

EDTA/SnO₂双层复合电子传输层在钙钛矿电池中的应用

孙盟杰 何志群 郑毅帆 邵宇川

Application of EDTA/SnO₂ double-layer composite electron transport layer to perovskite solar cells

Sun Meng-Jie He Zhi-Qun Zheng Yi-Fan Shao Yu-Chuan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 137201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220074

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220074>

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

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>

低温制备SnO₂电子传输层用于钙钛矿太阳能电池

Low-temperature preparation of SnO₂ electron transport layer for perovskite solar cells

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

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

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

物理学报. 2020, 69(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200555>

氧化镍在倒置平面钙钛矿太阳能电池中的应用进展

Research progress of inverted planar perovskite solar cells based on nickel oxide as hole transport layer

物理学报. 2021, 70(11): 118801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201896>

醋酸纤维素提高CsPbIBr₂无机钙钛矿薄膜质量及其太阳能电池光电性能

Enhancing quality of CsPbIBr₂ inorganic perovskite via cellulose acetate addition for high-performance perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(1): 018802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211074>

界面修饰对有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池性能的影响

Effect of interface modification on performances of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(2): 028402 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201222>

EDTA/SnO₂ 双层复合电子传输层在钙钛矿电池中的应用*

孙盟杰¹⁾²⁾ 何志群³⁾ 郑毅帆^{2)†} 邵宇川¹⁾²⁾

1) (国科大杭州高等研究院, 物理与光电工程学院, 杭州 310024)

2) (中国科学院上海光学精密机械研究所, 中科院强激光材料重点实验室, 上海 201800)

3) (北京交通大学, 光电子技术研究所, 北京 100044)

(2022年1月11日收到; 2022年3月8日收到修改稿)

有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池器件因其高效率受到广泛关注, 而界面问题是制备高效钙钛矿太阳能电池的关键问题之一. 本文研究了一种高效的乙二胺四乙酸 (ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA)/SnO₂ 双层复合结构, 将超薄的 EDTA 层与 ITO(锡-铟氧化物) 电极接触, SnO₂ 层与钙钛矿界面接触, 作为电子传输层 (ETL) 用于制备钙钛矿太阳能电池. 有趣的是, 复合 ETL 的顶部 SnO₂ 侧的表面形态可以通过调整下面的 EDTA 层来进行微调. 通过调整 EDTA 膜厚, 可以调控钙钛矿层结晶过程中的成核过程, 调节了电子传输层与钙钛矿层之间的载流子提取过程. 本文中制备的钙钛矿太阳能电池的回滞效应可以忽略, 并且经过第三方认证, 已经实现了 20.2% 的能量转换效率.

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 界面修饰, 乙二胺四乙酸, 结晶过程

PACS: 72.40.+w, 73.50.Pz, 79.60.Jv

DOI: 10.7498/aps.71.20220074

1 引言

有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 由于其光伏性能的迅速提高而受到广泛关注, 其效率从 2009 年的 3.8%^[1] 快速增大到 2020 年的 25.7%^[2]. 在目前常用的平面 n-i-p 结构钙钛矿太阳能电池中, 使用致密 TiO₂ 层作为 ETL 时表现出较高的 PCE(power conversion efficiency), 但这类器件往往表现出较高的 *J-V* 回滞现象^[3,4] 和 UV 光照下的敏化降解^[5,6]. ZnO 因其优良的光电性能而得到广泛的开发和应用, 但使用 ZnO 作为 ETL 的 PSCs 热稳定性差, 回滞现象高, 器件效率低^[7]. 为了实现高效稳定的 PSCs, 需要找到更优秀的 ETL 材料.

在 2015 年, Dong 等^[8] 首次提出使用氧化锡 (SnO₂) 用作 ETL 来制造传统的 PSCs. 低温溶液法制备的 PSCs 表现出良好的性能^[9-11]. SnO₂ 由于具有良好的光透射性^[12], 在紫外线照射下稳定性好^[5], 电子迁移率高^[12], 低温加工性好^[13] 等优点, 被广泛应用于 PSCs 中作为 ETL. 然而, 在低温下通过纳米粒子胶体分散体的旋涂制备的 SnO₂ 层表面粗糙, 有针孔和裂纹^[14]. 许多课题组已经做了很多工作来解决这个问题. Ke 等^[15] 使用了 PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyrilic acid methyl ester); Yang 等^[16] 制备了 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (3-amino-propyltriethoxysilane) 自组装材料对 SnO₂ 与钙钛矿层的界面进行了修饰. Ma 等^[17] 还引入了 MgO 层来修饰界面以延缓电子/空穴复合. Li 等^[18] 在

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFE0118000)、国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 52103279, 62104234) 和上海市青年科技英才扬帆计划 (批准号: 21YF1454000) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yifanzheng@siom.ac.cn

SnO₂ 和钙钛矿之间插入了一种二硼化物 (bis(catecholato)diboron), 作为一种有效的界面改进剂, 可以促进电子的萃取, 减少载流子的复合. Wang 等^[14] 引入了由 WO_x 和 SnO₂ 非晶层组成的双层 ETL, 堵塞孔洞, 增大钙钛矿的晶粒尺寸. 到目前为止, 在 SnO₂ 与钙钛矿层的能级排列和界面接触方面仍存在问题. 为了进一步提高器件性能, 还缺乏更合适的界面修饰技术.

