

基于 SnO_2 :DPEPO 混合电子传输层的 钙钛矿太阳能电池性能研究^{*}

隽珽¹⁾# 邢家赫²⁾# 曾凡聪²⁾ 郑鑫²⁾ 徐琳²⁾†

1) (长春建筑学院, 长春 130607)

2) (吉林大学电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点实验室, 长春 130012)

(2024 年 6 月 12 日收到; 2024 年 8 月 9 日收到修改稿)

电子传输层是钙钛矿太阳能电池的重要功能层, 其表面及内部缺陷是限制钙钛矿太阳能电池性能提升的重要一环。双电子传输层(双 ETL)策略虽然可以改善电子在功能层之间提取与传输, 但是双 ETL 内部存在的独立界面以及不同 ETL 材料晶胞不匹配问题导致了额外的非辐射复合。基于此, 本文提出了将二[2-((氯代)二苯基膦基)苯基]醚(DPEPO)引入到 SnO_2 中设计混合电子传输层的策略, 该策略在钝化 SnO_2 中本征缺陷的同时, 可以避免由于额外界面的存在而导致的缺陷态, 有效改善了电子的提取与传输。并且进一步实现了对钙钛矿薄膜的结晶调控, 提升钙钛矿太阳能电池性能, 最终收获了基于宽带隙钙钛矿太阳能电池 21.53% 的功率转换率, 其中开路电压 (V_{OC}) 达到了 1.220 V, 短路电流 (J_{SC}) 为 23.19 mA/cm², 填充因子 (FF) 高达 76.11%。研究表明混合电子传输层策略可以有效优化载流子传输动力学, 促进钙钛矿高质量结晶, 对制备高性能太阳能电池具有一定指导意义。

关键词: 钙钛矿, 太阳能电池, 电子传输层, 载流子复合, 缺陷钝化

PACS: 84.60.Jt, 88.40.H-, 88.40.hj

DOI: [10.7498/aps.73.20240827](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240827)

CSTR: [32037.14.aps.73.20240827](https://cstr.cn/32037.14.aps.73.20240827)

1 引言

太阳能电池作为一种发展迅速的可持续性清洁能源转换器件, 是目前能源领域的研究热点。相比较于传统的硅基太阳能电池, 钙钛矿太阳电池(PSC)因为具有制备工艺简单、成本低、易于加工以及载流子传输寿命长等优势, 引起了研究人员的广泛关注^[1]。重要的是, 通过调整组成太阳能电池的各个功能层, 基于卤化物钙钛矿 PSC 的光电转换效率(PCE)已从 2009 年的 3.8% 飙升至 2023 年的 26.1%^[2]。根据以往的研究, 大多数高性能 PSC

都是基于 n-i-p 结构, 在该结构的 PSC 中, 钙钛矿层通常需要沉积在电子传输层(ETL)上, 因而 ETL 的表面特性和质量会直接影响钙钛矿晶体的生长, 因为多晶钙钛矿薄膜在生长过程中不可避免地会产生载流子缺陷, 这些缺陷充当电荷捕获中心, 严重阻碍器件内部载流子的提取与传输, 高质量的 ETL 表面能够提供有利于晶体生长的条件, 产生致密、均匀的钙钛矿薄膜, 有助于提高 PSC 的性能以及稳定性。除此之外, ETL 主要负责接收 PSC 中产生的光生电子并将其传输至电流回路, 高质量 ETL 能够有效提高电子迁移率, 从而进一步增强 PSC 性能。因此, 如何开发具有低缺陷态密度的

* 国家自然科学基金(批准号: U22A20184, 52250077, 52272080)和吉林省自然科学基金(批准号: 20220201093GX)资助的课题。

同等贡献作者。

† 通信作者。E-mail: linxu@jlu.edu.cn

高质量 ETL 薄膜是实现高性能 PSC 的关键科学问题之一。

在各种 ETL 材料中, SnO_2 薄膜具有良好的紫外稳定性^[3]、高的电子迁移率、高的可见光谱透射率以及易于低温 (< 200 °C) 工艺加工的特性, 且可与 PSC 大规模商业化制备流程兼容, 开发高效的 SnO_2 ETL 基 PSC 是提高电池性能和稳定性的有效方法之一^[4]. 目前, SnO_2 ETL 的主要制备方法是基于溶液工艺的旋涂法、原子层沉积以及化学浴沉积法. 由于制备过程中结晶与非结晶态的混合, 导致基于 SnO_2 的 ETL 晶格内部和表面会存在较多且难以避免的固有缺陷, 如氧空位 (V_O) 缺陷、游离羟基 ($-\text{OH}$) 缺陷以及间隙锡原子 (Sn_i) 等^[5], 这些缺陷引起 ETL 与钙钛矿光活性层界面处载流子的积累以及严重的非辐射复合损失, 最终导致 PCE 降低. 因此, 管理 SnO_2 中的缺陷对于提高卤化物 PSC 的 PCE 至关重要^[6]. 一些研究表明采用双 ETL 策略可以有效钝化缺陷、降低钙钛矿埋藏界面的非辐射复合量, 进而改善载流子传输动力学^[7]. Gan 等^[8] 系统地研究了 TiO_2/ZnO 双 ETL 结构, 结果表明该双 ETL 结构可以有效调节能级匹配并显著抑制界面载流子非辐射复合行为. 与单层 ETL 相比, 双 ETL 结构对于缺陷态密度以及温度的容忍度更高, 为制备稳定高性能的 PSC 带来更大的可能性. Zhang 等^[9] 在钙钛矿与 ETL 界面引入具有优异光电性能的定制 Nb_2CT_x 纳米片, 构建双界面修饰策略, 增强了 ETL 载流子迁移率、减少了界面能级偏移、降低了界面载流子缺陷, 最终获得了 1.253 V 的高开路电压, PCE 从 21.76% 提高至 24.11%. 上述研究表明, 双 ETL 策略能够充分利用不同材料的优点, 改善电子在功能层之间的提取与传输, 为高效稳定 PSC 的发展提供了一种简单高效的途径^[10]. 然而, 由于额外独立结构层的引入, 使双 ETL 内部存在独立界面, 由于不同 ETL 材料晶胞不匹配问题导致额外的载流子缺陷, 限制了双 ETL 策略的进一步发展.

