



## 水解氧化-溶胶-凝胶法提高钙钛矿太阳能电池中 $\text{SnO}_2$ 电子传输层性能

赵航 程泽通 吕宽心 陈立泽 杨育运 黄兴 李珍珍

### Improved extraction performance of $\text{SnO}_2$ ETL for perovskite solar cells by a combined hydrolysis oxidation and sol-gel method

ZHAO Hang, CHENG Zetong, LYU Kuanxin, CHEN Lize, YANG Yuyun, HUANG Xing, LI Zhenzhen

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240022.001>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 改性 $\text{SiO}_2$ 凝胶涂层滤料制备与性能

Preparation and performance of modified  $\text{SiO}_2$  gel coating filter material

复合材料学报. 2021, 38(8): 2489–2496 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201030.005>

#### 压电陶瓷表面硅钙复合膜的制备与表征

Preparation and characterization of silicon–calcium composite film on piezoelectric ceramic surface

复合材料学报. 2020, 37(5): 1114–1122 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190909.003>

#### 拟薄水铝石包覆氧化石墨烯改性环氧树脂–氰酸酯复合材料的微观表征及力学性能

Micro-characterization and mechanical properties of pseudo-boehmite stone-coated graphene oxide/epoxy resin–cyanate composites

复合材料学报. 2021, 38(9): 2862–2868 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.005>

#### 聚对苯二甲酸乙二醇酯滤料超疏水表面的制备及性能

Preparation and properties of polyethylene terephthalate filter material with superhydrophobic surface

复合材料学报. 2020, 37(12): 3017–3025 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200421.003>

#### 高温合金GH3039表面 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{/Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层抗热震性能

Thermal shock resistance of  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{/Al}_2\text{O}_3$  composite ceramic coating on superalloy GH3039 by sol–gel method

复合材料学报. 2018, 35(11): 3122–3129 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180308.002>

#### (PEDOT-PSS)-碳纳米管复合膜硅基太阳能电池

(PEDOT-PSS)-carbon nanotubes composite films for Si solar cells

复合材料学报. 2017, 34(11): 2385–2391 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170228.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240022.001

# 水解氧化-溶胶-凝胶法提高钙钛矿太阳能电池中 $\text{SnO}_2$ 电子传输层性能



分享本文

赵航<sup>1</sup>, 程泽通<sup>1</sup>, 吕宽心<sup>1</sup>, 陈立泽<sup>2</sup>, 杨育运<sup>3</sup>, 黄兴<sup>1</sup>, 李珍珍<sup>\*1</sup>(1. 华北理工大学 冶金与能源学院, 唐山 063210; 2. 市政工程设计研究院研究监测处, 长春 130000;  
3. 市政设施维护管理中心, 长春 130000)

**摘要:**  $\text{SnO}_2$  由于其高电子迁移率、优良的传导性和低温制备特性, 在钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 中得到广泛的应用。目前, 制备  $\text{SnO}_2$  最常用的方法是  $\text{SnCl}_2$  水解氧化法和  $\text{SnO}_2$  溶胶-凝胶法。然而,  $\text{SnCl}_2$  水解氧化虽然可以产生结晶良好的  $\text{SnO}_2$ , 但其可控性较差, 使得器件性能的重复性较低。另一方面, 溶胶-凝胶法制备的基于  $\text{SnO}_2$  电子输运层的器件具有良好的重复性, 但结晶度较差, 导致电子输运性能下降。在本文中, 采用水解氧化和溶胶-凝胶相结合的方法制备了  $\text{SnO}_2$  电子传输层。研究结果表明: 采用  $\text{SnCl}_2$  水解氧化法制备高质量的  $\text{SnO}_2$  结晶层可以作为预生长模板, 提高溶胶-凝胶法制备  $\text{SnO}_2$  的结晶质量。此外, 用溶胶-凝胶法制备的  $\text{SnO}_2$  结晶层覆盖水解氧化  $\text{SnO}_2$  层可以提高器件制备的重复性。由此方法制备的电子传递层可以有效地提高薄膜晶体的生长质量和电荷的提取能力, 最终有助于提高器件的效率及稳定性并减少迟滞。

**关键词:**  $\text{SnO}_2$ ; 复合电子传输层; 水解氧化; 溶胶-凝胶法; 杂化钙钛矿太阳能电池

中图分类号: TM914.4+2; TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2024)10-5450-08

## Improved extraction performance of $\text{SnO}_2$ ETL for perovskite solar cells by a combined hydrolysis oxidation and sol-gel method

ZHAO Hang<sup>1</sup>, CHENG Zetong<sup>1</sup>, LYU Kuanxin<sup>1</sup>, CHEN Lize<sup>2</sup>, YANG Yuyun<sup>3</sup>, HUANG Xing<sup>1</sup>, LI Zhenzhen<sup>\*1</sup>(1. College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China;  
2. Research and Monitoring Division, Municipal Engineering Design and Research Institute, Changchun 130000, China;  
3. Municipal Facilities Maintenance and Management Center, Changchun 130000, China)

**Abstract:**  $\text{SnO}_2$  is widely used in perovskite solar cells (PSCs) due to its high electron mobility, suitable conduction band and low-temperature preparation characteristics. Currently, the two most commonly used methods for preparing  $\text{SnO}_2$  are  $\text{SnCl}_2$  hydrolysis oxidation or  $\text{SnO}_2$  sol-gel preparation. However, although  $\text{SnCl}_2$  hydrolysis oxidation can produce well-crystallized  $\text{SnO}_2$ , its controllability is poor, resulting in low device performance repeatability. On the other hand, the devices based on  $\text{SnO}_2$  electronic transport layer prepared by the sol-gel method have good repeatability, but usually have poor crystallinity, leading to a decrease in electron transport performance. In this study, a combination of hydrolysis oxidation and sol-gel methods was used to prepare  $\text{SnO}_2$  electronic transport layers. The results of the study demonstrate that using  $\text{SnCl}_2$  hydrolysis oxidation to prepare high-quality  $\text{SnO}_2$  crystalline layers can serve as a pre-growth template to improve the crystalline quality of sol-gel generated  $\text{SnO}_2$ . Additionally, covering the hydrolysis oxidation-based  $\text{SnO}_2$  layer with sol-gel prepared  $\text{SnO}_2$  crystalline layer

收稿日期: 2023-11-22; 修回日期: 2023-12-26; 录用日期: 2024-01-05; 网络首发时间: 2024-01-23 15:03:30