乙二胺四乙酸 (EDTA) 是一种能够与 Mg²⁺, Zn²⁺, Sn²⁺ 等二价金属离子结合的螯合剂^[19], 可以与金属离子结合而改变材料性质. 有文章报道将 EDTA 与 ZnO^[20] 或 SnO₂^[21] 前驱体混合, 形成混合电子传输层, 用于聚合物或钙钛矿太阳能电池. 另有报道将 EDTA^[22] 或 EDTA 的钠盐 (依地酸二钠, EDTA-Na)^[23] 用作界面材料, 优化聚合物太阳能电池的性能. 然而对于 EDTA 修饰层的应用对传输层特性以及器件效率性能的影响仍需进一步研究.

本文提出了一种双层复合 ETL, 由超薄的 EDTA 中间层和低温溶液法制备的 SnO₂ 层双层复合组成. 研究发现, 通过改变 EDTA 中间层厚度, 可以调节钙钛矿晶粒尺寸, 优化器件电荷收集效率, 显著提高 PSCs 的光伏性能.

2 实验部分

2.1 材料准备

碘化铅 (II) (lead(II) iodide, PbI₂, 99.99%)、甲基溴化铵 (methylammonium bromide, MABr, 98%)、甲基氯化铵 (methylammonium chloride, MACl, 98%)、碘化甲脒 (formamidinium iodide, FAI, 98%) 以及 2-苯乙胺氢碘酸盐 (2-phenylethylamine hydroiodide, PEAI, 99.5%) 从 TCI 公司购置. SnO₂ 水溶液 (质量分数为 15%) 从 Alfa Aesar 公司购置. 4-叔丁基吡啶 (4-tert-butylpyridine, TBP, 96%)、双 (三氟甲基磺酰) 亚胺锂 (lithium bis(trifluoromethyl-sulphonyl) imide, Li-TFSI, 99%) 以及聚 [双 (4-苯基) (2, 4, 6-三甲基苯基) 胺] (poly[bis(4-phenyl)(2, 4, 6-tri-methylphenyl)amine], PTAA, $\bar{M}_n=17400$) 从西安宝莱特公司购置. 异丙醇 (IPA, 99.5%), N, N-二甲基甲酰胺 (DMF, 99.8%), 二甲基亚砷 (DMSO, 99.8%), 甲苯 (99.8%), 碘化铯 (CsI, 99.999%), 碘化铷 (RbI, 99.9%) 以及乙二胺四乙酸 (EDTA, 98.5%)

从 Sigma-Aldrich 公司购置.

EDTA 溶液配制: 将 EDTA 粉末溶于去离子水, 制成浓度为 0.1—0.3 mg/ml 的溶液备用. SnO₂ 前驱液: 将购置的 SnO₂ 纳米颗粒分散液使用去离子水稀释到质量分数为 2.67% 备用. SnO₂: EDTA 混合前驱液: 将 2 mg EDTA 粉末加入 10 mL 质量分数为 2.67% 的 SnO₂ 前驱液中, 磁力搅拌 2 h 得到 SnO₂: EDTA 混合前驱液.

2.2 薄膜制备

用去离子水、丙酮和 IPA 依次清洗 ITO 玻璃衬底, 然后转入 UVO 处理室, 处理 10 min 备用.

在制备双层 EDTA/SnO₂ 复合 ETL 过程中, 将不同浓度的 EDTA 溶液旋涂在 ITO 表面形成超薄 EDTA 薄膜. 旋涂转速为 5000 r/min, 旋涂时间为 30 s, 然后在 150 °C 的空气中退火 10 min. 基片冷却到室温后, 在 EDTA 层的顶部旋涂 SnO₂ 层, 旋涂条件为 4000 r/min, 30 s, 然后在空气中 150 °C 退火 30 min. 制备了双层 SnO₂/EDTA 复合 ETL 的做法与 EDTA/SnO₂ 复合 ETL 正好相反. 混合型 SnO₂: EDTA 复合 ETL 制备方法为将 SnO₂: EDTA 混合前驱体直接旋涂在 ITO 衬底上, 旋涂条件为 4000 r/min, 30 s, 然后在空气中 150 °C 退火 30 min.

在使用两步法制备混合离子钙钛矿薄膜时, 使用的第一步前驱体溶液为 PbI₂-CsI-RbI 溶液, 溶液 PbI₂ 摩尔浓度为 1.3 mol/L, 溶剂为 DMF 和 DMSO 体积比 19:1 的混合溶剂, 同时在这一步前驱体溶液中加入 30 μL 的 CsI 溶液 (溶剂 DMSO, 摩尔浓度 1.5 mol/L) 和 30 μL RbI 溶液 (溶剂为 DMF 和 DMSO 体积比 4:1 的混合溶剂, 摩尔浓度为 1.5 mol/L). 第二步前驱体溶液为 FAI, MABr, MACl 的混合溶液, 溶剂为异丙醇, 浓度分别为 60, 6, 6 mg/mL. 在手套箱环境中, 在 ITO/ETL 衬底上旋涂第一步前驱体溶液, 旋涂转速为 2000 r/min, 旋涂时间为 30 s, 旋涂完成后在 70 °C 下退火 1 min 后降温至常温. 接下来旋涂第二步前驱体溶液, 旋涂转速同样为 2000 r/min, 旋涂时间为 30 s, 旋涂完成后将基片移至手套箱外的加热平台, 在相对湿度为 35%—40% 的空气环境中退火 20 min, 退火温度 150 °C. 退火完成后把制成的钙钛矿薄膜放回手套箱中, 通过热蒸发制备 100 nm 厚度的金电极.

