

激光与光电子学进展

钙钛矿太阳能电池中的二氧化锡电子传输层调控

崔玉鹏, 弓爵, 刘明侦*

电子科技大学材料与能源学院, 四川 成都 611731

摘要 作为平面异质结钙钛矿太阳能电池(PSCs)的重要组成部分,电子传输层(ETL)在提升PSCs器件的性能和稳定性上起着重要的作用。尽管最常用的两类ETL材料——二氧化钛(TiO_2)和二氧化锡(SnO_2),均以纳米颗粒和溶液方式制备, TiO_2 却面临着电子迁移率低、器件滞回效应大、化学稳定性差、需高温制备等问题,相比之下, SnO_2 具有优异的光电学性质、更高的稳定性、可低温制备等优势。聚焦于基于 SnO_2 ETL的PSCs稳定性和界面电荷提取,首先综述了 SnO_2 材料的物理性质和优点;然后从制备和成膜方法(如化学浴沉积、溶液旋涂等)入手,进一步阐明了 SnO_2 的体相和表面缺陷;最后基于 SnO_2 ETL的缺陷,从界面钝化、体相掺杂和双电子层构筑等三方面重点介绍了提升PSCs稳定性和界面载流子提取效率的途径。该综述可助力PSCs性能和稳定性的进一步提升,为该新兴光伏技术进一步实用化贡献有用的见解。

关键词 钙钛矿太阳能电池; 二氧化锡电子传输层; 运作稳定性; 界面调控; 载流子提取

中图分类号 TB34

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP230905

Regulation of SnO_2 Electron Transport Layers for Perovskite Solar Cells

Cui Yupeng, Gong Jue, Liu Mingzhen*

School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China,
Chengdu 611731, Sichuan, China

Abstract Being an important part of planar heterojunction perovskite solar cells (PSCs), electron transport layer (ETL) plays important roles in enhancing the photovoltaic performance and stability of PSCs. Despite the two most commonly used ETL materials, titanium dioxide (TiO_2) and tin oxide (SnO_2) all being nanoparticles and fabricated through solution method, TiO_2 suffers from low electron mobility, large device hysteresis, weak chemical stability and high-temperature processing. By comparison, SnO_2 owns the advantages of excellent optoelectronic properties, greater stability because of its chemical inertness and low-temperature processability. We focus on the stability and interfacial charge extraction in PSCs based on SnO_2 ETL. First, physical properties and advantages of SnO_2 are reviewed. Then, starting from the preparation and film formation methods of SnO_2 (e. g. chemical bath deposition, solution spin-coating, etc.), we further discuss the bulk and surface defects of SnO_2 . Finally, targeting the defect profiles of SnO_2 ETL, we emphasize regulatory approaches to enhance the device stability and carrier extraction in PSCs based on interfacial passivation, bulk doping and double-ETL structures. This review article contributes to the further advancements of device performance and stability of PSCs, and provides insights for the practical application of this emerging photovoltaic technology.

Key words perovskite solar cells; SnO_2 electron transport layer; operational stability; interfacial modification; carrier extraction

1 引言

钙钛矿太阳能电池(PSCs)功率转换效率已经达到26%^[1],接近传统硅基电池认证效率水平,然而其稳定性尚不能达到商业化要求的水平^[2-4]。通常PSCs的

结构由透明导电电极/电子传输层(ETL)/钙钛矿/空穴传输层(HTL)/金属电极组成,钙钛矿被ETL和HTL夹在中间形成“三明治”结构,一方面ETL与HTL起着促进多数载流子传输并阻止少数载流子传输的重要作用;另一方面这些传输层可以有效保护钙

收稿日期: 2023-03-20; 修回日期: 2023-04-25; 录用日期: 2023-04-28; 网络首发日期: 2023-05-08

基金项目: 国家自然科学基金-青年基金(52202216)、国家自然科学基金-面上项目(62274026)、四川省自然科学基金-青年科学基金项目(2023NSFSC0962)

通信作者: *mingzhen.liu@uestc.edu.cn

钛矿材料,抑制紫外光、湿度、热应力等外界环境条件对钙钛矿的分解^[5]。

ETL 作为 PSCs 的重要组成部分,需要具有与钙钛矿之间优异的能级匹配、高光学透过率、高稳定性、高电子迁移率、高电子提取效率等特点。目前常用的 ETL 材料包括二氧化钛(TiO_2)、氧化锌(ZnO)、二氧化锡(SnO_2)等 n 型半导体金属氧化物和 C_{60} 、[6,6]-苯基 C_{61} 丁酸甲酯(PCBM)^[6]等材料。其中: ZnO 的光学透过率和电子迁移率较高,但是容易与钙钛矿或极性溶剂发生化学反应从而降低器件稳定性^[7]; TiO_2 作为传统的 ETL 材料,与钙钛矿具有良好的能级匹配,但是一般需要高温加热且在紫外光照下容易引起光催化反应,阻碍了 PSCs 的商业化进程和稳定性提升^[8-9]。为了进一步选择并优化 ETL,2015 年 Ke 等^[10]首次用低温处理方法制备基于 SnO_2 ETL 的 PSCs,器件达到 17.21% 的效率。科研人员发现 SnO_2 相对于 TiO_2 具有可低温处理、高化学稳定性、合适的能级、高电子迁移率、优异的光电性能和高电子提取效率等优势^[11]。经过近些年的发展,基于 SnO_2 ETL 的 PSCs 不断被优化,其效率大幅度提高,已经达到 26%^[11][图 1(a)]。目前 SnO_2 ETL 已经被广泛应用到 PSCs 中^[12-13],但是 SnO_2 表面缺陷以及化学吸附的羟基等显著影响了 PSCs 界面以及器件的稳定性,亟待针对钙钛矿/ SnO_2 ETL 界面失效机理与器件衰退机制进行系统的分析。

本文首先介绍了几种热门的 ETL 材料的优缺点,重点探讨了 SnO_2 ETL 的光电、理化性质等,比较分析了 SnO_2 相对其他 ETL 材料的界面电子提取优势;随后从 SnO_2 原材料的制备和成膜特性出发,总结了 SnO_2 ETL 中的缺陷种类,并揭示了各类缺陷对 ETL 本身的性质和器件性能的影响规律;针对 SnO_2 ETL

中的缺陷问题,重点分析了 SnO_2 ETL 的改性策略和增强 PSCs 稳定性、界面载流子提取的可行途径;最后,总结了基于 SnO_2 ETL 的 PSCs 现存的主要挑战,并针对柔性、大面积 PSCs 的未来研究方向提出了展望。

2 SnO_2 ETL 的性质

PSCs 从器件结构上主要分为 n-i-p 和 p-i-n 型,ETL/钙钛矿/HTL 自下而上顺序构筑称为 n-i-p 结构,反之则称为 p-i-n 结构。本文主要论述 n-i-p 型(正式结构)PSCs。从 ETL 在器件中所处的位置来说,正式结构器件中 ETL 应使钙钛矿可吸收光谱范围内的太阳光尽可能地透过,并且其材料性质须对光不敏感且稳定。下面将从 SnO_2 的稳定性、光学透过率、能级匹配度、可低温处理等 4 个方面来分析 SnO_2 材料的性质。

2.1 稳定性

TiO_2 是一种常用的 ETL 材料,但是其表面存在很多的 O 空位或 Ti^{3+} 缺陷态,这些 O 空位可能会吸附空气中的 O 分子,从而形成电荷转移络合物($\text{O}^{2-}\text{-Ti}^{3+}$)^[14],引发深陷阱态^[8]。当太阳光从底部照射 TiO_2 薄膜时,其中的紫外光会把 TiO_2 中的 O 空位激活,使 O^{2-} 脱离,导致 TiO_2 的性质发生变化,器件性能下降^[15]。 TiO_2 可以进一步从钙钛矿中提取电子($2\text{T} \leftrightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$),导致分子碘(I_2)的形成,从而使钙钛矿降解($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 = \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HI} + \text{PbI}_2$)^[9,13-16]。

ZnO 具有较高的电子迁移率,是一种潜在的 TiO_2 替代品,但是其材料性质不稳定容易被降解^[4]。 ZnO 的基本性质(存在大量羟基)会导致钙钛矿表面的去质子化,并使钙钛矿分解成其先驱体(PbI_2)^[17]。

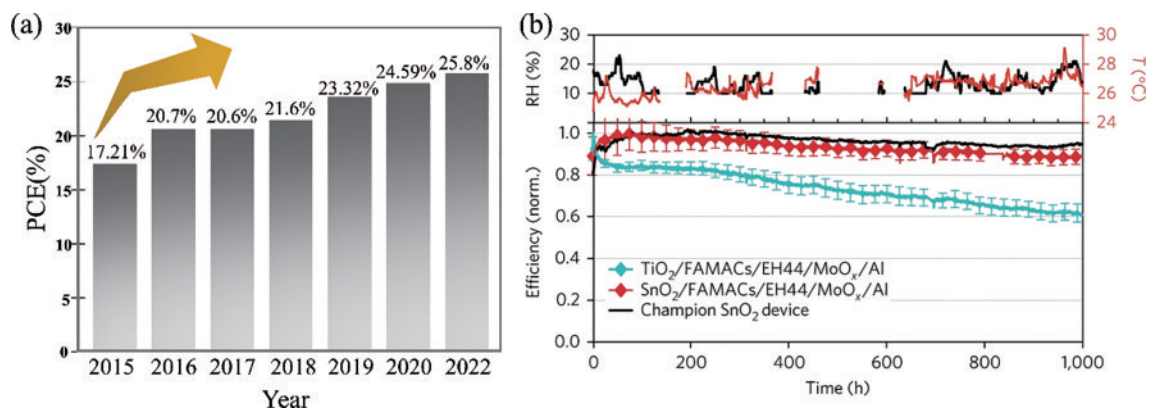


图 1 正式结构(n-i-p)单结 PSCs 效率(PCE)进展与稳定性比较。(a)基于 SnO_2 ETL 的 PSCs 历年 PCE 最高值^[10,18-23]; (b) ETL/FAMACS/EH44/ MoO_x /Al 类型器件(其中 ETL 为 TiO_2 或 SnO_2)的归一化平均效率^[24]

Fig. 1 PCE development and stability comparison of n-i-p structured single-junction PSCs. (a) Evolution of record PCE of PSCs with SnO_2 ETL^[10,18-23]; (b) normalized average efficiency for devices with the structure ETL/FAMACS/EH44/ MoO_x /Al where ETL is either TiO_2 or SnO_2 ^[24]

由于金属氧化物的缺氧特性使得 SnO_2 中形成 O 空位,O 空位表现出施主作用,部分 Sn 的电子富余,

因此具有一定的 n 型导电能力,是一种良好的 n 型金属氧化物半导体^[25]。科研人员发现 SnO_2 是一种惰性

材料,首先相对其他金属氧化物 ETL 材料而言,SnO₂并不会自身降解也不会与钙钛矿接触的时候使钙钛矿降解,其催化性能可以忽略不计;其次,由于 SnO₂相对于 TiO₂具有更大的带隙,因此它对紫外线相对不敏感^[26],而且对钙钛矿有高的化学耐性,所以比其他 ETL 材料更稳定^[27]。如图 1(b)所示,基于 SnO₂的器件运行稳定性明显高于基于 TiO₂的器件。图 2 中整理了基于 SnO₂ ETL 与 TiO₂ ETL 的 PSCs 稳定性测试结果,其中包括钙钛矿的形貌降解对比、光

致发光谱对比、紫外可见吸收光谱对比、碘化铅随时间分解的 X 射线衍射(XRD)物相对比,这些都证明了 SnO₂的稳定性高于 TiO₂^[28]。然而,需要指出的是,尽管 MoO_x具有无机化学组分和较好的器件湿热稳定性,其作为 HTL 材料在正式结构器件中的应用却不如 spiro-OMeTAD 普遍,利用 MoO_x/Al 作为传输层/顶电极结构的器件性能也远不如基于 spiro-OMeTAD 的器件。因此,领域内对 SnO₂ ETL 和钙钛矿层的优化改性仍需在最成熟的器件体系中进行。

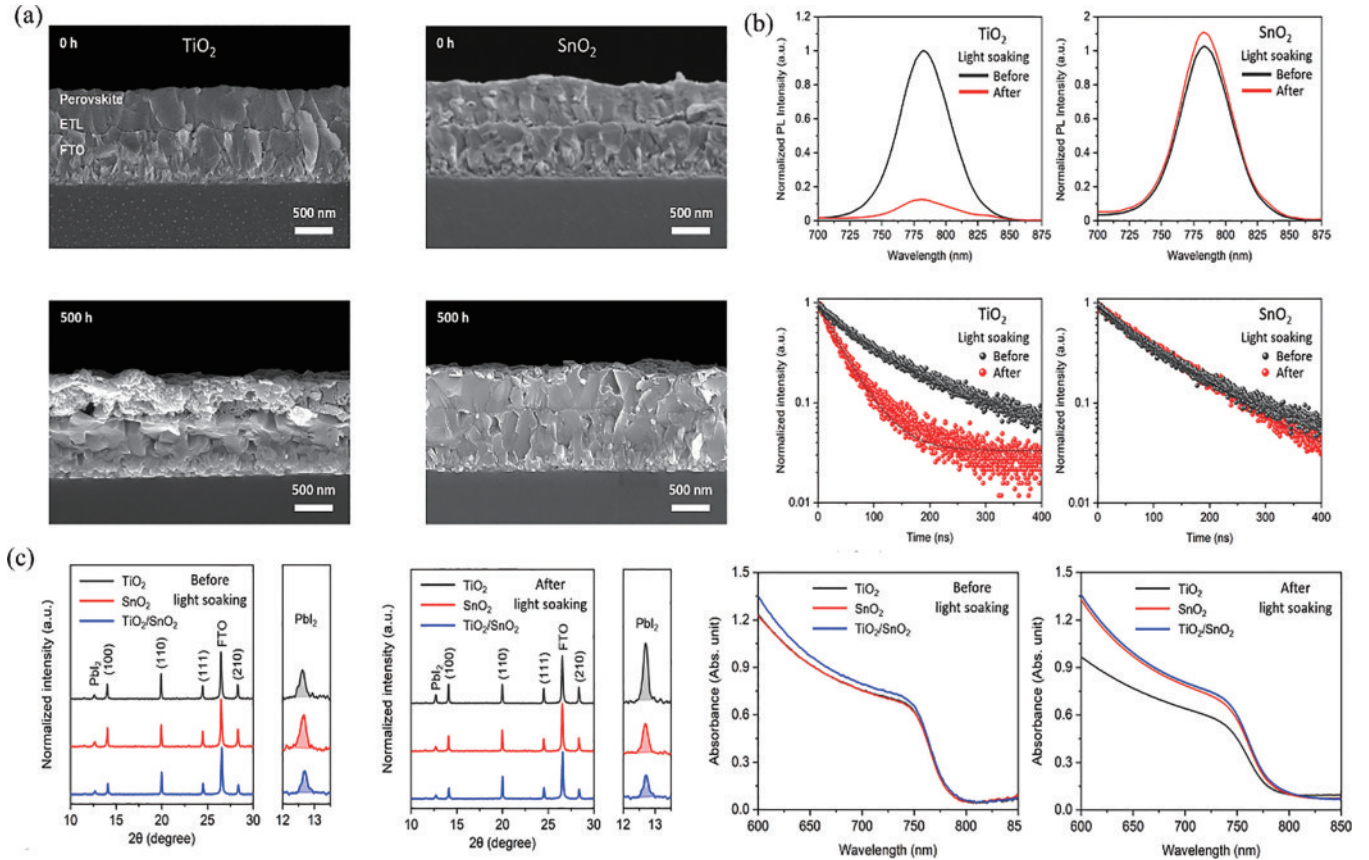


图 2 基于 SnO₂ ETL 和 TiO₂ ETL 的钙钛矿薄膜稳定性对比^[28]。(a)基于 TiO₂ ETL 和 SnO₂ ETL 的钙钛矿薄膜在光浸泡前后的截面扫描电镜(SEM)图像^[28]; (b)基于 TiO₂ ETL 和 SnO₂ ETL 的钙钛矿薄膜在光浸泡前后的光致发光曲线和荧光衰减曲线^[28]; (c)基于 TiO₂, SnO₂ 和 TiO₂/SnO₂复合 ETL 的钙钛矿薄膜在 50 h 光浸泡前后的 XRD 图谱(左)和 500 h 紫外可见光(UV-vis)吸收光谱(右)^[28]

