矿太阳能电池,包括由SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O溶胶-凝胶层(Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>)、SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O溶胶-凝胶层(Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>)和SnO<sub>2</sub>纳米颗粒层(NP-SnO<sub>2</sub>)与SnO<sub>2</sub>胶体层(Col-SnO<sub>2</sub>)两两相互作用形成的同质结SnO<sub>2</sub>双层电子传输层和Col-SnO<sub>2</sub>单层电子传输层;并系统研究了不同SnO<sub>2</sub>双层电子传输层对器件光电性能和迟滞现象的影响。通过扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、稳态光致发光(PL)、电化学阻抗(EIS)和稳定性测试等表征证实,在Col-SnO<sub>2</sub>层下方插入Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>层可更好地形成紧密接触,两者相互作用形成平滑紧凑的SnO<sub>2</sub>双层纳米晶体结构与钙钛矿层之间具有良好的界面接触和更少的界面缺陷,表现出更优异的电子提取和传输特性。与基于Col-SnO<sub>2</sub>单层结构的器件(14.16%)相比,基于Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>双层电子传输层结构的器件获得了15.01%的光电转换效率,正向扫描的光电转换效率提高了约23.3%,短路电流密度( $J_{sc}$ )和填充因子(FF)均得到了改善,迟滞现象被明显抑制且表现出更好的稳定性。相比之下,基于Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>双层结构器件的性能改善稍显逊色,基于NP-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>双层结构器件的性能反而有所下降。

**关键词:** 双层电子传输层; 钙钛矿太阳能电池; 二氧化锡; 迟滞现象; 稳定性

中图分类号: O649.4; O649.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2022)05-0850-11

DOI: 10.11862/CJIC.2022.093

### Effect of Bilayer SnO<sub>2</sub> Electron Transport Layer on the Interfacial Charge Transport in Perovskite Solar Cells

LUO Yuan<sup>1,2,3</sup> ZHANG Gui-Lin<sup>1,2,3</sup> MA Shu-Peng<sup>1,2,3</sup> ZHU Cong-Tan<sup>1,2,3</sup> CHEN Tian<sup>1,2,3</sup>

ZHANG Lin<sup>1,2,3</sup> ZHU Liu<sup>4,5</sup> GUO Xue-Yi<sup>1,2,3</sup> YANG Ying<sup>\*,1,2,3</sup>

(<sup>1</sup>School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

(<sup>2</sup>Hunan Key Laboratory of Nonferrous Metal Resources Recycling, Changsha 410083, China)

(<sup>3</sup>National&Regional Joint Engineering Research Center of Nonferrous Metal Resources Recycling, Changsha 410083, China)

(<sup>4</sup>Guangdong Provincial Enterprise Key Laboratory of High Performance Thin Film

Solar Materials, Qingyuan, Guangdong 511517, China)

(<sup>5</sup>First Materials Co., Ltd., Qingyuan, Guangdong 511517, China)

**Abstract:** SnO<sub>2</sub> has the advantages of the wide bandgap, high optical transparency, high electron mobility, excellent UV stability, and lower preparation temperature. It is widely used in high-efficiency and stable perovskite solar cells

收稿日期:2021-12-07. 收修改稿日期:2022-03-16.

国家自然科学基金(No.61774169)、清远市创新创业团队项目(No.2018001)、广东省科技计划项目(No.2018B030323010)和中南大学研究生自主探索创新项目(No.2021zzts0612)资助。

\*通信联系人。E-mail: muyicaoyang@csu.edu.cn

(PSCs). However, the surface defects of SnO<sub>2</sub> can cause serious hysteresis and other adverse effects. In order to improve the interfacial charge transport characteristics and hysteresis of perovskite solar cells based on the SnO<sub>2</sub> electron transport layer. Four different types of SnO<sub>2</sub> electron transport layers were prepared as electron transport layers (ETLs) for PSCs using low-temperature solution processing technology. SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>), SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>), and SnO<sub>2</sub> nanoparticle (NP-SnO<sub>2</sub>) were used to form the bilayer ETL structure with SnO<sub>2</sub> colloidal (Col-SnO<sub>2</sub>). The effects of different SnO<sub>2</sub> bilayer ETLs on the photoelectric performance and hysteresis of the device were systematically studied. Through analysis of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), steady-state photoluminescence spectrum (PL), electrochemical impedance (EIS), and stability test, it can be confirmed that the surface of Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> films was smooth and compact with good coverage; and inserting a Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> layer under the Col-SnO<sub>2</sub> layer can form better interface contact and fewer interfacial defects, which is beneficial to reduce the interfacial resistance and charge recombination, and exhibits more excellent electron extraction and transport characteristics. However, the nanostructure composed of the NP-SnO<sub>2</sub> layer and the Col-SnO<sub>2</sub> layer is not conducive to the growth of perovskite crystals, and the incompatible interface between the two causes serious charge recombination, which will affect the charge transfer. Compared with the device based on the Col-SnO<sub>2</sub> single ETL device (14.16%), the device based on the Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> bilayer structure obtained a photoelectric conversion efficiency of 15.01%, and the photoelectric conversion efficiency of the forward scan was increased by about 23.3%, short circuit current density ( $J_{sc}$ ) and fill factor (FF) were improved, the hysteresis was obviously suppressed and showed better stability.

**Keywords:** bilayer electron transport layer; perovskite solar cells; tin oxide; interface adjustment; hysteresis; stability

## 0 引 言

近年来,钙钛矿太阳能电池(PSC)的光电转换效率(PCE)显现出惊人的提升,实验室规模的单结电池效率已从首次问世的3.8%飙升至现在的25.5%<sup>[1-4]</sup>。同样,电池稳定性方面也取得了很大的进步,器件寿命已从最初的几秒增加到超过10 000 h<sup>[5-8]</sup>。在高效稳定的平面异质结PSC中,电子传输层(ETL)在提取和传输光生电子、阻挡空穴、调节界面能级和减少电荷复合等方面起着至关重要的作用<sup>[9-10]</sup>。因此,性能优异的平面异质结PSC需要均匀、致密无针孔且导电性好的ETL<sup>[11]</sup>。TiO<sub>2</sub><sup>[12-13]</sup>、SnO<sub>2</sub><sup>[14]</sup>和ZnO<sup>[15]</sup>等无机N型金属氧化物均可被用作ETL材料。其中,SnO<sub>2</sub>具有宽带隙、高光学透明度、高电子迁移率、优异的紫外线稳定性、可低温制备等优点,被广泛应用于高效稳定的正式PSC<sup>[16-19]</sup>。Ke等<sup>[20]</sup>首次报道了低温溶液处理的SnO<sub>2</sub> ETL用于正式平面PSC,获得了16.02%的平均PCE,这主要归因于良好的抗反射能力和高电子迁移率。但由于SnO<sub>2</sub>层/钙钛矿层之间界面陷阱密度大、电子传输效率低,导致光电流迟滞现象和填充因子(FF)不佳<sup>[19,21]</sup>。此外,制造没有针孔的致密SnO<sub>2</sub>薄膜仍具有一定的挑战性,SnO<sub>2</sub>层

中的任何针孔都有可能造成钙钛矿层与透明导电玻璃基底直接接触和出现分流通路,从而导致高漏电流和界面处严重的电荷载流子复合<sup>[11,22]</sup>。

Noh等<sup>[23]</sup>设计了双层结构(SnO<sub>2</sub>/ZnO)的ETL用于减少PSC的能量损失,双层ETL减少了针孔的产生,提供了合适的能级匹配,抑制了界面处的缺陷复合。Wang等<sup>[24]</sup>开发了一种低温溶液处理的In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>双层ETL,可帮助形成均匀、致密和低缺陷密度的钙钛矿薄膜,减少钙钛矿和ETL界面处的开路电压( $V_{oc}$ )损失。Dong等<sup>[25]</sup>制备了Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>双层ETL来调节界面电荷动力学。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与SnO<sub>2</sub>的协同作用可有效地减少界面电荷复合,提高电荷提取和传输能力,使PSC的效率和稳定性大大提升。将SnO<sub>2</sub>与其他无机ETL结合形成的异质结双层结构证实了双层SnO<sub>2</sub> ETL的应用前景。但异质结双层SnO<sub>2</sub> ETL在不同材料之间出现的不兼容界面会引起不良的电荷传输阻力和界面电荷复合;且异质结双层SnO<sub>2</sub> ETL中不同材料的载流子迁移率不同,会影响载流子传输。因此,开发低缺陷、与钙钛矿和FTO基底之间形成良好接触的同质结双层SnO<sub>2</sub> ETL具有重要的意义。