2.3 材料器件表征

表面的显微图像通过场发射扫描电子显微镜 (SEM, 型号为 ZEISS Gemini SEM 300) 拍摄, 设备在二次电子模式下工作, 使用 15 kV 的电子束加速, 工作距离为 7.5 mm, 放大倍率 2 万倍. 用 X 射线衍射仪 (XRD, 型号为 Bruker, D8 advance) 测量了钙钛矿膜的结晶. 使用原子力显微镜 (AFM, 型号为 Asylum Research Cypher S) 评估薄膜表面形貌. 利用紫外-可见-近红外光谱仪 (型号为 Shimadzu UV-3101PC) 对薄膜样品的紫外-可见-近红外吸收光谱进行表征. 用 Horiba Nanolog FL3-2iHR 荧光光谱仪和 Horiba Delta flex 超快寿命荧光光谱仪分别测量稳态和时间分辨光致发光 (PL 和 TRPL) 光谱.

光伏电池的电流-电压特性测试在大气环境下进行 (温度 25 °C, 湿度 30%—40%), 测量使用的源表为 Keithley 2635B, 使用的 AM1.5G 标准太阳模拟器来自 Crowntech Inc. (型号为 SOLARBEAM-02-3A), 并使用 MARK 限定有效面积. 利用 EQE 测量系统 (型号为 Zolix Solar Cell Scan 100) 测量光伏电池的外部量子效率 (EQE). 本工作制备的典型器件光电转化效率在中国国家计量研究所进行了第三方认证.

3 结果与讨论

3.1 EDTA 与 SnO₂ 修饰层的组成

实验中, PSCs 采用 n-i-p 结构, 即 ITO/ETL/Perovskite/PTAA/Au. 使用两步连续沉积法制备了原料成分为 Cs_{0.035}Rb_{0.035}FA_{0.66}MA_{0.27}PbI_{2.73}Br_{0.1}Cl_{0.17} 的钙钛矿薄膜. 根据文献 [24] 方法进行调节, 在 PbI₂ 前驱体中加入了微量的 CsI 和 RbI, 以提高金属卤化物层的质量. 为了提高 SnO₂ 电子传输层的性能, 选择使用 EDTA 对 SnO₂ 层进行复合结构的改性. 制备了多种组合的复合 ETLs, 包括 SnO₂: EDTA 混合结构、双层 SnO₂/EDTA 结构或双层 EDTA/SnO₂ 结构, 并尝试了光伏器件. ETLs 制备方法见实验部分. 测量了不同 ETL 组合器件的电流-电压 (*J-V*) 特性 (如图 1 所示), 器件的光伏参数如表 1 所示.

图 1 中的 EDTA 前驱体溶液浓度均为 0.2 mg/mL. 从表 1 可以看出, 使用 SnO₂ 作为 ETL

的器件性能较好, PCE 为 18.32%. 相比之下, 单一的 EDTA 层似乎不适合作为该器件的电子传输层, 因为该器件短路电流、开路电压和填充因子都较低, 使其 PCE 随之降低, 仅为 16.43%. 利用 EDTA 在水中的溶解性, 使用少量的 EDTA 掺杂到 SnO₂ 中, 形成 SnO₂: EDTA 共混的复合层. 与使用 SnO₂ 作为 ETL 的器件相比, 使用混合 ETL 的设备性能略有提高, 其器件的 *V*_{OC} 得到了改善, 但 *J*_{SC} 却降低了. 因此, 与原始的 SnO₂ 设备相比, 具有混合 ETL 层的设备的 PCE 稍微提高到 19.05%.

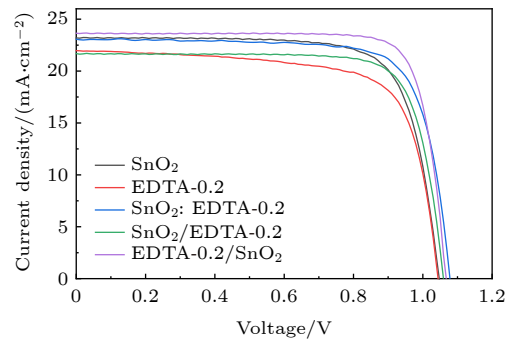


图 1 使用不同 EDTA 排布方法制备的 PSCs 的 *J-V* 特性图
Fig. 1. *J-V* characteristics of PSCs with different arrangement mode of using EDTA.