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240022.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (52102247); 河北省自然科学基金 (F2022209010); 唐山市科技计划项目 (21130207C)

National Natural Science Foundation of China (52102247); Natural Science Foundation of Hebei Province (F2022209010); Tangshan Science and Technology Planning Project (21130207C)

通信作者: 李珍珍, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为钙钛矿材料与器件 E-mail: [zhenlzz@163.com](mailto:zhenlzz@163.com)引用格式: 赵航, 程泽通, 吕宽心, 等. 水解氧化-溶胶-凝胶法提高钙钛矿太阳能电池中  $\text{SnO}_2$  电子传输层性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(10): 5450-5457.ZHAO Hang, CHENG Zetong, LYU Kuanxin, et al. Improved extraction performance of  $\text{SnO}_2$  ETL for perovskite solar cells by a combined hydrolysis oxidation and sol-gel method [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(10): 5450-5457(in Chinese).

can improves the repeatability of device preparation. The electron transport layers prepared by this method can effectively enhance the quality of thin film crystal growth and charge extraction capability, ultimately contributing to improving the efficiency, stability, and reducing hysteresis of the devices.

**Keywords:**  $\text{SnO}_2$ ; composite electron transport layer; hydrolysis oxidation; sol-gel method; hybrid PSCs

近年来，钙钛矿太阳能电池(PSCs)因其在功率转换效率(PCE)方面的显著进步和低成本制造的潜力而引起了人们的广泛关注。钙钛矿太阳能电池的功率转换效率在短短几年内从3.8%迅速提高到26.1%<sup>[1-2]</sup>。通过优化各种器件组件，包括钙钛矿吸收层、电荷传输层和界面，取得了显著的进展<sup>[3-5]</sup>。

PSCs的一个关键组成部分是电子传输层(ETL)，它有助于将光生电子从钙钛矿层提取和传输到电极<sup>[6-8]</sup>。传统上， $\text{TiO}_2$ 因其优异的电子输运性能和稳定性而被广泛用作PSCs中的ETL材料<sup>[9-10]</sup>。然而， $\text{TiO}_2$ 在平面太阳能电池结构中存在局限性，包括钙钛矿层界面处的电荷提取效率低。而 $\text{SnO}_2$ 具有与 $\text{TiO}_2$ 相似的物理性质，但具有更高的电子迁移率，可增强界面处的电子提取<sup>[11]</sup>。此外， $\text{SnO}_2$ 具有低成本、低加工温度和宽带隙等优点，使其成为高效PSCs的更具吸引力的ETL材料<sup>[12]</sup>。

然而，在PSCs中， $\text{SnO}_2$ 电子传输层的性能受到表面缺陷、电荷复合和薄膜质量差的限制。为应对这些挑战，人们探索了各种方法来制备 $\text{SnO}_2$ 电子传输层，如化学气相沉积<sup>[13]</sup>、原子层沉积<sup>[14]</sup>、喷雾热解<sup>[15]</sup>以及水解氧化和溶胶-凝胶制备<sup>[16-17]</sup>等基于溶液的方法。以氯化锡( $\text{SnCl}_2$ )为前驱体的水解氧化法已被广泛应用于制备结晶度良好的 $\text{SnO}_2$ 薄膜<sup>[18]</sup>。该方法涉及 $\text{SnCl}_2$ 水解形成 $\text{SnO}_2$ 纳米颗粒，然后氧化并沉积在衬底上。虽然这种方法可以生产出高质量的 $\text{SnO}_2$ 薄膜，但它缺乏对薄膜厚度和形貌的控制，导致器件性能的可重复性受到限制。另一方面，溶胶-凝胶法制膜具有良好的可重复制备特性<sup>[19-20]</sup>。该方法涉及金属醇氧化物前驱体的水解和缩合以形成凝胶，随后将其退火形成所需氧化膜。然而，溶胶-凝胶法往往会引起晶体结晶度较差和晶体表面缺陷问题，这对 $\text{SnO}_2$ 电子传输层的电荷提取和输运性能是不利的。

为克服单个方法的局限性，本文提出了一种结合水解氧化和溶胶-凝胶的方法来制备钙钛矿太阳能电池中的 $\text{SnO}_2$ 电子传输层。利用这两种方法的优点来获得具有良好结晶度、可控性和可重复性的高质量 $\text{SnO}_2$ 薄膜。本文采用 $\text{SnCl}_2$ 水解氧化

法制备了高质量的 $\text{SnO}_2$ 晶体层，并将其作为纳米 $\text{TiO}_2$ 溶胶-凝胶法的预生长模板。然后采用溶胶-凝胶法制备 $\text{SnO}_2$ 晶体层，覆盖水解氧化 $\text{SnO}_2$ 层，进一步提高薄膜质量和器件性能。通过这两种方法的结合，有望改善 $\text{SnO}_2$ 薄膜的结晶质量，从而提高电荷提取能力和器件性能。此外，在水解氧化 $\text{SnO}_2$ 层之上使用溶胶-凝胶制备的 $\text{SnO}_2$ 层，可以为器件制备提供良好的重复性，确保性能的一致性和可靠性。复合方法制备的含 $\text{SnO}_2$ 电子传输层的PSCs的PCE为16.32%，高于水解氧化法(13.30%)和溶胶-凝胶法(12.38%)制备的PSCs性能。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料

碘化铅( $\text{PbI}_2$ , 99.99%)、溴化铅( $\text{PbBr}_2$ , 99%)和碘化铯( $\text{CsI}$ , 99.0%)购自TCI。N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.8%)、二甲基亚砜(DMSO, 99.8%)、氯苯(99.8%)和异丙醇(IPA, 99.5%)购自Alfa Aesar。甲脒碘化物(FAI, 99.5%)、双(三氟甲烷)磺酰亚胺锂盐(Li-TFSI)和Tris(2-(h-吡唑-1-基)-4-叔丁基吡啶)-钴(III)Tris(双-(三氟甲基磺酰亚胺))(fk209 Co(III) TFSI盐)购于西安高光科技股份有限公司。甲基溴铵(MABr, 99.5%)和Spiro-OMeTAD(99.86%)购自Advanced Election Technology CO., Ltd.。4-叔丁基吡啶(tBP)从Borun获得。其他材料从Aldrich或Sinopharm购买，所有购买的化学品均按收到的方式使用，无需进一步纯化。