为了改善基于SnO<sub>2</sub> ETL器件的界面电荷传输

特性和迟滞现象,我们对基于4种不同类型 $\text{SnO}_2$  ETL的PSC进行了系统的比较研究,包括由 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶胶-凝胶层( $\text{Cl}_4\text{-SnO}_2$ )、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶胶-凝胶层( $\text{Cl}_2\text{-SnO}_2$ )和 $\text{SnO}_2$ 纳米颗粒层( $\text{NP-SnO}_2$ )与 $\text{SnO}_2$ 胶体层( $\text{Col-SnO}_2$ )两两相互作用形成的同质结 $\text{SnO}_2$ 双层ETL和 $\text{Col-SnO}_2$ 单层ETL,即 $\text{Cl}_4\text{-SnO}_2/\text{Col-SnO}_2$ 、 $\text{Cl}_2\text{-SnO}_2/\text{Col-SnO}_2$ 、 $\text{NP-SnO}_2/\text{Col-SnO}_2$ 和 $\text{Col-SnO}_2$ 。通过一系列表征证实 $\text{Cl}_4\text{-SnO}_2/\text{Col-SnO}_2$ 薄膜和 $\text{Cl}_2\text{-SnO}_2/\text{Col-SnO}_2$ 薄膜表面平滑致密,覆盖率高, $\text{Cl}_2\text{-SnO}_2/\text{Col-SnO}_2$ 基底上生长的钙钛矿薄膜具有更好的结晶度和更大的晶粒尺寸,与钙钛矿薄膜和FTO之间界面接触良好,表现出更优异的电子提取和传输特性;而 $\text{NP-SnO}_2/\text{Col-SnO}_2$ 薄膜不利于钙钛矿晶体的生长,且其不兼容的界面会引起严重的电荷复合。基于 $\text{Cl}_2\text{-SnO}_2/\text{Col-SnO}_2$ 双层ETL结构的器件获得了15.01%的PCE,迟滞现象被明显抑制且具有更好的稳定性;优于基于 $\text{Cl}_4\text{-SnO}_2/\text{Col-SnO}_2$ 双层结构(PEC=14.49%)、基于 $\text{NP-SnO}_2/\text{Col-SnO}_2$ 双层结构(PEC=13.10%)和基于 $\text{Col-SnO}_2$ 单层结构(PEC=14.16%)的器件。

## 1 实验部分

### 1.1 实验用试剂和原料

FTO导电玻璃购自大连七色光太阳能科技有限公司;二氧化锡胶体分散液(15%  $\text{SnO}_2$ ,在 $\text{H}_2\text{O}$ 胶体分散体中)、二氧化锡纳米颗粒(30~60 nm, 99.7%)购自阿法埃沙(中国)化学有限公司;氯化亚锡水合物( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99.99\%$ )、氯化锡水合物( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 99.995%)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 99%)、二甲基亚砜(DMSO, 99.7%)、乙酸乙酯(AR)、氯苯(99%)、乙腈(99%)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;碘化铅( $\text{PbI}_2$ ,  $>99.99\%$ )、甲基碘化铵( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ,  $>99.5\%$ )、4-叔丁基吡啶(TPB,  $>96\%$ )、双三氟甲磺酰亚胺锂(Li-TFSI)购自西安宝莱特光电科技有限公司;2,2',7,7'-四[*N,N*-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD, 98%)、正丁醇(AR)购自北京百灵威科技有限公司;无水乙醇(AR)、异丙醇(AR)购自国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 ETL的制备

将FTO导电玻璃依次用洗洁精、去离子水、无水乙醇各超声清洗20 min,然后在烘箱中干燥。FTO玻璃基板在旋涂ETL之前用紫外臭氧处理30 min。将二氧化锡胶体分散液用水稀释至质量分数

3.75%备用。

$\text{Cl}_4\text{-SnO}_2/\text{Col-SnO}_2$  ETL:将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶于异丙醇)前驱体溶液以 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度在FTO/玻璃基板上旋涂30 s,然后在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下退火60 min,得到底层 $\text{Cl}_4\text{-SnO}_2$ 层;紫外臭氧处理30 min后,将3.75%  $\text{SnO}_2$ 胶体分散液以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度在 $\text{SnO}_2/\text{FTO}$ 玻璃基板旋涂30 s,然后在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下退火30 min,得到 $\text{SnO}_2$ 双层ETL。

$\text{Cl}_2\text{-SnO}_2/\text{Col-SnO}_2$  ETL:将 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,溶于无水乙醇)前驱体溶液以 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度在FTO/玻璃基板上旋涂30 s,然后在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下退火60 min,得到底层 $\text{Cl}_2\text{-SnO}_2$ 层;紫外臭氧处理30 min后,将3.75%  $\text{SnO}_2$ 胶体分散液以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度在 $\text{SnO}_2/\text{FTO}$ 玻璃基板旋涂30 s,然后在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下退火30 min,得到 $\text{SnO}_2$ 双层ETL。

$\text{NP-SnO}_2/\text{Col-SnO}_2$  ETL:将 $\text{SnO}_2$ 纳米颗粒( $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,溶于正丁醇)前驱液以 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度在FTO/玻璃基板上旋涂30 s,然后在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下退火60 min,得到底层 $\text{NP-SnO}_2$ 层;紫外臭氧处理30 min后,将3.75%的 $\text{SnO}_2$ 胶体分散液以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度在 $\text{SnO}_2/\text{FTO}$ 玻璃基板旋涂30 s,然后在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下退火30 min,得到 $\text{SnO}_2$ 双层ETL。

$\text{Col-SnO}_2$  ETL:将3.75%的 $\text{SnO}_2$ 胶体分散液以 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度在 $\text{SnO}_2/\text{FTO}$ 玻璃基板旋涂30 s,然后在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下退火30 min,得到 $\text{SnO}_2$ 单层ETL。

### 1.3 钙钛矿前驱体溶液和薄膜的制备

将碘化铅、甲基碘化铵按照物质的量之比1:1溶解在DMF和DMSO的混合溶液中(体积比为4:1),制备 $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的钙钛矿前驱体溶液。在 $\text{SnO}_2$  ETL上以 $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度旋涂30 s,并在第6 s滴加 $300 \mu\text{L}$ 乙酸乙酯反溶剂。然后在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的加热台上加热15 min。

### 1.4 空穴传输层和顶部电极的制备

将 $70 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的空穴传输层前驱液( $72.3 \text{ mg}$ 的spiro-OMeTAD溶解在1 mL氯苯溶液中,再向溶液中滴加 $29 \mu\text{L}$ 的4-叔丁基吡啶溶液和 $17.5 \mu\text{L}$ 的 $520 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  Li-TFSI的乙腈溶液)以 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度在钙钛矿层上旋涂30 s。干燥氧化后在真空镀膜机中蒸镀100 nm Ag电极。