针对以上问题, 本文创新地采用了二 [2-((氧化)二苯基膦基)苯基] 醚 (DPEPO) 掺杂的 SnO_2 :DPEPO 薄膜构建具有双 ETL 功能的混合 ETL. DPEPO 作为 OLED 器件中最受欢迎的材料之一, 其载流子迁移率高、带隙较大 (4.3 eV), HOMO 能级高 (-6.81 eV)^[11], 具备出色的光电转换能力. 通过将 DPEPO 以掺杂的形式引入到 SnO_2 ETL 中,

可起到如下作用: DPEPO 结构中醚部分氧原子的配位能力可填补 V_O 缺陷, 降低载流子陷阱密度, 抑制对于 PCE 有害的非辐射复合. 此外, DPEPO 中具有的小空间位阻对位取代二苯基氧化膦 (DPPO) 基团在分子内电子耦合能力高^[12], 在 SnO_2 中可形成结构更紧凑的配合物, 有望改善配体与 SnO_2 之间的能量传递过程, 并且 DPEPO 的高导电率为载流子提供了额外的电子传输路径, 减缓了电子在 ETL 中的局部阻滞, 提高混合 ETL 的载流子迁移率并促进钙钛矿与载流子选择传输层之间的电荷转移. 因此, SnO_2 :DPEPO 薄膜作为 ETL 不仅可实现双 ETL 效果, 而且还可消除双 ETL 系统中的界面接触. 由于 DPEPO 的合理引入, 基于 SnO_2 :DPEPO 混合 ETL 的 PSC 平均 PCE 从 20.14% 提高到 21.53%, 开路电压 (V_{OC}) 从 1.19 V 提高至 1.22 V, 短路电流 (J_{SC}) 由参照器件的 22.59 mA/cm² 提高至 23.19 mA/cm², 填充因子 (FF) 从 74.92% 提高至 76.11%. 结果表明, SnO_2 :DPEPO 混合 ETL 策略可有效抑制载流子非辐射复合, 优化电子传输性能, 推动 PSC 的性能和可靠性的提升.

2 实验部分

氧化锡 (SnO_2) (分散在水中的 15% 浓度胶体) 购自 Alfa Aesar. 碘化铅 (PbI_2) (> 99.99%)、碘化铯 (CsI) (> 99.99%)、碘化钾脒 (FAI) (> 99.5%)、溴化甲胺 (MABr) (> 99.5%)、溴化铅 (PbBr) (> 99.99%) 和 Spiro-OMeTAD 均购买自西安宝莱特光电科技有限公司.

FTO 导电基底分别使用玻璃清洗剂、去离子水、乙醇、丙酮、异丙醇超声清洗 30 min. 在沉积 SnO_2 溶液之前, 将清洗之后的 FTO 基底放到 UV-臭氧灯下臭氧处理 30 min. 配置 SnO_2 前驱体溶液 (将 SnO_2 胶体与去离子水按体积 1:1 的比例混合), 对于 SnO_2 :DPEPO 混合溶液, 加 100 μg 的 DPEPO 粉末到已经配置好的 SnO_2 溶液中, 保持超声机内液体温度为 30—40 °C, 超声 4 h 令其充分融合. 之后在 FTO 基底上沉积致密的 SnO_2 层, 设置匀胶机参数为 5000 rad/min, 沉积 30 s, 然后在 150 °C 下退火处理 30 min.

随后, 将 SnO_2 或 SnO_2 :DPEPO ETL 用 UV-臭氧照射处理 20 min 后, 立即转移到充满氮气的

手套箱内沉积钙钛矿。将 $\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.83}\text{MA}_{0.17})_{0.95}$ $\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ 前驱体溶液分别以 600 rad/min 保持 6 s 以及 4000 rad/min 保持 50 s 的转速涂覆在基底上。在旋涂进行到 26 s 的时刻，快速蘸取 500 μL 乙醚作为反溶剂，保持匀速滴加到基底上，随后在 150 °C 下退火处理 15 min。之后，加入 72.3 mg 的 Spiro-OMeTAD 溶液，28.8 μL 4-叔丁基吡啶 (TBP) 和 17.5 μL 双三氟甲基磺酰亚胺锂 (Li-TFSI) 溶液 (520 mg Li-TFSI 加入 1 mL 乙腈中) 一起溶于 1 mL 氯苯得到空穴传输层 (HTL) 前驱体溶液，将 HTL 前驱体溶液以 3000 rad/min，旋涂 30 s 的速度沉积在钙钛矿薄膜表面，得到 Spiro-OMeTAD HTL。最后采用热蒸发法制备厚度为 100 nm 的银电极，电池有效面积为 0.1 cm^2 。

3 结果与讨论

3.1 器件结构与参数

本研究采用钙钛矿光伏器件中常用的 n-i-p 型结构，基于混合 ETL PSC 器件结构如图 1 所示，具体为 FTO/SnO₂:DPEPO/Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95} Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃/Spiro-OMeTAD/Ag。在该电池结构中，光活性层采用有机无机杂化 Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{0.17}) 卤化物钙钛矿结构 (CsF-AMA)，SnO₂:DPEPO 作为电子选择传输层，定向传输光活性层中产生的光生电子并提高紫外光稳定性，Spiro-OMeTAD 起到定向传输空穴的作用。针对 SnO₂ ETL 存在的晶格内部以及界面缺陷态密度高、界面非辐射复合损失严重等问题，我们在 SnO₂ 中引入 DPEPO 来调节 SnO₂ 本征缺陷，以减少因载流子陷阱的大量存在而导致光生激子被

捕获和损失的现象，从而提高器件 PCE。

3.2 SnO₂:DPEPO 混合 ETL 性能表征

由于 ETL 的质量显著影响器件内部电荷的收集与传输，因此获得致密、高迁移率的 ETL 对于提高器件的 PCE 至关重要。由于 DPEPO 优异的电学性能及其较高的空穴阻挡能力 (HOMO 能级较高)，我们将其引入到 SnO₂ ETL 中，并探索其对 SnO₂ ETL 的性能影响。图 2(a), (b) 分别是 SnO₂ 以及 SnO₂:DPEPO ETL 的俯视电子扫描电子显微镜 (SEM) 图像。与原始 SnO₂ 相比，SnO₂:DPEPO 的表面形貌更加连续致密且没有明显的针孔状存在。在典型 n-i-p 结构 PSC 中，ETL 表面孔洞会导致钙钛矿与 FTO 衬底直接接触，引起漏电流，降低器件效率 [13]。因此，致密连续的 ETL 可以减少电子在传输过程中的非辐射复合损失，避免传输过程中与空穴再次结合或被界面陷阱捕获损失从而提高电子的传输效率。此外，孔洞会导致 ETL 不连续，分布在孔洞处的载流子缺陷显著增加非辐射复合损失，降低电子传输效率。相比之下，连续致密的 SnO₂:DPEPO ETL 能够高效地促进电子从钙钛矿层传输到电极，提高电子的注入效率，从而增强 PCE。这种改进不仅有助于提高器件性能，还对器件的稳定性至关重要，表面连续致密的 ETL 有效防止湿气、杂质或其他外界因素进入电池内部，有助于保持电池的长期稳定性和性能。接着采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 技术研究了引入 DPEPO 处理对 ETL 表面化学态的影响，如图 2(c) 所示，分别显示了 SnO₂ 以及 SnO₂:DPEPO ETL 的 Sn 3d 核心能级光谱。对于 SnO₂ 薄膜，Sn 3d 所对应的两个特征峰分别位于 494.26 eV(Sn-3d_{3/2}) 和 485.82 eV