### 1.2 前驱体溶液制备

$\text{SnCl}_2$ 溶液的制备：称取18.96 mg  $\text{SnCl}_2$ 粉末，加入1 mL无水乙醇中，在70℃下加热搅拌，得到0.1 mol/L  $\text{SnCl}_2$ 乙醇溶液，加热搅拌2 h备用。 $\text{SnO}_2$ 水溶液的制备：称量质量分数为15wt%的商品 $\text{SnO}_2$ 水溶胶300 μL，分别加入1 500 μL去离子水，得到体积比分别为1:5的 $\text{SnO}_2$ 前驱体水溶胶。

制备( $\text{FAPbI}_3$ )<sub>0.83</sub>( $\text{MAPbBr}_3$ )<sub>0.17</sub>前驱体溶液：称取508.2 mg  $\text{PbI}_2$ 、172 mg FAI、73.4 mg  $\text{PbBr}_2$ 、22.4 mg MABr，溶解于1 mL DMSO和DMF(体积比DMSO:DMF=4:1)中，65℃加热搅拌2 h备用。空穴输送液的制备：取72.3 mg Spiro溶于1 mL氯苯中，混合均匀。然后在氯苯溶液中加入

28  $\mu\text{L}$  tBP、17.5  $\mu\text{L}$  520 mg/mL Li-TFSI 溶液和 8  $\mu\text{L}$  300 mg/mL Co(III) 溶液，静置 1 h 备用。

### 1.3 器件制备

ITO 涂层玻璃在乙醇和超纯水中超声清洗，干燥，并在 UV-O<sub>3</sub> 气氛中处理。采用 SnCl<sub>2</sub> 水解氧化法，将 40  $\mu\text{L}$  SnCl<sub>2</sub> 前驱体溶液在 ITO 衬底上以 2 000 r/min 旋转 30 s，然后在 200°C 下退火 1 h，得到 SnO<sub>2</sub> 电子传输层。溶胶-凝胶法：将 40  $\mu\text{L}$  的 SnO<sub>2</sub> 水溶液以 2 000 r/min 在 ITO 基板上旋转 30 s，在 200°C 下退火 1 h，得到 SnO<sub>2</sub> 电子传输层。水解氧化-溶胶-凝胶结合法：先将 40  $\mu\text{L}$  SnCl<sub>2</sub> 前驱体溶液以 2 000 r/min 在 ITO 基板上旋转 30 s，然后在 100°C 热板上加热 2 min 以去除残留溶剂，再用 UV 清洗剂处理 15 min，之后再将 40  $\mu\text{L}$  SnO<sub>2</sub> 前驱体溶液以 2 000 r/min 旋转 30 s。最后，在 200°C 下退火 1 h，得到 SnO<sub>2</sub> 电子传输层。为了制备 (FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.83</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.17</sub> 钙钛矿吸收层，先将前驱体溶液过滤，然后在 SnO<sub>2</sub> 电子传输层上以 1 000 r/min 和 6 000 r/min 分别旋转 10 s 和 30 s。第二步，在 1 s 内均匀滴入 110  $\mu\text{L}$  氯苯在衬底上，先在 65°C 下退火 1 min，再在 105°C 下退火 60 min，将空穴传输层材料 (HTM) 溶液在钙钛矿层上以 4 500 r/min 旋转 25 s，最后在真空条件下将 60 nm 金电极热蒸发在空穴传输层上。

### 1.4 材料表征

采用数字光源计 (2400, Keithley, USA) 和标准光源 (xs-300t1, SAN-EI Electric, AM 1.5) 测量太阳能电池的电流-电压 (*J-V*) 曲线。在测量之前，使用标准硅太阳能电池校准光源的光强。入射单色光电子转换效率 (IPCE) 测量使用双通道功率/电流计 (2931-C, Newport, USA) 和标准硅探头进行。透射率和吸光度测量采用紫外可见分光光度计 (UV-2450, 日本岛津)。利用场发射扫描电镜 (SU8010, Hitachi, Japan) 对薄膜的表面形貌进行了表征。采用扫描范围为 10°~70° 的 X 射线衍射仪 (Bruker D8 Advance, Germany) 对钙钛矿薄膜的晶体结构进行表征。采用瞬时荧光光谱仪 (FLS980, Edinburgh, UK) 测量时间分辨荧光光谱，激发波长为 470 nm，检测波长为 780 nm。稳态荧光光谱分析采用荧光分光光度计 (F4600, Hitachi, Japan)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SnO<sub>2</sub> 的 ETL 性能

SnO<sub>2</sub> ETL 的 XRD 图谱如图 1 所示。SnCl<sub>2</sub> 水

解氧化法和 SnO<sub>2</sub> 溶胶-凝胶法制备方法分别称为“SnCl<sub>2</sub>”和“SnO<sub>2</sub>”，“SnCl<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>”表示依次采用 SnCl<sub>2</sub> 水解氧化法和 SnO<sub>2</sub> 溶胶-凝胶法制备方法制备的 SnO<sub>2</sub> ETL。XRD 结果表明，3 种方法制备的 SnO<sub>2</sub> ETL 的衍射峰分别对应于 SnO<sub>2</sub> 正方相的 (110)、(101)、(200) 和 (211) 晶面，峰位分别为 26.68°、33.82°、37.86° 和 51.68°，分别表示相同的晶体结构。

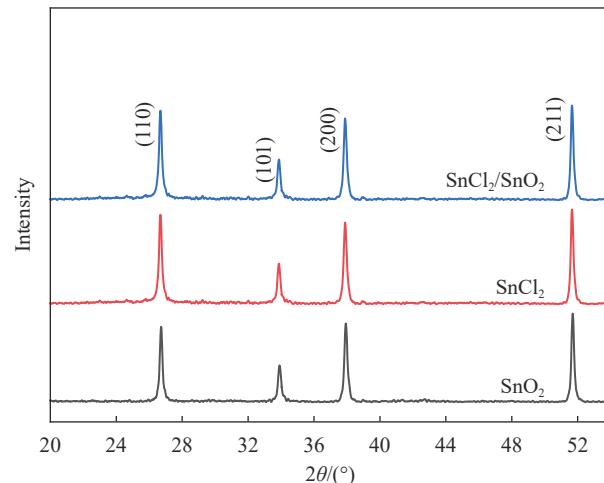
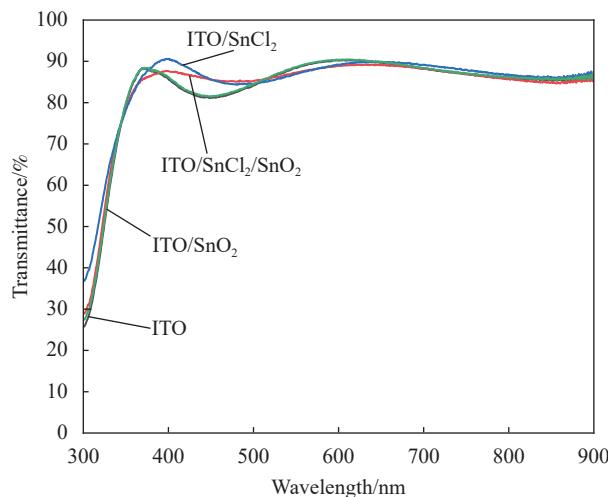