表 1 用不同方法使用 EDTA 制备 ETL 的器件的光伏参数表

Table 1. Photovoltaic parameters derived from *J-V* measurements of devices prepared with different ways of using EDTA.

(ITO)/ETL	<i>V</i> _{OC} /V	<i>J</i> _{SC} /(mA·cm ⁻²)	FF /%	PCE /%
SnO ₂	1.047	23.20	75.42	18.32
EDTA(0.2 mg/mL)	1.044	21.97	71.63	16.43
SnO ₂ : EDTA ^a	1.077	23.07	76.67	19.05
SnO ₂ /EDTA (0.2 mg/mL)	1.059	23.55	78.59	18.05
EDTA (0.2 mg/mL)/SnO ₂	1.068	23.65	81.37	20.55

^a 溶液中 SnO₂: EDTA 质量比为 133.5:1.

接下来制备了具有双层结构的 ETL. 更有趣的是, 如果将 SnO₂-EDTA 的两层涂层按不同的顺序涂覆, 则可以完全改变器件的性能. 在 ITO/SnO₂ 表面上简单涂覆 EDTA 层形成双层 SnO₂/EDTA 复合 ETL, 器件性能迅速降低至 18.05%. 然而, 如果 ETL 采用相反的两层顺序构建, 即双层 EDTA/SnO₂ 复合 ETL, 则该器件表现出更为优越的性能. 该装置各项参数 (*J*_{SC}, *V*_{OC}, FF) 均得到提高, PCE

的大幅提高到 20.55%, 远远超过了单 EDTA 或单 SnO₂ 或者所有其他的 EDTA-SnO₂ 组合作为 ETL 的性能. 因此, 后续研究采用了 EDTA 侧与 ITO 接触, SnO₂ 侧与钙钛矿活性层界面的双层 EDTA/SnO₂ 复合 ETL. 其制造过程的原理图如图 2 所示.

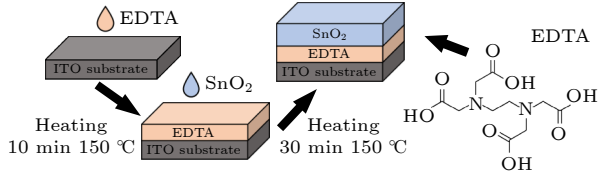


图 2 在 ITO 电极上通过旋涂的方法制备 EDTA/SnO₂ 双层 ETL 的示意图
Fig. 2. A schematic diagram of the double-layered EDTA/SnO₂ composite layer prepared via spin-coating of EDTA and SnO₂ in sequence on top of an ITO electrode.

3.2 EDTA/SnO₂ 复合 ETL 上钙钛矿薄膜的表面形貌与结晶特性

为了解与双层 EDTA/SnO₂ 复合 ETL 的功能相关的物理机制, 研究了 ETL 和钙钛矿的物理性质. 首先研究 EDTA 层的加入对钙钛矿层表面形

貌与结晶特性的影响. 在制备钙钛矿薄膜之前, 在 ITO 衬底上制备了一系列 EDTA/SnO₂(40 nm) 双层复合层, 其中 EDTA 前驱体溶液浓度在 0—0.3 mg/mL 范围内变化, 而 SnO₂ 厚度不变. 在 SnO₂ 表面上沉积了钙钛矿活性层 (约 600 nm). 令人惊讶的是, EDTA 中间层厚度的微小变化导致钙钛矿薄膜的表面形貌发生了明显的变化. 在 SEM 下可以清楚地观察到钙钛矿薄膜的表面, 如图 3 所示.

从图 3(a)—(e) 可以看出, 随着 EDTA 前驱体溶液浓度的变化, 钙钛矿薄膜的晶粒尺寸有明显的变化. 钙钛矿薄膜的晶粒尺寸分布如图 3(f) 所示, 晶粒尺寸列于表 2 中. 钙钛矿薄膜的平均晶粒尺寸随 EDTA 溶液浓度的增大而增大. 在 EDTA 溶液浓度为 0.2 mg/mL 的时候, 双层 EDTA/SnO₂ 复合 ETL 上制备的样品达到最大粒径 (平均粒径约 925 nm). 在此之后, 进一步增大 EDTA 溶液浓度, 会导致钙钛矿晶粒尺寸逐渐减小. 根据实验现象, 发现随着 ETL 复合材料中的 EDTA 中间层厚度变化, 在没有直接接触的情况下, 钙钛矿薄膜中晶粒尺寸随之显著变化, 但是变化规律并不是一直增大或一直减小.