Fig. 2 Stability comparison of perovskite films deposited on SnO₂ and/or TiO₂ being the ETL^[28]. (a) Cross-sectional SEM images of perovskite films deposited on TiO₂ ETL and SnO₂ ETL before and after light soaking^[28]; (b) photoluminescence and time-resolved photoluminescence decays of perovskite films on TiO₂ ETL and SnO₂ ETL before and after light soaking^[28]; (c) XRD patterns (left panel) before and after 50 hours light soaking, UV-vis absorbance spectra (right panel) before and after 500 hours light soaking of perovskite films fabricated on TiO₂, SnO₂ and TiO₂/SnO₂ composite ETL^[28]

2.2 光学透过率

光学透过率是衡量 n-i-p 型器件中 ETL 重要的参数之一。众所周知,SnO₂具有比 TiO₂更大的带隙,因而具有较高的光学透过率^[29],沉积在导电玻璃(FTO)上的 SnO₂薄膜透过率也明显高于 TiO₂薄膜。其次,折射率也是影响光学透过率的另一重要因素。SnO₂薄膜在可见光区域的折射率较低,并且其与 FTO 或氧化铟锡(ITO)基底结合后,总体折射率也明显小于其

他种类的 ETL,所以在大于 400 nm 的可见光范围寄生吸收较小^[8,10]。具体来说,在 600 nm 波长附近,SnO₂、Nb₂O₅、TiO₂的折射率分别为 2.30、2.32、2.61^[30],SnO₂的光学透过率在该可见光范围为三者中最大。同时,在膜厚相似的情况下,Ke 等^[10]的研究表明 FTO/TiO₂衬底的光学透过率在 400~800 nm 光谱范围内小于 80%,然而 FTO/SnO₂衬底的透过率可达到 80%以上。罗媛等^[31]更是确认了在胶体前驱体溶液质量分数

为 2.5%~10.0% 的宽区间制备条件下,所制成的 SnO₂ 传输层光学透过率依然可以维持在 80% 左右。可见,在光学透过率方面,SnO₂ 要优于其他 ETL 材料。

2.3 能级匹配度

PSCs 的滞回特性主要由 ETL/钙钛矿/HTL 两个界面引起的^[32]。其中就 ETL 界面来说,导带不匹配、较大的偏移量是影响滞回的主要原因^[33]。SnO₂ 具有更深的导带,与钙钛矿的导带偏移量比其他的 ETL 小,更能减小滞回^[34]。SnO₂ 与钙钛矿的能级匹配还体现在:1) SnO₂ 具有更深的导带,能够促进电子的提取与传输;2) SnO₂ 具有更大的价带偏移,能够更有效地阻止空穴运输与复合。SnO₂ 比 TiO₂ 更能满足上述要求,所以从能级匹配方面来讲 SnO₂ 优于 TiO₂。为了有效地阻挡空穴,SnO₂ 薄膜需要尽可能厚并完全覆盖透明导电电极;另一方面为了减少串联电阻,促进电子传输,SnO₂ 薄膜需要尽可能地薄^[27,32]。因此,协同处理好 SnO₂ 薄膜的厚度、电学性质和成膜质量问题也是提高电子提取能力的关键。

2.4 可低温制备

TiO₂ 在成膜的过程中,需要 500 °C 左右的高温才能形成较高结晶度的薄膜。相较而言,SnO₂ 在高温下退火时虽然结晶度较高,但是 SnO₂ 晶体会聚集,使 SnO₂ 的禁带宽度变小,不利于电子的提取与传输^[35-36]。但是在 100 °C 低温处理后,SnO₂ 会有更高的薄膜覆盖率、更宽的带隙和更低的电子密度。由于这种低温处理特性,SnO₂ ETL 能更有效地进行电子传输和空穴阻挡,因此也可更有效地避免界面复合现象^[37]。利用低温制备手段,SnO₂ ETL 已被大范围应用于柔性

PSCs 中。Dong 等^[38]前期利用 80 °C 退火工艺制备了含碘甲脒(FAI)的 SnO₂ ETL,得到与钙钛矿层的互渗透界面,实现了 20.1% 的柔性钙钛矿器件效率;Zheng 等^[39]则利用 70 °C 退火工艺,制备了预埋甲酸铵(HCOONH₄)的 SnO₂ ETL,最终实现了 22.37% 的实验室测试效率和 21.90% 的认证效率的柔性单结 PSCs;与此同时,Yang 等^[40]利用 100 °C 退火工艺,在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/ITO 衬底上实现了高质量的 SnO₂ ETL 制备,最终实现了柔性电池 22.44% 的光电转换效率;而 Li 等^[41]则采用 150 °C 的退火温度,分别实现了柔性器件 23.6% 和 22.5% 的实验室测试效率和器件认证效率。正是由于可低温处理的特性,SnO₂ ETL 节约了退火温度的成本,在应用于柔性 PSCs 和大规模 PSCs 时具有得天独厚的优势,并且在成本方面距离 PSCs 商业化更近了一步。

3 SnO₂ 的成膜与缺陷

虽然 SnO₂ 表现出作为 ETL 合适的物理化学特性,但 SnO₂ ETL 却包含了影响 PSCs 器件性能和稳定性的材料缺陷。下面从 SnO₂ 成膜工艺出发,探究其中的缺陷种类和消除、钝化机制。

3.1 SnO₂ ETL 的成膜工艺

SnO₂ ETL 经过近些年的发展,已经衍生出多种多样的成膜工艺。根据 SnO₂ 制备和成膜方式不同,在 n-i-p PSCs 器件中使用的成膜工艺主要有以下几种:溶胶-凝胶法、化学浴沉积(CBD)、脉冲激光沉积系统(PLD)、原子层沉积方法(ALD)^[42]、电沉积、电子束蒸发、水热法、球磨和磁控溅射等,如图 3 所示。下面将具体分析 SnO₂ 的成膜方法。

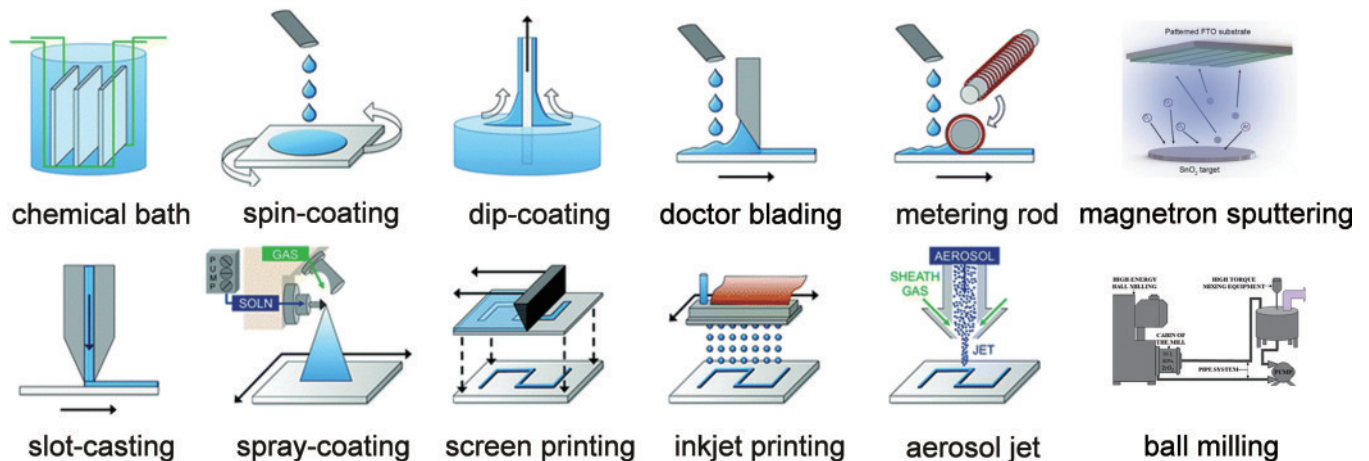


图 3 SnO₂ ETL 的各种沉积方法^[43-45]

Fig. 3 Various synthetic approaches of SnO₂ ETL^[43-45]

溶胶-凝胶法因为工艺简单、成本低、可操作性强,成为使用最广泛的 SnO₂ 成膜方法之一。具体利用 SnCl₂·2H₂O 和 SnCl₄·5H₂O 等 Sn 基前驱体进行溶胶-凝胶处理。在这种方法中,SnO₂ 薄膜的成膜质量和性质很大程度上取决于 Sn 源、溶剂和退火温度。大多数

溶胶-凝胶处理的 SnO₂ 层的制备过程是在极性溶液(例如水和酒精)中旋涂 SnCl₂·H₂O,然后在约 150~180 °C 下退火,形成 SnO₂ 的金属-氧化物-金属网络。但是这种成膜方法相对于真空沉积方法,制成的薄膜有较多的针孔,质量不高。商用 SnO₂ 胶体因为获取方

式简单是现在研究人员使用最广泛的一种 SnO_2 原材料,但是商用 SnO_2 存在许多未知的合成细节, SnO_2 薄膜无定型且结晶度低,制备的器件效率低,滞回现象严重。由此,2021 年 Yuan 等^[33]通过 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在乙二醇水溶液中的醇解反应制备了高结晶度的 SnO_2 纳米晶(SnO_2 NCs),然后在稀 NbCl_5 水溶液中加入适量的 SnO_2 NCs-乙醇溶液,成功在 SnO_2 NCs 周围引入非晶态 NbO_x 层,获得了高质量的 SnO_2 薄膜,其器件效率达到 24.01%。

CBD 方法将基板浸入溶质为 SnCl_2 、溶剂为水或者酒精等极性溶液的化学液中浸泡,利用合适的还原剂使化学液中的金属阳离子还原沉积在表面,最后在金属氧化物水溶液中生成氧化物薄膜。2021 年 Yoo 等^[46]通过调整 SnO_2 的 CBD 方法来制备具有高薄膜覆盖率、适当厚度和成分的 SnO_2 ETL,从而改善器件性能,最大限度地减少带隙损失,效率达到了 25.2%。

重要的是,当 PSCs 扩展到大面积制备时光伏性能会显著下降,主要源于薄膜在 μm 级尺度上的不均一性与缺陷效应^[47-48]。制备大面积 PSCs 的主要研究工作集中于成膜工艺,例如 ALD、磁控溅射、PLD、电子束蒸发、狭缝涂布、喷涂等主要工艺方法。

ALD 是一种精细控制薄膜生长的技术,无论基板是否平坦,都可以制备出无针孔且致密的薄膜^[49-50]。ALD 由于其固有的高一致性及原子水平上的精确控制可以在大面积和粗糙/复杂衬底上制备出高均匀性和致密性的 SnO_2 薄膜,并能精确控制薄膜厚度,进而制备具有高透光率的超薄和致密的 SnO_2 薄膜。高质量的 SnO_2 薄膜可以促进电荷转移,抑制外部环境和内部离子迁移引起的降解,提高器件的光电性能^[51]。此外,由于 ALD 前驱体活泼的化学活性,可以在低温下制备高质量薄膜。ALD 的主要限制是相对较低的反应速度和腐蚀性副产物导致的中毒。此外,低温制备通常会产生非晶薄膜,且需要使用电镀工艺才能获得多晶导电薄膜。然而,仔细选择反应物可以有效地克服这些问题。

磁控溅射是一种成熟可靠的薄膜沉积工艺,它利用金属氧化物靶材制备金属氧化物薄膜, SnO_2 粒子被高能氩离子溅射,与反应气体(如高纯氧)反应,然后沉积在 FTO 的顶部,在制备大面积 PSCs 上是可行的^[52]。磁控溅射制备的大面积 SnO_2 薄膜具有均一性高、层间附着力强、密度大和厚度控制精准、成品率高、操作成本相对较低等优点,是实验室和大规模制备 SnO_2 薄膜的一种成熟可靠的技术^[53]。此外,沉积过程通常在高真空中进行,可重复性高,对自然环境的破坏小。尽管有这些优势,但到目前为止,磁控溅射制备 SnO_2 薄膜的研究很少,其主要挑战在于控制 SnO_2 薄膜中的 O 空位^[43]。可以通过应用界面钝化策略来解决该问题。

PLD 需要将聚焦的激光脉冲给到目标材料上,产生烧蚀物质的超音速射流,然后在衬底上凝结。其中,

靶含量、衬底温度、激光功率、室内氧压等参数控制着 SnO_2 薄膜的质量和生长速度。为了实现大面积制备 SnO_2 薄膜的均匀性,可以在目标表面扫描激光光斑以及在沉积过程中移动基板。虽然能量分布不均匀、元素膨胀速度差异和温度效应等挑战导致 PLD 很少用于 PSCs 制备,但是,这种原则上通用且直接的技术(适用于钙钛矿沉积)^[54],可能是大批量生产的理想选择,为大面积 PSCs 的研究开辟了新的途径。