图 1 不同制备方法制备的 SnO<sub>2</sub> 电子传输层 (ETL) 的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of SnO<sub>2</sub> electron transport layers (ETL) prepared by different methods

有趣的是，SnCl<sub>2</sub> 和 SnCl<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 基 SnO<sub>2</sub> ETL 的衍射峰强度比 SnO<sub>2</sub> 基的 ETL 更强，这表明 SnCl<sub>2</sub> 水解氧化的预结晶确实可以提高 SnO<sub>2</sub> 溶胶-凝胶制备方法的结晶度。XRD 结果表明，结合 SnCl<sub>2</sub> 水解氧化和 SnO<sub>2</sub> 溶胶-凝胶法可以获得 SnO<sub>2</sub> ETL 的高结晶性，有利于提高钙钛矿太阳能电池的电荷提取效率和器件性能。

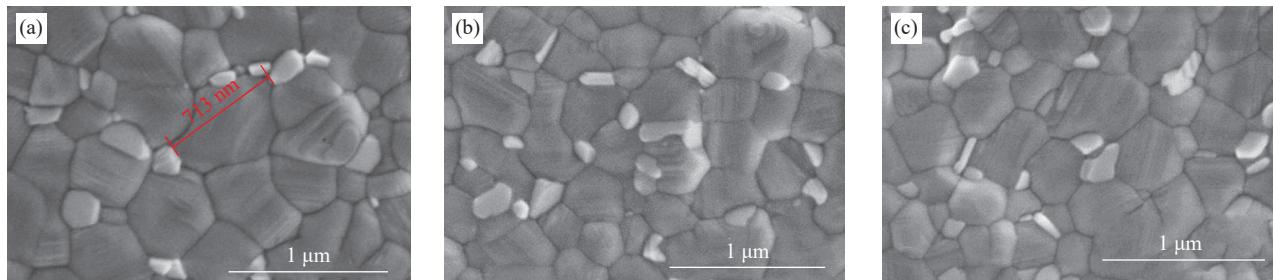
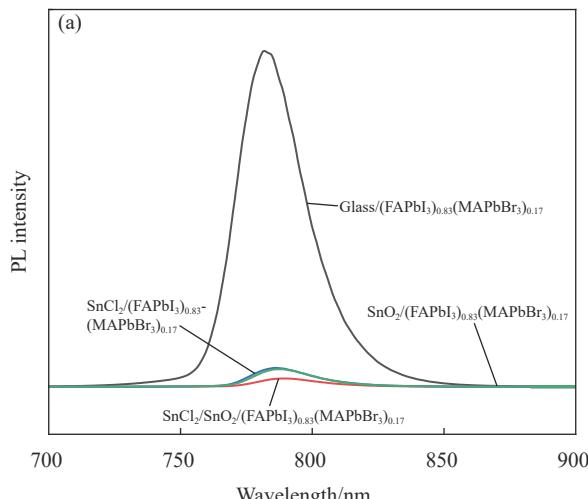
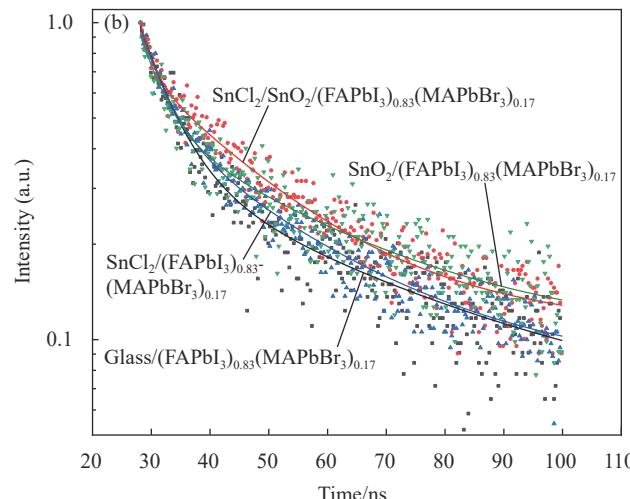
通过透射率测试，测试了不同制备方法制备的电子传递层的光透过性。透过率测试结果如图 2 所示，在 500~900 nm 波长范围内，3 种 SnO<sub>2</sub> 电子传递层 (ETL) 对光均表现出较高的透明度，透过率均超过 80%。此外，SnCl<sub>2</sub> 和 SnCl<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 制备的 ETL 在 400~500 nm 范围内的透光性增强可归因于 SnO<sub>2</sub> 薄膜在该特定波长范围内的光散射减少。减少的散射允许更多的光子在这个范围内通过 ETL 并到达钙钛矿层，进而增加太阳能电池效率 [21]。

通过 SEM 测试，观测在基于 SnCl<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>、SnCl<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub> 的 ETL 上制备的钙钛矿薄膜的表面形貌，如图 3 所示。从结果可以看出，与在 SnCl<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 衬底上生长的钙钛矿相比，在 SnCl<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 衬

图 2 不同方法得到的  $\text{SnO}_2$  ETL 在 ITO 上的透射曲线Fig. 2 Transmission curves of  $\text{SnO}_2$  ETL obtained by different methods on ITO

底上生长的钙钛矿具有更光滑、更大的晶体表面。在 ITO/ $\text{SnCl}_2/\text{SnO}_2$  基 ETL 上生长的钙钛矿最大晶粒尺寸可达 713 nm，表明  $\text{SnCl}_2/\text{SnO}_2$  衬底为更大钙钛矿晶体的生长提供了有利条件。而光滑的大颗粒钙钛矿薄膜通过减少缺陷和陷阱，将有利于光生载流子的有效分离和转移，同时提供更长的载流子移动路径，进而减少载流子的复合重组，提高太阳能电池效率<sup>[22]</sup>。