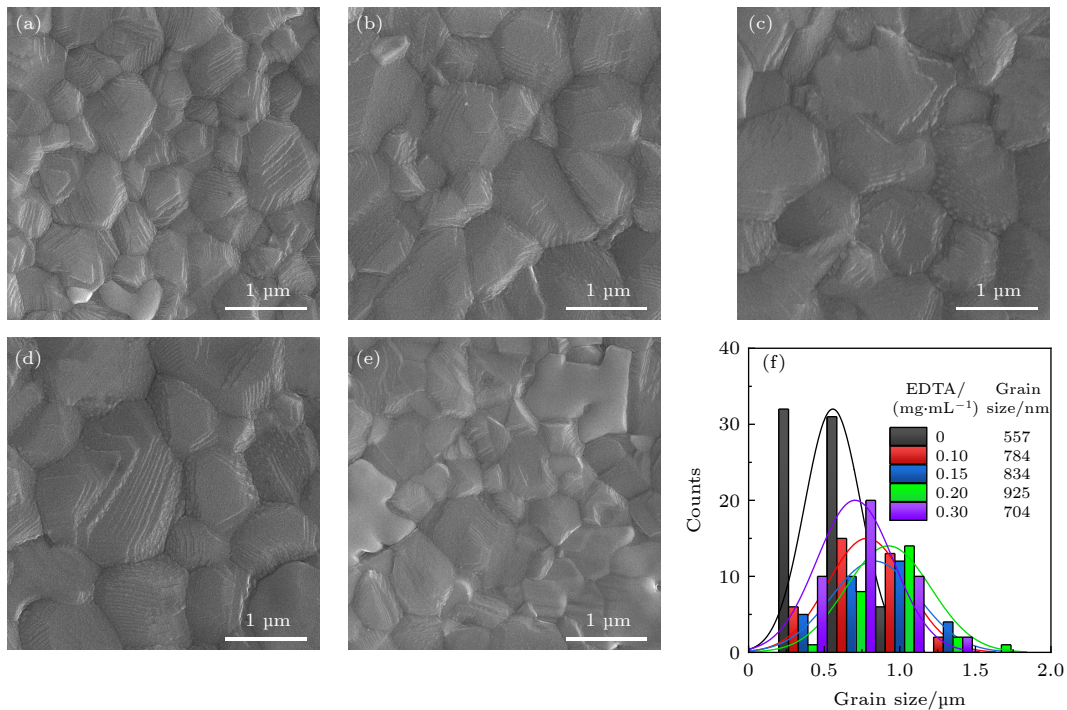


图 3 在不同 EDTA 溶液浓度的双层 EDTA/SnO₂ 复合 ETL 上制备的钙钛矿薄膜样品的 SEM 图像 (a) 无 EDTA (b) 0.1 mg/mL (c) 0.15 mg/mL (d) 0.2 mg/mL (e) 0.3 mg/mL. (f) 使用 Image-Pro 软件根据 (a)—(e) 进行计算得出的粒分布

Fig. 3. SEM top surface images of perovskite film specimens fabricated on double-layered EDTA/SnO₂ composite ETLs with different EDTA precursors: (a) No EDTA; (b) 0.1 mg/mL; (c) 0.15 mg/mL; (d) 0.2 mg/mL; (e) 0.3 mg/mL; (f) particle size distribution calculated according to (a)–(e) using Image-Pro software.

表 2 EDTA/SnO₂ 表面钙钛矿薄膜的结晶特性
Table 2. The crystallization of the perovskite films on top of the EDTA/SnO₂ surface.

EDTA concentration/ (mg·ML ⁻¹)	Perovskite films			
	SEM Grain size/nm	X-ray diffraction		
		2θ at (100)/(°)	Intensity at (100)	ΔL at (100)/nm
0	557	14.00	0.543	516
0.1	784	14.00	0.671	765
0.15	834	14.00	0.839	811
0.2	925	14.00	1.000	888
0.3	704	14.00	0.756	664

接下来通过 XRD 分析了在双层 EDTA/SnO₂ 复合材料表面制备的钙钛矿薄膜的结晶特性, 如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 不同样品的衍射峰位置大致相似, 钙钛矿和 PbI₂ 残余晶态的衍射峰共存. 通过软件, 使用一个立方晶格 (*Pm* $\bar{3}$ *m*(221) 空间群, $a = b = c = 6.318 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), 晶胞体积为 252.2 \AA^3) 进行拟合, 在 $2\theta = 14.0^\circ, 19.8^\circ, 24.4^\circ$ 和 28.2° 位置的衍射峰的密勒指数 (*hkl*) 分别为 (100), (110), (111) 和 (200), 得到的晶体结构与文献 [24, 25] 报道的一致. 与此同时, 在晶体中也有少量的四方晶格 (*I4/mcm*(140) 空间群, $a = b = 8.871 \text{ \AA}$, $c = 12.705 \text{ \AA}$), 导致主衍射的不对称展宽. 然而, 由于衍射距离太近, 使用 XRD 无法分辨这两个结构 [24]. 通过高斯分布模拟, 可以从主要峰位: 立方晶格 (100) 衍射峰中分离出一个小的重叠肩 (来自四方晶格 (110)). 此外, 在 $2\theta = 10^\circ$ 位置

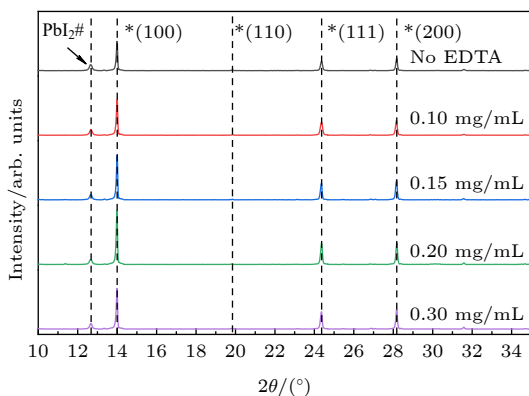


图 4 沉积在双层 EDTA (mg/mL)/SnO₂ 复合膜上钙钛矿样品的 X 射线衍射图, EDTA 溶液浓度为 0—0.3 mg/mL
Fig. 4. X-ray diffraction diagrams from perovskite specimens deposited on double-layered EDTA (mg/ml)/SnO₂ composite films of varying EDTA concentration ranging from 0 to 0.3 mg/mL as indicated.