电子束蒸发是一种高真空工艺,可制备更高密度的薄膜(与蒸镀和 ALD 相比)且具有高材料利用率^[55]。其主要过程为:标靶材料被具有足够能量的电子束轰击,转化为气相,然后在衬底上凝结。使用这种方法,可以有效制备大面积 PSCs 并进行大规模生产和商业化。虽然电子束蒸发具备相对较高的沉积速率,但通常难以精确控制薄膜组分比例。此外,基板上的 X 射线危害以及在高真空环境的低制备速率仍是该技术的缺点。

狭缝涂布是一种制备大面积 SnO_2 薄膜的优良沉积方法,因为它能够均匀高效沉积薄膜且具有可重复和厚度可调的优势^[56]。此外,该技术与卷对卷制造工艺兼容^[57]。在这种技术中, SnO_2 溶液通过狭缝精确地传递到线性移动的 FTO 基板上,进而沉积 SnO_2 层,该过程具有连续的供液特性。

喷涂是另一种在大面积和工业上可行的沉积工艺,它结合了高制备速度、相对较低的材料消耗和高均匀性等优势^[58-59]。该方法将 SnO_2 前驱体细液滴溶液通过喷嘴分散到基板上。为了获得高质量的 SnO_2 薄膜,基板应具有良好的润湿性和高度的均匀性,溶剂应均匀地蒸发^[60]。

综上,在 SnO_2 薄膜的成膜工艺方面,科研人员研究出了多种适合 SnO_2 ETL 成膜的方法^[61]。故针对不同的需求应该选择不同的成膜方式,在未进行 SnO_2 ETL 调控的基础上获得高质量的薄膜。

3.2 SnO_2 ETL 的缺陷

虽然 SnO_2 相比于 TiO_2 等金属氧化物有高光学透过率、高电子迁移率、优异的稳定性等,但是由于 SnO_2 材料本身或者材料制备方法的原因, SnO_2 材料或薄膜内有一些缺陷,包括空位[O 空位(V_{O})、锡空位(V_{Sn})]和间隙[O 间隙(O_{i})、锡间隙(Sn_{i})]和反位缺陷(Sn_{O} 、 O_{Sn})等^[5,8,33]。如图 4 所示, SnO_2 的缺陷根据位置不同,分为表面缺陷和内部缺陷。和其他金属氧化物一样, SnO_2 表面不可避免地存在羟基,主要分为桥羟基(OH_{B})和末端羟基(OH_{T}),这些羟基是极其不稳定的^[62-63]。另一方面,表面的 Sn 悬挂键可以吸收周围大气中的 O_2 和 H_2O ,捕获电子,形成势垒阻碍电子的传输。 SnO_2 内部缺陷主要是因为材料的自掺杂作用,在内部表现为 V_{O} 、 O_{i} 、 V_{Sn} 、 Sn_{i} 、 Sn_{O} 、 O_{Sn} 等。其中:空位和间隙是浅能级缺陷;而反位缺陷则可以诱发深能级缺陷,不利于电子输运。

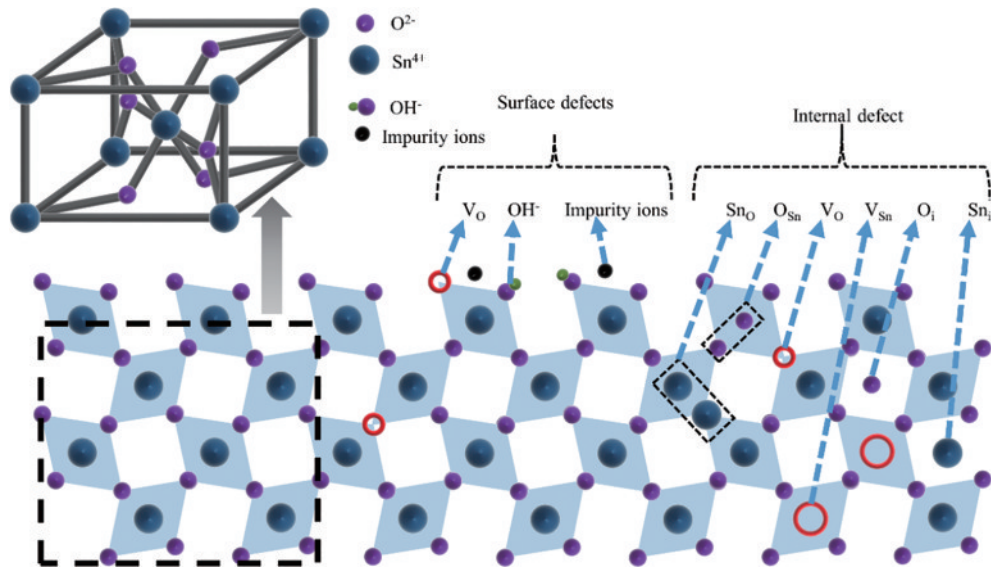


图4 SnO_2 ETL表面和体相各类缺陷示意图(左上为 SnO_2 的晶体结构)^[64]

Fig. 4 Schematic illustration of various defects present at the surface and in the bulk of SnO_2 ETL (upper left is the crystal structure of SnO_2)^[64]

如图4所示,目前应用于PSCs的 SnO_2 为金红石结构,这是 SnO_2 最主要的形态。金红石 SnO_2 具有四方空间群 D_{4h}^{14} 对称性,属于四方体系。晶格参数为 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 、 $a=b=0.473\text{ nm}$ 、 $c=0.318\text{ nm}$ ^[64]。一个晶胞包含6个原子,其中有2个Sn原子和4个O原子。理论研究表明,金红石结构 SnO_2 在布里渊带的 c 点处是直接带隙。

然而,由于ETL与钙钛矿层是相邻层,因此金红石结构的 SnO_2 会引起与钙钛矿结构的晶格不匹配问题。Liu等^[65]通过密度泛函理论计算研究 SnO_2 与钙钛矿结构的原子结构和缺陷性质。研究表明,由于 SnO_2 为金红石结构,其天然解理面为(110)面,由O原子连接的Sn—O平面组成^[66]。同时,钙钛矿中的 PbI_2 和甲胺碘(MAI)平面作为钙钛矿接触 SnO_2 (110)的终止面,其中,MAI平面在能量上比 PbI_2 平面更有利。所以, SnO_2 (110)与钙钛矿之间存在较大的晶格失配和较强的相互作用,界面处的原子结构发生了明显的畸变。这种晶格不匹配导致了界面处存在先天缺陷,且缺陷形成能低。

4 SnO_2 ETL的改性策略

稳定性是PSCs的一个重要的性能指标,直接关系到PSCs能否商业化^[67]。内部和外部因素都会导致PSCs的不稳定性。光、热、 O_2 和 H_2O 是4个促使器件降解的关键外部因素。 SnO_2 已经被证明是比 TiO_2 更适合做稳定PSCs的ETL材料^[16,35,68],可是 SnO_2 还存在一些缺点。虽然 SnO_2 由于其化学稳定性不怕 O_2 和 H_2O ^[69],但是钙钛矿遇到 H_2O 和 O_2 会迅速降解^[70-72],所以保护钙钛矿不受外部环境的侵蚀也是优化 SnO_2 稳定性的关键^[70]。另外, SnO_2 中的各种缺陷严重限制其

稳定性的优化^[73]。下面从 SnO_2 ETL的角度阐述提高PSCs稳定性的途径,主要有三方面:针对 SnO_2 ETL的表面修饰、体相掺杂、双ETL构筑。

4.1 SnO_2 ETL的表面修饰

SnO_2 薄膜的缺陷主要存在于表面和界面,并且界面缺陷是影响PSCs性能的主要缺陷^[5,42,74-75]。如前所述,优化钙钛矿的下表面(SnO_2 /钙钛矿界面)可以提高钙钛矿晶体的质量和薄膜的覆盖率,有利于提高器件性能和长期稳定性^[76-77]。表面修饰常用的方式主要有工艺优化[紫外光(UV)/紫外臭氧(UVO)处理]和离子化合物^[62]、碳衍生物、酸、自组装单分子层(SAM)、富勒烯衍生物^[78]、高分子聚合物优化等。

UV处理是在制备PSCs过程中常用的操作^[79]。如图5(a)所示,UV可以去除表面大颗粒的污染物以及羟基和表面悬挂键等^[80]。2020年Mathiazagan等^[73]通过研究UV处理对器件稳定性的影响,发现经过UV处理后, SnO_2 /钙钛矿界面表现出更好的稳定性。如图5(b)、(c)所示,在未进行任何UV处理的玻璃/钙钛矿薄膜和经UV处理的玻璃/钙钛矿薄膜中,UV-vis吸收率降低到相似程度,这表明钙钛矿降解,并且UV处理不会加剧或减轻钙钛矿薄膜本身的降解速度。重要的是,图5(b)中显示的ITO/ SnO_2 /钙钛矿的吸收率的降低相对于图5(c)中仅钙钛矿薄膜的吸收率的降低,这表明ITO/ SnO_2 /钙钛矿的UV处理确实可以减少钙钛矿的降解,增强其稳定性^[73]。UVO处理能够影响基于 SnO_2 ETL的PSCs光电转换效率。Jung等^[81]发现UVO处理增加了非晶 SnO_2 表面上化学吸附的O的含量,从而降低了表面能和接触角。非晶 SnO_2 表面的物理化学变化降低了钙钛矿薄膜致密化的吉布斯自由能,并促进了均匀钙钛矿晶粒的形成。

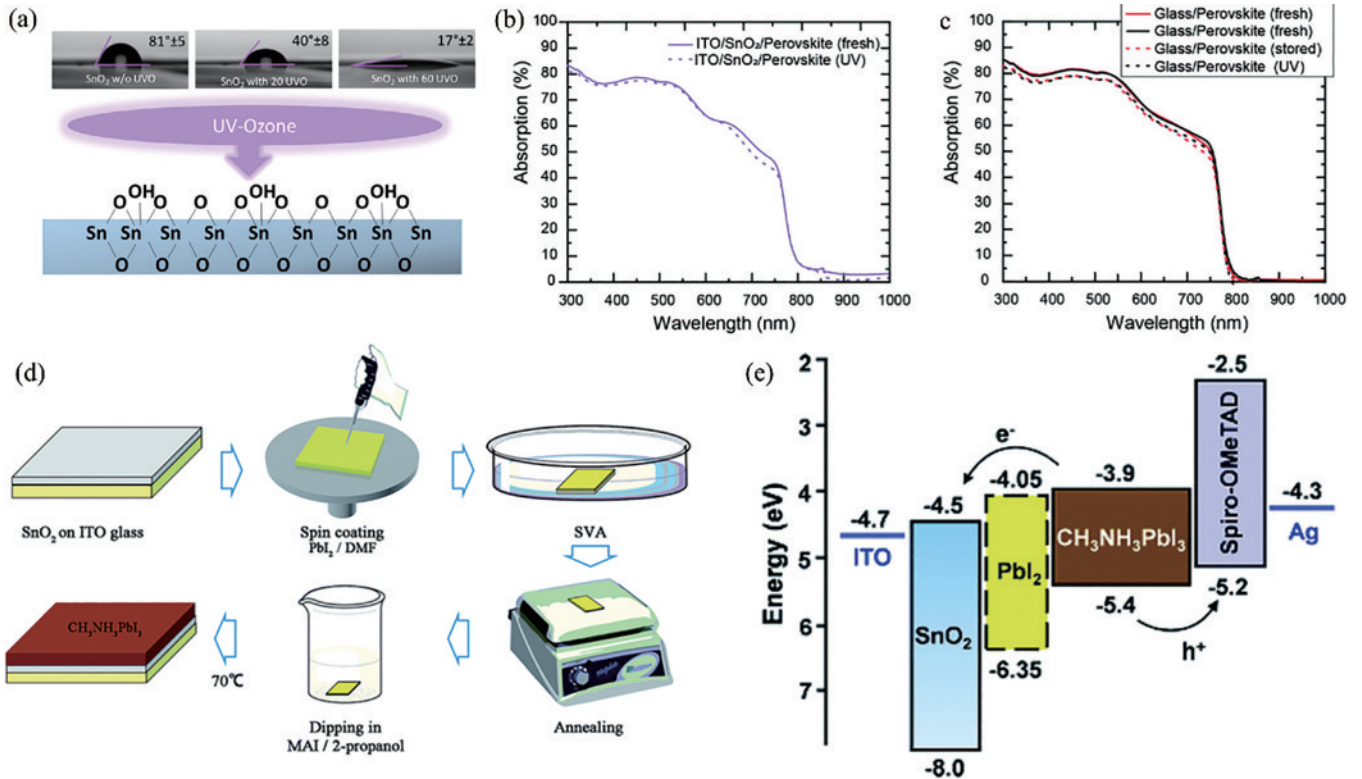


图 5 工艺改进后 SnO_2 /钙钛矿界面钝化的几种方法。(a) UV 表面处理示意图^[80]；(b) 玻璃/ITO/ SnO_2 /钙钛矿薄膜在 UV-vis 照射 500 h 后的吸收光谱^[73]；(c) 玻璃/钙钛矿薄膜在 UV-vis 照射 500 h 前后和在无 UV 的手套箱中储存 500 h 前后的吸收光谱^[73]；(d) 改进的两步顺序沉积法制备钙钛矿薄膜的示意图^[82]；(e) 器件能级位置图^[82]

Fig. 5 Several methods of passivation of SnO_2 /perovskite interface by improved processing. (a) Schematic diagram of UV surface treatment^[80]；(b) UV-vis spectra of glass/ITO/ SnO_2 /perovskite thin films before and after UV treatment for 500 hours^[73]；(c) UV-vis spectra of glass/perovskite films before and after UV treatment of 500 h and storage in glovebox without UV for 500 h^[73]；(d) schematic illustration of the modified two-step sequential deposition method for preparing perovskite films^[82]；(e) energy level of the device^[82]

如图 5(d) 所示, Song 等^[82]采用改进的两步顺序沉积法制备了 SnO_2 表面钙钛矿结构的钙钛矿层, 其中, 溶剂蒸气退火 (SVA) 控制 PbI_2 前驱体的晶粒尺寸, 使其稳定地出现在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{SnO}_2$ 界面上, 起到界面钝化的作用。如图 5(e) 所示, 界面钝化会形成梯度能级, 增加器件性能。使用这种方法进行表面钝化的器件暴露于空气环境中, 运行时间可以超过 30 天^[82]。所以使用工艺优化 PSCs 的稳定性是一种优异的方法, 并且不会增加其他钝化材料。