在玻璃、ITO/ $\text{SnCl}_2/\text{SnO}_2$ 、ITO/ $\text{SnCl}_2$  和 ITO/ $\text{SnO}_2$  基底上制备的钙钛矿薄膜的稳态光致发光(PL)光谱如图 4(a)所示。结果表明，钙钛矿膜在 780 nm 附近有一个最大发射峰，表明钙钛矿薄膜两者的带隙能量相似。然而，在  $\text{SnCl}_2/\text{SnO}_2$  衬底上的钙钛矿薄膜表现出最低的 PL 强度，这表明与其他衬底上的薄膜相比，该钙钛矿薄膜具有更高的非辐射复合和更低的载流子萃取效率。

图 3 在 ITO/ $\text{SnCl}_2/\text{SnO}_2$  (a)、ITO/ $\text{SnCl}_2$  (b)、ITO/ $\text{SnO}_2$  (c) 衬底上制备的  $(\text{FAPbI}_3)_{0.83}(\text{MAPbBr}_3)_{0.17}$  钙钛矿薄膜的 SEM 图像Fig. 3 SEM images of  $(\text{FAPbI}_3)_{0.83}(\text{MAPbBr}_3)_{0.17}$  perovskite films prepared on ITO/ $\text{SnCl}_2/\text{SnO}_2$  (a), ITO/ $\text{SnCl}_2$  (b), ITO/ $\text{SnO}_2$  (c) substrate图 4 在玻璃、ITO/ $\text{SnCl}_2/\text{SnO}_2$ 、ITO/ $\text{SnCl}_2$  和 ITO/ $\text{SnO}_2$  基底上制备的  $(\text{FAPbI}_3)_{0.83}(\text{MAPbBr}_3)_{0.17}$  薄膜的稳态荧光光谱 (a)Fig. 4 Steady-state fluorescence spectra (a) and transient fluorescence spectra (b) of  $(\text{FAPbI}_3)_{0.83}(\text{MAPbBr}_3)_{0.17}$  films prepared on Glass, ITO/ $\text{SnCl}_2/\text{SnO}_2$ , ITO/ $\text{SnCl}_2$  and ITO/ $\text{SnO}_2$  substrates

进一步利用瞬态光致发光(TRPL)光谱来评价 3 种 ETL 的电子萃取能力(图 4(b))。表 1 给出了用

双指数函数拟合 TRPL 光谱得到的载流子荧光寿命。钙钛矿薄膜的荧光寿命( $\tau_{ave}$ )分别为 19.64 ns、

21.83 ns 和 25.81 ns。在  $\text{SnCl}_2/\text{SnO}_2$  衬底上的钙钛矿膜表现出最短的载流子荧光寿命，表明  $\text{SnCl}_2/\text{SnO}_2$  ETL 具有最高的电子萃取能力，最终有助于减少电子与空穴的非辐射复合，从而提高器件性能。基于 ITO/SnCl<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>、ITO/SnCl<sub>2</sub> 和 ITO/SnO<sub>2</sub> 衬底 ITO/ETL/(FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.83</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.17</sub>/Au 单电子器件的暗 J-V 曲线如图 5 所示。3 种器件的缺陷填充极限电压 ( $V_{\text{TFL}}$ ) 由以下公式<sup>[23]</sup> 拟合暗 J-V 曲线得到：

$$N_{\text{defect}} = \frac{2\epsilon\epsilon_0 V_{\text{TFL}}}{eL^2} \quad (1)$$

其中： $N_{\text{defect}}$  代表缺陷浓度 ( $e$ ) 为  $1.6 \times 10^{19} \text{ C}$ ；真空介电常数 ( $\epsilon_0$ ) 为  $8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ ；(FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.83</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.17</sub> 钙钛矿的相对介电常数 ( $\epsilon$ ) 为 28.8；钙钛矿膜厚度 ( $L$ ) 约为 700 nm。3 个设备的  $V_{\text{TFL}}$  值分别为  $1.09 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.67 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  和  $2.74 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。ITO/SnCl<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 基器件具有最低的  $V_{\text{TFL}}$ ，表明与其他两种器件相比，钙钛矿膜内的缺陷态密度更低。因此，SnCl<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> ETL 在降低钙钛矿层内缺陷态密度方面起着至关重要的作用。

表 1 不同衬底 (FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.83</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.17</sub> 薄膜的瞬态荧光光谱 (TRPL) 拟合参数

Table 1 Transient photoluminescence spectroscopy (TRPL) fitting parameters of (FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.83</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.17</sub> films prepared on different substrates

Sample	$\tau_{1,\text{Value}}/\text{ns}$	$\tau_{1,\text{Rel.}}/\%$	$\tau_{2,\text{Value}}/\text{ns}$	$\tau_{2,\text{Rel.}}/\%$	$\tau_{\text{ave,Value}}/\text{ns}$
Glass	5.52	68.48	38.16	31.52	30.36
SnCl <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub>	2.09	35.87	20.63	64.13	19.64
SnCl <sub>2</sub>	4.32	55.79	25.56	44.21	21.83
SnO <sub>2</sub>	4.04	58.24	29.91	41.76	25.81

Notes:  $\tau_{1,\text{Value}}$  and  $\tau_{2,\text{Value}}$ —Fast decay life and slow decay life;  $\tau_{1,\text{Rel.}}$  and  $\tau_{2,\text{Rel.}}$ —Proportion of fast decay lifespan and the proportion of slow decay lifespan;  $\tau_{\text{ave,Value}}$ —Fluorescence lifetime of perovskite charge carriers.

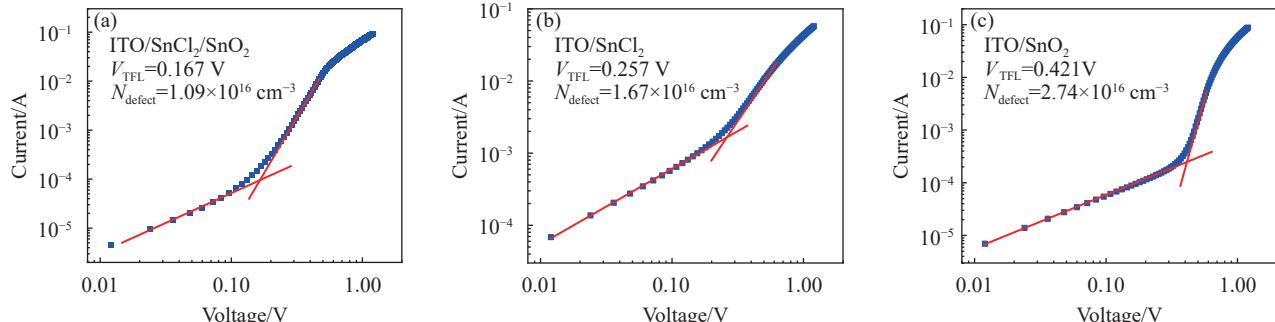


图 5 器件的暗电流-电压 (J-V) 曲线：(a) ITO/SnCl<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>；(b) ITO/SnCl<sub>2</sub>；(c) ITO/SnO<sub>2</sub>