### 1.5 性能表征

采用扫描电子显微镜(SEM, MIRA3 LMH, TESCAN, 捷克)对二氧化锡和钙钛矿的表面形貌进行表征,加速电压为10 kV。采用X射线衍射仪

(XRD, Rigaku-TTR III, 日本)对钙钛矿的物相组成进行表征,辐射源为 Cu K $\alpha$ , 波长为 0.154 nm, 测试电压和测试电流分别为 45 kV 和 40 mA, 测试角度(2 $\theta$ )为 10°~80°, 测试速度为 10 (°)·min<sup>-1</sup>。采用具有 466 nm 脉冲的全功能型荧光光谱仪(FLS1000, Edinburgh, 英国)测量钙钛矿薄膜的光致发光能力。采用紫外光谱仪(UV-Vis, Hitachi, 日本)对二氧化锡和钙钛矿薄膜的吸光特性进行表征,波长范围为 300~1 100 nm。采用电化学工作站(PGSTAT302N, Metrohm, AUT86802, 瑞士)对电池的电化学阻抗(EIS)进行表征,交流扰动信号的振幅为 10 mV, 偏压为-1.0 V, 频率范围 10<sup>-1</sup>~10<sup>5</sup> Hz。采用电流电压特性曲线测试软件(TIS-KA6000, 光炎科技, 中国)和稳态太阳光模拟器(SS-F5-AAA, 光炎科技, 中国)组合对电池的光电性能进行表征,电池的测试光强为 AM1.5G 100 mW·cm<sup>-2</sup>, 面积为 0.165 7 cm<sup>2</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 双层 SnO<sub>2</sub> ETL 的微观形貌

图 1a~1d 显示了 4 种不同类型 SnO<sub>2</sub> ETL 的器件结构(玻璃/FTO/SnO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD/Ag),分

别为同质结 Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> 双层 ETL(图 1a)、同质结 Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> 双层 ETL(图 1b)、同质结 NP-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> 双层 ETL(图 1c)以及 Col-SnO<sub>2</sub> 单层 ETL(图 1d)。为促进 2 种类型的 SnO<sub>2</sub> 相互渗透/接触,在涂覆底层 SnO<sub>2</sub> 薄膜后均进行了紫外臭氧处理,以确保上下两层 SnO<sub>2</sub> 薄膜界面具有良好的电子接触。通过比较不同双层 SnO<sub>2</sub> 纳米晶体结构的互补特性,以获得高效稳定的正式 PSC。

通过 SEM 测试了 4 种不同类型 SnO<sub>2</sub> ETL 的形貌特征,结果如图 2 所示。细小颗粒状的 SnO<sub>2</sub> 纳米晶体均匀地覆盖在了 FTO 基底表面,双层 SnO<sub>2</sub> 薄膜显示出更均匀连续的表面,可阻挡钙钛矿层与 FTO 直接接触。Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> 薄膜和 Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> 薄膜表面看起来更平滑致密,这是由于在 Col-SnO<sub>2</sub> 层下方插入 Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub> 层或 Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> 层可有效地填充 FTO 的谷和峰,降低了 FTO 的表面粗糙度<sup>[26]</sup>。平滑的 SnO<sub>2</sub> 表面有助于纳米晶体的择优取向并促进与钙钛矿层之间的界面接触,有利于钙钛矿的沉积,同时可减少移动卤化物空位和界面非辐射复合<sup>[26-27]</sup>。

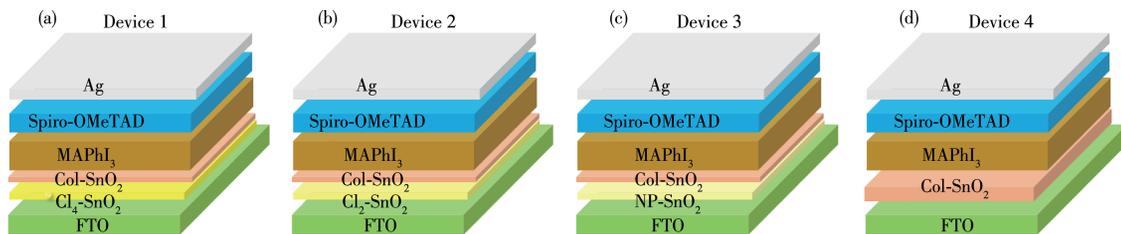
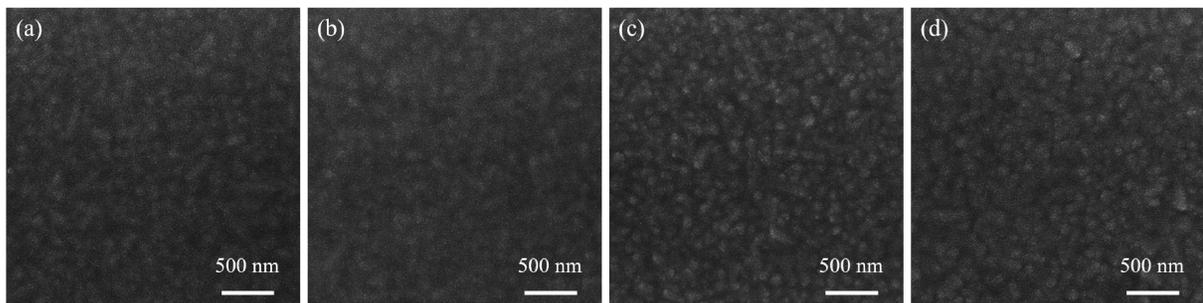


图 1 四种不同类型 SnO<sub>2</sub> ETL 的器件结构图

Fig.1 Schematic diagrams of the device structures of four different types of SnO<sub>2</sub> ETL



(a) Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> ETL, (b) Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> ETL, (c) NP-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> ETL, and (d) Col-SnO<sub>2</sub> ETL

图 2 四种不同类型 SnO<sub>2</sub> ETL 的 SEM 俯视图

Fig.2 Top-view SEM images of four different types of SnO<sub>2</sub> ETL

### 2.2 双层 SnO<sub>2</sub> ETL 的光学、电学性能

图 3 为 4 种不同类型 SnO<sub>2</sub> ETL 沉积在 FTO 上的透射光谱。一般来说,在正式 PSC 中,ETL 需要足够

高的透射率以确保钙钛矿层吸收最多的太阳光。由图 3 可看出这 4 种不同类型 SnO<sub>2</sub> ETL 在可见光区均有较高的透射率,均在 80% 左右,可证实

Col-SnO<sub>2</sub>薄膜下方插入Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>薄膜、Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>薄膜或NP-SnO<sub>2</sub>薄膜形成的双层SnO<sub>2</sub>纳米晶体结构没有补偿器件的光学性能。

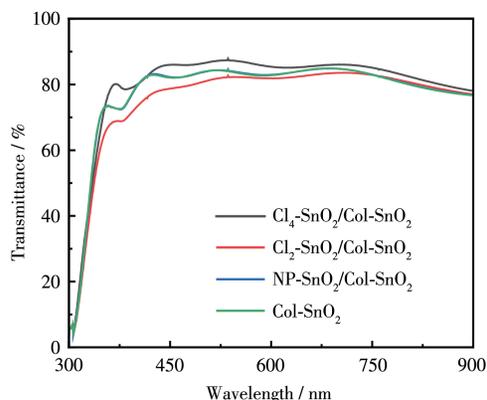


图3 四种不同类型SnO<sub>2</sub> ETL的透射光谱图

Fig.3 Transmittance spectra of four different types of SnO<sub>2</sub> ETL

为了探究不同类型SnO<sub>2</sub> ETL的能级排列情况,我们对4种不同类型的单层SnO<sub>2</sub>薄膜进行了紫外可见光(UV-Vis)光谱分析。如图4a所示,4种单层的

