



氧化锌纳米棒形貌控制及其在钙钛矿太阳能电池中作为电子传输层的应用

张晨 张海玉 郝会颖 董敬敬 邢杰 刘昊 石磊 仲婷婷 唐坤鹏 徐翔

Morphology control of zinc oxide nanorods and its application as an electron transport layer in perovskite solar cells

Zhang Chen Zhang Hai-Yu Hao Hui-Ying Dong Jing-Jing Xing Jie Liu Hao Shi Lei Zhong Ting-Ting Tang Kun-Peng Xu Xiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 178101 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200555

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200555>

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

湿度环境下钙钛矿太阳能电池薄膜微结构演化的同步辐射原位实时研究

An in-situ real time study of the perovskite film micro-structural evolution in a humid environment by using synchrotron based characterization technique

物理学报. 2017, 66(1): 018401 <https://doi.org/10.7498/aps.66.018401>

双添加剂处理电子传输层富勒烯衍生物[6, 6]-苯基-C61丁酸甲酯对钙钛矿太阳能电池性能的影响

Influence of phenyl-C61-butyrac acid methyl ester (PCBM) electron transport layer treated by two additives on perovskite solar cell performance

物理学报. 2017, 66(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.118801>

钙钛矿太阳能电池研究进展: 空间电势与光电转换机制

Recent advances in perovskite solar cells: Space potential and optoelectronic conversion mechanism

物理学报. 2019, 68(15): 158401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190569>

高效无空穴传输层碳基钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究

Preparation and performance of high-efficient hole-transport-material-free carbon based perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(22): 228801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181457>

n-i-p结构钙钛矿太阳能电池界面钝化的研究进展

Research progress of interface passivation of n-i-p perovskite solar cells

物理学报. 2019, 68(15): 158803 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190468>

喷墨打印钙钛矿太阳能电池研究进展与展望

Inkjet printed perovskite solar cells: progress and prospects

物理学报. 2019, 68(15): 158807 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190302>

氧化锌纳米棒形貌控制及其在钙钛矿太阳能电池中作为电子传输层的应用*

张晨# 张海玉# 郝会颖† 董敬敬 邢杰 刘昊
石磊 仲婷婷 唐坤鹏 徐翔

(中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100084)

(2020年4月15日收到; 2020年5月12日收到修改稿)

在钙钛矿电池中, ZnO 纳米棒的垂直性是影响器件效率的关键因素. AZO(ZnO:Al) 玻璃作为一种廉价的透明导电衬底, 由于与 ZnO 纳米棒无晶格失配, 有望获得最佳垂直性. 然而目前在大气环境下, 以 AZO 为衬底、ZnO 纳米棒为电子传输层的钙钛矿太阳能电池还鲜有报道. 本文通过水热法制备 ZnO 纳米棒作为电子传输层, 系统研究不同条件对 ZnO 纳米棒的形貌及结晶性能的调控规律, 分析其微观生长机理. 并在此基础上于大气环境下制备太阳能电池, 将以 AZO 为衬底在大气条件下制备的钙钛矿光伏器件的最佳效率从目前文献报道的 7.0% 提高到 9.63%. 这对丰富钙钛矿电池的设计思路及进一步降低成本具有重要意义.

关键词: 氧化锌纳米棒, 铝掺杂的氧化锌衬底, 大气环境, 钙钛矿太阳能电池

PACS: 81.15.-z, 84.60.Jt, 81.05.-t

DOI: 10.7498/aps.69.20200555

1 引言

近年来, 钙钛矿型材料因其在太阳能电池与发光材料^[1-4]中具有良好的应用前景而受到广泛关注. 其中, 有机无机杂化钙钛矿型太阳能电池(perovskite solar cells, PSCs) 因其较高的光电转换效率(photoelectric conversion efficiency, PCE)、简单的制备工艺、能带的可调控性以及较低的成本, 符合新型光伏器件高效、低成本的理念, 从而成为了第三代太阳能电池的研究热点. 典型的有机无机钙钛矿材料满足 ABX_3 结构, A 代表有机阳离子或金属阳离子, 比如 Cs^+ , $CH_3NH_3^+$ (MA), 或者 $NH=CHNH_3^+$ (FA); 而 B 代表无机阳离子, 比如 Pb^{2+} 或者 Sn^{2+} ; X 代表卤族阴离子, 如 I^- , Br^- 和

Cl^- . $CH_3NH_3PbI_3$ 以其优异的性能成为应用最为广泛的有机无机杂化钙钛矿材料^[5-9], 以其作为吸光层的钙钛矿太阳能电池自 2009 年首次制备以来^[9], 发展迅速, 展现出巨大的应用潜力.

$CH_3NH_3PbI_3$ 太阳能电池通常由电子传输层、光吸收层和空穴传输层三部分组成. 电子传输层(electronic transport layer, ETL) 作为钙钛矿型太阳能电池的重要组成部分, 需要满足能级与钙钛矿材料能级匹配且具有良好的可见光透过率等条件. 目前, 在经典介孔型钙钛矿型太阳能电池中主要采用二氧化钛(TiO_2) 作为 ETL, 但其制备工艺相对复杂, 需要高温烧结, 成本较高, 限制了器件的大规模生产^[10].

氧化锌(ZnO) 是一种颇具发展潜力的 PSCs 电子传输材料, 如图 1(b) 和图 1(c) 所示, 它不仅

* 国家自然科学基金(批准号 21875223) 和中央高校基本科研业务费(批准号 2652017154) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: huiyinghaoL@cugb.edu.cn