Fig. 5 Dark current-voltage (J-V) curves of devices: (a) ITO/SnCl<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>; (b) ITO/SnCl<sub>2</sub>; (c) ITO/SnO<sub>2</sub>

图 6 为 (FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.83</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.17</sub> 在 ITO/SnCl<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>、ITO/SnCl<sub>2</sub> 和 ITO/SnO<sub>2</sub> 3 种衬底上制备的器件。测量 ITO/SnCl<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>、ITO/SnCl<sub>2</sub> 和 ITO/SnO<sub>2</sub> 基片上制备的 (FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.83</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.17</sub> 器件的开路电压衰减曲线 (图 6(a))，并利用函数拟合器件的电子寿命<sup>[24]</sup>：

$$\tau = -K_B T e^{-1} \left( \frac{dV_{\text{oc}}}{dt} \right)^{-1} \quad (2)$$

式中： $T$  为测试温度； $K_B$  为玻耳兹曼常数； $V_{\text{oc}}$  是开路电压； $t$  是电压衰减时间。从结果 (图 6(b)) 可以看出，在相同电压下，SnCl<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 器件中的

电子寿命要比另外两种器件长得多，ITO/SnCl<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 器件中界面载流子发生非辐射重组的概率要比另外两种器件低得多。

## 2.2 电池性能评价

ITO/ETLs/(FAPbI<sub>3</sub>)<sub>0.83</sub>(MAPbBr<sub>3</sub>)<sub>0.17</sub>/spiro-OMeTAD/Au 构建 3 种不同 ETLs，以评价 ETLs 的性能。3 种性能最优器件的 J-V 曲线如图 7(a) 所示，器件的性能参数如表 2 所示。结果表明，与其他两种类型的器件相比，采用组合方法制备的含 SnO<sub>2</sub> ETL 的 PSCs 具有最佳性能。SnCl<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 基 PSC 的短路电流为  $20.81 \text{ mA/cm}^2$ ，

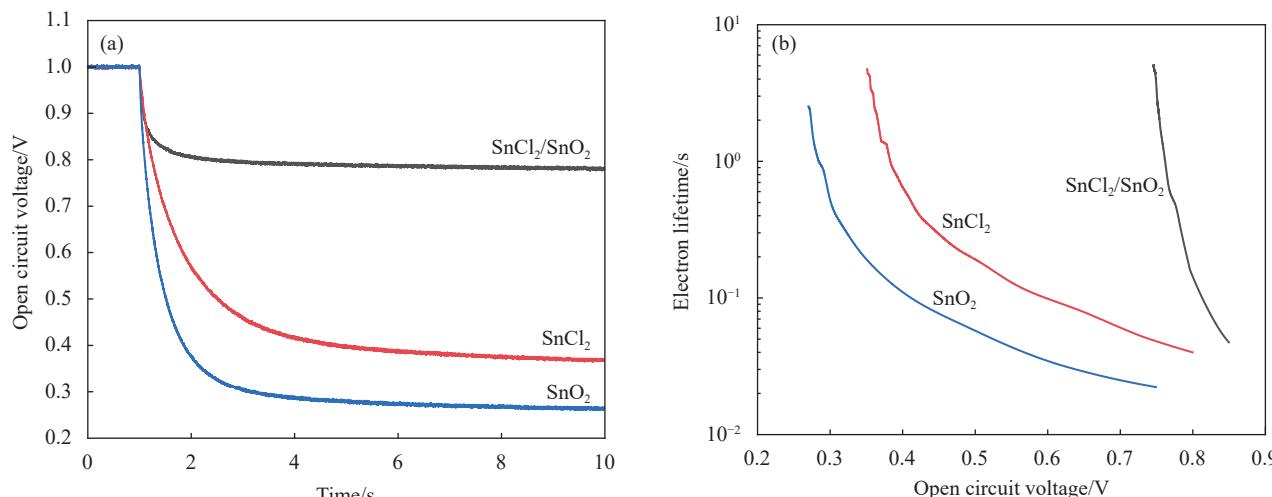


图 6  $(\text{FAPbI}_3)_{0.83}(\text{MAPbBr}_3)_{0.17}$  在 ITO/ $\text{SnCl}_2/\text{SnO}_2$ 、ITO/ $\text{SnCl}_2$  和 ITO/ $\text{SnO}_2$  3 种衬底上制备的器件: (a) 归一化开电压衰减曲线; (b) 基于开电压衰减计算的电子寿命

Fig. 6  $(\text{FAPbI}_3)_{0.83}(\text{MAPbBr}_3)_{0.17}$  devices prepared on three ITO/ $\text{SnCl}_2/\text{SnO}_2$ , ITO/ $\text{SnCl}_2$ , and ITO/ $\text{SnO}_2$  substrates: (a) Normalized open voltage decay curves; (b) Electron lifetime calculated by open voltage decay