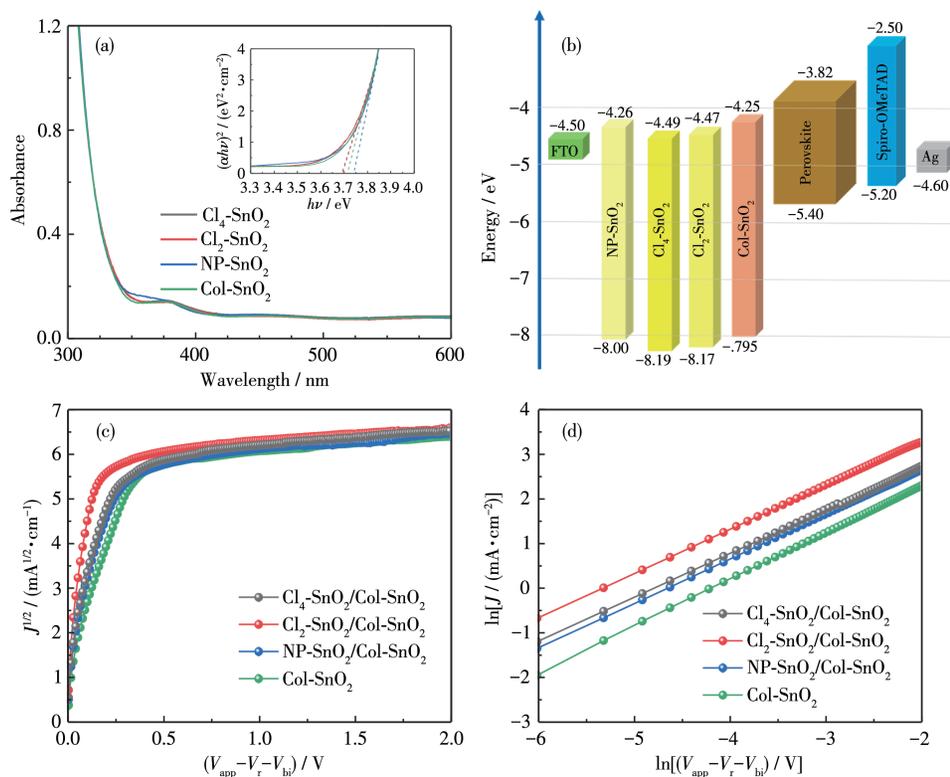
SnO<sub>2</sub>薄膜在可见光的波长范围内表现出相似的吸收值,由Tauc图可估计出Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>薄膜、Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>薄膜、NP-SnO<sub>2</sub>薄膜、Col-SnO<sub>2</sub>薄膜的光学带隙分别为3.70、3.70、3.74、3.72 eV;根据文献查阅的Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>薄膜<sup>[28]</sup>、Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>薄膜<sup>[29]</sup>、NP-SnO<sub>2</sub>薄膜<sup>[30]</sup>、Col-SnO<sub>2</sub>薄膜<sup>[31]</sup>的价带位置可估算出其导带位置分别约为4.49、4.47、4.26、4.25 eV,故能级图如图4b所示。

在某种程度上,能级的变化也会反映在电子迁移率上。空间电荷限制电流(SCLC)模型可用于估算4种不同类型ETL薄膜的电子迁移率。我们制备了FTO/ETL/Ag结构的纯电子器件,图4c为纯电子器件的暗电流-电压( $J$ - $V$ )曲线,图4d为取对数后的SCLC模型曲线。通过Mott-Gurney定律拟合 $J$ - $V$ 曲线可计算电子迁移率<sup>[32]</sup>:

$$J = \frac{9\varepsilon_0\varepsilon_r(V_{\text{app}} - V_r - V_{\text{bi}})^2\mu_e}{8L^3} \quad (1)$$

等式两边取对数可得:

$$\ln J = 2\ln(V_{\text{app}} - V_r - V_{\text{bi}}) + \ln \frac{9\varepsilon_0\varepsilon_r\mu_e}{8L^3} \quad (2)$$



Inset: Tauc diagrams of the different single SnO<sub>2</sub> films

图4 四种不同单层SnO<sub>2</sub>薄膜的UV-Vis谱图(a)和能级排列图(b);纯电子器件的 $J$ - $V$ 特性曲线(c)和SCLC模型曲线(d)

Fig.4 UV-Vis spectra (a) and energy level diagram (b) of four different SnO<sub>2</sub> films;  $J$ - $V$  characteristic curves (c) and SCLC model (d) of the electron-only devices

其中 $J$ 是电流密度, $L$ 是ETL的厚度, $\epsilon_0$ 是真空介电常数( $8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ), $\epsilon_r$ 是ETL的相对介电常数, $V_{\text{app}}$ 是施加的电压, $V_r$ 是由于辐射复合引起的电压损失, $V_{\text{bi}}$ 是阳极和阴极之间的功函数差, $\mu_e$ 为电子迁移率。双层SnO<sub>2</sub>薄膜的厚度均约为35 nm,单层Col-SnO<sub>2</sub>薄膜的厚度为20 nm,Ag电极的厚度为100 nm,SnO<sub>2</sub>的相对介电常数为13。通过截距计算可得出Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> ETL的电子迁移率为 $1.28 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,略高于Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> ETL( $7.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )、NP-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> ETL( $6.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )、Col-SnO<sub>2</sub> ETL( $7.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )的电子迁移率。迁移率的增加可能是FTO/ETL界面的电子耦合的改善,有助于电子从ETL注入到FTO<sup>[31]</sup>。高电子迁移率可有效地促进PSC的电子转移,减少ETL/钙钛矿界面处的电荷积累,减少迟滞现象<sup>[33]</sup>。

### 2.3 双层SnO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>复合薄膜的微观形貌和晶体结构

为了研究在不同类型SnO<sub>2</sub> ETL上生长的钙钛矿薄膜质量,对不同ETL上沉积的钙钛矿薄膜进行了形态和晶体表征。一般来说,钙钛矿薄膜覆盖不完全会导致Spiro-OMeTAD与ETL直接接触,从而导致漏电并影响器件的开路电压<sup>[34]</sup>。图5为不同ETL上沉积的钙钛矿薄膜的SEM图。所有钙钛矿薄膜均完全覆盖了ETL,可减少钙钛矿层表面的电荷复合,对电池性能具有积极影响<sup>[34]</sup>。相比之下,沉积在Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> ETL上的钙钛矿薄膜显示出更光滑致密的形态,有利于电荷从钙钛矿层传输到ETL和HTL<sup>[35]</sup>。

图6a为不同ETL上沉积的钙钛矿薄膜的XRD图,MAPbI<sub>3</sub>钙钛矿相在(110)、(220)、(310)、(321)、(224)晶面的主要特征峰能被清楚地识别,分别对应

14.18°、28.52°、32.01°、37.85°、40.78°,与文献报道一致<sup>[36-37]</sup>。与在Col-SnO<sub>2</sub> ETL上生长的钙钛矿薄膜相比,在Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> ETL和Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> ETL上生长的钙钛矿薄膜在(110)晶面上具有相当且较强的衍射峰,表明这些钙钛矿薄膜均具有较好的结晶度。相比之下,在NP-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> ETL上生长的钙钛矿薄膜的衍射峰较弱,且在12.60°处存在微弱的PbI<sub>2</sub>特征峰,说明NP-SnO<sub>2</sub>层与Col-SnO<sub>2</sub>层构成的纳米结构可能不利于钙钛矿晶体的生长。

### 2.4 双层SnO<sub>2</sub>/MAPbI<sub>3</sub>复合薄膜的光学、电学性能

图6b为沉积在不同类型SnO<sub>2</sub> ETL上钙钛矿的UV-Vis吸收光谱。钙钛矿的吸收值没有太大变化,且吸收边缘均位于约783 nm处,通过前沿线性外推法估算出带隙均为1.58 eV左右,可推测基于Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> ETL的器件中短路电流密度( $J_{\text{sc}}$ )受钙钛矿层的影响不大,主要归因于电性能的影响<sup>[21]</sup>。

为了研究钙钛矿薄膜的电子注入动力学,进行了稳态光致发光(PL)测试。图6c为沉积在不同类型SnO<sub>2</sub> ETL上钙钛矿薄膜的PL猝灭结果。PL强度的顺序为NP-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>薄膜>Col-SnO<sub>2</sub>薄膜>Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>薄膜>Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>薄膜。Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>薄膜和Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>薄膜上钙钛矿层的PL强度被强烈猝灭,表明Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>和Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>同质结双层ETL能与钙钛矿层形成良好的界面接触,更容易提取电子和减少界面电荷复合<sup>[27]</sup>;相比之下NP-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> ETL和Col-SnO<sub>2</sub> ETL上钙钛矿层的PL强度猝灭较弱,表明这些ETL的电荷提取能力较差<sup>[26]</sup>。

采用EIS进一步测量了4种不同类型SnO<sub>2</sub> ETL器件的电荷传输特性和电荷复合现象。图6d为Nyquist图和相应的等效电路,等效电路由一个串联