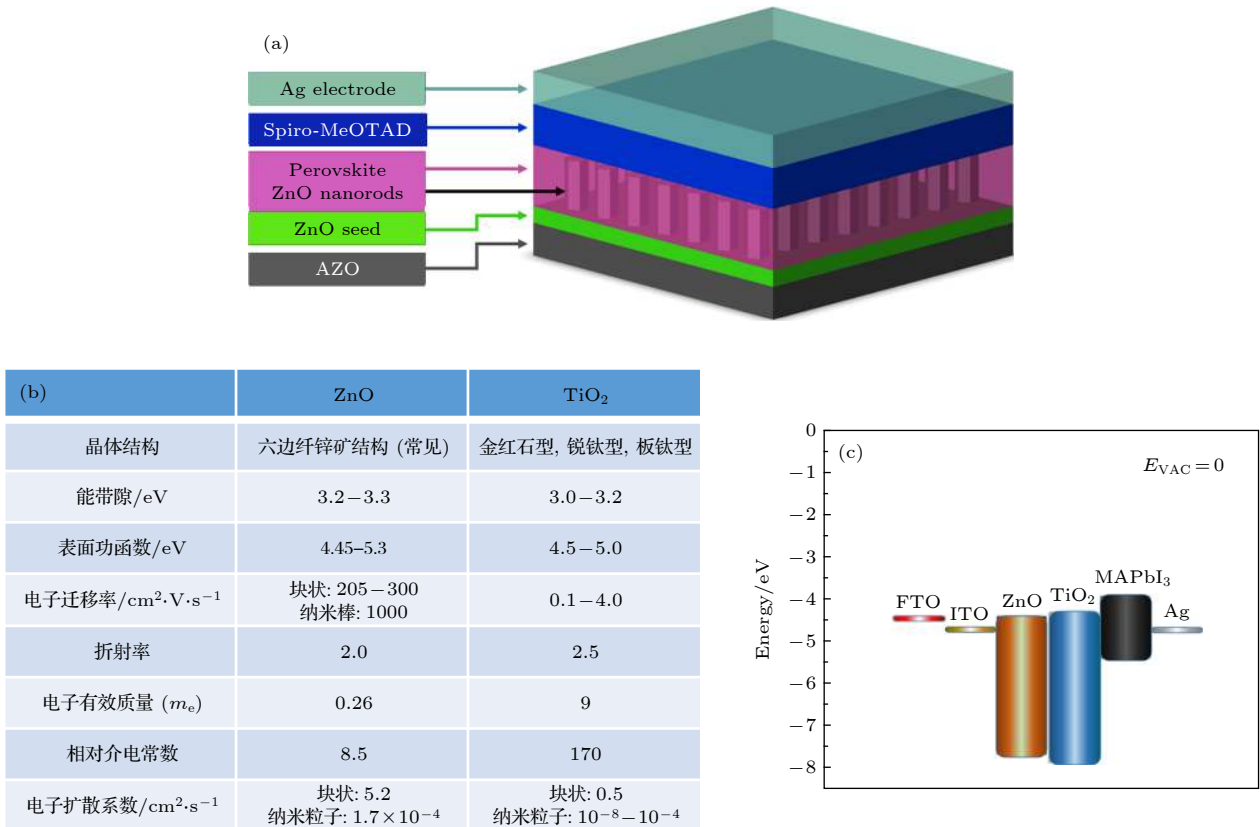


图 1 (a) 应用 ZnO 纳米棒作为 ETL 的钙钛矿型太阳能电池的结构示意图; (b) ZnO 和 TiO₂ 电性能的比较; (c) ZnO, TiO₂ 与其他材料在 PSCs 中的能级

Fig. 1. (a) Structural schematic diagram of perovskite solar cells using ZnO nanorods as ETL; (b) comparison of the electrical properties of ZnO, TiO₂; (c) the energy level of ZnO, TiO₂, and other usually used materials in PSCs.

具有与 TiO₂ 相似的能级位置和物理性质^[11], 更有着出色的光透过性、导电性、稳定性以及成本低、可低温制备等优点^[12–15]. 研究表明一维纳米结构的电子传输层具有更高的电子传输速率, 可提供直接的电子传输通道而避免在晶粒间界上的复合, 因此可提升载流子的收集效率. ZnO 纳米棒是一维纳米材料, 属于六角纤锌矿结构. 有着优异的电子传输和光学性能, 且拥有较大的比表面积. 这些特性使其在光电领域有着极其重要的应用, 特别是在太阳能电池领域中作为电子传输层的应用有着举足轻重的地位. Law 等^[16] 发现在染料敏化电池中 ZnO 纳米棒 (nanorods, NRs) 比 ZnO 纳米薄膜的电子传输速率快几百倍. 2013 年, Kumar 等^[17] 率先将 ZnO 纳米棒应用到钙钛矿电池中, 获得了 8.9% 的效率. 随后相继有报道称 ZnO 纳米棒的电子传输速率要明显优于 TiO₂, 展现出巨大的应用潜力. 在太阳电池中, ZnO 纳米棒的垂直性是影响器件效率的关键因素之一. 与传统的 FTO 或 ITO 导电玻璃相比, 在 Al 掺杂 ZnO (AZO) 导电

玻璃基底上有望获得垂直性更加优异的 ZnO 纳米棒, 这是由于纳米棒的同质生长. 此外 AZO 导电玻璃还具有成本低廉、透光率高等优势. 然而目前以 AZO 为衬底的钙钛矿电池的研究还相对较少. 此外, 在钙钛矿光伏领域, 光吸收层通常是在手套箱中制备的, 显然不利用工业化推广. 2016 年, 曾有一篇报道用 AZO 作为衬底, 以 ZnO 纳米棒为电子传输层的钙钛矿电池的工作, 其效率仅为 3.62%^[18]. 2017 年 Ferrara 等^[19] 报道了 7% 的光电转换效率, 这是目前在大气环境下所获得的 AZO/ZnO NRs 结构的 PSCs 的最高效率, 显然仍旧远远低于目前以 TiO₂ 为电子传输层的钙钛矿太阳能电池的最高效率. 可见进一步提高在大气环境下制备的此结构电池的效率是一个亟待解决的问题.

本文针对以上问题, 利用水热法制备 ZnO 纳米棒, 系统研究水热时间、水热温度、籽晶层旋涂层数、前驱液浓度及衬底对 ZnO 纳米棒的形貌及结晶性能的调控规律, 并对其微观生长机理进行分

析. 在此基础上以 AZO 为衬底以 ZnO 纳米棒为 ETL, 在大气环境下制备 MAPbI₃ 太阳能电池, 结构如图 1(a) 所示, 探究 ZnO 纳米棒水热时间对器件输出性能的影响, 寻找最佳水热时间, 将大气环境下制备的器件最佳 PCE 提高到 9.63%, 并分析其物理机制, 促进 ZnO 纳米棒作为 ETL 在 PSCs 的应用.