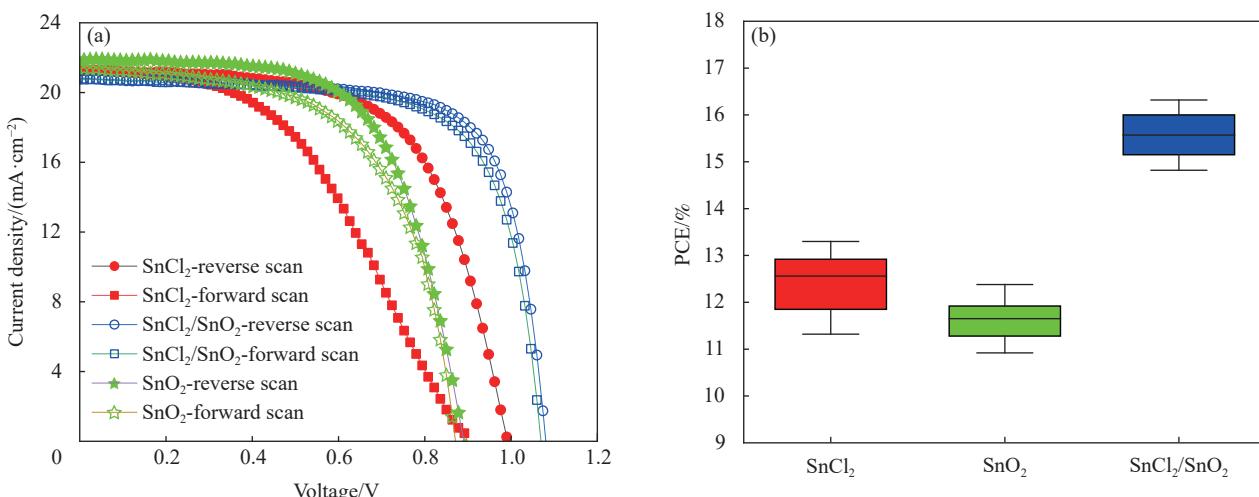


图 7 (a) 3 种方法制备的 ETL 构建的  $(\text{FAPbI}_3)_{0.83}(\text{MAPbBr}_3)_{0.17}$  太阳能电池的 J-V 曲线; (b) 基于 3 种方法制备的 ETL 的 20 个器件  $(\text{FAPbI}_3)_{0.83}(\text{MAPbBr}_3)_{0.17}$  器件的效率箱形图

Fig. 7 (a) J-V curves of  $(\text{FAPbI}_3)_{0.83}(\text{MAPbBr}_3)_{0.17}$  solar cells fabricated with ETLs prepared by using the three methods; (b) Box plot of efficiencies of 20 devices for  $(\text{FAPbI}_3)_{0.83}(\text{MAPbBr}_3)_{0.17}$  devices based on different ETLs

开路电压为 1.08 V, 填充系数为 72.56%, PCE 为 16.32%。重要的是, 在这些制备方法中,  $\text{SnCl}_2$  基和  $\text{SnO}_2$  基 PSCs 的滞后效应分别为 33.98% 和 9.85%。相比之下,  $\text{SnCl}_2/\text{SnO}_2$  基 PSCs 的滞后效应最小, 为 4.17%, 这是由于  $\text{SnCl}_2/\text{SnO}_2$  ETL 的电子萃取能力最高。此外, 对设备的重复性进行了统计评价。结果表明, 虽然  $\text{SnCl}_2/\text{SnO}_2$  基 PSCs 的 PCE 分布比  $\text{SnO}_2$  基 PSCs 略宽, 但 PCE 分布比  $\text{SnCl}_2$  基 PSCs 窄得多。这可以归因于  $\text{SnO}_2$  基 ETL 形貌的更好控制和均匀性, 使得钙钛矿薄膜的生长一致, PCE 的分布更窄。综上所述, 水解氧化和溶胶-凝

胶联合制备的  $\text{SnO}_2$  ETL 显著提高了器件性能, 且实现了 PSCs 的良好再现性。在  $\text{SnCl}_2/\text{SnO}_2$  基 PSCs 中观察到的最佳 PCE 和最小迟滞可归因于  $\text{SnCl}_2$  水解氧化形成的高质量  $\text{SnO}_2$  晶体层, 这提高了溶胶-凝胶法制备  $\text{SnO}_2$  晶体质量的预生长模板。 $\text{SnO}_2$  层的质量提高了 ETL 对光生电子的提取能力。此外, 通过使用基于  $\text{SnCl}_2/\text{SnO}_2$  的 ETL 实现了钙钛矿薄膜质量的提高和器件内缺陷密度的降低, 这也有助于提高器件的性能。

总的来说, 这种方法在提高钙钛矿太阳能电池的效率和稳定性方面具有很大的潜力。为了研

表 2 不同制备方法制备的  $(\text{FAPbI}_3)_{0.83}(\text{MAPbBr}_3)_{0.17}$  器件作为电子传输层的光电参数Table 2 Optoelectronic parameters of  $(\text{FAPbI}_3)_{0.83}(\text{MAPbBr}_3)_{0.17}$  devices prepared using different preparation methods as electron transport layers

ETLs	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
$\text{SnCl}_2$ -reverse	0.99	21.31	62.90	13.30
$\text{SnCl}_2$ -forward	0.90	21.25	45.95	8.78
$\text{SnO}_2$ -reverse	0.89	21.92	63.43	12.38
$\text{SnO}_2$ -forward	0.87	21.44	59.74	11.16
$\text{SnCl}_2/\text{SnO}_2$ -reverse	1.08	20.81	72.56	16.32
$\text{SnCl}_2/\text{SnO}_2$ -forward	1.07	20.75	70.51	15.64

Notes:  $V_{oc}$ —Open circuit voltage;  $J_{sc}$ —Short-circuit current; FF—Fill factor; PCE—Photoelectric conversion efficiency of perovskite solar cells.

究采用不同方法制备不同 ETL 的钙钛矿太阳能电池的稳定性，在惰性环境下对基于 3 种 ETL 的未封装  $(\text{FAPbI}_3)_{0.83}(\text{MAPbBr}_3)_{0.17}$  器件进行了稳定性测试。基于  $\text{SnCl}_2$  和  $\text{SnO}_2$  ETL 的未封装 PSCs 在老化 14 天后保持了大约 80% 的初始性能（图 8）。然而，基于  $\text{SnCl}_2/\text{SnO}_2$  ETL 的 PSCs 表现出最高的稳定性，在相同的老化条件下保持了 92.46% 的初始效率，稳定性的提高主要归因于钙钛矿晶体结构内部缺陷密度的降低<sup>[25]</sup>。

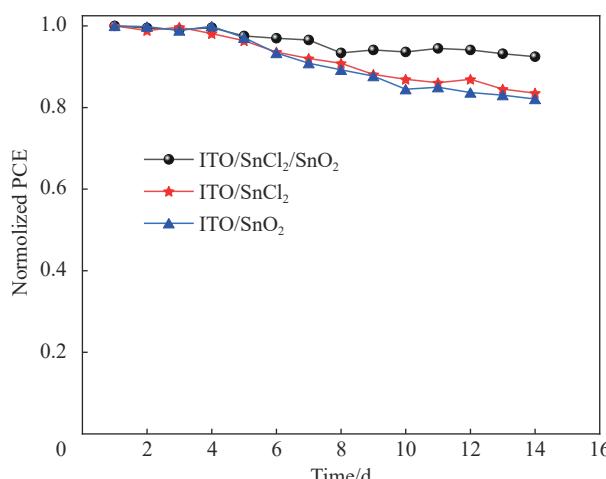


图 8 在  $\text{ITO/SnCl}_2/\text{SnO}_2$ 、 $\text{ITO/SnCl}_2$  和  $\text{ITO/SnO}_2$  衬底上制备的器件在惰性环境中储存 14 天的效率变化