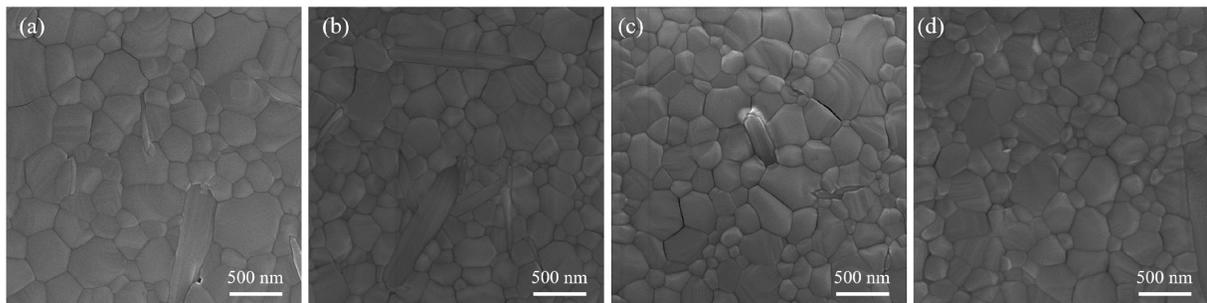


图5 沉积在(a) Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>薄膜、(b) Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>薄膜、(c) NP-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>薄膜和(d) Col-SnO<sub>2</sub>薄膜上的钙钛矿SEM俯视图

Fig.5 Top-view SEM images of perovskite deposited on (a) Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> film, (b) Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> film, (c) NP-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> film and (d) Col-SnO<sub>2</sub> film

电阻 $R_s$ 和一个电阻-电容元件 $R_{tr}-C_{tr}$ 组成。 $R_s$ 与金属和导线连接引起的串联电阻有关,而 $R_{tr}-C_{tr}$ 则与界面传输电阻和电容有关<sup>[16]</sup>。由于所有器件中的钙钛矿/空穴传输层界面均相同,故EIS测试值的变化被认为是源自钙钛矿/电子传输层界面的不同<sup>[38]</sup>。表1总结了4种不同类型 $\text{SnO}_2$ 电子传输层器件在暗态、

偏压为1.0 V条件下Nyquist图的拟合值。器件 $R_{tr}$ 的大小顺序为 $\text{NP-SnO}_2/\text{Col-SnO}_2$ 薄膜> $\text{Col-SnO}_2$ 薄膜> $\text{Cl}_4\text{-SnO}_2/\text{Col-SnO}_2$ 薄膜> $\text{Cl}_2\text{-SnO}_2/\text{Col-SnO}_2$ 薄膜,其结果与PL测试一致。 $\text{Cl}_2\text{-SnO}_2/\text{Col-SnO}_2$ 器件中较低的 $R_{tr}$ 值揭示了其从钙钛矿层到相邻 $\text{Cl}_2\text{-SnO}_2/\text{Col-SnO}_2$ 电子传输层具有增强的电荷传输能力<sup>[21]</sup>。

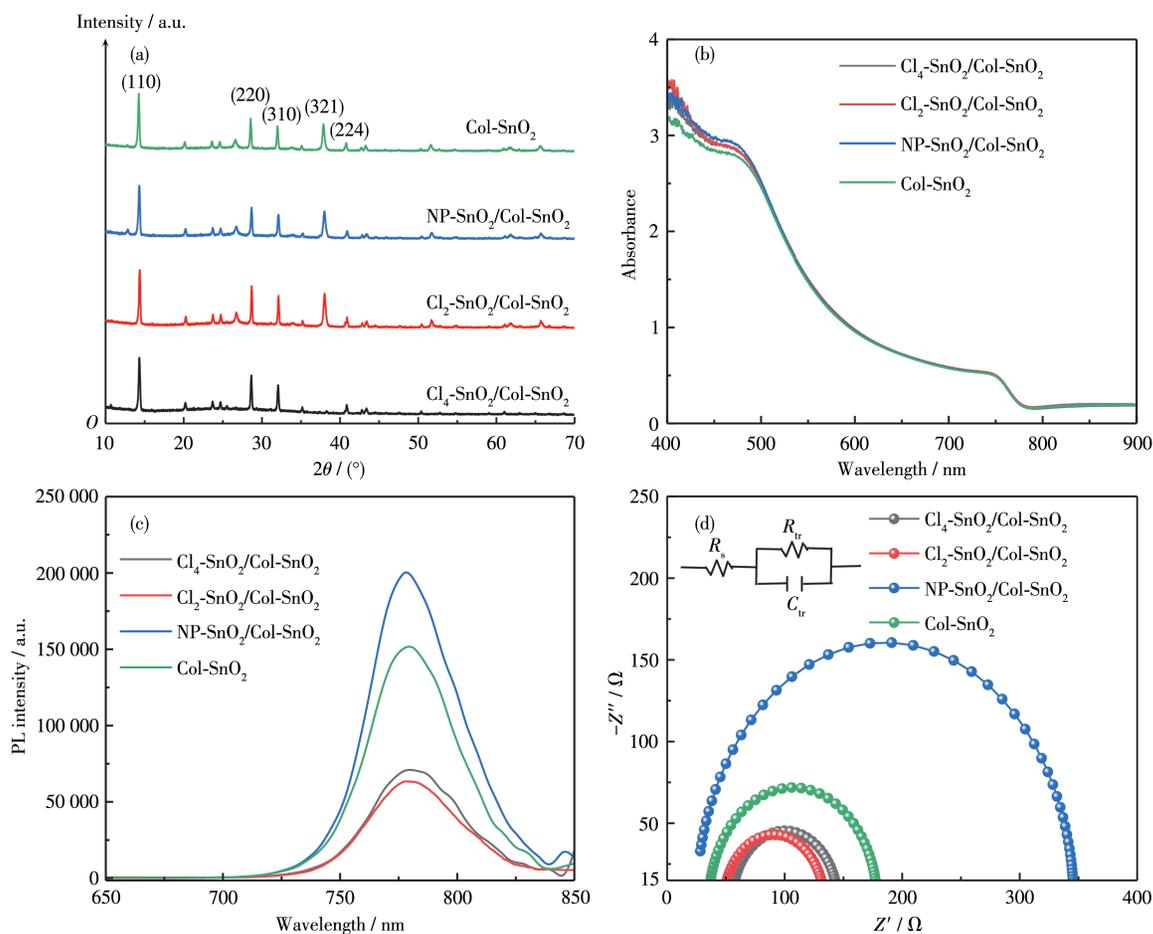


图6 沉积在4种不同基材上的钙钛矿薄膜的(a) XRD图、(b) UV-Vis吸收光谱和(c) PL光谱及(d) ETLs不同的PSCs的Nyquist图  
Fig.6 (a) XRD patterns, (b) UV-Vis absorption spectra, and (c) PL spectra of perovskite films deposited on four different substrates, and (d) Nyquist curves of PSCs with different ETLs

表1 基于4种不同类型 $\text{SnO}_2$  ETL的PSCs器件性能参数

Table 1 Device performance of PSCs based on four different types of  $\text{SnO}_2$  ETL

ETL	Scan direction	$V_{oc} / \text{V}$	$J_{sc} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF / %	PCE / %	$R_s / \Omega$	$R_{tr} / \Omega$	HI
$\text{Cl}_4\text{-SnO}_2/\text{Col-SnO}_2$	Forward	0.93	19.99	53.94	9.96	54.98	90.53	0.31
	Reverse	1.00	19.89	73.12	14.49			
$\text{Cl}_2\text{-SnO}_2/\text{Col-SnO}_2$	Forward	0.97	20.80	61.20	12.28	48.13	85.8	0.18
	Reverse	1.01	20.71	71.85	15.01			
$\text{NP-SnO}_2/\text{Col-SnO}_2$	Forward	0.94	18.06	37.91	6.42	24.83	321.2	0.51
	Reverse	1.02	18.05	71.41	13.10			
$\text{Col-SnO}_2$	Forward	0.95	20.54	41.64	8.11	35.35	143.6	0.43
	Reverse	1.04	19.95	68.31	14.16			