2 实验

2.1 材料准备

配制 ZnO 籽晶液: 用电子天平称取 0.110 g 的二水乙酸锌 (Zn(Ac)₂·2H₂O, 99%), 加入 10 mL 无水乙醇 (色谱级), 然后, 再加入 0.1 g 乙醇胺 (99.996%), 并磁力搅拌 30 min, 获得乙酸锌浓度为 0.05 mol/L 澄清透明的 ZnO 籽晶液.

配制 ZnO 纳米棒前驱液: 首先, 用电子天平分别称取摩尔浓度为 1:1 的六水合硝酸锌 ((Zn(NO₃)₂·6H₂O, 99.99%) 和六亚甲基四胺 (HMT, 99.99%), 放于烧杯中; 然后, 往烧杯中加入 150 mL 去离子水, 持续搅拌使其完全溶解获得均匀一致悬浊溶液.

本实验中合成钙钛矿的原材料为以 DMF 为溶剂的浓度为 1 mol/L 的 PbI₂ 溶液和以异丙醇为溶剂浓度为 50 mg/mL 的 MAI 溶液, 空穴传输材料前驱液为 73.2 mg 的 spiro-OMeTAD (99.5%) 溶解在 1 mL 的氯苯 (99.8%) 中, 并掺杂 28 μL 的 TBP 试剂与 17 μL 以乙腈为溶剂的 520 mg/mL 锂盐 (Li-TFSI, 99%) 溶液.

2.2 器件制备

用含有洗洁精的去离子水、丙酮、乙醇、异丙醇和去离子水超声清洗所需衬底各 15 min, 取出后放在擦镜纸上, 用吹风机烘干. 取 30 μL 配备好的 ZnO 籽晶液, 利用匀胶机在转速 3000 r/min 条件下旋涂 30 s; 重复该过程, 旋涂至所需层数; 然后将样品在加热板上以 250 °C 加热 10 min, 获得 ZnO 籽晶层. 将长好籽晶层的样品固定在承载样品的模具上, 随后, 倒入 35 mL 的 ZnO 纳米棒前驱液到反应釜的聚四氟乙烯罐子中. 接着, 将反应釜组装好放入恒温鼓风干燥箱中保温一段时间; 最后, 从反应釜中拿出样品, 用去离子水和乙醇各超声清洗 15 min, 而后将样品用高速气流吹干, 置于热板上进行 150 °C 退火 30 min, 获得氧化锌纳米

棒电子传输层.

在大气环境中, 用移液枪取 30 μL 的 PbI₂ 溶液滴涂在样品中部, 而后用匀胶机将样品以 3000 r/min 的转速旋涂 30 s 后放加热台 70 °C 退火 15 min 之后取出, 将样品静置冷却 10 min.

然后用移液枪取 100 μL 的 I 溶液滴涂在样品中部, 用匀胶机将样品以 4000 r/min 的转速旋涂 40 s 后放加热台 70 °C 退火 20 min 之后取出, 将样品静置冷却 10 min, 获得钙钛矿层.

用移液枪取配制好的 Spiro-MeOTAD 溶液 30 μL 滴涂在样品中部, 而后用匀胶机将样品以 2000 r/min 的转速旋涂 40 s 后在空气中静置 2 h, 让 Spiro-MeOTAD 有充足的时间氧化, 获得空穴传输层. 最后在 5×10^{-4} Pa 下热蒸镀 80 nm 厚的银电极, 完成 PSCs 器件制备.

2.3 测试

器件的 *J-V* 特性曲线在 AM1.5 G, 标准电池校准光强为 100 mW/cm² 的光源下使用 Keithley 2400 数字源表 (Source Meter) 系列测试仪测得, 测试环境为室温大气氛围. 扫描电子显微镜 (SEM) 图片由日本日立公司型号为 S-4800 的扫描电子显微镜测得. X 射线衍射 (XRD) 采用布鲁克 (北京) 科技有限公司型号为 D8 advance 仪器测得. 光致发光光谱仪采用北京卓立汉光仪器有限公司的 Flex One 测得. 紫外可见近红外分光光度计采用美国瓦里安公司的 Cary 5000 测得. 外量子效率 (IPCE) 采用北京卓立汉光仪器有限公司 SCS100 测得.

3 结果与讨论

3.1 不同水热温度对氧化锌纳米棒形貌的影响

在水热法中, 水热温度是影响氧化锌纳米棒形貌的重要因素, 在其他参数保持不变的情况下, 选取 6 个水热温度条件来进行氧化锌纳米棒的水热生长, 条件分别为: 50, 60, 70, 80, 90, 100 °C. 为研究氧化锌纳米棒的形貌变化规律, 对其进行了 SEM 形貌测试并使用软件进行了测量, 得到的在不同水热温度条件下制备氧化锌纳米棒的直径和长度数据如表 1 所列. 由表 1 可知, 平均直径变动范围基本维持在 28—34 nm 之间, 可见水热温度

对氧化锌纳米棒的径向生长速度影响很小. 从长度数据来看, 当温度从 50 °C 逐渐升高到 90 °C 时, 所生长的氧化锌纳米棒长度随水热温度的升高而增长; 当水热温度达到 90 °C 时纳米棒达到最长, 为 948 nm; 当继续升高温度到 100 °C 时纳米棒的长度下降到 871 nm.

图 2(a) 给出了氧化锌纳米棒的 XRD 图谱. 可以看出, 水热温度在 50—90 °C 范围内, 在 $2\theta = 34.37^\circ$

表 1 不同水热温度条件下制备的氧化锌纳米棒的平均长度和直径

Table 1. Average length and diameter of ZnO nanobars prepared under different water temperature conditions.