仅仅依靠 UV 或 UVO 处理并不能最大限度地解决 SnO_2 ETL 表面缺陷对钙钛矿光伏器件稳定性的影响, Bu 等^[83]和 Tong 等^[84]在利用狭缝涂布和 CBD 制备大面积 SnO_2 ETL 时发现, 温度、气流、碱金属离子溶液乃至原位的强氧化环境有助于形成更为均一、致密的 SnO_2 薄膜。同时, 制备的钙钛矿薄膜更是表现出更高的结晶质量和更少的缺陷密度。他们对 SnO_2 前驱体溶液进行了详细的研究和优化, 如图 6(a) 所示, 首先通过狭缝涂布在柔性 ITO/PET 衬底上制备 SnO_2 薄膜, 制备出的大面积器件结构如图 6(b) 所示。如图 6(c) 所示, 原子力显微镜 (AFM) 结果表明通过热吹风快速干

燥的狭缝涂布制备的 SnO_2 薄膜表面光滑致密, 粗糙度 (0.95 nm) 远低于自然干燥的薄膜 (5.30 nm)^[83]。另外, 将氢氧化钾 (KOH) 涂在 SnO_2 NCs 薄膜上, K 离子消除了大面积器件的迟滞效应, 最终获得了面积为 $5\text{ cm} \times 6\text{ cm}$ (孔径面积为 16.07 cm^2) 的柔性钙钛矿太阳能电池组件 (PSCM), 其效率超过 15%, 且迟滞可以忽略。获得的刚性器件反向扫描和正向扫描效率为 20.50% 和 20.46%, 且无迟滞效应^[83]。为了进一步通过相对简单的方法制备大面积 SnO_2 薄膜, 如图 6(d) 所示, Tong 等^[84]利用 CBD 方法将高锰酸钾 (KMnO_4) 引入前驱体溶液中, 制备了高质量的大面积 SnO_2 薄膜。其中, KMnO_4 的强氧化性促进了 Sn^{2+} 向 Sn^{4+} 的转化, 减少了缺陷密度, 提高了 SnO_2 的载流子提取能力。此外, K 离子扩散到钙钛矿薄膜中, 增大了钙钛矿的晶粒尺寸, 进而钝化了晶界, 降低了器件迟滞效应; Mn 离子的掺杂提高了钙钛矿薄膜的结晶度和相稳定性。器件的功率转换效率为 21.70%, 并且具有更小的迟滞。更重要的是, 利用该方法制备出 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 和 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 的大面积 PSCs, 其效率分别为 15.62% 和 11.80%。对于封装面积为 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 的大面积

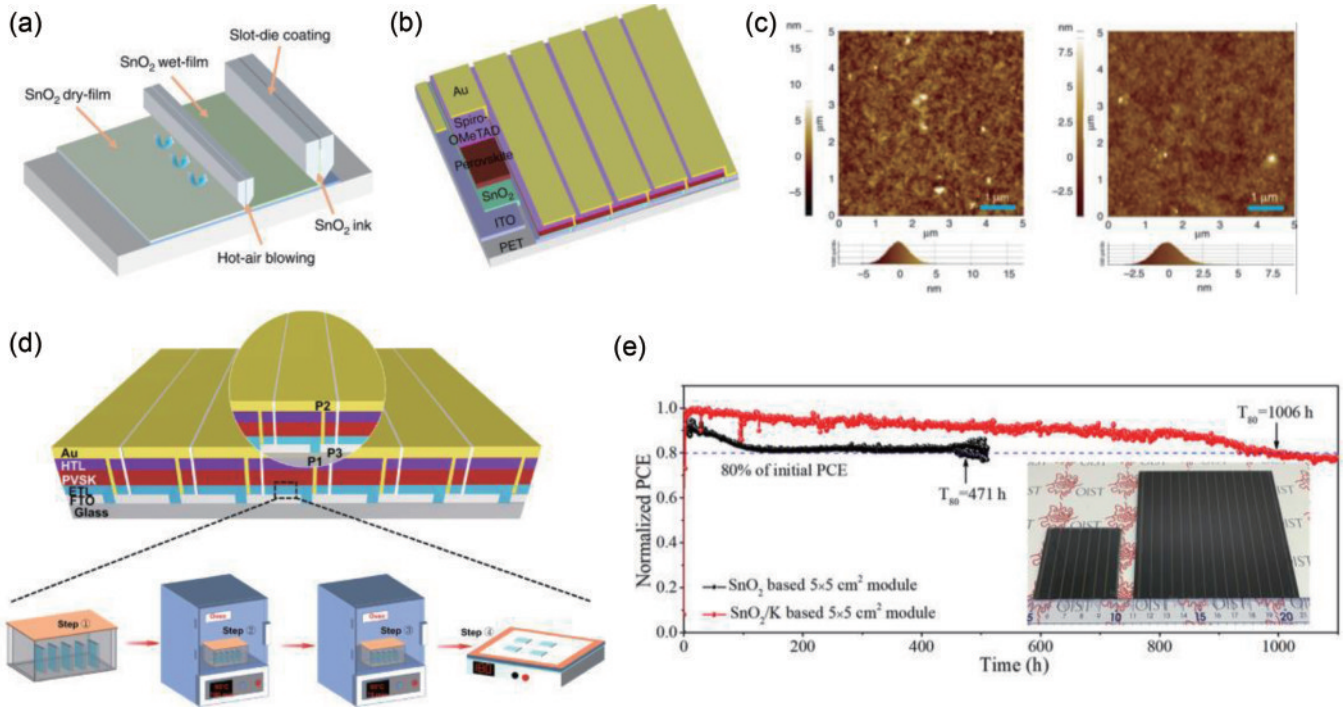


图 6 基于 SnO₂ ETL 的大面积 PSCs 制备策略。(a) SnO₂ 薄膜的狭缝涂布示意图^[83]; (b) 6 段串联的大面积 PSCMs 结构^[83]; (c) 无热风吹辅助和有热风吹辅助时形成的 SnO₂ 薄膜的 AFM 图像^[83]; (d) 大面积 PSCM 结构示意图和 CBD 法制备 SnO₂ 薄膜示意图^[84]; (e) 基于无掺杂和 K 掺杂 SnO₂ ETL 的大面积 (5 cm × 5 cm) 封装 PSCs 的光稳定性 (插图是面积为 5 cm × 5 cm 和 10 cm × 10 cm 器件的实物图)^[84]

Fig. 6 Preparation strategies of large area PSCs based on SnO₂ ETL. (a) Schematic of slot-die coating of SnO₂ films^[83]; (b) structure of the 6 sections series connected large-area flexible PSCMs^[83]; (c) AFM images of the SnO₂ films without hot-air assistance and with hot-air blowing^[83]; (d) schematic illustration of PSCM architecture and SnO₂ films fabricated by CBD^[84]; (e) light stability of 5 cm × 5 cm PSCs based on pristine SnO₂ and SnO₂/K ETL with encapsulation (inset is photographs of 5 cm × 5 cm and 10 cm × 10 cm PSCs)^[84]

PSCs, 在环境条件下进行了稳定性测试, 如图 6(e) 所示, 大面积器件具有超过 1000 h 的 T₈₀ 工作寿命 (太阳能电池组件 PCE 下降到初始值 80% 的寿命)。

此外, 科研人员进一步开辟了 SAM^[85-89] 和离子化合物钝化界面的新策略^[42, 90]。

如图 7 所示, SAM 主要由三部分组成: 锚定基团、间端基团、末端基团^[91]。其中: 锚定基团或配体通过与表面原子的化学结合来改变电子态并稳定表面; 间端基团负责分子间的横向排列, 决定电荷传输的衰减速率; 末端基团决定 SAM 和覆盖层的能级排列^[92]。在 SnO₂ 薄膜表面锚定 SAM 主要是通过硅烷化过程去除表面羟基^[74]。SAM 的形成过程不需要外力的作用是自发的, 所以比较稳定, 但是由于此过程环境影响因素过多, 所以重复性不高^[88]。

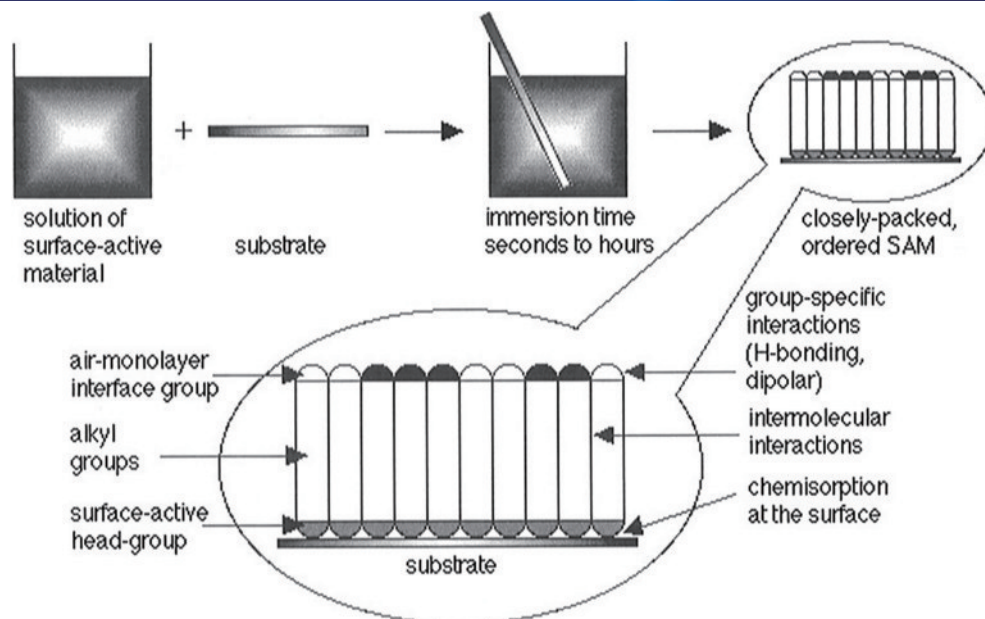
2021 年 Dai 等^[74] 为了提高钙钛矿的机械稳定性和光稳定性提出了分子胶的概念, 使用具有 -Si(OCH₃)₃ 锚定基团、-I 末端基团和烷基链 (CH₂)_n (n=3) 的 3-碘丙基三甲氧基硅烷 [Si(OCH₃)₃(CH₂)₃I]-I-SAM, 通过硅烷化过程在 SnO₂ 表面自组装和交联。首先在锚定 O-Si 键时大大减少表面 -OH 基团的数量; 其次使用短烷基链, 其中 SAM 形态为“刷状”, -I 末端基团与顶部

的钙钛矿薄膜形成静电键^[85]。烷基链的短长度 (n=3) 使 SAM 表面具有足够的浸润性, 便于钙钛矿溶液沉积^[42]。I-SAM 增加了断裂能 (G_c), 增强了界面结合度, 阻止界面分层, 使 ETL 与钙钛矿薄膜的界面结合韧性提高了 50%, 从而大大提高了器件的机械可靠性^[74]。用 SAM 提高 PSCs 稳定性是一种经济且有效的途径, 尤其在层间机械稳定性方面有着很大的发展空间。

钙钛矿的低形成能导致其固有的机械性能较差, 这意味着它们具有柔顺性 (低杨氏模量, E)、柔软 (低硬度, H) 和断裂特性 (低韧性, G_c)^[56, 74, 93]。其中层的内聚力 (也称为断裂能或断裂阻力) G_c 为应变能释放率的临界值, 定义^[94]为:

$$G_c = \frac{21P_c^2 L^2}{16b^2 h^3 E'}, \quad (1)$$

式中: E' 为双轴模量; b 和 h 分别为试样宽度和半高; L 为力矩臂; P_c 由载荷-位移曲线的平台确定^[95]。PSCs 由许多不同材料组成, 各个材料之间会形成多个内部界面, 界面是缺陷存在最多的地方, 各个界面会造成器件不稳定并影响器件性能^[96]。此外, PSCs 中钙钛矿薄膜与相邻传输层之间的界面尤其脆弱, G_c < 1.5 J·m⁻²,

图 7 SAM 在基底的化学吸附过程示意图^[91]Fig. 7 Schematic diagram of chemisorbed SAM on substrates^[91]

使其易于产生分层^[27,97-99]。Ramirez 等^[93]和 Yadavalli 等^[100]认为 PSCs 中导致断裂的内部和外部机械应力的来源为层之间不匹配的热膨胀系数 (CTE)、热偏移以及工作中的损坏累积和变形 (如弯曲、拉伸和扭曲)。在包含 PSCs 的串联光伏 (PV) 中, 由于附加层的存在, CTE 引起的内应力会更高, 而在柔性单结 PSCs 中, 外部施加的应力通常更严重^[39,100-101]。尽管器件在运行中的分层取决于许多因素, 但决定多层器件界面机械可靠性的 G_c 是最重要的指标^[74,102]。所以在界面钝化提升稳定性方面, 应该着重解决最薄弱界面的机械稳定性。Wu 等^[101]将聚苯乙烯 (PS) 引入 PSCs 中作为 SnO_2 和钙钛矿之间的缓冲层, 由于其玻璃化转变温度低, 可以在软聚苯乙烯薄膜顶部的钙钛矿生长阶段适当释放薄膜应力, 显著提高了器件效率和器件稳定性。ETL 和钙钛矿薄膜之间的热膨胀失配会引起残余拉伸应变导致钙钛矿晶格畸变^[103]。并且钙钛矿薄膜中的热致拉伸应力削弱了键, 降低了缺陷的形成能和离子迁移的活化能, 离子迁移增加加速了钙钛矿薄膜在光照下的降解^[104-106]。所以残余应力是影响 PSCs 稳定性的主要原因之一。对此, Zhou 等^[107]用 1-金刚烷乙酸 (ADAA) 来修饰 SnO_2 /钙钛矿界面, 钝化界面缺陷, 释放界面应力。ADAA 是具有 $\text{C}=\text{O}$ 的金刚烷衍生物分子, $\text{C}=\text{O}$ 具有很强的路易斯碱性质, 它一方面通过与 SnO_2 中的 O 空位缺陷配位来钝化缺陷, 另一方面可以钝化钙钛矿中配位不足的 Pb^{2+} ^[107]。界面缺陷减少和界面接触改善导致应力释放, 随着界面的修饰, 应力逐渐减少。通过释放界面残余应力大大提高了 PSCs 的稳定性, 在 60°C 老化 1000 h 后仍能保持其初始效率的 81%^[107]。