### 2.5 器件的光伏性能及稳定性研究

图7为4种不同类型SnO<sub>2</sub> ETL的PSCs的正反扫*J-V*曲线,表1总结了相应的光伏性能参数。基于Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>双层结构的器件表现出最佳的光伏性能,反向扫描中PCE为15.01%(正扫为12.28%)、*V*<sub>oc</sub>为1.01 V(正扫为0.97 V)、*J*<sub>sc</sub>为20.71 mA·cm<sup>-2</sup>(正扫为20.80 mA·cm<sup>-2</sup>)、FF为71.85%(正扫为61.20%),优于基于Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>双层结构的器件(反扫PCE=14.49%, *V*<sub>oc</sub>=1.00 V, *J*<sub>sc</sub>=19.89 mA·cm<sup>-2</sup>, FF=73.12%)、基于NP-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>双层结构的器件(反扫PCE=13.10%, *V*<sub>oc</sub>=1.02 V, *J*<sub>sc</sub>=18.05 mA·cm<sup>-2</sup>, FF=71.41%)和基于Col-SnO<sub>2</sub>单层结构的器件(反扫PCE=14.16%, *V*<sub>oc</sub>=1.04 V, *J*<sub>sc</sub>=19.95 mA·cm<sup>-2</sup>, FF=68.31%)。与基于Col-SnO<sub>2</sub>单层结构的器件相比,基于Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>双层结构的器件和基于Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>双层结构的器件均表现出改善的PCE、FF和迟滞现象减少,而基于Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>双层结构的器件性能改善更为明显,它在保持高*V*<sub>oc</sub>的情况下,提高了正反扫的FF和*J*<sub>sc</sub>且大大降低了*J-V*迟滞,这主要归因于Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>双层结构结合了SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O退火结晶形成的纳米结构与SnO<sub>2</sub>胶体退火结晶形成的纳米结构的互补特性有利于

高质量钙钛矿薄膜的形成,提高了电荷提取和传输特性,抑制了界面复合和界面电荷积累<sup>[27,39]</sup>。然而,基于NP-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>双层结构的器件虽具有较高的*V*<sub>oc</sub>,但*J*<sub>sc</sub>较低,导致PCE较低,且迟滞现象严重,其原因可能是NP-SnO<sub>2</sub>层与Col-SnO<sub>2</sub>层之间不兼容界面引起不良的电荷复合,会影响NP-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> ETL中电荷的传输<sup>[40]</sup>。

不同类型SnO<sub>2</sub> ETL层的PSCs器件具有不同的*J-V*曲线和迟滞特性,迟滞指数(HI)的计算公式如下<sup>[26]</sup>:

$$HI = (PCE_{reverse} - PCE_{forward}) / PCE_{reverse} \quad (3)$$

其中, *PCE*<sub>reverse</sub>为反扫的光电转换效率, *PCE*<sub>forward</sub>为正扫的光电转换效率。Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>、NP-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>和Col-SnO<sub>2</sub>电子传输层的PSCs的HI分别为0.31、0.18、0.51和0.43。基于Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>双层结构的器件的HI明显低于其他3种器件的HI。文献中关于造成光电流迟滞现象的因素有很多,其中一个普遍认可的因素是ETL/钙钛矿层界面处的电荷积累和移动离子的存在<sup>[26,41-42]</sup>。据报道,钙钛矿层与相邻的ETL的能带能量排列强烈影响界面处电荷积累的程度,而离子迁移普遍存在于多晶钙钛矿薄膜中<sup>[26]</sup>。因此,我们推测ETL/钙

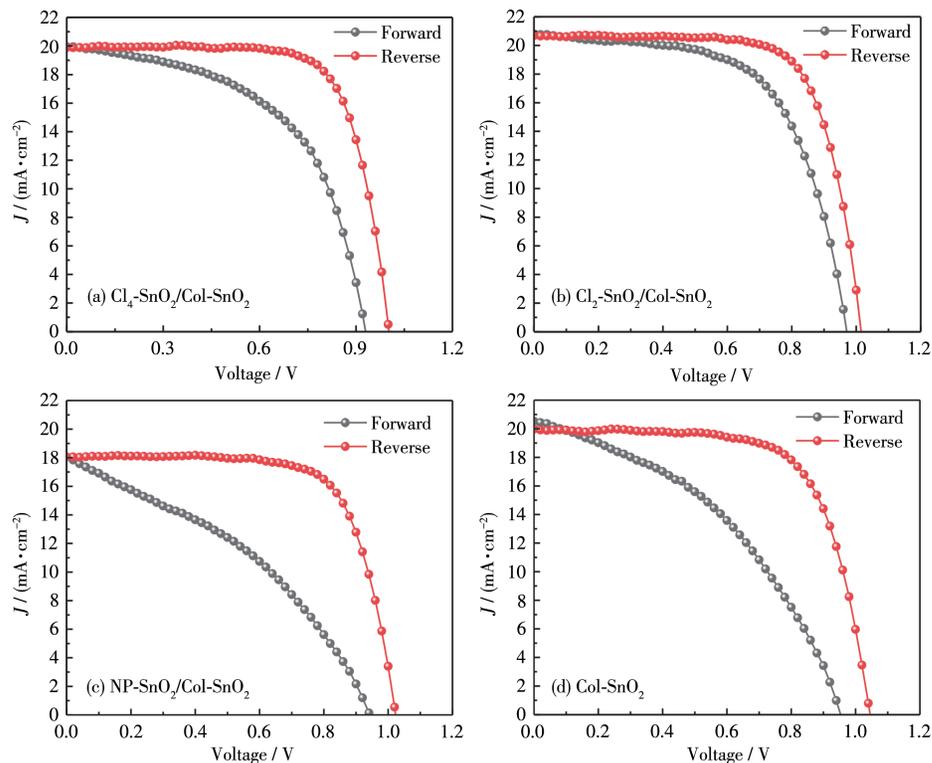


图7 基于不同类型SnO<sub>2</sub> ETL的PSCs器件的*J-V*曲线

Fig.7 *J-V* curves of PSCs based on four different types of SnO<sub>2</sub> ETL

钛矿界面的电荷提取质量可能会导致电荷积累,而迟滞的存在和大小与不同纳米结构 ETL 性能差异相关<sup>[26,43]</sup>。通过上述系列表征分析,Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>层与 Col-SnO<sub>2</sub>层形成的连续纳米结构可形成覆盖率高、光滑无空隙的 SnO<sub>2</sub>薄膜表面,与钙钛矿层接触良好,降低了缺陷态密度和界面电荷积累,使正扫 PCE 提升了约 23.3%,从而减少了迟滞<sup>[21,26]</sup>。

长期稳定性对器件的可行性非常重要,我们测量了基于这 4 种不同类型 SnO<sub>2</sub> ETL 的器件在环境空气湿度中的长期稳定性,所有器件均未封装且在 (28±5) °C、RH=80%±5% 的环境室温下储存和测试。从图 8 可看出,基于 Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> 双层结构的器件表现出最佳的稳定性,在 37 d 后仍保留了初始效率的 71%,而基于 Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>、NP-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> 双层结构和 Col-SnO<sub>2</sub> 单层结构的器件却只分别维持了初始效率的 61%、51%、56%。影响器件稳定性的因素有很多,包括湿度、光照、温度、氧气、钙钛矿层、电子传输层、空穴传输层、电极以及相邻层之间的界面等<sup>[42,44]</sup>。在这项研究中,我们看到具有优异电荷传输特性的器件显示出更好的稳定性,可以推测基于 Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> 双层结构的器件稳定性的提高主要是由于钙钛矿层与 ETL 之间界面电荷积累的减少<sup>[45]</sup>。