条件	温度/°C	平均直径/nm	平均长度/nm
1	50	28	47
2	60	33	245
3	70	30	550
4	80	31	740
5	90	34	948
6	100	32	871

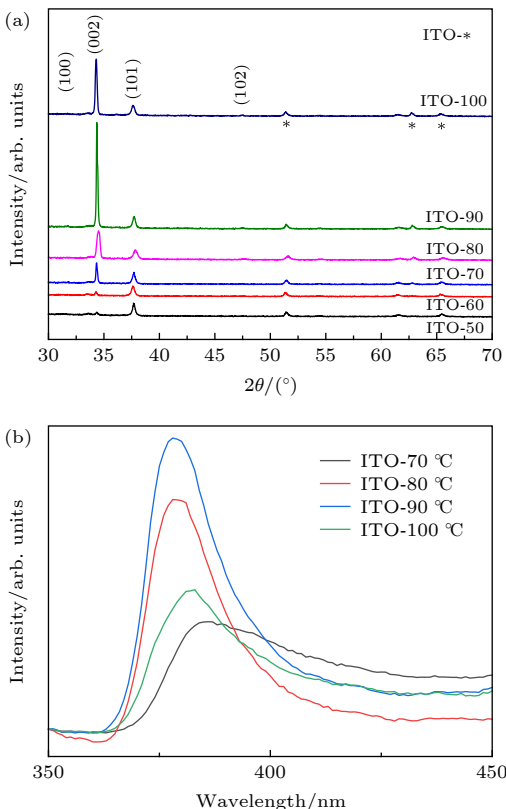


图 2 不同水热温度下生长的氧化锌纳米棒表征 (a) XRD 图谱; (b) 稳态 PL 谱

Fig. 2. Characterization of (a) XRD spectrum and (b) steady-state PE spectrum of ZnO nanorods growing at different water thermal temperatures.

(002) 晶面的衍射峰逐渐增强, 且半高宽逐渐降低, 说明氧化锌纳米棒是沿着 (002) 晶面择优生长的, 且晶体尺寸逐渐增大. 而进一步升高水热温度到 100 °C 时, 衍射峰强度变低, 半高宽展宽, 晶体尺寸变小. 水热温度为 90 °C 时, 晶体尺寸最大. 而观察表 1 中数据也可得知, 当水热温度为 90 °C 时氧化锌纳米棒长度达到最长 948 nm, 这与 SEM 所获得的实验规律是一致的.

通过观察图 2(b) 所示稳态 PL 谱可知, 在 380 nm 处存在近带边发射峰, 近带边发射峰越强说明该条件下晶体光致发光强度越强, 纳米棒的结晶质量也就越好. 当水热温度从 70 °C 上升到 90 °C 时近带边发射峰的峰强逐渐增强, 峰位略有蓝移, 这是由于晶体缺陷减少, 其能带结构中的带尾定域态宽度会随之降低, 使得自由激子复合时的发光能隙增宽. 当继续升高水热温度到 100 °C 时, 峰强降低, 因此, 90 °C 所获得的氧化锌纳米棒的结晶质量最好.

3.2 不同籽晶层旋涂层数对氧化锌纳米棒形貌的影响

从实验规律中发现, 氧化锌籽晶层的旋涂层数是影响氧化锌纳米棒形貌的重要因素之一. 通过仅改变籽晶层的旋涂层数来研究其对氧化锌纳米棒形貌的影响规律. 图 3 给出了氧化锌籽晶旋涂层数分别为 3, 5, 7 层时的氧化锌纳米棒 SEM 形貌图, 随着籽晶层旋涂层数的增加, 氧化锌纳米棒对应的直径通过测量分别为 40, 30, 15 nm. 因此在一定条件下, 随着籽晶层旋涂层数的增加, 氧化锌纳米棒的直径逐渐减小. 由图 3(a)—(c) 还可以看出, 随着籽晶层旋涂层数的增加, 氧化锌纳米棒逐渐由疏变密, 可见, 改变籽晶层的旋涂层数起到了调控纳米棒数密度的作用.

3.3 不同前驱液浓度对氧化锌纳米棒形貌的影响

前驱液的浓度对氧化锌纳米棒的形貌产生着至关重要的影响, 其他条件相同时, 水热前驱液选用 3 种不同浓度, 分别为 0.01, 0.02, 0.03 mol/L, 图 4(a)—(c) 给出了不同前驱液浓度条件下制备的氧化锌纳米棒 SEM 图, 可以看出, 氧化锌纳米棒的直径随前驱液浓度的增大逐渐变大, 按照前驱液浓度由低到高排列依次为 50, 71, 93 nm; 从纳米

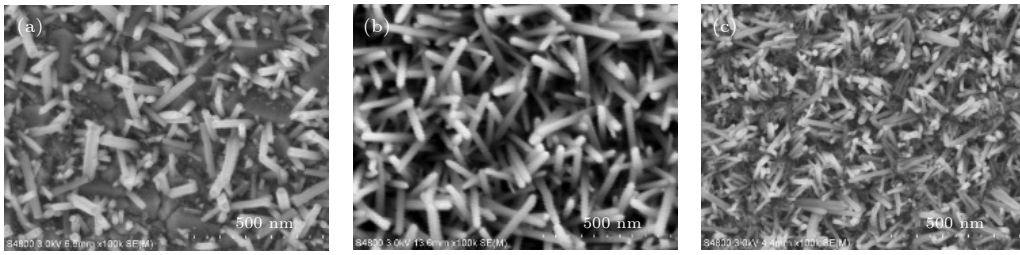


图 3 不同籽晶层旋涂层数所制备的氧化锌纳米棒的正面 SEM 形貌图 (a) 3 层; (b) 5 层; (c) 7 层

Fig. 3. Positive SEM morphology of ZnO nanorods prepared from different seed crystal layers: (a) 3 layers; (b) 5 layers; (c) 7 layers.