SnO_2 /钙钛矿界面的钝化材料应该同时具有电负

性和电正性官能团, 以钝化配位不足的 Sn (贫电子) 和 O (富电子) 原子。钝化后, 由于这些特定的表面原子和钝化剂之间形成了新的键, 需要消除与这些作为复合中心但配位不足的表面原子相关联的表面悬挂键^[8]。2018 年 Choi 等^[77]使用一种两性离子修饰 SnO_2 ETL, 用于提高器件的热稳定性。两性离子化合物 3-(1-pyridinio)-1-propanesulfonate 用于修饰 SnO_2 ETL 表面, 形成界面偶极子, 改变 ETL 的功函数, 防止反向电子转移, 抑制电荷复合。此外, 由于其带正电荷的原子, 两性离子钝化了钙钛矿的 Pb-I 反位陷阱, 进而提高了器件的热稳定性^[77]。如图 8 所示, 修饰后的 SnO_2 /钙钛矿薄膜在加热后有更稳定的光吸收性能, 加热后 PbI_2 的分解也明显减少, 器件的热稳定性也得到大幅度的提升^[77]。

双功能表面钝化可以实现对两个接触界面的钝化, 是一种实用的界面钝化方式。Bi 等^[108]使用 KPF_6 分子来修饰 SnO_2 /钙钛矿界面。 PF_6^- 位于界面处, K^+ 扩散到钙钛矿层中, PF_6^- 通过与钙钛矿的氢键连接钙钛矿层, 与 SnO_2 的配位键化学连接 SnO_2 层, 从而改善界面接触。如图 9(a) 所示, KPF_6 界面改性可改善钙钛矿薄膜质量, 钝化界面缺陷, 释放界面应力。如图 9(b) 所示, 界面改性后器件的湿度稳定性、热稳定性和光稳定性得到改善^[108]。Xiong 等^[109]在 SnO_2 和钙钛矿之间引入了多功能界面材料双胍盐酸盐 (BGCl), 以增强电子提取能力以及钙钛矿的晶体生长能力。BGCl 可以通过路易斯配位/静电耦合与 SnO_2 发生化学连接, 实现更适合的能级排列, 减少界面缺陷, 实现均匀的钙钛矿晶体生长, 器件在 20°C 和 30% 相对湿度的环境条件下老化 500 h 以上, 可保持 95% 的初始效率^[109]。如图 9(c) 所示, 还可以使用 NH_4^+ 与 F 组成的

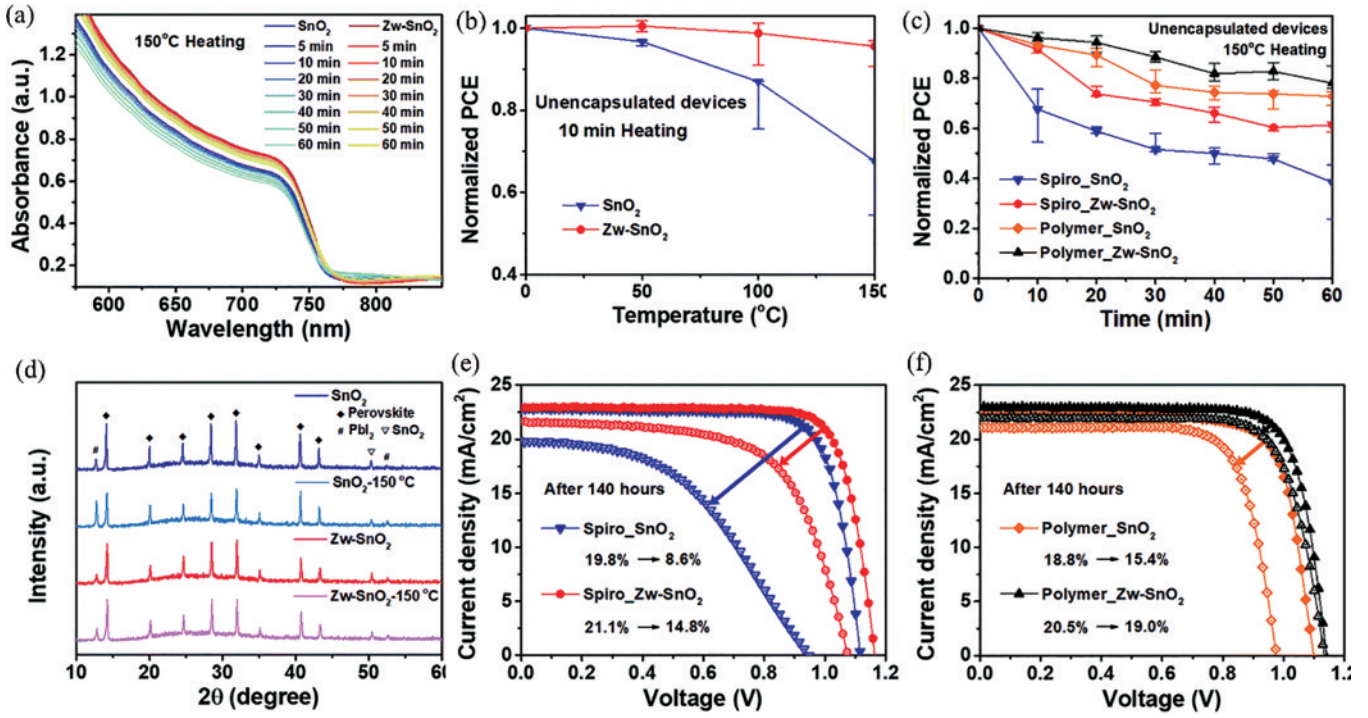


图 8 在 SnO₂和 Zw-SnO₂上制备的钙钛矿薄膜和器件的稳定性测试结果^[77]
 Fig. 8 Stability testing results of perovskite films and devices prepared on SnO₂ and Zw-SnO₂^[77]

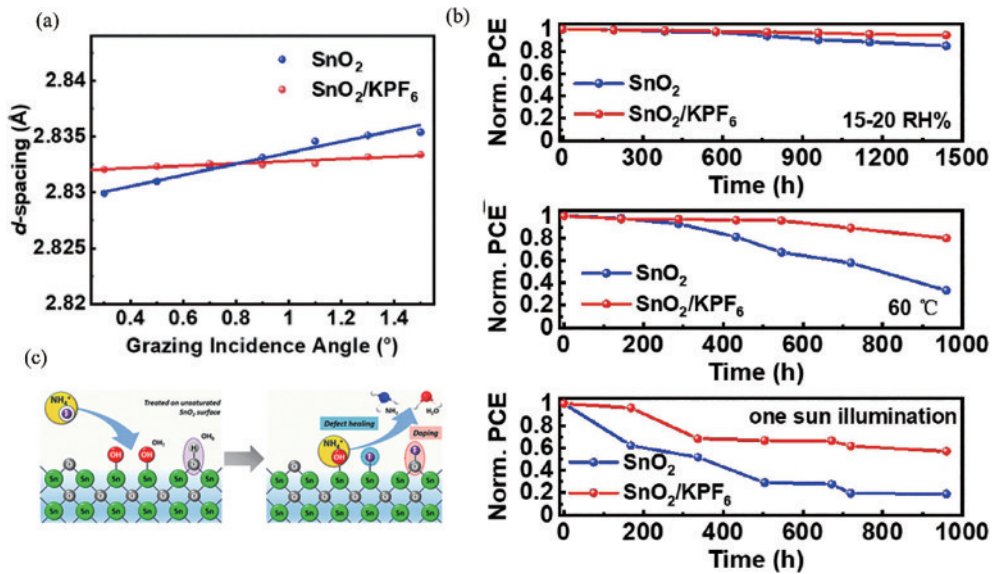


图 9 界面残余应力与 PSCs 器件稳定性的影响关系。(a) 经过和未经过 KPF₆ 修饰的 SnO₂ 上制备的钙钛矿薄膜的残余应力图^[108]；
 (b) 经 KPF₆ 修饰的 SnO₂ 未封装器件的湿度稳定性、热稳定性和光稳定性^[108]；(c) NH₄F 在 ETL/钙钛矿界面的钝化机制示意图^[62]

Fig. 9 Effects of interfacial residual stresses on the device stability of PSCs. (a) Residual stresses of perovskite films prepared on SnO₂ with and without KPF₆ modification^[108]; (b) humidity, thermal and optical stability of SnO₂ unpackaged devices modified with KPF₆^[108]; (c) schematic diagram of NH₄F modification mechanism on ETL/perovskite interface^[62]

NH₄F 双功能表面钝化剂来钝化 SnO₂/钙钛矿界面^[62]。总之,双功能表面钝化策略是更适合钝化表面的策略。

传统的界面处理会增加额外的处理步骤,可能会损害最终器件界面的机械完整性。Dong 等^[38]提出了一种互穿界面的整体设计,该界面是在含有过量有机卤化物的 SnO₂层和含有过量卤化铅的钙钛矿层之间

反应形成的。通过使预沉积的 FAI 掺入 SnO₂(FI-SnO₂) ETL,和过量的 PbI₂ 钙钛矿层反应而合成^[38]。与先前报道的那些界面结构相比,这种方法操作可靠,并且适用于可扩展的工艺^[110]。具有这种界面的 PSCs 器件能达到 1000 h 的运行稳定性,并且柔性器件具有可机械弯曲 2500 次循环的高耐受性^[38]。

SnO_2 NCs 因其可以在合成过程中调控性质,近年来也被广泛研究^[10,111]。2021 年 Yuan 等^[33]开发了一种低温、简便的溶液法来合成 NbO_x 包覆的 SnO_2 NCs,作为高效且稳定的平面 PSCs 的 ETL。基于 $\text{SnO}_2/\text{NbO}_x$ ETL 的器件表现出优异的光稳定性和热稳定性^[33]。此外, Wu 等^[112]利用水热法制备了具有优异光电性能的 SnO_2 纳米片(SNS)ETL,进而提高了器件的长期运行稳定性。

还有文章报道了在 SnO_2 ETL 和钙钛矿光吸收层之间形成过渡层,围绕过渡层具有原子共格的特性,通过将氯键合的 SnO_2 与含氯的钙钛矿前驱体偶联可以实现 25.5% 的效率^[18]。含氯的 ETL—— $\text{SnO}_x\text{-Cl}$,实现了钙钛矿界面上的原位自发离子交换反应。界交换反应不仅有效地钝化了物理接触缺陷,同时,氯离子在钙钛矿膜中的扩散也导致了晶体的纵向长大,进一步降低了晶界密度^[113]。另外,在 SnO_2 和 I 基钙钛矿之间引入一种富氯混合卤化物钙钛矿中间层(CIMPI),利用 Pb-Cl 键能强的特点,得到一种对光催化不敏感的中间层。此中间层可以作为钙钛矿的保护层,使钙钛矿在太阳光照射 180 h 后仍能保持初始效率的 94%,在 UV 照射 500 h 后和在最大功率点连续全光谱 500 h 照射下可以保持初始效率的 80%^[114]。

综上所述,一方面 SnO_2 /钙钛矿界面处是缺陷存在最多的位置,更容易影响器件的性能,另一方面层间

(界面处)是导致器件分层和机械稳定性差的主要原因。所以表面修饰是提升 PSCs 稳定性的最关键措施。

4.2 SnO_2 ETL 的体相掺杂

如前所述, SnO_2 体相内存在一些缺陷包括空位(O 空位、Sn 空位)、间隙(O 间隙、Sn 间隙)和反位缺陷等。这些缺陷在没有额外元素掺杂的情况下表现为自掺杂,会对器件产生很大的性能稳定性影响^[5,55]。并且钙钛矿在与 SnO_2 ETL 接触时会因其非晶结构而产生晶格失配问题。科研人员发现一些离子或者元素的掺杂可以提高器件的电导率和电子迁移率^[115],降低接触电阻,更好地匹配相邻的透明电极和钙钛矿层,从而提高器件稳定性。

体相掺杂主要分为同价元素掺杂和非同价元素掺杂。同价元素主要考虑晶格中离子大小的差异,掺杂同价元素会引起晶格膨胀或收缩,从而影响能带结构;非同价元素掺杂需要考虑掺杂元素和受主离子之间的化合价差异、掺杂元素和主体离子之间的原子半径差异以及外来杂质元素引入的电学性能和能级影响^[8]。目前对 SnO_2 进行掺杂的主要元素包括: Li^+ 、 Y^+ 、 F^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Mo^{2+} 、 Ru^{2+} 、 Ga^{3+} 、 Zr^{2+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 等^[8,36,55,69,116-117],其对 PSCs 的性能与稳定性影响如表 1 所示。

表 1 通过对 SnO_2 ETL 掺杂以提高 PSCs 稳定性的各种方法
Table 1 Various approaches used to enhance device stability of PSCs by ETL doping

Dopant material	Device architecture	Stability	Retained/Initial PCE / %	Ref.
Ga	AZO/Ga+ SnO_2 /Perovskite/Spiro-OMeTAD/Au	Unencapsulated, N_2 , 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 1000 h	65.0	[118]
NH_4Cl	ITO/ NH_4Cl + SnO_2 /Perovskite/Spiro-OMeTAD/Ag	Unencapsulated, N_2 , 1000 h	95.0	[65]
RCQ	ITO/ SnO_2 -RCQs/Perovskite/ MoO_3 /Spiro-OMeTAD/Au	Unencapsulated, RH is 40%–60%, 25 °C, dark, 1000 h	95.0	[90]
CND	ITO/ SnO_2 +CND/Perovskite/Spiro-OMeTAD/Au	Unencapsulated, 20 °C, RH is 20%–30%, UV illumination, 200 h	90.0	[119]
Ru	FTO/Ru+ SnO_2 /Perovskite/Spiro-OMeTAD/Au	25 °C, MPPT(maximum power-point tracking), 2000 h	97.0	[120]
KFBS	ITO/ SnO_2 +KFBS/Perovskite/Spiro-OMeTAD/Au	Unencapsulated, RH is 30%, RT(room temperature), dark, 1000 h	90.5	[121]

Ga^{3+} 的离子半径为 62 pm, Sn^{4+} 的离子半径为 69 pm,所以 Ga 掺杂会使晶格收缩。Roose 等^[118]使用 Ga 元素掺杂 SnO_2 ,大大降低了陷阱态密度,导致复合作用减弱,降低了 UV 诱导的 O^2 从金属氧化物表面脱离,掺杂后的器件在全太阳光谱下稳定性显著提高。

除了进行元素掺杂外,离子化合物由于其功能多样,也成为了对 SnO_2 进行体相掺杂提高器件稳定性的一种趋势。Liu 等^[65]将酸性氯化铵(NH_4Cl)引入商业 SnO_2 溶液中形成凝结的 SnO_2 胶体溶液,改善了 ETL