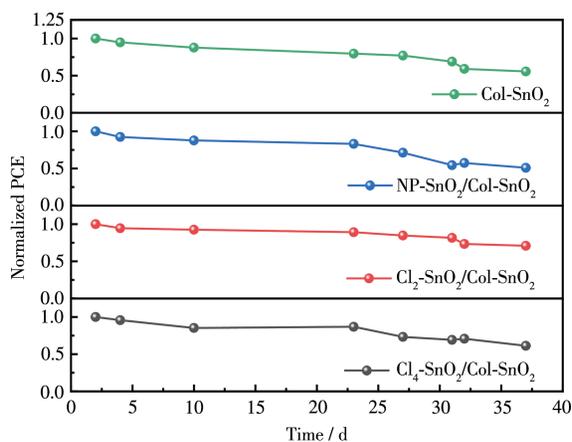


图8 基于4种不同类型SnO<sub>2</sub> ETL的器件的无封装稳定性测试

Fig.8 Stability test without encapsulation of devices based on four different types of SnO<sub>2</sub> ETL

### 3 结论

我们系统地研究了4种不同类型SnO<sub>2</sub> ETL对正式PSC光电性能和迟滞现象的影响。基于Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>双层结构的器件实现了15.01%的PCE,高

于基于Cl<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>双层结构的器件(14.49%)、基于NP-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>双层结构的器件(13.10%)和基于Col-SnO<sub>2</sub>单层结构的器件(14.16%)。通过系列表征证实,Col-SnO<sub>2</sub>层与Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>层相互作用形成的平滑紧凑的双层纳米晶体结构有利于上层钙钛矿薄膜的生长,且Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub> ETL与钙钛矿层的界面接触良好,有利于降低界面电阻和电荷复合,表现出更优异的电子提取和传输特性;而NP-SnO<sub>2</sub>层与Col-SnO<sub>2</sub>层构成的纳米结构不利于钙钛矿晶体的生长,且两者之间不兼容的界面引起严重的电荷复合,会影响电荷的传输。与Col-SnO<sub>2</sub>单层结构的器件相比,基于Cl<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>/Col-SnO<sub>2</sub>双层结构的器件优势使得正扫PCE提高了约23.3%,迟滞现象被明显抑制且表现出更好的稳定性。

### 参考文献:

- [1] Yoo J J, Seo G, Chua M R, Park T G, Lu Y, Rotermund F, Kim Y K, Moon C S, Jeon N J, Correa-Baena J P, Bulović V, Shin S S, Bowden M G, Seo J. Efficient Perovskite Solar Cells via Improved Carrier Management. *Nature*, **2021**, *590*(7847):587-593
- [2] National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiencies <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, **2021**.
- [3] Deng K, Chen Q H, Li L. Modification Engineering in SnO<sub>2</sub> Electron Transport Layer toward Perovskite Solar Cells: Efficiency and Stability. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30*(46):2004209-2004225
- [4] Liang J, Zhu G Y, Wang C X, Zhao P Y, Wang Y R, Hu Y, Ma L B, Tie Z X, Liu J, Jin Z. An All-Inorganic Perovskite Solar Capacitor for Efficient and Stable Spontaneous Photocharging. *Nano Energy*, **2018**, *52*:239-245
- [5] Grancini G, Roldan-Carmona C, Zimmermann I, Mosconi E, Lee X, Martineau D, Narbey S, Oswald F, De Angelis F, Graetzel M, Nazeeruddin M K. One-Year Stable Perovskite Solar Cells by 2D/3D Interface Engineering. *Nat. Commun.*, **2017**, *8*(1):15684-15692
- [6] He R, Huang X Z, Chee M, Hao F, Dong P. Carbon-Based Perovskite Solar Cells: From Single-Junction to Modules. *Carbon Energy*, **2019**, *1*(1):109-123
- [7] Xia Y, Zhao C, Zhao P Y, Mao L Y, Ding Y C, Hong D C, Tian Y X, Yan W S, Jin Z. Pseudohalide Substitution and Potassium Doping in FA<sub>0.98</sub>K<sub>0.02</sub>Pb(SCN)<sub>2</sub>I for High-Stability Hole-Conductor-Free Perovskite Solar Cells. *J. Power Sources*, **2021**, *494*(15):229781
- [8] Liang J, Wang C X, Wang Y R, Xu Z R, Lu Z P, Ma Y, Zhu H F, Hu Y, Xiao C C, Yi X, Zhu G Y, Lv H L, Ma L B, Chen T, Tie Z X, Jin Z, Liu J. All-Inorganic Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*(49):15829-15832
- [9] 杨英, 罗媛, 马书鹏, 朱从潭, 朱刘, 郭学益. 钙钛矿太阳能电池电子传输层的制备及应用. *化学进展*, **2021**, *33*(2):281-302  
YANG Y, LUO Y, MA S P, ZHU C T, ZHU L, GUO X Y. Advances of