附近存在一个非常弱的衍射峰, 这可能是 Rb⁺ 阳离子没有融入主要立方结构的钙钛矿晶格, 而是额外产生了一个新的钙钛矿相 [26]. 在这种情况下, 不能观察到低浓度 Cs⁺ 阳离子对钙钛矿材料晶体结构的影响.

从 XRD 衍射图中可以发现衍射强度的发生了明显变化, 如表 2 所示. 可以看出, 随着 EDTA/SnO₂ 复合 ETL 中 EDTA 前驱体浓度的增加, (100) 峰位的衍射强度开始增大, 在 EDTA(0.2 mg/mL)/SnO₂ 复合 ETL 上制备的钙钛矿膜中衍射强度达到了最大值. EDTA 前驱体浓度超过 0.2 mg/mL 之后, (100) 峰位的衍射强度降低 (见图 4 和表 2). 计算了 (100) 峰位的半高全宽 (Δq), 这里衍射向量 q 被定义为 $4\pi\sin\theta/\lambda$, 其中 θ 是衍射角的一半. Δq 这一参数可以用来评价钙钛矿结晶的质量, 峰宽的变化代表钙钛矿薄膜中有序度或晶体质量的变化. 可以使用相干长度 (ΔL) 来量化这个变化, 相干长度与相应的晶体结构大小相关, 被定义为 $\Delta L = 2\pi/\Delta q$ [27–29]. 随着 EDTA 前驱体浓度的增大, ΔL 先增大后减小, 在衍射强度最大的器件上 ΔL 达到最大值. 晶体结构的变化趋势与扫描电镜观察结果基本一致. SEM 和 XRD 测量结果的尺寸值略有不同, 这可能是由于不同技术的统计平均值和采样范围不同造成的. XRD 的结果再次说明了, 当钙钛矿薄膜在 EDTA(0.2 mg/mL)/SnO₂ 复合 ETL 上制备时, 晶体结构的尺寸最大.

由此引出了问题: 在没有直接接触的情况下, EDTA/SnO₂ 复合结构中的 EDTA 中间层如何影响钙钛矿薄膜的生长? 因此, 了解 EDTA 中间层的功能对于揭示其与钙钛矿结晶的关系及其下的物理机制是很重要的.

接下来利用 AFM 测量了双层 EDTA/SnO₂ 复合表面的表面粗糙度, 其形貌如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 在直接涂覆在 ITO 表面上的 SnO₂ 薄膜中, SnO₂ 的粒径约为 100 nm; 而在 (ITO)/EDTA 衬底上沉积的 SnO₂ 则形成了尺寸较小的细小颗粒 (约 20 nm) 的薄膜. 这意味着 EDTA 层可能起到防止 SnO₂ 纳米颗粒团聚的作用. 均方根表面粗糙度 ($R_{\text{RMS}} = \sqrt{(R_1^2 + R_2^2 + \dots + R_n^2)/n}$) 经过计算, 被标注在图 5 中. 研究发现, 当 EDTA 溶液浓度在 0.15—0.2 mg/mL 之间, 非常薄的时候, EDTA/SnO₂ 复合薄膜的粗糙度相对较小. 随着 EDTA 溶液浓度为 0.2 mg/mL 时, 复合层的粗糙度达到最