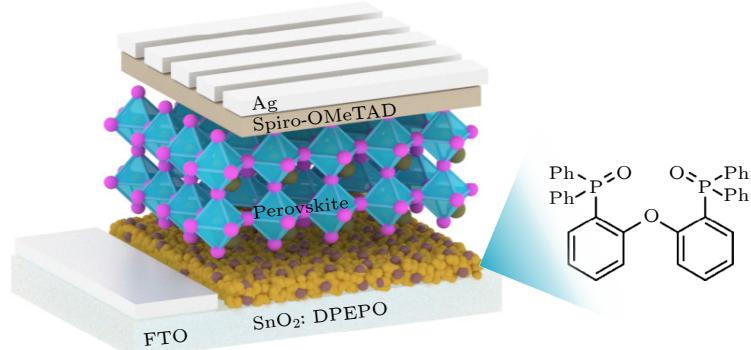


图 1 本文采用的电池结构示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the solar cell structure used in this work.

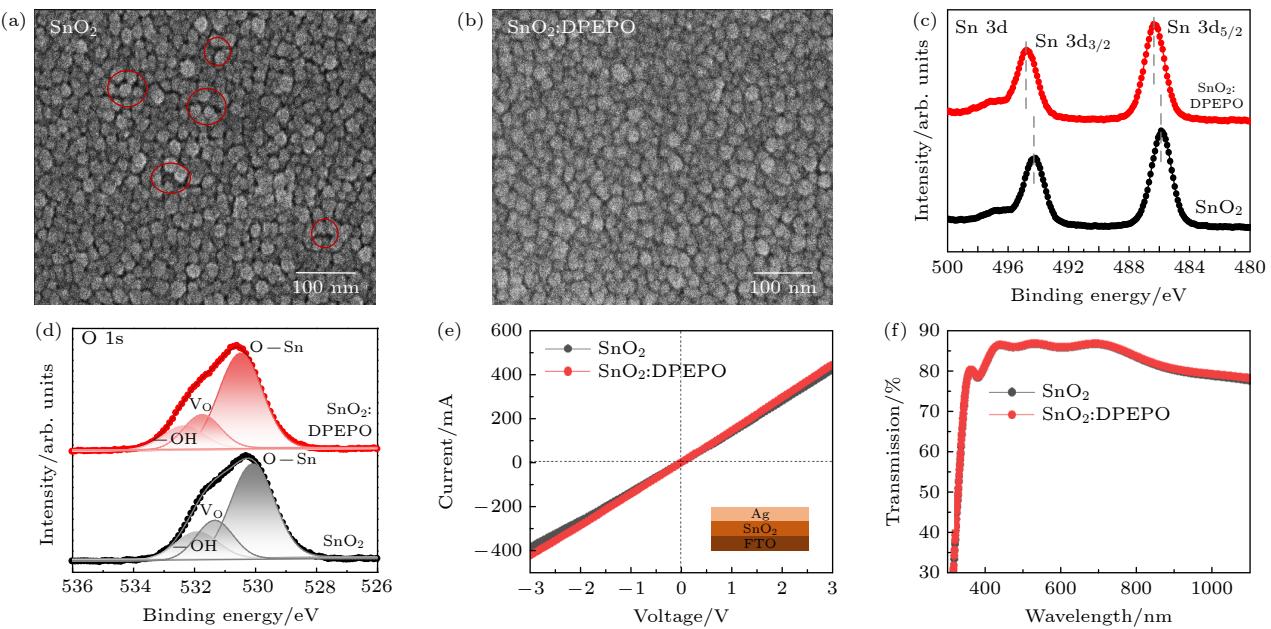


图 2 (a) 基于 SnO_2 ETL 的 SEM 图像; (b) 基于 SnO_2 :DPEPO ETL 的 SEM 图像; (c) 经过以及未经过 DPEPO 处理的 SnO_2 ETL 薄膜的 XPS 光谱, $\text{Sn}-3\text{d}$ 信号; (d) 经过以及未经过 DPEPO 处理的 SnO_2 ETL 薄膜的 XPS 光谱, $\text{O}-1\text{s}$ 信号; (e) SnO_2 和 SnO_2 :DPEPO 作为 ETL 的器件的电导率数据; (f) SnO_2 和 SnO_2 :DPEPO ETL 薄膜的紫外-可见光透过光谱

Fig. 2. (a) SEM image of SnO_2 electron transport layer; (b) SEM image of SnO_2 :DPEPO electron transport layer; (c) XPS spectra of SnO_2 ETL films with and without DPEPO treatment, $\text{Sn}-3\text{d}$ signal; (d) XPS spectra of SnO_2 ETL films with and without DPEPO treatment, $\text{O}-1\text{s}$ signal; (e) conductivity data for devices with SnO_2 and SnO_2 :DPEPO as ETLS; (f) the ultraviolet-visible (UV-Vis) transmittance spectra of SnO_2 and SnO_2 :DPEPO as ETLS.