- Electron Transport Materials in Perovskite Solar Cells: Synthesis and Application. *Prog. Chem.*, **2021**,**33**(2):281-302
- [10]Jiang Q, Zhao Y, Zhang X W, Yang X L, Chen Y, Chu Z M, Ye Q F, Li X X, Yin Z G, You J B. Surface Passivation of Perovskite Film for Efficient Solar Cells. *Nat. Photonics*, **2019**,**13**(7):460-466
- [11]Liu Z Y, Sun B, Liu X Y, Han J H, Ye H B, Tu Y X, Chen C, Shi T L, Tang Z R, Liao G L. 15% Efficient Carbon Based Planar - Heterojunction Perovskite Solar Cells Using a TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Bilayer as the Electron Transport Layer. *J. Mater. Chem. A*, **2018**,**6**(17):7409-7419
- [12]Zhen C, Wu T T, Chen R Z, Wang L Z, Liu G, Cheng H M. Strategies for Modifying TiO<sub>2</sub> Based Electron Transport Layers to Boost Perovskite Solar Cells. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**,**7**(5):4586-4618
- [13]Liang J, Zhao P Y, Wang C X, Wang Y R, Hu Y, Zhu G Y, Ma L B, Liu J, Jin Z. CsPb<sub>0.9</sub>Sn<sub>0.1</sub>Br<sub>2</sub> Based All-Inorganic Perovskite Solar Cells with Exceptional Efficiency and Stability. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**,**139**(40):14009-14012
- [14]Chen Y C, Meng Q, Zhang L R, Han C B, Gao H L, Zhang Y Z, Yan H. SnO<sub>2</sub>-Based Electron Transporting Layer Materials for Perovskite Solar Cells: A Review of Recent Progress. *J. Energy Chem.*, **2019**,**35**:144-167
- [15]Zhang P, Wu J, Zhang T, Wang Y F, Liu D T, Chen H, Ji L, Liu C H, Ahmad W, Chen Z D, Li S B. Perovskite Solar Cells with ZnO Electron-Transporting Materials. *Adv. Mater.*, **2018**,**30**(3):1703737
- [16]Wali Q, Iqbal Y, Pal B, Lowe A, Jose R. Tin Oxide as an Emerging Electron Transport Medium in Perovskite Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2018**,**179**:102-117
- [17]Jiang Q, Zhang X W, You J B. SnO<sub>2</sub>: A Wonderful Electron Transport Layer for Perovskite Solar Cells. *Small*, **2018**,**14**(31):1801154
- [18]Yang G, Qin P L, Fang G J, Li G. Tin Oxide (SnO<sub>2</sub>) as Effective Electron Selective Layer Material in Hybrid Organic - Inorganic Metal Halide Perovskite Solar Cells. *J. Energy Chem.*, **2018**,**27**(4):962-970
- [19]Gong X, Sun Q, Liu S S, Liao P Z, Shen Y, Gratzel C, Zakeeruddin S M, Gratzel M, Wang M K. Highly Efficient Perovskite Solar Cells with Gradient Bilayer Electron Transport Materials. *Nano Lett.*, **2018**,**18**(6):3969-3977
- [20]Ke W J, Fang G J, Liu Q, Xiong L B, Qin P L, Tao H, Wang J, Lei H W, Li B R, Wan J W, Yang G, Yan Y F. Low-Temperature Solution-Processed Tin Oxide as an Alternative Electron Transporting Layer for Efficient Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**(21):6730-6733
- [21]Yi H M, Wang D, Mahmud M A, Haque F, Upama M B, Xu C, Duan L P, Uddin A. Bilayer SnO<sub>2</sub> as Electron Transport Layer for Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2018**,**1**(11):6027-6039
- [22]Lee Y, Paek S, Cho K T, Oveisi E, Gao P, Lee S, Park J S, Zhang Y, Humphry-Baker R, Asiri A M, Nazeeruddin M K. Enhanced Charge Collection with Passivation of the Tin Oxide Layer in Planar Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A*, **2017**,**5**(25):12729-12734
- [23]Noh Y W, Jin I S, Kim K S, Park S H, Jung J W. Reduced Energy Loss in SnO<sub>2</sub>/ZnO Bilayer Electron Transport Layer-Based Perovskite Solar Cells for Achieving High Efficiencies in Outdoor/Indoor Environments. *J. Mater. Chem. A*, **2020**,**8**(33):17163-17173
- [24]Wang P Y, Li R J, Chen B B, Hou F H, Zhang J, Zhao Y, Zhang X D. Gradient Energy Alignment Engineering for Planar Perovskite Solar Cells with Efficiency Over 23%. *Adv. Mater.*, **2020**,**32**(6):1905766
- [25]Dong H, Pang S Z, Xu Y, Li Z, Zhang Z Y, Zhu W D, Chen D Z, Xi H, Lin Z H, Zhang J C, Hao Y, Zhang C F. Ultrawide Band Gap Oxide Semiconductor-Triggered Performance Improvement of Perovskite Solar Cells via the Novel Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> Composite Electron-Transporting Bilayer. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**,**12**(49):54703-54710
- [26]Lin L Y, Jones T W, Wang J T, Cook A, Pham N D, Duffy N W, Mihaylov B, Grigore M, Anderson K F, Duck B C, Wang H X, Pu J, Li J, Chi B, Wilson G J. Strategically Constructed Bilayer Tin (IV) Oxide as Electron Transport Layer Boosts Performance and Reduces Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *Small*, **2020**,**16**(12):1901466
- [27]Mali S S, Patil J V, Arandiyani H, Hong C K. Reduced Methylammonium Triple-Cation Rb<sub>0.05</sub>(FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.95</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.05</sub> Perovskite Solar Cells based on a TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Bilayer Electron Transport Layer Approaching a Stabilized 21% Efficiency: The Role of Antisolvents. *J. Mater. Chem. A*, **2019**,**7**(29):17516-17528
- [28]Cao Q, Li Z, Han J, Wang S J, Zhu J M, Tang H J, Li X Q, Li X H. Electron Transport Bilayer with Cascade Energy Alignment for Efficient Perovskite Solar Cells. *Sol. RRL*, **2019**,**3**(12):1900333
- [29]Lin L Y, Jones T W, Wang J T W, Cook A, Pham N D, Duffy N W, Mihaylov B, Grigore M, Anderson K F, Duck B C, Wang H X, Pu J, Chi B, Wilson G. Strategically Constructed Bilayer Tin (IV) Oxide as Electron Transport Layer Boosts Performance and Reduces Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *Small*, **2020**,**16**(12):1901466
- [30]Song J X, Zheng E Q, Bian J, Wang X F, Tian W J, Sanehira Y, Miyasaka T. Low-Temperature SnO<sub>2</sub>-Based Electron Selective Contact for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(20):10837-10844
- [31]Liu S, Chen W J, Shen Y X, Wang S H, Zhang M Y, Li Y W, Li Y F. An Intermeshing Electron Transporting Layer for Efficient and Stable CsPbI<sub>2</sub>Br Perovskite Solar Cells with Open Circuit Voltage over 1.3 V. *J. Mater. Chem. A*, **2020**,**8**(29):14555-14565
- [32]Xue R, Zhou X W, Peng S, Xu P F, Wang S L, Xu C, Zeng W, Xiong Y, Liang D. Architecturing Lattice-Matched Bismuthene-SnO<sub>2</sub> Heterojunction for Effective Perovskite Solar Cells. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**,**8**(29):10714-10725
- [33]Yang D, Yang R X, Wang K, Wu C C, Zhu X J, Feng J S, Ren X D, Fang G J, Priya S, Liu S Z. High Efficiency Planar-Type Perovskite Solar Cells with Negligible Hysteresis Using EDTA-Complexed SnO<sub>2</sub>. *Nat. Commun.*, **2018**,**9**(1):1-11
- [34]Zhang D L, Tian H M, Bu S X, Yan T T, Ge J F, Lei T, Bi W G, Huang L K, Ge Z Y. Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells with Enhanced FTO/SnO<sub>2</sub> Interface Electronic Coupling.

- J. Alloys Compd.*, **2020**,**831**:154717
- [35]Liu D T, Zheng H L, Wang Y F, Ji L, Chen H, Yang W Y, Chen L, Chen Z, Li S B. Vacancies Substitution Induced Interfacial Dipole Formation and Defect Passivation for Highly Stable Perovskite Solar Cells. *Chem. Eng. J.*, **2020**,**396**:125010
- [36]Zhang W Y, Li Y C, Liu X, Tang D Y, Li X, Yuan X. Ethyl Acetate Green Antisolvent Process for High-Performance Planar Low-Temperature SnO<sub>2</sub>-Based Perovskite Solar Cells made in Ambient Air. *Chem. Eng. J.*, **2020**,**379**:122298
- [37]Méndez P F, Muhammed S K M, Barea E M, Masi S, Mora-Seró I. Analysis of the UV-Ozone-Treated SnO<sub>2</sub> Electron Transporting Layer in Planar Perovskite Solar Cells for High Performance and Reduced Hysteresis. *Sol. RRL*, **2019**,**3**(9):1900191
- [38]Liu C, Zhang L Z, Zhou X Y, Gao J S, Chen W, Wang X Z, Xu B M. Hydrothermally Treated SnO<sub>2</sub> as the Electron Transport Layer in High-Efficiency Flexible Perovskite Solar Cells with a Certificated Efficiency of 17.3%. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**,**29**(47):1807604
- [39]Hu M M, Zhang L Z, She S Y, Wu J C, Zhou X Y, Li X N, Wang D, Miao J, Mi G J, Chen H, Tian Y Q, Xu B M, Cheng C. Electron Transporting Bilayer of SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Nanocolloid Enables Highly Efficient Planar Perovskite Solar Cells. *Sol. RRL*, **2019**,**4**(1):1900331
- [40]Yi J, Zhuang J, Liu X C, Wang H Y, Ma Z, Huang D J, Guo Z L, Li H M. Triphenylamine Hydrophobic Surface Prepared by Low-Temperature Solution Deposition for Stable and High-Efficiency SnO<sub>2</sub> Planar Perovskite Solar Cells. *J. Alloys Compd.*, **2020**,**830**:154710
- [41]Yi H M, Duan L P, Haque F, Bing J, Zheng J H, Yang Y L, Mo A C H, Zhang Y, Xu C, Conibeer G, Uddin A. Thiocyanate Assisted Nucleation for High Performance Mix-Aation Perovskite Solar Cells with Improved Stability. *J. Power Sources*, **2020**,**466**:228320
- [42]Cao Q, Li Z, Han J, Wang S J, Zhu J M, Tang H J, Li X Q, Li X H. Electron Transport Bilayer with Cascade Energy Alignment for Efficient Perovskite Solar Cells. *Sol. RRL*, **2019**,**3**(12):1900333
- [43]Pham N D, Zhang C M, Tiong V T, Zhang S L, Will G, Bou A, Bisquert J, Shaw P E, Du A, Wilson G J, Wang H X. Tailoring Crystal Structure of FA<sub>0.83</sub>CS<sub>0.17</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite through Guanidinium Doping for Enhanced Performance and Tunable Hysteresis of Planar Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**,**29**(1):1806479
- [44]Zhao Z, Gu F D, Rao H X, Ye S Y, Liu Z W, Bian Z Q, Huang C H. Metal Halide Perovskite Materials for Solar Cells with Long-Term Stability. *Adv. Energy Mater.*, **2019**,**9**(3):1802671
- [45]Ahn N, Kwak K, Jang M S, Yoon H, Lee B Y, Lee J K, Pikhitsa P V, Byun J, Choi M. Trapped Charge-Driven Degradation of Perovskite Solar Cells. *Nat. Commun.*, **2016**,**7**:13422