性能,增加了电子迁移率,且其与钙钛矿的能级排列更匹配。其中, NH_4^+ 和 Cl^- 通过抑制深能级缺陷的形成来优化 ETL/钙钛矿界面,起到晶格缓释的作用。 SnO_2 的金红石结构与钙钛矿之间存在较大的晶格失配和强相互作用,导致界面处的原子结构发生明显扭曲, NH_4Cl 掺杂后的界面结合能由 -0.64 eV 变为 -1.07 eV,所以 NH_4Cl 掺杂显著提高了界面的稳定性。如图 10(a)所示,基于 NH_4Cl - SnO_2 薄膜的 PSCs 在运行 1000 h 后仍能保持其初始 PCE 的 95% 以上^[65]。

如前所述,2022年 Zheng 等^[39]将挥发性有机添加剂 HCOONH_4 预埋在 SnO_2 ETL 中,对钙钛矿层及其界面进行原位整体改性。如图 10(b)所示,改性操作释放了钙钛矿薄膜的残余应力和微应力,增加了钙钛矿的压缩应力,增强了钙钛矿材料的晶格有序性,进而缓解了钙钛矿/ SnO_2 界面的失配,大大提高了器件的界面稳定性和机械稳定性^[39]。最近文献还报道了一种多功能分子九氟丁基磺酸钾 (nonafluoro-1-butananesulfonate, KFBS),KFBS 中 K 离子、磺酸基和九氟丁烷基团可以协同作用,调整钙钛矿和 SnO_2 ETL 之间的能级匹配,优化钙钛矿和 SnO_2 的薄膜质量^[121]。器件在室温和 30% 的相对湿度下避光储存 1000 h 后仍保持 90.5% 的初始效率,因此具有较高的环境稳定性^[121]。

最近的研究表明量子点 (GQD) 和碳纳米点 (CND) 也能通过体相掺杂优化 PSCs 的性能。Hui 等^[90]将含羧酸和富羟基的红碳量子点 (RCQs) 掺杂到 SnO_2 中 (SnO_2 通过低温溶液法制备),将器件电子迁移率从 $9.32 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 提高到 $1.73 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,提高了 20 倍,效率提高到 22.77%,并增强其湿度稳定性,在 25 °C、40%~60% 的湿度下放置 1000 h 后仍能保持初始效率的 95% 以上。此外,CND 有吸光度和发光特性以及能量和电荷转移特性^[122],Wang 等^[119]将 CND 引入到 SnO_2 前驱体中,形成均匀的 CND/ SnO_2 纳米胶体,制备了具有合适导带、低缺陷态和高电子迁移率的 SnO_2/CNDs ETL。如图 10(c)所示,器件具有更好的 UV 稳定性,并且在运行 1200 h 后能保持 90% 以上的初始效率。

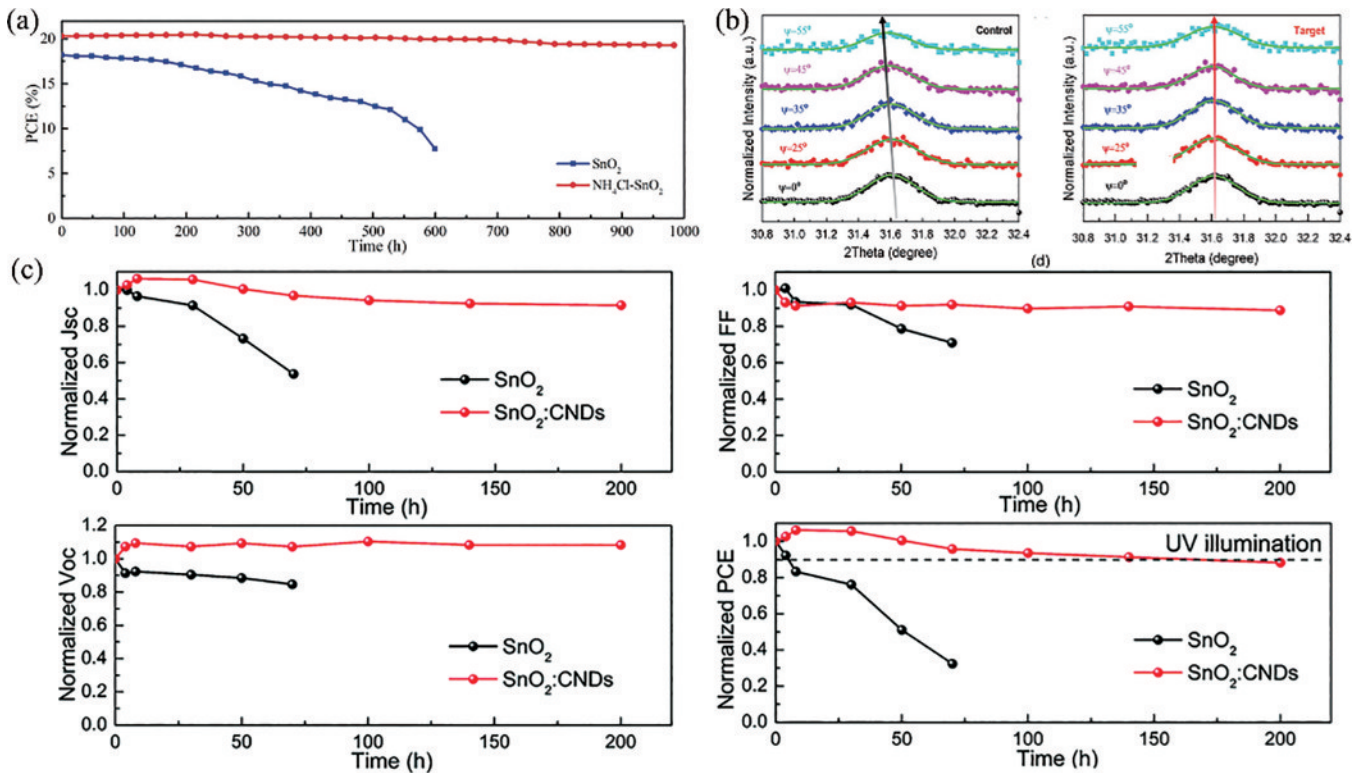


图 10 SnO_2 掺杂对 PSCs 器件稳定性的影响。(a) 存储在氮气手套中的未封装器件的 PCE 变化趋势^[65]; (b) 钙钛矿薄膜的残余应力和微应变 [HCOONH_4 掺杂和未掺杂的掠入射 XRD (GIXRD) 图谱]^[39]; (c) 含 CNDs 和不含 CNDs 的 SnO_2 ETL 器件在大气环境 (20 °C, 20%~30% 湿度) 下的 UV 稳定性^[119]

Fig. 10 Effects of additive doping in SnO_2 on the device stability of PSCs. (a) PCE evolution of the unencapsulated devices storing in N_2 -filled glovebox^[65]; (b) GIXRD patterns that present the residual stress and microstrain of perovskite films with and without HCOONH_4 dopant^[39]; (c) UV stability of the devices based on the SnO_2 ETL with and without CNDs in ambient atmosphere (20 °C, 20%–30% humidity)^[119]

总体而言,对于 SnO_2 的体相掺杂对 SnO_2 本身来说是一种更大程度的性能改善。体相掺杂能够大大减小缺陷并改善 SnO_2 晶体结构,并且还会对界面处有一定的影响,所以它可能是一种更为可靠的优化方式。

4.3 基于双层设计的 SnO_2 ETL

匹配的能级是 PSCs 取得高稳定性和效率的关键因素^[123]。双 ETL 是目前进行能级调控的热门方向。

堆叠两个不同的 ETL,本质上是构建电子的定向输运界面,避免界面电荷累积,是另一种在不影响器件性能的情况下提高稳定性的方法^[28]。例如将 4-咪唑乙酸盐 (ImAcHCl) 引入 SnO_2 /钙钛矿界面,重新优化导带和价带的位置,形成梯度能级^[124]。虽然双 ETL 增加了工艺步骤,但是它也带来了很大的优势^[125-126],首先基于 SnO_2 的双 ETL 可以弥补 SnO_2 的本质缺陷并与

之形成互补,如 SnO₂ 在成膜过程中会形成针孔和缺陷,导致电流泄漏,再加一层 ETL 可以减少针孔,保护 SnO₂ 薄膜等^[117];此外它可以实现梯度能级,增强载流子的传输和减少滞回,增加浸润性和透光性等^[28-29]。值得注意的是,致密 TiO₂/介孔 TiO₂ 双层结构设计基于 SnO₂ 的双 ETL 在性质和功能上有异同,前者的设计初衷为减少电子-空穴在界面处的重新复合,而后者在物理形貌上没有绝对的约束,但二者皆起到了提升光电子的界面转移性能和输运定向性的作用。

由于 SnO₂ 已经是一种比大多数金属氧化物更好的 ETL 材料,应该格外注意另外一层 ETL 的劣势,如, TiO₂ 的 UV 稳定性问题、ZnO 表面残留的羟基和乙酸酯配体的高反应性等,会带来器件的稳定性问题^[117]。双层 ETL 结构主要包括以下几种: SnO₂/金属氧化物、SnO₂/富勒烯衍生物(DPC60)、SnO₂/石墨烯-GQD 复合材料等^[127]。

虽然 TiO₂ 用作 ETL 是一种不稳定的材料,但是当 TiO₂/SnO₂ 形成优化的 ETL 时,它们之间可以有协同优化的作用^[128]。2020 年 Hu 等^[129] 利用商业 SnO₂ 和 TiO₂ 纳米颗粒组成双 ETL,使其适当堆叠形成级联排列的能级,有效地降低了能量损失,并抑制了 ETL/钙钛矿上的缺陷形成。器件运行 49 天后没有降解,表明其添加 TiO₂ 层后具有很好的稳定性。如图 11(a) 所

示, Mali 等^[127] 用高质量的 TiO₂/SnO₂ 双 ETL 制造具备热稳定性的器件,非晶 SnO₂/TiO₂ 双层 ETL 显著提高了器件的稳定性。如图 11(b)、(c) 所示,在 80 °C 的条件下器件的热稳定性超过 200 h。为了增加 PSCs 的光稳定性,减少 ETL/钙钛矿界面的退化,2021 年 Abuhelaiqa 等^[28] 利用 TiO₂/SnO₂ 层抑制电荷与钙钛矿层的复合,抑制 ETL/钙钛矿界面降解,提高材料的光稳定性。基于 TiO₂/SnO₂ ETL 制备的器件在运行 1000 h 后可以保持 97% 的初始效率^[28]。其他金属氧化物也可用于双 ETL,如图 11(d) 所示,低温处理制备 In₂O₃/SnO₂ 双层 ETL, In₂O₃ 的导带比掺 Sn 的 In₂O₃ (ITO) 要浅,从而增强了钙钛矿向 ETL 的电荷转移^[130]。如图 11(e)、(f) 所示,未封装的器件在 N₂ 中保存 80 天后仍保持 97.5% 的初始效率,在 1 个连续太阳光照射 180 h 后,仍保持 91% 的初始效率^[130]。图 11(g)、(h) 为两个掺杂不同量 NH₄Cl 的 SnO₂ 纳米粒子层组成的双层 ETL,它改变了 SnO₂/钙钛矿界面的能级排列,使修饰后的 ETL 上生长的钙钛矿层的应力减小,提升了器件稳定性^[131]。2016 年 Liu 等^[132] 提出层次化的 SnO₂ ETL,它由致密的薄层和介孔层组成,能够增强光子收集,防止水分渗透,提高器件长期运行稳定性。SnO₂/MgO 复合 ETL 进行互补也能提高器件环境稳定性^[133]。

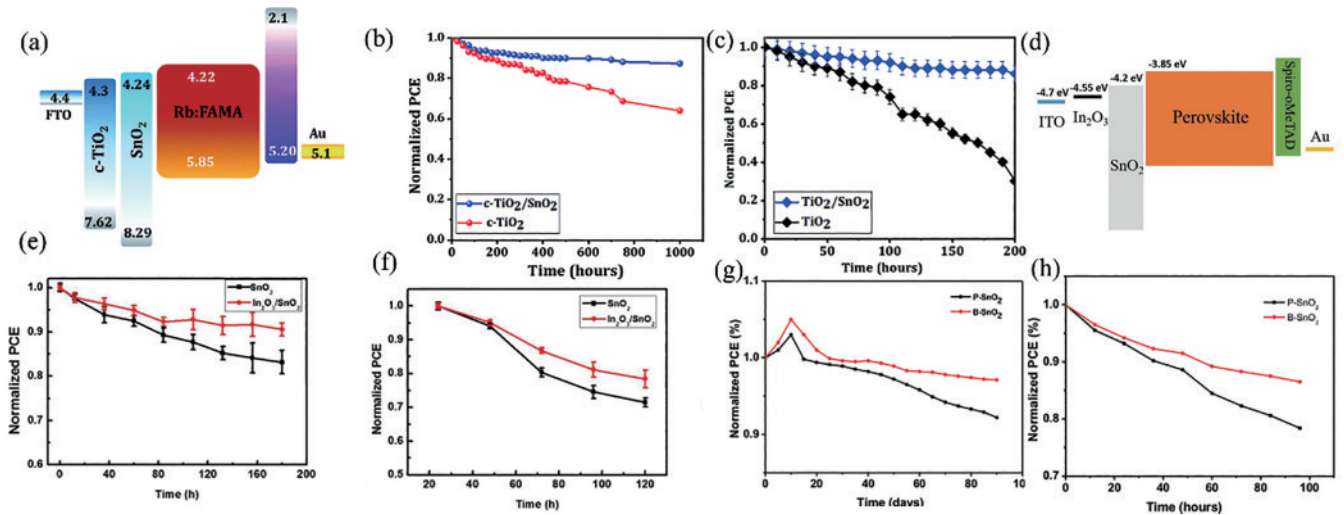


图 11 单层与双层 ETL 对 PSCs 器件稳定性的影响对比。(a) 双 ETL 的 PSCs 能级图^[119]; (b) 未封装的 PSCs 的环境稳定性^[127]; (c) 未封装的 PSCs 的热稳定性^[127]; (d) 基于 In₂O₃/SnO₂ 的 PSCs 能级图^[130]; (e) 在 1 个太阳光连续照射下无封装器件的长期运行稳定性^[130]; (f) 无封装器件的湿度稳定性 (RH 约为 75%)^[130]; (g) 不同质量浓度掺杂双层 ETL 器件的长期运行稳定性^[131]; (h) 钙钛矿器件在室温连续光照 (AM 1.5 G) 下的稳定性^[131]