($\text{Sn}-3\text{d}_{5/2}$), 引入 DPEPO 之后, 混合 ETL 的 $\text{Sn}-3\text{d}$ 对应特征峰分别移位到 $\text{Sn}-3\text{d}_{3/2}$ 的 494.79 eV 以及 $\text{Sn}-3\text{d}_{5/2}$ 的 486.28 eV, 明显向更高的结合能发生移动, 这主要归因于引入 DPEPO 之后, DPEPO 中醚部分的 $\text{P}=\text{O}$ 基团与 SnO_2 中的 Sn^{4+} 发生相互作用, $\text{P}=\text{O}$ 基团中的孤电子对, 可以作为配体与 Sn^{4+} 的空轨道相互作用, 形成配位键, 这种相互作用导致 Sn^{4+} 周围的电子云密度降低, 从而导致 $\text{Sn}-3\text{d}_{3/2}$ 和 $\text{Sn}-3\text{d}_{5/2}$ 结合能的增大. 并且由于上述相互作用的存在, 可以进一步填补 SnO_2 ETL 中大量存在的本征载流子缺陷, 如 V_O 等, 从而降低缺陷态密度. 图 2(d) 显示了制备的 SnO_2 和 SnO_2 :DPEPO ETL 的 $\text{O}-1\text{s}$ 光谱, 经过 XPS 光谱解卷积之后可以观测到 3 个特征峰, 分别对应于 SnO_2 中的晶格氧 ($\text{O}-\text{Sn}$, 结合能为 530.13 eV), 氧空位 (V_O , 结合能为 531.35 eV) 以及 SnO_2 中残留的羟基 ($-\text{OH}$, 结合能为 531.95 eV). 经过 DPEPO 处理之后, SnO_2 :DPEPO ETL 中的对应 $\text{O}-1\text{s}$ XPS 结合能发生变化, 位于 531.35 eV 的 V_O 信号相较于 SnO_2 中的对应峰强度, 强度略有降低, 而位于 530.13 eV 的 $\text{O}-\text{Sn}$ 信号则峰强度增高. 表明引入的 DPEPO 抑制了 SnO_2 中的 V_O 缺陷, 进一步证实了 SnO_2

与 DPEPO 之间相互作用的存在.

V_O 的减少意味着 ETL 深能级缺陷以及电子陷阱态密度的降低, 从而减少了自由电子的非辐射复合. 进一步制备了 FTO/ SnO_2 (SnO_2 :DPEPO)/Ag 结构的器件, 并通过测量 J - V 曲线来评估 ETL 的电导率. 如图 2(e) 所示, 由于 DPEPO 的引入提高了 SnO_2 层薄膜的结晶质量 (图 2(b)), 并且显著降低了 ETL 缺陷态密度, 使得电子在传输层中的移动路径更加顺畅, 从而提升了整体的电导率. 经过 DPEPO 改性后的混合 ETL 电导率从单 ETL 的 $1.33 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 提高至 $1.4 \times 10 \text{ S/cm}$. 除此之外, 在 n-i-p 结构 PSC 中, SnO_2 :DPEPO ETL 位于钙钛矿光活性层与阴极之间, 在器件的工作过程中起着传输光生电子的作用, 并且由于 ETL 位于光路径上, ETL 的光透过率将直接影响着光的吸收、透射、反射等光学过程. 光透过率高的 ETL 能够提高光线进入光活性层的机会, 增强光吸收, 从而提高器件 PCE. SnO_2 以及 SnO_2 :DPEPO ETL 薄膜的透射光谱如图 2(f) 所示, SnO_2 和 SnO_2 :DPEPO 薄膜在 300—1100 nm 波段内的透射率相似, 两种薄膜的透射率随波长变化曲线基本一致, 表明引入 DPEPO 对 SnO_2 薄膜透射率的影响基本可以

忽略不计。即 DPEPO 没有影响光线在 SnO_2 中的传播能力，保持了 SnO_2 ETL 的优良光学性能。

3.3 SnO_2 :DPEPO 混合 ETL 对钙钛矿层的影响

为了研究 DPEPO 引入到 SnO_2 ETL 对顶层钙钛矿薄膜的影响，我们对钙钛矿薄膜进行了 SEM 和 X 射线衍射 (XRD) 表征。如图 3(a)—(c) 所示，DPEPO 的引入可以调节钙钛矿结晶，使其平均粒径从 228 nm 增至 278 nm，且沉积于 SnO_2 :DPEPO ETL 之上的钙钛矿薄膜晶粒尺寸分布更加均匀，实现了对钙钛矿晶粒结晶度的更优控制。晶界作为晶体内部不同晶粒交界处的区域，是晶格内部的缺陷集中存在的区域^[14]，晶界的减少意味着晶格缺陷密度的降低，从而降低器件内部的非辐射复合损失，有助于提高电池 PCE。另一方面，较大的晶粒尺寸使得电子在晶体内的传输路径更长、更直接，结合缺陷态密度的降低等情况，最终使得电子传输效率更高，实现了更高电流密度的电池输出。除此之外，晶粒尺寸较大的钙钛矿薄膜会形成更加光滑的表面，有利于空穴传输层在钙钛矿膜表面的沉积生长。

为了验证引入 DPEPO 后 ETL 对钙钛矿层结晶度的影响，进行了 XRD 表征（图 3(c)），引入 DPEPO 后，CsFAMA 薄膜的主衍射峰强度（位于 14.1° 的 110 晶面）明显增强。同时，采用位于 12.6° 处的 PbI_2 衍射峰强度与位于 14.1° 处的钙钛矿主衍射峰强度的比值 ($\text{PbI}_2/100$) 作为衡量钙钛矿薄膜结晶质量的量化标准，结果表明基于混合 ETL 生长的钙钛矿薄膜该值由单 ETL 钙钛矿薄膜的

0.31 降低到 0.25，比例的降低意味着钙钛矿薄膜结晶度更高，结晶质量更好^[15]，进一步验证了 SEM 图像中大尺寸钙钛矿晶粒的出现。高结晶度 CsFAMA 钙钛矿薄膜的获得可归因于连续致密 ETL 的成功制备（图 3(b）），连续且致密的 SnO_2 :DPEPO ETL 可以提供稳定的表面能量与界面条件，在溶液旋涂法制备的器件中，使钙钛矿前驱体溶液更易于吸附与扩散，有利于钙钛矿在其表面的生长与结晶。相比之下，若 ETL 不连续致密且粗糙度较高，会导致多晶钙钛矿在其上的不规则生长，使结晶度降低、晶体质量下降。已有研究表明，钝化钙钛矿晶格中存在的欠配位的铅缺陷，也可以明显提高钙钛矿薄膜的晶体质量^[16]，作为载流子复合中心，欠配位铅的存在极大程度的降低了电荷传输效率。通常情况下，钙钛矿结构中的铅原子会以八面体的配位形式存在于钙钛矿晶体的骨架结构中，然而在实际的制备过程中，会出现一些铅原子的配位数不为 8 的情况，形成了欠配位的铅缺陷。欠配位铅缺陷的出现可能会导致晶格的畸变，影响钙钛矿薄膜的稳定性和电子传输特性。DPEPO 具有钝化欠配位铅缺陷的潜力，如图 3(a), (b) 的钙钛矿表面 SEM 图像所示，基于 SnO_2 :DPEPO ETL 之上的钙钛矿形貌更加均匀，且观察不到钙钛矿颗粒之间明显的明亮颗粒，这些明亮颗粒对应于钙钛矿中残余的 PbI_2 ，明亮颗粒的减少意味着钙钛矿表面欠配位的 Pb 得到了明显的钝化。这是由于 DPEPO 中带有孤电子对的膦氧基团，能够作为提供电子的路易斯碱，可以与吸电子铅缺陷结合，降低欠配位铅缺陷的影响。