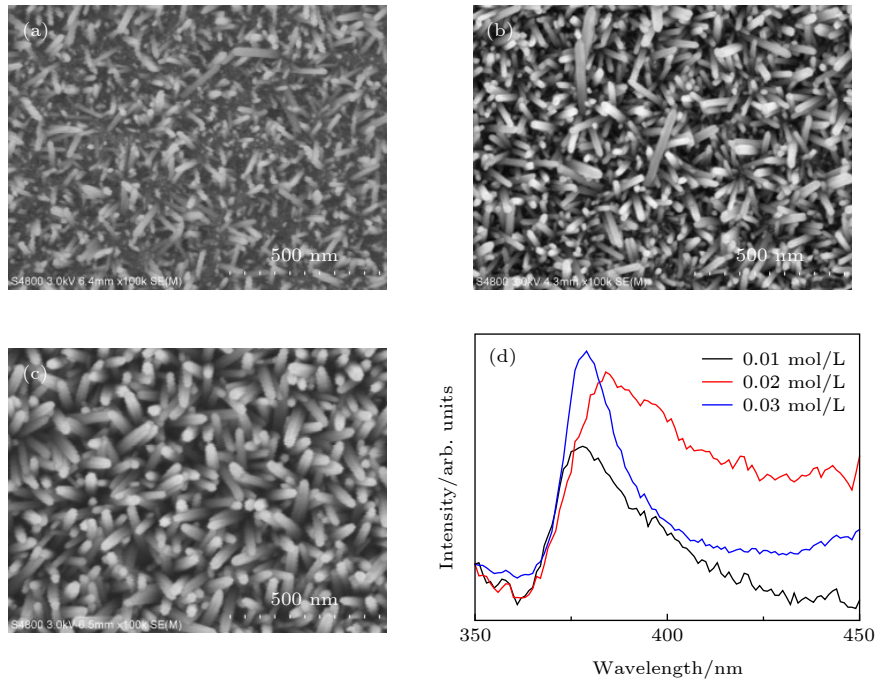


图 4 在 ITO 衬底上利用不同浓度前驱液制备的 ZnO 纳米棒的 SEM 照片 (a) 0.01 mol/L; (b) 0.02 mol/L; (c) 0.03 mol/L; (d) PL 谱

Fig. 4. SEM photograph of ZnO nanorods prepared on the ITO substrate using different concentrations of precursor fluids: (a) 0.01 mol/L; (b) 0.02 mol/L; (c) 0.03 mol/L; (d) PL spectrum.

棒的长度来看,在这 3 个浓度条件下,长度几乎都在 600 nm 左右.可见,前驱液的浓度可以影响氧化锌纳米棒的径向生长速率,而对氧化锌纳米棒的轴向生长速率并无太大影响.

为了检测获得氧化锌纳米棒的结晶质量,对其进行了 PL 谱测试,如图 5(d) 所示.可以看出,在 380 nm 处存在近带边发射峰,随着前驱液浓度的增大,近带边发射峰强度也增大,在 0.03 mol/L 处获得最强峰.说明该浓度下获得的氧化锌纳米棒的发光性能最好,同时也说明样品的结晶质量最好.这是因为,近带边发光归因于带边激子的直接复合,在结晶不好的样品中,大量的杂质和缺陷会造成激子的猝灭,样品的结晶性越好,越有利于激子的存在 [20]. 因此,在前驱液浓度为 0.03 mol/L

时,所获得氧化锌纳米棒结晶质量最好.

3.4 不同衬底对氧化锌纳米棒形貌的影响

相同条件下,在不同衬底上制备出的氧化锌纳米棒获得的形貌也不尽相同.为研究衬底对氧化锌纳米棒的影响,选择三种实验常用衬底 ITO, AZO 和 FTO 制备氧化锌纳米棒,图 5(a)–(c) 给出了在三种衬底上所制备的氧化锌纳米棒的 SEM 照片.从垂直性来看,在 AZO 衬底上制备的氧化锌纳米棒垂直性最好,而 ITO 的则会向一方倾斜,FTO 的则成自然松散状.这是由于 ZnO 纳米棒与 AZO 衬底无晶格失配.从直径和长度来看,三种衬底所获得的氧化锌纳米棒也各不相同.可见,即使工艺参数相同,当更换衬底以后,所制备出的氧化锌纳米棒的形貌特点也截然不同.

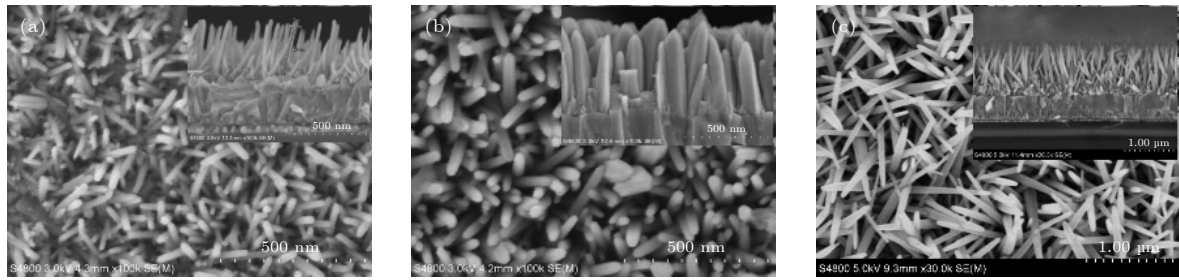


图5 在不同衬底上所制备的氧化锌纳米棒 SEM 形貌图 (a) ITO 衬底; (b) AZO 衬底; (c) FTO 衬底
Fig. 5. ZnO nanorods SEM morphology prepared on different substrates. (a) ITO; (b) AZO; (c) FTO.

3.5 不同水热时间对氧化锌纳米棒形貌的影响

在水热法中, 水热保温时间是影响氧化锌纳米棒形貌的重要因素. 我们发现 AZO 衬底的优异性, 所以在其他参数完全相同并保持不变的情况下, 选取了 9 个水热保温时间条件在 AZO 衬底上进行水热生长氧化锌纳米棒, 不同保温时长获得的 ZnO 纳米棒长度和宽度见表 2.

表 2 不同水热时间条件下所制备的氧化锌纳米棒的平均长度和直径

Table 2. Average length and diameter of zinc oxide nanorods prepared under different water heat time.

条件	衬底	保温时间/h	平均长度/nm	平均直径/nm
1	AZO	1.5	132	76
2	AZO	2.5	244	92
3	AZO	3.5	503	139
4	AZO	5.0	620	121
5	AZO	6.0	722	189
6	AZO	7.0	701	136
7	AZO	8.0	866	204
8	AZO	9.0	470	135
9	AZO	10.0	255	94

根据表 2 和图 6 可以看出, 水热保温时间在 1.5—8.0 h 范围内, 氧化锌纳米棒的平均长度随水热时间的延长由 132 nm 增大到 866 nm. 但当水热保温时间继续延长, 氧化锌纳米棒的长度有所减小, 可能是由于氧化锌纳米棒的逆向反应增加, 因此部分氧化锌纳米棒被分解所致. 可见 8 h 是水热保温时间变化的一个拐点, 在 8 h 之前, 随着水热时间的延长, 纳米棒长度增加, 超过 8 h 之后, 氧化锌纳米棒长度减小, 所以对水热时间的调控至关重要. 从折线趋势图也可以看出, 在本实验范围内, 水热时间对氧化锌纳米棒的直径影响较小.