Fig. 11 Comparison of the stability of PSCs based on single and double ETL. (a) air stability of unencapsulated PSCs^[127]; (c) air-thermal-stability of unencapsulated PSCs^[127]; (d) energy level of PSCs based on In₂O₃/SnO₂ double ETL^[130]; (e) long-term stability without encapsulation under 1 sun continuous light illumination^[130]; (f) moisture stability without encapsulation under RH of 75%^[130]; (g) long-term stability of N-doped bilayer ETL devices with different mass concentrations^[131]; (h) stability of perovskite devices under continuous light illumination (AM 1.5 G) at room temperature^[131]

有研究表明, PC₆₀BM 可以提高钙钛矿薄膜的结晶质量,钝化晶界缺陷。低温制备的 PC₆₀BM/SnO₂ 双

层 ETL 的 PSCs 性能提升显著^[134]。此外,富勒烯衍生物(疏水性 DPC₆₀)层插入 SnO₂/钙钛矿界面,可以抑制

异质成核并提高钙钛矿薄膜的结晶度,最终也提高了器件稳定性^[135]。

5 结束语

本文从材料性质、材料成膜和材料缺陷层面分析了 SnO₂ ETL 物理化学性质、器件稳定性和光电子提取特性三者之间的关联关系,重点论述了表面修饰、体相掺杂和双层结构对 SnO₂ ETL 的改性设计,进而优化器件的界面光电子提取特性,最终提高器件的光伏性能和稳定性。总结如下:

1) 通过改善材料制备方法和成膜工艺,可制作高质量的 SnO₂ ETL;

2) SnO₂ ETL 的表面形貌直接影响钙钛矿层的生长、结晶质量和底界面缺陷密度,因而影响载流子界面传输和电子提取能力;

3) SnO₂ ETL 表面的羟基和悬空键导致 O 空位形成能降低,加速钙钛矿材料在光照和高温条件下的脱质子化过程,最终影响薄膜和器件的光稳定性和热稳定性;

4) 双 ETL 设计有利于降低 SnO₂ ETL 与钙钛矿之间的能带偏移,从而抑制 PSCs 的界面载流子积累和电流-电压迟滞效应,进而加强电子提取效率。

综上所述,SnO₂ ETL 的调控显著增强了钙钛矿薄膜在不同环境下的稳定性,利于大面积尺度下的高质量成膜。然而,领域内仍有未充分研究到的内容,基于此,综合提出以下未来研究方向:

1) 高质量成膜工艺。通过精细调控 SnO₂ 的制备流程和成膜工艺,如采用 ALD 和磁控溅射等手段,进一步确保精确的 SnO₂ 化学计量比,从而优化 ETL 电荷提取和传输性能。更重要的是,采用 CBD、狭缝涂布制备大面积尺度下均一、致密的 SnO₂ 薄膜,需要重点关注 CBD 中溶液具体组分、氧化性、pH 和 SnO₂ 薄膜退火温度、气氛等因素对 SnO₂ 表面形貌和缺陷性质的影响,从而实现高性能、大面积的钙钛矿器件和模组。

2) 界面修饰。SnO₂ ETL/钙钛矿界面拥有复杂的缺陷形态结构,不仅涉及羟基、悬空键等表面缺陷,还涉及晶格失配、界面分层等。协同解决这些问题需要使用特殊设计的多功能离子盐(胺基、羧基、氢键、两性离子等官能团设计)、SAM 钝化剂、界面聚合物分子以钝化 SnO₂ ETL 的表面缺陷,同时缓解界面晶格失配和因衬底 CTE 差异引起的钙钛矿薄膜残余应力,从而起到协同优化钙钛矿结晶生长,增强界面载流子提取和器件性能的目的,增强 SnO₂ ETL 在柔性器件中的适配性。

3) 双层结构设计。通过 SnO₂/TiO₂、SnO₂/PCBM、SnO₂/Al₂O₃ 等双层结构设计,不仅可以灵活调控界面能级结构,还可以抑制界面载流子非辐射复合;同时,将 ETL 材料形貌设计为多孔或介孔结构,可扩

大 ETL 与钙钛矿的接触比表面积,从而增强界面黏附力,抑制 ETL/钙钛矿界面的分层、脱落或断裂,增强 PSCs 器件的机械和环境稳定性,提升器件光伏性能。

参 考 文 献

- [1] Park J, Kim J, Yun H S, et al. Controlled growth of perovskite layers with volatile alkylammonium chlorides [J]. *Nature*, 2023, 616(7958): 724-730.
- [2] 叶志镇, 王凤志, 陈芳, 等. 宽禁带半导体光电材料及其应用研究[J]. *光学学报*, 2022, 42(17): 1716001.
Ye Z Z, Wang F Z, Chen F, et al. Wide band gap semiconductor optoelectronic materials and their applications [J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(17): 1716001.
- [3] 何剑涛, 吕且妮, 张明娣, 等. 基于 SPR 和干涉模式复合增强窄带钙钛矿光电探测器[J]. *中国激光*, 2022, 49(23): 2304004.
He J T, Lü Q N, Zhang M D, et al. Narrow-band perovskite photodetector based on SPR and interference mode composite enhancement[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(23): 2304004.
- [4] 韩琪, 刘鹤, 国风云, 等. 基于 Cs₂AgBiBr₆ 卤化物双钙钛矿太阳能电池的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2023, 60(7): 0700004.
Han Q, Liu H, Guo F Y, et al. Research progress on Cs₂AgBiBr₆ halide double-perovskite solar cells[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2023, 60(7): 0700004.
- [5] Qian Z Y, Chen L B, Wang J P, et al. Manipulating SnO₂ growth for efficient electron transport in perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(10): 2100128.
- [6] Liu R R, Wang L, Fan Y P, et al. UV degradation of the interface between perovskites and the electron transport layer[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(20): 11551-11556.
- [7] Dkhissi Y, Meyer S, Chen D H, et al. Stability comparison of perovskite solar cells based on zinc oxide and titania on polymer substrates[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(7): 687-695.
- [8] Altinkaya C, Aydin E, Ugur E, et al. Tin oxide electron-selective layers for efficient, stable, and scalable perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(15): 2005504.
- [9] Roose B, Wang Q, Abate A. The role of charge selective contacts in perovskite solar cell stability[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(5): 1803140.
- [10] 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.
- [11] Huang X P, Du J H, Guo X, et al. Polyelectrolyte-doped SnO₂ as a tunable electron transport layer for high-efficiency and stable perovskite solar cells[J]. *Solar RRL*, 2020, 4(1): 1900336.
- [12] Luo Q, Ma H, Hao F, et al. Carbon nanotube based inverted flexible perovskite solar cells with all-inorganic

- charge contacts[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(42): 1703068.
- [13] Wang Y, Duan C H, Li J S, et al. Performance enhancement of inverted perovskite solar cells based on smooth and compact PC61BM: SnO₂ electron transport layers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(23): 20128-20135.
- [14] 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.
- [15] Guo X D, Dong H P, Li W Z, et al. Multifunctional MgO layer in perovskite solar cells[J]. *ChemPhysChem*, 2015, 16(8): 1727-1732.
- [16] Ito S, Tanaka S, Manabe K, et al. Effects of surface blocking layer of Sb₂S₃ on nanocrystalline TiO₂ for CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(30): 16995-17000.
- [17] Tiwana P, Docampo P, Johnston M B, et al. Electron mobility and injection dynamics in mesoporous ZnO, SnO₂, and TiO₂ films used in dye-sensitized solar cells [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(6): 5158-5166.
- [18] Min H, Lee D Y, Kim J, et al. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes [J]. *Nature*, 2021, 598(7881): 444-450.
- [19] Jiang Q, Zhao Y, Zhang X W, et al. Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells[J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(7): 460-466.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] Yang D, Yang R X, Wang K, et al. High efficiency planar-type perovskite solar cells with negligible hysteresis using EDTA-complexed SnO₂[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 3239.
- [23] Jang Y W, Lee S, Yeom K M, et al. Intact 2D/3D halide junction perovskite solar cells via solid-phase in-plane growth[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(1): 63-71.
- [24] Christians J A, Schulz P, Tinkham J S, et al. Tailored interfaces of unencapsulated perovskite solar cells for >1,000 hour operational stability[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(1): 68-74.
- [25] Idrissi S, Bahmad L, Benyoussef A. Electronic properties of the Rutile-type dioxide SnO₂ material doped by sulfur element: DFT study[EB/OL]. (2021-08-11) [2023-02-05]. <https://arxiv.org/abs/2108.05156>.
- [26] Li S, Qin F, Peng Q, et al. Van der waals mixed valence tin oxides for perovskite solar cells as UV-stable electron transport materials[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(11): 8178-8184.
- [27] Wang C L, Zhao D W, Grice C R, et al. Low-temperature plasma-enhanced atomic layer deposition of tin oxide electron selective layers for highly efficient planar perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(31): 12080-12087.
- [28] Abuhelaiqa M, Shibayama N, Gao X X, et al. SnO₂/TiO₂ electron transporting bilayers: a route to light stable perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(4): 3424-3430.
- [29] Kiliç C, Zunger A. Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 88(9): 095501.
- [30] Baco S, Chik A, Yassin F M. Study on optical properties of tin oxide thin film at different annealing temperature[J]. *Journal of Science and Technology*, 2012, 4(1): 61-72.
- [31] 罗媛, 朱从潭, 马书鹏, 等. 低温制备 SnO₂ 电子传输层用于钙钛矿太阳能电池[J]. *物理学报*, 2022, 71(11): 118801.
- Luo Y, Zhu C T, Ma S P, et al. Low-temperature preparation of SnO₂ electron transport layer for perovskite solar cells[J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, 71(11): 118801.
- [32] Dalapati G K, Sharma H, Guchhait A, et al. Tin oxide for optoelectronic, photovoltaic and energy storage devices: a review[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(31): 16621-16684.
- [33] Yuan R H, Cai B, Lv Y H, et al. Boosted charge extraction of NbO_x-enveloped SnO₂ nanocrystals enables 24% efficient planar perovskite solar cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(9): 5074-5083.
- [34] Zhao J J, Wei L Y, Liu J X, et al. A sintering-free, nanocrystalline tin oxide electron selective layer for organometal perovskite solar cells[J]. *Science China Materials*, 2017, 60(3): 208-216.
- [35] Roose B, Baena J P C, Gödel K C, et al. Mesoporous SnO₂ electron selective contact enables UV-stable perovskite solar cells[J]. *Nano Energy*, 2016, 30: 517-522.
- [36] Xiong L B, Qin M C, Yang G, et al. Performance enhancement of high temperature SnO₂-based planar perovskite solar cells: electrical characterization and understanding of the mechanism[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(21): 8374-8383.
- [37] 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.
- [38] Dong Q S, Zhu C, Chen M, et al. Interpenetrating interfaces for efficient perovskite solar cells with high operational stability and mechanical robustness[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 973.
- [39] Zheng Z H, Li F M, Gong J, et al. Pre-buried additive for cross-layer modification in flexible perovskite solar cells with efficiency exceeding 22% [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(21): 2109879.
- [40] Yang L, Feng J S, Liu Z K, et al. Record-efficiency flexible perovskite solar cells enabled by multifunctional organic ions interface passivation[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(24): 2201681.
- [41] Li M H, Zhou J J, Tan L G, et al. Multifunctional

- succinate additive for flexible perovskite solar cells with more than 23% power-conversion efficiency[J]. *The Innovation*, 2022, 3(6): 100310.
- [42] Raiford J A, Boyd C C, Palmstrom A F, et al. Enhanced nucleation of atomic layer deposited contacts improves operational stability of perovskite solar cells in air[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(47): 1902353.
- [43] Pasquarelli R M, Ginley D S, O'Hayre R. Solution processing of transparent conductors: from flask to film [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(11): 5406-5441.
- [44] Palos C M M, Marino-Gómez A E, Acosta-González G E, et al. Large-scale production of ZnO nanoparticles by high energy ball milling[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2023, 656: 414776.
- [45] Qiu L B, Liu Z H, Ono L K, et al. Scalable fabrication of stable high efficiency perovskite solar cells and modules utilizing room temperature sputtered SnO₂ electron transport layer[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(47): 1806779.
- [46] Yoo J J, Seo G, Chua M R, et al. Efficient perovskite solar cells via improved carrier management[J]. *Nature*, 2021, 590(7847): 587-593.
- [47] Baig H, Kanda H, Asiri A M, et al. Increasing efficiency of perovskite solar cells using low concentrating photovoltaic systems[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(2): 528-537.
- [48] Chao L F, Niu T T, Gao W Y, et al. Solvent engineering of the precursor solution toward large-area production of perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(14): 2005410.
- [49] Kavan L, Steier L, Grätzel M. Ultrathin buffer layers of SnO₂ by atomic layer deposition: perfect blocking function and thermal stability[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(1): 342-350.
- [50] Correa Baena J P, 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.
- [51] Xing Z, Xiao J J, Hu T, et al. Atomic layer deposition of metal oxides in perovskite solar cells: present and future[J]. *Small Methods*, 2020, 4(12): 2000588.
- [52] Aydin E, Troughton J, De Bastiani M, et al. Room-temperature-sputtered nanocrystalline nickel oxide as hole transport layer for p-i-n perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(11): 6227-6233.
- [53] Mo Y P, Shi J, Zhou P, et al. Efficient planar perovskite solar cells via a sputtered cathode[J]. *Solar RRL*, 2019, 3(9): 1900209.
- [54] Kiyek V M, Birkhölzer Y A, Smirnov Y, et al. Single-source, solvent-free, room temperature deposition of black γ -CsSnI₃ films[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, 7(11): 2000162.
- [55] Xiong L B, Guo Y X, Wen J, et al. Review on the application of SnO₂ in perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(35): 1802757.
- [56] Li Z, Klein T R, Kim D H, et al. Scalable fabrication of perovskite solar cells[J]. *Nature Reviews Materials*, 2018, 3: 18017.
- [57] Qarnain S S, Muthuvel S, Bathrinath S. Review on government action plans to reduce energy consumption in buildings amid COVID-19 pandemic outbreak[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 45: 1264-1268.
- [58] Sansoni S, De Bastiani M, Aydin E, et al. Eco-friendly spray deposition of perovskite films on macroscale textured surfaces[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2020, 5(2): 1901009.
- [59] Lee J W, Lee D K, Jeong D N, et al. Control of crystal growth toward scalable fabrication of perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(47): 1807047.
- [60] Bishop J E, Routledge T J, Lidzey D G. Advances in spray-cast perovskite solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9(8): 1977-1984.
- [61] Yuan W J, Liu X Z, Fang Z Q, et al. The effect of different annealing temperature on transparent conductive SnO₂ thin film by solution process[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2018, 676(1): 44-49.
- [62] Jung E H, Chen B, Bertens K, et al. Bifunctional surface engineering on SnO₂ reduces energy loss in perovskite solar cells[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(9): 2796-2801.
- [63] Guo Y X, Lei H W, Wang C L, et al. Reconfiguration of interfacial and bulk energy band structure for high-performance organic and thermal-stability enhanced perovskite solar cells[J]. *Solar RRL*, 2020, 4(4): 1900482.
- [64] Jarzebski Z M, Marton J P. Physical properties of SnO₂ materials: I. preparation and defect structure[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1976, 123(7): 199C-205C.
- [65] Liu Z Z, Deng K M, Hu J, et al. Coagulated SnO₂ colloids for high-performance planar perovskite solar cells with negligible hysteresis and improved stability[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(33): 11497-11504.
- [66] Mulheran P A, Harding J H. The stability of SnO₂ surfaces[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 1992, 1(1): 39-43.
- [67] Rong Y G, Hu Y, Mei A Y, et al. Challenges for commercializing perovskite solar cells[J]. *Science*, 2018, 361(6408): eaat8235.
- [68] Lin S Y, Yang B C, Qiu X C, et al. Efficient and stable planar hole-transport-material-free perovskite solar cells using low temperature processed SnO₂ as electron transport material[J]. *Organic Electronics*, 2018, 53: 235-241.
- [69] Jiang Q, Zhang X W, You J B. SnO₂: a wonderful electron transport layer for perovskite solar cells[J]. *Small*, 2018, 14(31): 1801154.
- [70] Farooq A, Hossain I M, Moghadamzadeh S, et al. Spectral dependence of degradation under ultraviolet light in perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(26): 21985-21990.
- [71] Bisquert J, Juarez-Perez E J. The causes of degradation