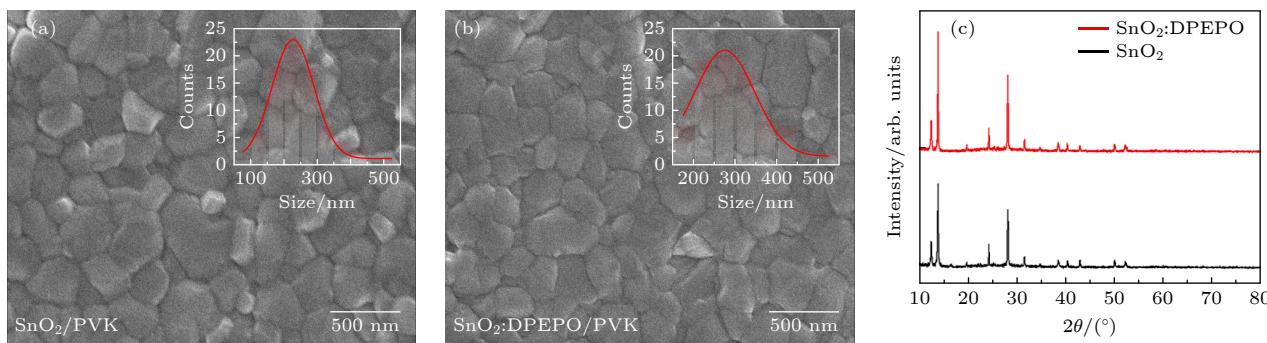


图 3 (a) 基于 SnO_2 ETL 的 CsFAMA 钙钛矿 SEM 表面俯视图像；(b) 基于 SnO_2 :DPEPO 双 ETL 的 CsFAMA 钙钛矿 SEM 表面俯视图像；(c) 基于 SnO_2 和 SnO_2 :DPEPO ETL 的 CsFAMA 钙钛矿薄膜 XRD 图谱

Fig. 3. (a) Top view SEM image of CsFAMA perovskite surface deposited on SnO_2 ETL; (b) top view image SEM of CsFAMA perovskite surface deposited on SnO_2 :DPEPO ETL; (c) XRD images of CsFAMA perovskite films prepared on SnO_2 and SnO_2 :DPEPO ETLs.

3.4 基于 SnO_2 :DPEPO 混合 ETL 的缺陷钝化以及载流子萃取行为

采用稳态光致发光(PL)测试进一步探索将DPEPO引入到ETL之后对钙钛矿埋藏界面处的载流子提取和传输的影响。首先,在玻璃衬底上制备了所测试的钙钛矿薄膜,如图4(a)插图所示,分别对纯钙钛矿薄膜以及不同ETL上的钙钛矿薄膜进行PL测试,激发光波长为460 nm。图4(a)表明,纯钙钛矿薄膜的PL信号强度较高,这是因为光生载流子(电子-空穴对)在钙钛矿内部可以有效地发生辐射复合,导致更多的光子释放从而产生强烈的PL信号。当添加ETL之后,ETL能够有效地从钙钛矿薄膜中接收电子并进行传输,因此,钙钛矿薄膜中的大量电子会被提取传输到ETL中而不是在钙钛矿薄膜内部进行光致发光的过程,这导致钙钛矿薄膜在784.6 nm处的峰值被显著抑制。而当在 SnO_2 ETL中引入DPEPO之后,钙钛矿薄膜

的PL信号强度进一步降低,表现更明显的PL猝灭,表明经过DPEPO修饰之后的 SnO_2 薄膜具有更高的电子提取和传输效率^[17],可以更有效地将光生电子进行提取传输,而不是通过光致发光重新辐射复合,有助于提高整体器件的性能和稳定性。

随后,为了量化PSC中的陷阱密度,以FTO/ SnO_2 (SnO_2 :DPEPO)/CsFAMA/PCBM/Ag结构器件进行了空间电荷限制电流(SCLC)测试,SCLC曲线分为3个不同的区域:在低偏压下,欧姆区的电流随着施加偏压的增大而线性变化,随着施加偏压的增大,SCLC曲线逐渐进入到陷阱填充受限(TFL)区域,在该区域中注入的载流子开始填充器件载流子陷阱,随着施加偏压的进一步增大,之后的部分属于SCLC区域。欧姆区和TFL区域之间的交叉电压被定义为TFL电压(V_{TFL}),它与器件内部缺陷密度(N_t)有关。ETL的 N_t 可由下式计算估计^[18]:

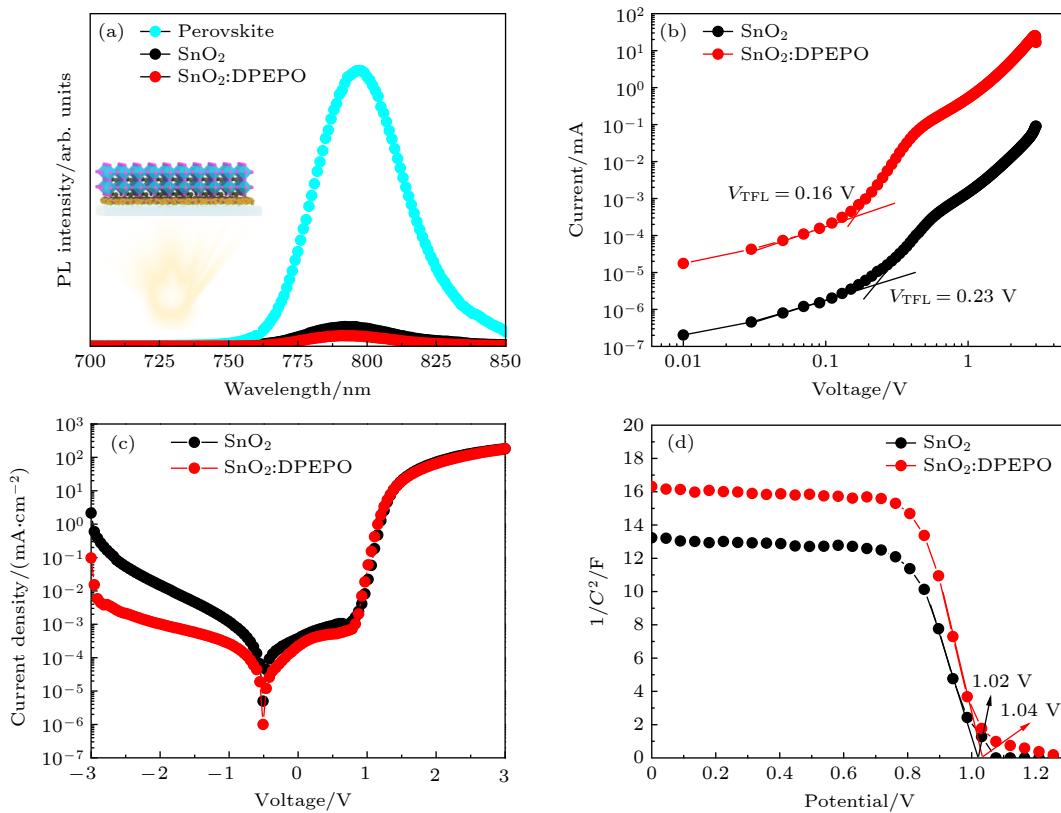


图4 (a) 纯钙钛矿薄膜以及基于 SnO_2 /CsFAMA 和 SnO_2 :DPEPO/CsFAMA 的 PL 光谱; (b) 基于 SnO_2 以及 SnO_2 :DPEPO ETL 纯电子器件对数 J - V 特性曲线; (c) 基于 SnO_2 以及 SnO_2 :DPEPO ETL 结构器件暗 J - V 分析对数曲线; (d) 基于 SnO_2 以及 SnO_2 :DPEPO ETL 结构器件在 1 kHz 频率下的莫特-肖特基分析

Fig. 4. (a) Steady-state PL measurements of pure perovskite thin films and SnO_2 /CsFAMA and SnO_2 :DPEPO/CsFAMA; (b) logarithmic J - V characteristic curves of SnO_2 and SnO_2 :DPEPO purely electronic devices; (c) dark J - V analysis of SnO_2 and SnO_2 :DPEPO ETL structured devices; (d) Mott-Schottky analysis of SnO_2 -based and SnO_2 :DPEPO ETL structured devices at 1 kHz frequency.

$$V_{\text{TFL}} = \frac{eN_t L^2}{2\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (1)$$

式中, ε 和 ε_0 分别是介电常数和真空介电常数, e 和 L 分别代表基本电荷和 ETL 薄膜厚度. 从图 4(b) 中得到两个器件的陷阱填充极限的起始电压分别为 0.16 V 和 0.23 V, 根据 V_{TFL} 计算得到的 DPEPO 处理薄膜的缺陷密度 $N_t = 1.51 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 低于基础 SnO_2 薄膜的 $1.65 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. 结果进一步证实了将 DPEPO 引入到 ETL 中可以起到良好的缺陷钝化效果, 从而实现致密的 ETL 薄膜以及获得更高效的载流子提取与传输, 这与 ETL 表面 SEM 和 PL 结果一致. 采用暗场 $J-V$ 测试以分析器件的暗电流密度 (图 4(c)), 通过暗电流密度来了解引入 DPEPO 之后器件性能的提升, 结果表明与基础器件相比, 采用 SnO_2 :DPEPO ETL 的 PSC 器件, 在偏置电压工作区 (-3–3 V) 具有明显更低的暗电流密度 J_0 , 暗电流密度的降低在一定程度上意味着器件内部电子和空穴之间非辐射复合的减少, 表明器件内部载流子提取与传输特性得到了有效的提高, PSC 器件暗电流密度的降低是对电池性能改善的一个有益现象. 随后我们进行了电容电压 ($C-V$) 测试来分析引入 DPEPO 之后对器件内置电位 (V_{bi}) 的影响, 如图 4(d) 所示, 从 Mott-Schottkly 图中可以看出采用 DPEPO 处理的器件 V_{bi} 高于基础器件, 经过优化之后 PSC 的 V_{bi} 由 1.02 V 提升至 1.04 V, V_{bi} 的增大可以降低不同材料之间的能级差异对电子和空穴注入的影响 [19], 使得光生载流子能够更有效地被分离并传输到电池的电极, 有效减少界面处的载流子积累复合.

3.5 SnO_2 :DPEPO 混合 ETL 对钙钛矿太阳能电池光伏性能以及稳定性影响

图 5(a), (b) 研究了将 DPEPO 引入到 SnO_2 制备混合 ETL 对 PSC 性能的影响. 图 5(a) 显示了基于 FTO/ SnO_2 /CsFAMA/Spiro-OMeTAD/Ag 单 ETL 器件以及 FTO/ SnO_2 :DPEPO/CsFAMA/Spiro-OMeTAD/Ag 混合 ETL 器件的电池 $J-V$ 曲线. 通过 DPEPO 与 SnO_2 组合产生的协同效应, 基于 SnO_2 :DPEPO ETL 的宽带隙 PSC 表现出最佳的性能. 其 PCE 可达 21.53%, 其中开路电压 (V_{OC}) 达到了 1.220 V, J_{SC} 为 23.19 mA/cm^2 , FF 高达 76.11%. 与之相比, 基于 SnO_2 ETL 的 PSC 器件 PCE 仅有 20.14%, V_{OC} 为 1.190 V, J_{SC} 为

22.59 mA/cm^2 , FF 为 74.92%. 由此可见, 引入 DPEPO 之后, 混合 ETL 的载流子传输与扩散得到了明显的改善, J_{SC} , FF 和 V_{OC} 同时得到了提高. J_{SC} 和 FF 的增强归因于 SnO_2 :DPEPO ETL 电导率的提高以及 ETL 与钙钛矿层界面电荷分离与提取的改善. 值得一提的是, 在我们的工作中, 经过对 ETL 进行改性改进, 得到了 1.220 V 的高 V_{OC} 数值, 这是约 1.60 eV 带隙钙钛矿报道的较高值之一 [20]. 如 3.4 节所获得的结论, 高开路电压可归因于 SnO_2 以及钙钛矿结晶质量的提高, 减少了