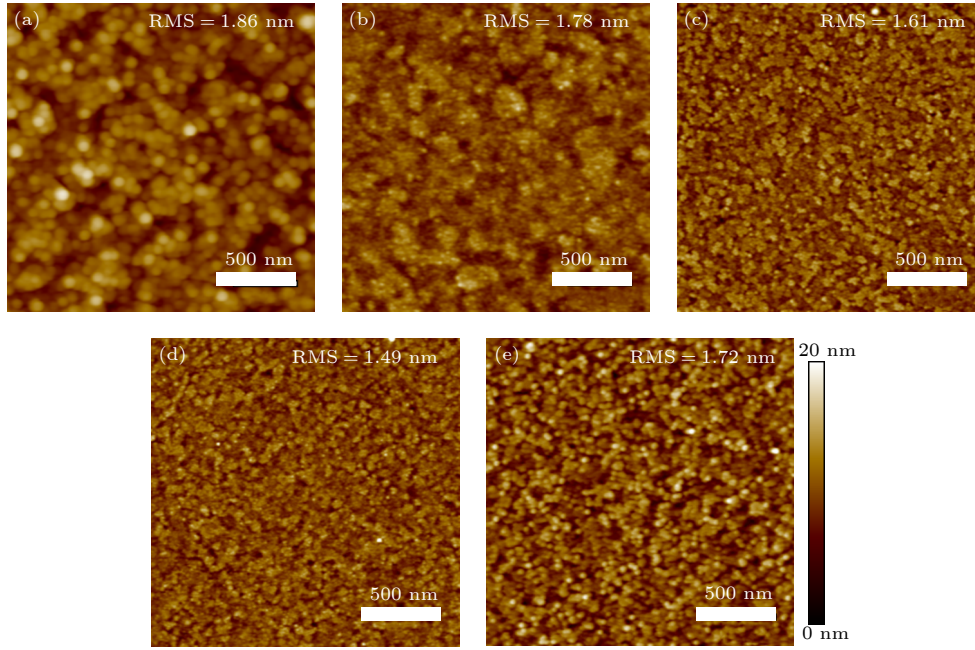


图5 SnO_2 薄膜的 AFM 图像 (a) 在 ITO 衬底上, 在有不同厚度的 EDTA 中间层的 ITO/EDTA 衬底上, 使用的 EDTA 溶液浓度分别为 (b) 0.1, (c) 0.15, (d) 0.2 以及 (e) 0.3 mg/mL

Fig. 5. AFM images of SnO_2 films on an ITO substrate (a) or a substrate having EDTA interlayer with a concentration of (b) 0.1, (c) 0.15, (d) 0.2, and (e) 0.3 mg/mL.

小值 1.49 nm(见图 5(d)). 当 EDTA 溶液浓度超过 0.3 mg/mL 时, 复合层的表面粗糙度会再次升高. 具有更细粒度, 表面更加光滑的 ETL 可以减少界面应力, 使钙钛矿生长的核分布均匀^[14,30].

在此基础上可以解释钙钛矿结晶过程的变化: 当衬底表面粗糙度增大时, 钙钛矿与 ETL 复合材料的界面面积增大, 导致缺陷波动增大, 这可以促进结晶核形成, 产生较高的成核密度, 使钙钛矿晶粒变小. 双层 EDTA/ SnO_2 复合表面的表面粗糙度随着 EDTA 前驱体溶液浓度的增加而先减小后增大, 这与钙钛矿薄膜晶粒大小变化规律相一致. 这说明钙钛矿材料的结晶可以通过衬底表面粗糙度来进行控制.

3.3 EDTA/ SnO_2 复合 ETL 对钙钛矿薄膜的光物理性质的影响

本小节研究了在 SnO_2 或双层 EDTA/ SnO_2 复合 ETLs 上制备的钙钛矿薄膜的基本光物理性质. 首先, 对钙钛矿薄膜的光学吸收光谱进行了测量, 如图 6(a) 所示, 这些吸收光谱非常相似. 接下来把吸收光谱转化成 Tauc plots, 通过将 Tauc plots 的曲线的线性区域延伸到 E 轴得到的截距, 来确定材料的光学带隙 (E_g)^[31], 如图 6(b) 所示, 双层

EDTA/ SnO_2 复合层的 E_g 约为 1.557 eV.

接下来采用稳态和瞬态光致发光 (PL) 方法研究了 EDTA/ SnO_2 复合 ETL 对钙钛矿层载流子输运动力学的影响. 从稳态 PL 谱 (图 6(c)) 中可以发现, 如果将钙钛矿薄膜沉积在具有 EDTA 中间层的 ETL 上, 则该薄膜的荧光发射将被淬灭. 随着 ETL 中 EDTA 中间层前驱体溶液浓度的增大, PL 强度先减小后增大. 当 EDTA 中间层前驱体溶液浓度为 0.2 mg/mL 时, 复合 ETL 上制备的钙钛矿薄膜的 PL 发射最弱.

在瞬态荧光光谱的测量中, 利用 479 nm 激光二极管作为激发光源, 在 800 nm 处进行监测, 得到的光谱如图 6(d) 中的散点所示. 对瞬态荧光光谱进行双指数拟合, 拟合图线绘制于图 6(d) 中的实线, 具体参数见表 3. 由表 3 可知, 瞬态荧光光谱的衰减分成两个过程: 快速衰减过程 τ_1 (33.8—48.7 ns) 和慢速衰减过程 τ_2 (465.5—745.4 ns). 本文制备的钙钛矿薄膜的平均衰减时间 τ_{avg} 通过 (1) 式进行计算, 由表 3 可知, τ_{avg} 在 361.9—652.3 ns 之间. 随着 EDTA 前驱体浓度的逐渐增大, τ_{avg} 先逐步降低然后升高, EDTA(0.2 mg/mL)/ SnO_2 复合 ETL 上制备的钙钛矿薄膜的平均寿命值最小, 为 361.9 ns. 从瞬态荧光光谱的实验结果中再次