- of perovskite solar cells[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(19): 5889-5891.
- [72] Thampy S, Zhang B Y, Hong K H, et al. Altered stability and degradation pathway of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in contact with metal oxide[J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(4): 1147-1152.
- [73] Mathiazhagan G, Seeber A, Gengenbach T, et al. Improving the stability of ambient processed, SnO_2 -based, perovskite solar cells by the UV-treatment of sub-cells[J]. *Solar RRL*, 2020, 4(9): 2000262.
- [74] Dai Z H, Yadavalli S K, Chen M, et al. Interfacial toughening with self-assembled monolayers enhances perovskite solar cell reliability[J]. *Science*, 2021, 372(6542): 618-622.
- [75] Zhu Z L, Bai Y, Liu X, et al. Enhanced efficiency and stability of inverted perovskite solar cells using highly crystalline SnO_2 nanocrystals as the robust electron-transporting layer[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(30): 6478-6484.
- [76] Singh A N, Kajal S, Kim J, et al. Interface engineering driven stabilization of halide perovskites against moisture, heat, and light for optoelectronic applications [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(30): 2000768.
- [77] Choi K, Lee J, Kim H I, et al. Thermally stable, planar hybrid perovskite solar cells with high efficiency[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(11): 3238-3247.
- [78] Ke W J, Zhao D W, Xiao C X, et al. Cooperative tin oxide fullerene electron selective layers for high-performance planar perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(37): 14276-14283.
- [79] Dong Q S, Li J W, Shi Y T, et al. Improved SnO_2 electron transport layers solution-deposited at near room temperature for rigid or flexible perovskite solar cells with high efficiencies[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(26): 1900834.
- [80] Méndez P F, Muhammed S K M, Barea E M, et al. Analysis of the UV-ozone-treated SnO_2 electron transporting layer in planar perovskite solar cells for high performance and reduced hysteresis[J]. *Solar RRL*, 2019, 3(9): 1900191.
- [81] Jung K, Kim D H, Kim J, et al. Influence of a UV-ozone treatment on amorphous SnO_2 electron selective layers for highly efficient planar MAPbI_3 perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 59: 195-202.
- [82] Song J X, Zheng E Q, Bian J, et al. Low-temperature SnO_2 -based electron selective contact for efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(20): 10837-10844.
- [83] Bu T L, Li J, Zheng F, et al. Universal passivation strategy to slot-die printed SnO_2 for hysteresis-free efficient flexible perovskite solar module[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 4609.
- [84] Tong G Q, Ono L K, Liu Y Q, et al. Up-scalable fabrication of SnO_2 with multifunctional interface for high performance perovskite solar modules[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 155.
- [85] Zuo L J, Gu Z W, Ye T, et al. Enhanced photovoltaic performance of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells through interfacial engineering using self-assembling monolayer[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(7): 2674-2679.
- [86] Hou M H, Zhang H J, Wang Z, et al. Enhancing efficiency and stability of perovskite solar cells via a self-assembled dopamine interfacial layer[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(36): 30607-30613.
- [87] Azmi R, Hadmojo W T, Sinaga S, et al. High-efficiency low-temperature ZnO based perovskite solar cells based on highly polar, nonwetting self-assembled molecular layers[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(5): 1701683.
- [88] Kim S Y, Cho S J, Byeon S E, et al. Self-assembled monolayers as interface engineering nanomaterials in perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(44): 2002606.
- [89] Magomedov A, Al-Ashouri A, Kasparavičius E, et al. Self-assembled hole transporting monolayer for highly efficient perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(32): 1801892.
- [90] Hui W, Yang Y G, Xu Q, et al. Red-carbon-quantum-dot-doped SnO_2 composite with enhanced electron mobility for efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(4): 1906374.
- [91] Ulman A. Formation and structure of self-assembled monolayers[J]. *Chemical Reviews*, 1996, 96(4): 1533-1554.
- [92] Ali F, Roldán-Carmona C, Sohail M, et al. Applications of self-assembled monolayers for perovskite solar cells interface engineering to address efficiency and stability[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(48): 2002989.
- [93] Ramirez C, Yadavalli S K, Garces H F, et al. Thermo-mechanical behavior of organic-inorganic halide perovskites for solar cells[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 150: 36-41.
- [94] Charalambides P G, Cao H C, Lund J, et al. Development of a test method for measuring the mixed mode fracture resistance of bimaterial interfaces[J]. *Mechanics of Materials*, 1990, 8(4): 269-283.
- [95] Brand V, Bruner C, Dauskardt R H. Cohesion and device reliability in organic bulk heterojunction photovoltaic cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 99: 182-189.
- [96] Thampy S, Xu W J, Hsu J W P. Metal oxide-induced instability and its mitigation in halide perovskite solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(35): 8495-8506.
- [97] Rolston N, Watson B L, Bailie C D, et al. Mechanical integrity of solution-processed perovskite solar cells[J]. *Extreme Mechanics Letters*, 2016, 9: 353-358.
- [98] Dai Z H, Yadavalli S K, Hu M Y, et al. Effect of grain size on the fracture behavior of organic-inorganic halide perovskite thin films for solar cells[J]. *Scripta Materialia*, 2020, 185: 47-50.
- [99] Gutwald M, Rolston N, Printz A D, et al. Perspectives on intrinsic toughening strategies and passivation of

- perovskite films with organic additives[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 209: 110433.
- [100] Yadavalli S K, Dai Z H, Zhou H, et al. Facile healing of cracks in organic-inorganic halide perovskite thin films[J]. *Acta Materialia*, 2020, 187: 112-121.
- [101] Wu J H, Cui Y Q, Yu B C, et al. A simple way to simultaneously release the interface stress and realize the inner encapsulation for highly efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(49): 1905336.
- [102] Kim J H, Lee I, Kim T S, et al. Understanding mechanical behavior and reliability of organic electronic materials[J]. *MRS Bulletin*, 2017, 42(2): 115-123.
- [103] Zhou Q W, Duan J L, Yang X Y, et al. Interfacial strain release from the $\text{WS}_2/\text{CsPbBr}_3$ van der waals heterostructure for 1.7 V voltage all-inorganic perovskite solar cells[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(49): 21997-22001.
- [104] Boyd C C, Cheacharoen R, Leijtens T, et al. Understanding degradation mechanisms and improving stability of perovskite photovoltaics[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(5): 3418-3451.
- [105] Xue D J, Hou Y, Liu S C, et al. Regulating strain in perovskite thin films through charge-transport layers[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 1514.
- [106] Zhao J J, Deng Y H, Wei H T, et al. Strained hybrid perovskite thin films and their impact on the intrinsic stability of perovskite solar cells[J]. *Science Advances*, 2017, 3(11): eaao5616.
- [107] Zhou Q, He D M, Zhuang Q X, et al. Revealing steric-hindrance-dependent buried interface defect passivation mechanism in efficient and stable perovskite solar cells with mitigated tensile stress[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(36): 2205507.
- [108] Bi H, Liu B B, He D M, et al. Interfacial defect passivation and stress release by multifunctional KPF_6 modification for planar perovskite solar cells with enhanced efficiency and stability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129375.
- [109] Xiong Z, Chen X, Zhang B, et al. Simultaneous interfacial modification and crystallization control by biguanide hydrochloride for stable perovskite solar cells with PCE of 24.4% [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(8): 2106118.
- [110] Hou Y, Chen X, Yang S, et al. A band-edge potential gradient heterostructure to enhance electron extraction efficiency of the electron transport layer in high-performance perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(27): 1700878.
- [111] Rao H S, Chen B X, Li W G, et al. Improving the extraction of photogenerated electrons with SnO_2 nanocolloids for efficient planar perovskite solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(46): 7200-7207.
- [112] Wu W Q, Chen D H, Cheng Y B, et al. Thin films of tin oxide nanosheets used as the electron transporting layer for improved performance and ambient stability of perovskite photovoltaics[J]. *Solar RRL*, 2017, 1(11): 1700117.
- [113] Li Z P, Wang L, Liu R R, et al. Spontaneous interface ion exchange: passivating surface defects of perovskite solar cells with enhanced photovoltage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(38): 1902142.
- [114] Hang P J, Xie J S, Li G, et al. An interlayer with strong Pb-Cl bond delivers ultraviolet-filter-free, efficient, and photostable perovskite solar cells[J]. *iScience*, 2019, 21: 217-227.
- [115] Zhang M Y, Wu F M, Chi D, et al. High-efficiency perovskite solar cells with poly(vinylpyrrolidone)-doped SnO_2 as an electron transport layer[J]. *Materials Advances*, 2020, 1(4): 617-624.
- [116] Park S Y, Zhu K. Advances in SnO_2 for efficient and stable n-i-p perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(27): 2110438.
- [117] Wu P F, Wang S R, Li X G, et al. Advances in SnO_2 -based perovskite solar cells: from preparation to photovoltaic applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(35): 19554-19588.
- [118] Roose B, Johansen C M, Dupraz K, et al. A Ga-doped SnO_2 mesoporous contact for UV stable highly efficient perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(4): 1850-1857.
- [119] Wang S, Zhu Y, Liu B, et al. Introduction of carbon nanodots into SnO_2 electron transport layer for efficient and UV stable planar perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(10): 5353-5362.
- [120] Akin S. Hysteresis-free planar perovskite solar cells with a breakthrough efficiency of 22% and superior operational stability over 2000 H[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(43): 39998-40005.
- [121] Wu Z H, Wu J H, Wang S B, et al. Multifunctional molecule of potassium nonafluoro-1-butanedisulfonate for high-efficient perovskite solar cells[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 449: 137851.
- [122] Li H T, Kang Z H, Liu Y, et al. Carbon nanodots: synthesis, properties and applications[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(46): 24230-24253.
- [123] Wang Y, Duan C H, Zhang X L, et al. Dual interfacial engineering enables efficient and reproducible CsPbI_2Br all-inorganic perovskite solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(28): 31659-31666.
- [124] Chen J Z, Zhao X, Kim S G, et al. Multifunctional chemical linker imidazoleacetic acid hydrochloride for 21% efficient and stable planar perovskite solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(39): 1902902.
- [125] Liu H F, Huang Z R, Wei S Y, et al. Nano-structured electron transporting materials for perovskite solar cells [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(12): 6209-6221.
- [126] Song S, Kang G, Pyeon L, et al. Systematically optimized bilayered electron transport layer for highly efficient planar perovskite solar cells ($\eta = 21.1\%$) [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(12): 2667-2673.
- [127] Mali S S, Patil J V, Arandiyani H, et al. Reduced methylammonium triple-cation $\text{Rb}_{0.05}(\text{FAPbI}_{3.05}(\text{MAPbBr}_{3.05}))$ perovskite solar cells based on a $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ bilayer

- electron transport layer approaching a stabilized 21% efficiency: the role of antisolvents[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(29): 17516-17528.
- [128] Liu X P, Bu T L, Li J, et al. Stacking n-type layers: effective route towards stable, efficient and hysteresis-free planar perovskite solar cells[J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 34-42.
- [129] Hu M M, Zhang L Z, She S Y, et al. Electron transporting bilayer of SnO₂ and TiO₂ nanocolloid enables highly efficient planar perovskite solar cells[J]. *Solar RRL*, 2020, 4(1): 2070014.
- [130] Wang P Y, Li R J, Chen B B, et al. Gradient energy alignment engineering for planar perovskite solar cells with efficiency over 23%[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(6): 1905766.
- [131] Ye J J, Li Y Z, Medjahed A A, et al. Doped bilayer tin (IV) oxide electron transport layer for high open-circuit voltage planar perovskite solar cells with reduced hysteresis[J]. *Small*, 2021, 17(5): 2005671.
- [132] Liu Q, Qin M C, Ke W J, et al. Enhanced stability of perovskite solar cells with low-temperature hydrothermally grown SnO₂ electron transport layers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(33): 6069-6075.
- [133] Dagar J, Castro-Hermosa S, Lucarelli G, et al. Highly efficient perovskite solar cells for light harvesting under indoor illumination via solution processed SnO₂/MgO composite electron transport layers[J]. *Nano Energy*, 2018, 49: 290-299.
- [134] Chen Y, Xu C, Xiong J, et al. Benefits of fullerene/SnO₂ bilayers as electron transport layer for efficient planar perovskite solar cells[J]. *Organic Electronics*, 2018, 58: 294-300.
- [135] Tian C B, Lin K B, Lu J X, et al. Interfacial bridge using a cis-fulleropyrrolidine for efficient planar perovskite solar cells with enhanced stability[J]. *Small Methods*, 2020, 4(5): 1900476.