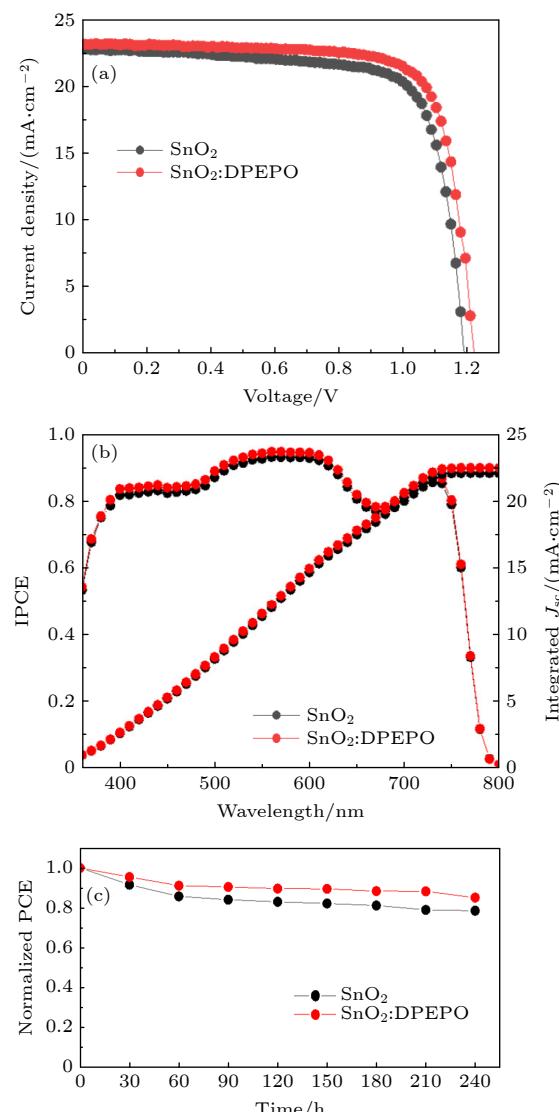


图 5 (a) 基于 SnO_2 和 SnO_2 :DPEPO 作为 ETL PSCs 的 $J-V$ 曲线; (b) 基于 SnO_2 和 SnO_2 :DPEPO 作为 ETL PSCs 的 IPCE 曲线; (c) 基于 SnO_2 和 SnO_2 :DPEPO 作为 ETL PSCs 的环境空气中稳定性测试

Fig. 5. (a) $J-V$ curves of PSCs based on SnO_2 and SnO_2 :DPEPO as ETL; (b) IPCE curves based on SnO_2 and SnO_2 :DPEPO as ETL; (c) stability test in ambient air based on SnO_2 and SnO_2 :DPEPO as ETL PSCs.

电荷选择传输层与光活性层界面的载流子非辐射复合损失。通过对两种不同 ETL 器件的入射光子到电子转换效率光谱 (IPCE) 测量进一步研究了器件性能，根据 IPCE 光谱 (图 5(b))，我们收获了高于 90% 的 IPCE 值，IPCE 值直接反映了光子转换为电子的效率，高 IPCE 意味着光电转换效率更高，即光子可以更加高效地被转换为电子，由于钙钛矿晶体质量的提高，基于 SnO_2 :DPEPO ETL 的器件能够更高效地吸收太阳光中不同波段的光子。最终通过 IPCE 计算得到的积分电流值分别为 21.98 mA/cm^2 (基于 SnO_2 ETL 的器件) 和 22.64 mA/cm^2 (基于 SnO_2 :DPEPO 混合 ETL 的器件)，这与通过 $J-V$ 曲线测试得到的 J_{SC} 吻合较好，误差在 5% 以内。

SnO_2 ETL 作为钙钛矿衬底，其质量的提高会对其上旋涂的钙钛矿结晶质量产生积极的影响，如图 3 所示，这种改进不仅有助于提高钙钛矿结晶质量，还对钙钛矿太阳能电池的稳定性产生显著影响。高质量的钙钛矿薄膜通常具有更高的致密性，降低了外界水汽和氧气的侵蚀，提升了器件的环境稳定性。我们将基于 SnO_2 单 ETL 以及经过 DPEPO 处理的混合 ETL 制备的未封装 PSC 放置在相对湿度 (RH) 约 30% 和温度为 25 °C 的环境空气中存储，测试其环境稳定性。如图 5(c) 所示，基于 SnO_2 :DPEPO 混合 ETL 的 PSC 在环境空气中存储超过 200 h 后仍然保留了初始光电转换效率的 85.38%，而基于 SnO_2 单 ETL 的 PSC 仅保留了初始光电转换效率的 77.43%。结果表明，DPEPO 修饰的 PSC 具有良好的操作稳定性，能够保证高性能 PSC 的高效持续表现。

4 结 论

通过将 DPEPO 结合到 SnO_2 中制备混合 ETL，钝化 SnO_2 本征缺陷的同时调节钙钛矿结晶，从而提高了 PSC 的 PCE 和稳定性。结合实验数据以及理论分析表明，混合 ETL 策略对于 SnO_2 和钙钛矿层中的缺陷钝化作用明显，可以显著改善钙钛矿薄膜的结晶生长。采用混合 ETL 策略的器件由于光活性层以及 ETL 材料结晶度的提高，界面处电荷复合减少以及更合适的能带排列，促使 PCE 达到 21.53%， V_{OC} 达到了 1.220 V、 J_{SC} 为 23.19 mA/cm^2 以及 FF 为 76.11%。综合来看，混合 ETL 策略在

PSC 的研究中具有重要的应用前景，通过 ETL 材料与结构的优化与设计，可以容易改善载流子传输动力过程、抑制非辐射复合、提高钙钛矿层结晶度，最终提高器件的 PCE。混合 ETL 策略为提高 ETL 迁移率和平衡电荷载流子输运提供了一种行之有效的方法，并且可以调控钙钛矿结晶，提高光电器件 PCE。