3.6 大气环境下基于氧化锌纳米棒的钙钛矿太阳能电池的制备

前面探究已经获得了氧化锌纳米棒随水热时间的变化规律, 我们结合这一规律, 将氧化锌纳米棒作为 ETL 制备钙钛矿型太阳能电池, 选取三个比较有代表性的水热保温时间, 分别为 2.5 h, 5.0 h 和 8.0 h.

图 7(a) 给出了三种水热时间条件下制备的钙钛矿太阳能电池在 AM1.5 G 标准光强下的 $J-V$ 曲线. 表 3 给出了每个条件下制备的 9 块的电池的平均性能参数及最佳效率. 可以看出, 5 h 水热时间制备的 ZnO 纳米棒作为 ETL 的电池无论从开路电压、短路电流密度、填充因子还是电池的光电转换效率, 均优于 2.5 h 和 8.0 h 条件的电池. 结合 3.1 节实验规律可以看出, 并非氧化锌纳米棒越长, 电池的效率越高, 而是在 600 nm 左右具有最佳性能.

为了探究上述 600 nm 左右的 ZnO 纳米棒作为 ETL 获得最佳器件效率的原因, 测试了 ZnO 纳米棒/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的表面形貌, 由图 8(c) 可以观察到, 钙钛矿层中出现很多六边形, 这便是氧化锌纳米棒的纤锌矿结构, 因此判断出所制备的钙钛矿层并没有完全覆盖住作为 ETM 层的氧化锌纳米棒. 由于此条件下所制备的 ZnO 纳米棒过长, 导致了氧化锌纳米棒的“露头”现象发生. 而“露头”的结果势必会使 ETL 未经过光吸收层而直接与空穴传输层接触, 难以产生有效的光生载流子, 因而将大大降低电池的效率. 由于在 2.5 h 和 5.0 h 水热时间下制备的 ZnO 纳米棒长度有所减小, 因此图 8(a) 和图 8(b) 所示的钙钛矿薄膜均完全覆盖了 ZnO 纳米棒. 但图 8(a) 所示的薄膜表面出现了明显的针孔, 因此其缺陷态密度会比致密的薄膜要高, 不

利于载流子的输运与抽取. 且研究表明, 适当提高一维纳米线的长径比可以增强 ETL/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

界面电子的抽取 [7]. 所以水热时间为 5 h 器件性能更好.

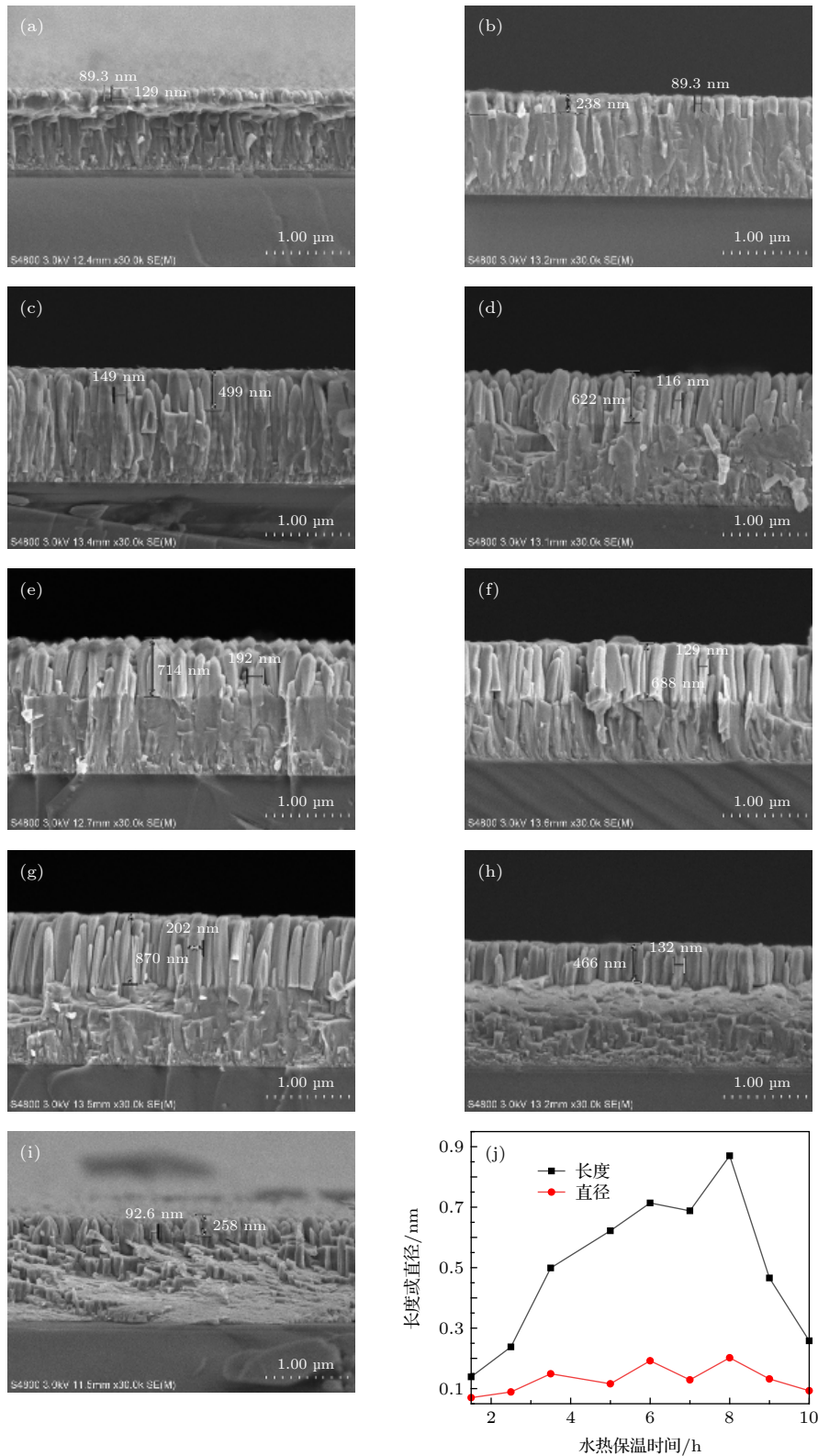


图 6 氧化锌纳米棒长度和直径随水热时间的变化 SEM 与折线图 (a) 1.5 h; (b) 2.5 h; (c) 3.5 h; (d) 5.0 h; (e) 6.0 h; (f) 7.0 h; (g) 8.0 h; (h) 9.0 h; (i) 10.0 h; (j) 折线图

Fig. 6. Changes of the length and diameter SEM of ZnO nanorods with water heat time: (a) 1.5 h; (b) 2.5 h; (c) 3.5 h; (d) 5.0 h; (e) 6.0 h; (f) 7.0 h; (g) 8.0 h; (h) 9.0 h; (i) 10.0 h; (j) line chart.