Fig. 8 Efficiency changes of devices prepared on  $\text{ITO/SnCl}_2/\text{SnO}_2$ ,  $\text{ITO/SnCl}_2$  and  $\text{ITO/SnO}_2$  substrates stored in inert environment for 14 days

### 3 结论

开发了一种新的结合水解氧化和溶胶-凝胶法制备钙钛矿太阳能电池中  $\text{SnO}_2$  电子传输层(ETLs)的方法。主要结论如下：

(1) 使用  $\text{SnCl}_2$  水解氧化法制备高质量的  $\text{SnO}_2$  结晶层，可以作为预生长模板，提高溶胶-凝胶法制备  $\text{SnO}_2$  的结晶质量；

(2) 此外，采用溶胶-凝胶法制备覆盖水解氧化基  $\text{SnO}_2$  层的  $\text{SnO}_2$  结晶层可以有效地实现器件的良好再现性；

(3) 通过该方法制备的 ETL 可以保证钙钛矿薄膜的良好结晶生长，从而提高对电子的提取能力，最终有助于低迟滞器件获得性能和稳定性的提高。

### 参考文献：

- [1] GREEN M A, HO-BAILLIE A, SNAITH H J. The emergence of perovskite solar cells[J]. Nature Photonics, 2014, 8(7): 506-514.
- [2] BATI ABDULAZIZ S R, ZHONG Y L, BURN PAUL L, et al. Next-generation applications for integrated perovskite solar cells[J]. Communications Materials, 2023, 4(1): 255714321.
- [3] SHI J J, XU X, LI D M, et al. Interfaces in perovskite solar cells[J]. Small, 2015, 11(21): 2472-2486.
- [4] SEO J, NOH J H, SEOK S. Rational strategies for efficient perovskite solar cells[J]. Accounts of Chemical Research, 2016, 49(3): 562-572.
- [5] CHENG M, ZUO C T, WU Y Z, et al. Charge-transport layer engineering in perovskite solar cells[J]. Science Bulletin, 2020, 65(15): 1237-1241.
- [6] NOH M F M, TEH C H, DAIK R, et al. The architecture of the electron transport layer for a perovskite solar cell[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(4): 682-712.
- [7] FOO S, THAMBIDURAI M, KUMAR P S, et al. Recent review on electron transport layers in perovskite solar cells[J]. International Journal of Energy Research, 2022, 46(15): 21441-21451.
- [8] LI F M, SHEN Z T, WENG Y J, et al. Novel electron transport layer material for perovskite solar cells with over 22% efficiency and long-term stability[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(45): 2004933.
- [9] PAIK M J, YOO J W, PARK J, et al.  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  hybrid electron transport layer for efficient and flexible perovskite solar cells[J]. ACS Energy Letters, 2022, 7(5): 1864-1870.

- [10] WANG Y L, WAN J W, DING J, et al. A rutile TiO<sub>2</sub> electron transport layer for the enhancement of charge collection for efficient perovskite solar cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(28): 9414-9418.
- [11] JIANG Q, ZHANG X W, YOU J B. SnO<sub>2</sub>: A wonderful electron transport layer for perovskite solar cells[J]. *Small*, 2018, 14(31): 1801154.
- [12] HUANG X P, DU J H, GUO X, et al. Polyelectrolyte-doped SnO<sub>2</sub> as a tunable electron transport layer for high-efficiency and stable perovskite solar cells[J]. *Solar RRL*, 2020, 4(1): 1900336.
- [13] NOH M F M, ARZAEI N A, SAFAEI J, et al. Eliminating oxygen vacancies in SnO<sub>2</sub> films via aerosol-assisted chemical vapour deposition for perovskite solar cells and photoelectrochemical cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 773: 997-1008.
- [14] KUANG Y H, ZARDETTO V, VAN GILS R, et al. Low-temperature plasma-assisted atomic-layer-deposited SnO<sub>2</sub> as an electron transport layer in planar perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(36): 30367-30378.
- [15] JIANG X X, XIONG Y L, ZHANG Z H, et al. Efficient hole-conductor-free printable mesoscopic perovskite solar cells based on SnO<sub>2</sub> compact layer[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 263: 134-139.
- [16] DONG Q S, SHI Y T, ZHANG C Y, et al. Energetically favored formation of SnO<sub>2</sub> nanocrystals as electron transfer layer in perovskite solar cells with high efficiency exceeding 19%[J]. *Nano Energy*, 2017, 40: 336-344.
- [17] DONG Q S, SHI Y T, WANG K, et al. Insight into perovskite solar cells based on SnO<sub>2</sub> compact electron-selective layer[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(19): 10212-10217.
- [18] HAGHIGHI M, GHAYANI N, MAHMOODPOUR S, et al. Low-temperature processing methods for tin oxide as electron transporting layer in scalable perovskite solar cells[J]. *Solar RRL*, 2023, 7(10): 2201080.
- [19] LI J, BU T L, LIU Y F, et al. Enhanced crystallinity of low-temperature solution-processed SnO<sub>2</sub> for highly reproducible planar perovskite solar cells[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(17): 2898-2903.
- [20] KE W J, ZHAO D W, CIMAROLI A J, et al. Effects of annealing temperature of tin oxide electron selective layers on the performance of perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(47): 24163-24168.
- [21] KE W J, FANG G J, LIU Q, et al. Low-temperature solution-processed tin oxide as an alternative electron transporting layer for efficient perovskite solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(21): 6730-6733.
- [22] LIU A Q, LIU K, ZHOU H M, et al. Solution evaporation processed high quality perovskite films[J]. *Science Bulletin*, 2018, 63(23): 1591-1596.
- [23] PARTAIN L. Solar cell device physics[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2010: 67-109.
- [24] WANG M H, ZHAO Y P, JIANG X Q, et al. Rational selection of the polymeric structure for interface engineering of perovskite solar cells[J]. *Joule*, 2022, 6(5): 1032-1048.
- [25] MBUMBA M T, MALOUANGOU D M, TSIBA J M, et al. Compositional engineering solutions for decreasing trap state density and improving thermal stability in perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(40): 14047-14064.