参 考 文 献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc* **131** 6050
- [2] Liang Z, Zhang Y, Xu H F, Chen W J, Liu B Y, Zhang J Y, Zhang H, Wang Z H, Kang D H, Zeng J R, Gao X Y, Wang Q S, Hu H J, Zhou H M, Cai X B, Tian X Y, Reiss P, Xu B M, Kirchartz T, Xiao Z G, Dai S Y, Park N G, Ye J J, Pan X 2023 *Nature* **624** 557
- [3] Deng K M, Chen Q H, Li L 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2004209
- [4] Lv J C, Li H X, Chen H Y, Ke L L, Du W J, Xiong J, Zhou C H, Liu G 2023 *Appl. Phys. Lett.* **122** 233501
- [5] Dahal B, Guo R, Pathak R, Rezaee M D, Elam J W, Mane A U, Li W J 2023 *J. Phys. Chem. Solids* **181** 111532
- [6] Bai C, Dong W, Cai H Y, Zu C P, Yue W, Li H X, Zhao J, Huang F Z, Cheng Y B, Zhong J 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2300491
- [7] Khan U, Iqbal T, Khan M, Wu R 2021 *Sol. Energy* **223** 346
- [8] Gan Y J, Qiu G X, Qin B Y, Bi X G, Liu Y C, Nie G C, Ning W L, Yang R Z 2023 *Nanomaterials* **13** 1313
- [9] Zhang Y H, Xu L, Sun J, Wu Y J, Kan Z T, Zhang H, Yang L, Liu B, Dong B, Bai X, Song H W 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2201269
- [10] Zhou Y, Ren X G, Yan Y Q, Ren H, Du H M, Cai X Y, Huang Z X 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 208802 [周场, 任信钢, 闫业强, 任昊, 杜红梅, 蔡雪原, 黄志祥 2022 物理学报 **71** 208802]
- [11] Jang H J, Lee J Y 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 26856
- [12] Zhang J, Ding D X, Wei Y, Xu H 2016 *Chem. Sci.* **7** 2870
- [13] Fan W L, Shen Y, Deng K M, Chen Q H, Bai Y, Li L 2022 *Nano Energy* **100** 107518
- [14] Zhao L C, Tang P Y, Luo D Y, Dar M I, Eickemeyer F T, Arora N, Hu Q, Luo J S, Liu Y H, Zakeeruddin S M, Hagfeldt A, Arbiol J, Huang W, Gong Q H, Russell T P, Friend R H, Grätzel M, Zhu R 2022 *Sci. Adv.* **8** eab03733
- [15] Hu P, Zhou W B, Chen J L, Xie X, Zhu J W, Zheng Y X, Li Y F, Li J M, Wei M D 2024 *Chem. Eng. J.* **480** 148249
- [16] Wu J, Li M H, Fan J T, Li Z, Fan X H, Xue D J, Hu J S 2023 *J. Am. Chem. Soc.* **145** 5872
- [17] Li X D, Zhang W X, Guo X M, Lu C Y, Wei J Y, Fang J F 2022 *Science* **375** 434
- [18] Khan M T, Hemasiri N H, Kazim S, Ahmad S 2021 *Sustain. Energ. Fuels* **5** 6352
- [19] Cha J, Kim M K, Lee W, Jin H, Na H, Cung Tien Nguyen D, Lee S, Lim J, Kim M 2023 *Chem. Eng. J.* **451** 138920
- [20] Tan H R, Che F L, Wei M Y, Zhao Y C, Saidaminov M I, Todorović P, Broberg D, Walters G, Tan F R, Zhuang T T, Sun B, Liang Z Q, Yuan H F, Fron E, Kim J, Yang Z Y, Voznyy O, Asta M, Sargent E H 2018 *Nat. Commun.* **9** 3100

Performance of perovskite solar cells based on SnO₂:DPEPO hybrid electron transport layer*

Juan Ting^{1) #} Xing Jia-He^{2) #} Zeng Fan-Cong²⁾ Zheng Xin²⁾ Xu Lin^{2) †}

1) (*Changchun University of Architecture and Civil Engineering, Changchun 130607, China*)

2) (*State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China*)

(Received 12 June 2024; revised manuscript received 9 August 2024)

Abstract

The electron transport layer is an important functional layer of perovskite solar cells, and its surface and internal defects are critical parts of limiting the performance improvement of perovskite solar cells. The double electron transport layer (double ETL) strategy can effectively passivate inherent defects in the electron transport layer (such as SnO₂) and improve electron extraction and transport between the functional layers, providing an effective way for developing efficient and stable PSCs. However, due to the existence of independent interfaces in the dual ETL, the cell mismatch in different ETL materials also leads to additional carrier defects, hindering the continuous advancement of the dual ETL strategy. This work proposes a strategy for introducing di[2-((oxo)diphenylphosphino)phenyl]ether (DPEPO) into SnO₂ ETL to design a hybrid electron transport layer strategy. Using the hole-blocking effect of DPEPO, which has a higher HOMO energy level and good ability to transfer electrons, the intrinsic defects in SnO₂ are successfully passivated, while significantly improving the crystalline quality of the SnO₂ film surface. So, avoiding the direct contact between the perovskite photoactive layer and the conductive substrate can effectively improve the extraction and transport of electrons. Due to the preparation of high-quality electron transport layer, the crystallization regulation of perovskite thin film is further achieved, thereby improving the performance of perovskite solar cells. Finally, 21.53% of the power conversion rate is obtained, the open-circuit voltage (V_{OC}) reaches 1.220 V, the short-circuit current (J_{SC}) is 23.19 mA/cm², and the fill factor (FF) is 76.11%. This efficiency is 1.39% higher than that of the control one. It is shown that the hybrid electron transport layer strategy can not only optimize the carrier transport dynamics efficiently and reduce the device performance affected by the defects in the functional layer significantly, but also regulate the perovskite crystallization, which has the prospect for preparing high-performance solar cells.

Keywords: perovskite, solar cell, electron transport layer, carrier composite, defect passivation

PACS: 84.60.Jt, 88.40.H-, 88.40.hj

DOI: [10.7498/aps.73.20240827](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240827)

CSTR: [32037.14.aps.73.20240827](https://cstr.cnjlp.org/cstr/32037.14.aps.73.20240827)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U22A20184, 52250077, 52272080) and the Natural Science Foundation of Jilin Province, China (Grant No. 20220201093GX).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: linxu@jlu.edu.cn



基于 SnO_2 :DPEPO混合电子传输层的钙钛矿太阳能电池性能研究

隽挺 邢家赫 曾凡聪 郑鑫 徐琳

Performance of perovskite solar cells based on SnO_2 :DPEPO hybrid electron transport layer

Juan Ting Xing Jia-He Zeng Fan-Cong Zheng Xin Xu Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 198401 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240827

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240827>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

锡基钙钛矿太阳能电池载流子传输层的探讨

Carrier transport layers of tin-based perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(3): 038801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201219>

在空穴传输层聚(3-己基噻吩)中添加1, 8-二碘辛烷改善碳基钙钛矿太阳能电池的性能

Improvement in performance of carbon-based perovskite solar cells by adding 1, 8-diiodooctane into hole transport layer 3-hexylthiophene

物理学报. 2021, 70(19): 198403 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210586>

钙钛矿太阳能电池中缺陷及其钝化策略研究进展

Progress of defect and defect passivation in perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(16): 166801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220359>

基于协同钝化策略制备高性能柔性钙钛矿太阳能电池

Fabrication of high-performance flexible perovskite solar cells based on synergistic passivation strategy

物理学报. 2024, 73(7): 078401 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231846>

低温制备 SnO_2 电子传输层用于钙钛矿太阳能电池

Low-temperature preparation of SnO_2 electron transport layer for perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211930>

基于双层电子传输层钙钛矿太阳能电池的物理机制

Physical mechanism of perovskite solar cell based on double electron transport layer

物理学报. 2022, 71(20): 208802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220725>