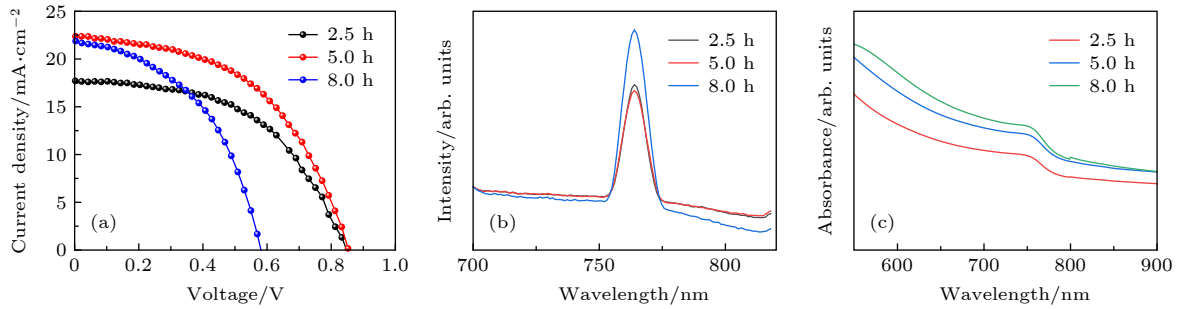


图 7 (a) 不同水热时间制备 ZnO 纳米棒作为 ETL 电池的 J - V 曲线; 不同水热时间的氧化锌纳米棒上钙钛矿的 (b) 稳态 PL 谱, (c) 吸收谱

Fig. 7. (a) J - V curve of batteries with ZnO nanorods as ETL prepared at different hydrothermal times; (b) steady state PL spectrum and (c) absorption spectrum of perovskite on ZnO nanorods with different water heat time.

表 3 不同氧化锌纳米棒水热时间所制备 PSCs 平均性能参数及最佳 PCE

Table 3. Average performance parameters and champion PCE of PSCs from different water heat time of ZnO nanorods.

水热条件/h	Scan directions	V_{oc}/V	$J_{sc}/mA \cdot cm^{-2}$	FF	平均PCE/%	最佳PCE/%
2.5	Reverse	0.77	18.51	0.47	6.71	7.96
5.0	Reverse	0.84	20.99	0.48	8.47	9.63
8.0	Reverse	0.52	17.15	0.43	3.85	6.00

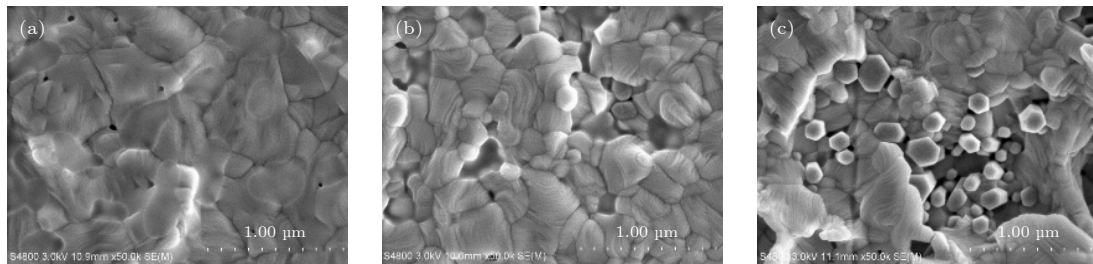


图 8 不同水热时间的氧化锌纳米棒上生长的钙钛矿薄膜的表面形貌 SEM 图 (a) 2.5 h; (b) 5.0 h; (c) 8.0 h

Fig. 8. Surface morphology of perovskite thin films growing on ZnO nanorods at different hydrothermal times SEM diagram: (a) 2.5 h; (b) 5.0 h; (c) 8.0 h.

为进一步验证 ZnO 纳米棒/ $CH_3NH_3PbI_3$ 界面的载流子抽取情况, 我们测试了其稳态 PL 谱, 如图 7(b) 所示. 可以看出 5 h 条件下, 760 nm 处的特征峰强度最低, 因此该界面的电子抽取能力最优, 电子与空穴复合最弱.

图 7(c) 给出了钙钛矿薄膜的吸收光谱. 可以看出 2.5 h 制备的 ZnO 纳米棒上所生长的钙钛矿薄膜的光吸收最弱, 是由于氧化锌纳米棒较短, 钙钛矿渗入到其中的颗粒也较少, 形成的钙钛矿层较薄所导致; 8 h 样品的光吸收强于 2.5 h, 是因为钙钛矿层较厚, 但吸收又弱于 5 h 样品, 是因为虽然其成膜较厚, 但是由于存在“露头”现象的氧化锌纳米棒较多, 破坏了钙钛矿颗粒的成膜一致性, 从而导致光不能被很好的吸收. 因此 5 h 条件下制备的器件的各项参数最优.

4 结 论

利用水热法制备一维氧化锌纳米棒, 系统研究了工艺参数对 ZnO 纳米棒形貌的影响规律, 结果表明纳米棒的长度主要受水热时间和水热温度的调控, 随着水热时间的延长或水热温度的升高, 纳米棒的长度呈现先增加后降低的趋势; ZnO 纳米棒的径向尺寸主要由籽晶旋涂层数和前驱液浓度决定; ZnO 纳米棒生长的垂直性与衬底密切相关, AZO 衬底上的纳米棒的垂直性最好. 以 AZO 为衬底, 以 ZnO 纳米棒为电子传输层, 在大气环境下制备 $CH_3NH_3PbI_3$ 太阳能电池, 器件光电转换效率随水热时间呈现先升高后降低的趋势, 当水热时间为 5 h 时, 由于良好的 ZnO 纳米棒长径比与

CH₃NH₃PbI₃ 层成膜质量, 获得了 9.63% 的最高光电转换效率, 优于目前文献报道的 7.0%(在大气环境下所获得的 AZO/ZnO NRs 结构的 PSCs). 上述研究结果将有助于推动基于氧化锌纳米棒的钙钛矿型太阳能电池的发展, 为推进在空气中低温、低成本制备钙钛矿型太阳能电池提供有益的思路, 促进其进一步商业化应用.

参考文献

- [1] Zhao Y Q, Ma Q, Liu B, Yu Z L, Yang J, Cai M Q 2018 *Nanoscale* **10** 8677
- [2] Yu Z L, Zhao Y Q, He P B, Liu B, Cai M 2019 *J. Phys. Condens. Matter.* **32**
- [3] Zhang J Y, Su J, Lin Z H, Liu M Y, Chang J J 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 181902
- [4] Ding Y F, Zhao Q Q, Yu Z L, Zhao Y Q, Liu B, He P B 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 7433
- [5] Green M A, Ho-baillie A, Snaith H J 2014 *Nat. Photonics.* **8** 506
- [6] Dong Q, Fang Y, Shao Y, Mulligan P, Qiu J, Cao L 2015 *Science* **347** 967
- [7] Kojima A, Teshima K, Shirai Y 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [8] Ma L, Hao F, Stoumpos C C, Phelan B T, Wasielewski M R, Kanatzidis M G 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 14750
- [9] Ogomi Y, Morita A, Tsukamoto S, Saito T, Hayase S 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 1004
- [10] Jung H S, Park N G 2015 *Small* **16** 1613
- [11] Zhang P, Wu J, Zhang T, Wang Y, Liu D, Chen H 2018 *Adv. Mater.* **30** 3
- [12] Tseng Z L, Chiang C H, Chang S H, Wu C G 2016 *Nano. Energy.* **28** 2211
- [13] Zhang Q, Dandeneau C S, Zhou X, Cao G 2009 *Adv. Mater.* **21** 4087
- [14] Wang Z L 2004 *J. Phys. Condens. Matter.* **16** RS29
- [15] Liu H, Huang Z, Wei S, Zheng L, Gong Q 2016 *Nanoscale* **8** 6209
- [16] Law M, Greene L E, Johnson J C 2005 *Nat. Mater.* **4** 455
- [17] Kumar M H, Yantara N, Dharani S, Graetzel M, Mhaisalkar S, Boix P P 2013 *Chem. Commun.* **49** 11089
- [18] Wang H, Yan L, Liu J, Li J 2016 *J. Mater. SCI-Mater. EL* **27** 6872
- [19] Ferrara V L, Maria A D, Rametta G, Noce M D, Veneri P D 2017 *Mater. Res. Express.* **4** 355
- [20] Lang J H, Li X, Liu X Y, Yang J H 2009 *J. Jilin. Normal Univ (Natural Science Edition)* **30** 35 (in Chinese) [郎集会, 李雪, 刘晓艳, 杨景海 2009 吉林师范大学学报(自然科学版) **30** 35]

Morphology control of zinc oxide nanorods and its application as an electron transport layer in perovskite solar cells^{*}

Zhang Chen[#] Zhang Hai-Yu[#] Hao Hui-Ying[†] Dong Jing-Jing Xing Jie
Liu Hao Shi Lei Zhong Ting-Ting Tang Kun-Peng Xu Xiang

(School of Mathematics and Physics, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100084, China)

(Received 15 April 2020; revised manuscript received 12 May 2020)

Abstract

ZnO is a promising electron transport material. It has not only similar energy level position and physical properties to traditional TiO₂, but also excellent light transmittance, conductivity, stability, low cost and low temperature preparation. Studies have shown that the one-dimensional nanostructured electron transport layer has a higher electron transport rate, provides a direct electron transport channel and avoids its being recombined at the grain boundaries, thereby improving carrier collection efficiency. It has also been reported that the electron transport rate of ZnO nanorods is significantly better than that of TiO₂, showing their great potential applications. In perovskite solar cells, the verticality of ZnO nanorods is a key factor affecting device efficiency. The AZO (ZnO:Al) glass, as an inexpensive transparent conductive substrate, is expected to obtain the best verticality because it has no lattice mismatch with ZnO nanorods. And in the field of perovskite solar cells, the light absorbing layer is usually prepared in a glove box and it has obviously not been industrialized. However, there are few reports about perovskite solar cells prepared in atmospheric environment with AZO as substrate and ZnO nanorods as electron transport layer. And it is still much less efficient than the current perovskite solar cells with TiO₂ as the electronic transport layer. It can be seen that further improving the efficiency of the structural battery prepared in the atmospheric environment is an urgent problem to be solved.

In this paper, ZnO nanorods are prepared as an electron transport layer by the hydrothermal method. The effects of hydrothermal temperature, the number of seed layer, the precursor concentration, the substrate type, the hydrothermal time, and the other process parameters on the morphology and crystalline properties of ZnO nanorods are systematically studied, and the growth mechanism is analyzed. The results show that the length of the nanorods is mainly controlled by the hydrothermal time and hydrothermal temperature, and that the radial size is mainly determined by the number of seed layers and the concentration of the precursor solution. And the results also indicate that the verticality of ZnO nanorods' growth is closely related to the substrate, and that the ZnO nanorods on the AZO substrate have the best growth verticality. On this basis, the perovskite solar cell is prepared in the atmospheric environment, and the optimal efficiency of the photovoltaic device prepared with AZO substrate increases from 7.0% reported in the literature to 9.63%. This is of great significance for enriching the design ideas of perovskite solar cells and further reducing costs.

Keywords: zinc oxide nanorods, aluminum-doped zinc oxide substrate, atmospheric environment, perovskite solar cells

PACS: 81.15.-z, 84.60.Jt, 81.05.-t

DOI: 10.7498/aps.69.20200555

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21875223) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 2652017154).

[#] These authors contributed equally.

[†] Corresponding author. E-mail: huiyinghaoL@cugb.edu.cn