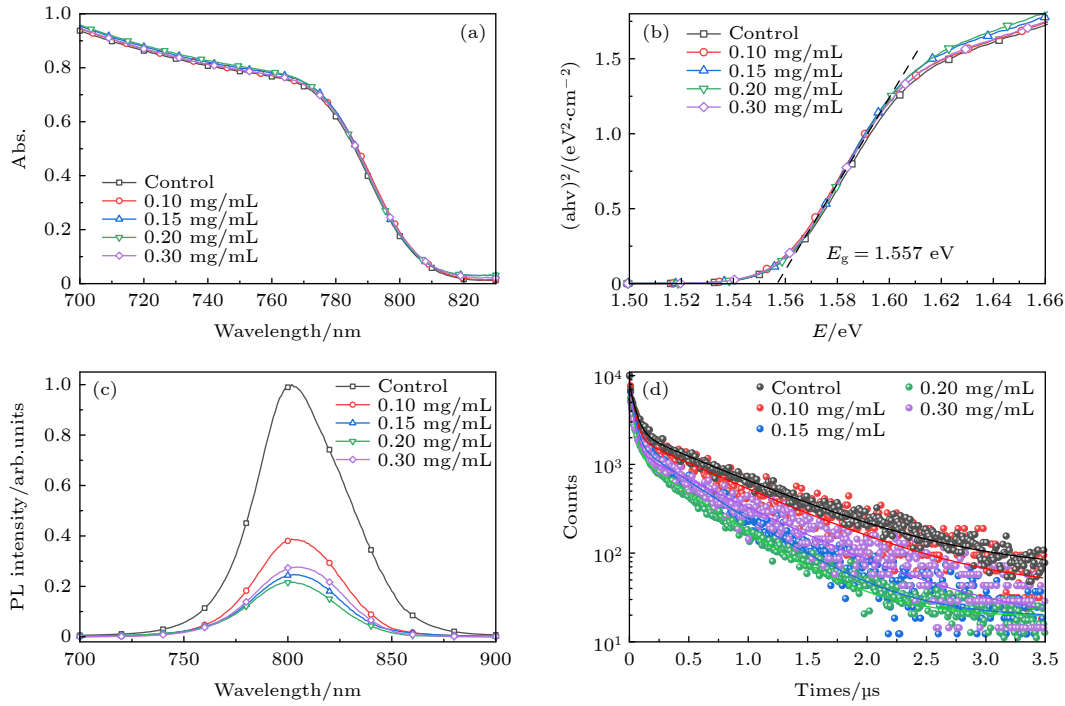


图6 在使用不同浓度的EDTA前驱体溶液的EDTA/SnO₂复合ETL上制备的钙钛矿薄膜的 (a) 吸收光谱; (b) Tauc-Plot图分析光学带隙 (E_g); (c) 稳态PL光谱 (479 nm 激发); (d) TRPL 光谱 (800 nm 监测)

Fig. 6. (a) Absorbance spectra, (b) Tauc plot to analyze optical band gap (E_g), (c) steady-state PL spectra (excited at 479 nm), and (d) TRPL spectra (excited at 479 nm and monitored at 800 nm) of perovskite films with different concentration of EDTA precursors.

表3 由沉积在纯 SnO₂ 表面或 EDTA/SnO₂ 复合表面的钙钛矿薄膜的 TRPL 光谱的双指数拟合得到的衰减时间

Table 3. Decay times obtained by a biexponential fit of TRPL spectra from perovskite films deposited on a pure SnO₂ surface or on EDTA/SnO₂ composite surfaces.

EDTA concentration/ (mg·mL ⁻¹)	τ_1 /ns	A_1 /% ^a	τ_2 /ns	A_2 /% ^a	τ_{avg} /ns
0	48.7	70.2	745.4	29.8	652.3
0.1	38.3	78.1	710.9	21.9	602.4
0.15	36.8	78.1	484.4	21.9	389.0
0.2	33.8	81.3	465.5	18.7	361.9
0.3	35.3	80.9	659.6	19.1	544.6

^a A_i is the fraction of τ_i component.

发现, 晶粒最大的钙钛矿薄膜的荧光衰减速度越大, 平均寿命越短. τ_{avg} 表达式为

$$\tau_{avg} = \frac{\sum A_i \tau_i^2}{\sum A_i \tau_i}. \quad (1)$$

如果 PL 发生淬灭同时有额外的荧光发射出现, 则说明出现了能量转移; 而在实验中发现, PL

发生淬灭并且没有伴随额外的荧光发射, 这是一种电荷 (电子) 转移过程的一种指示. 发现在双层 EDTA (0.2 mg/mL)/SnO₂ 复合表面上制备的钙钛矿层晶粒最大, PL 强度最小, 衰减时间最短.

在钙钛矿薄膜中, PL 衰变的基本光物理机制仍存在争议. 文献 [32–34] 表明快速衰减过程 (τ_1) 与无辐射过程相关, 慢速衰减过程 (τ_2) 与钙钛矿层内的辐射过程相关. 在表 3 中实验结果表明, 快速衰变过程 (τ_1) 占据了相对较高的比例分数 (70%–81%), 衰减率增大 (寿命缩短) 的趋势与 EDTA 溶液浓度增加的趋势相符合. 高比率快速衰变 (A_1) 表明非辐射复合机制在衰变过程中起重要作用. 沉积在 EDTA (0.2 mg/mL)/SnO₂ 复合 ETL 表面的钙钛矿薄膜的 PL 的强烈淬灭效应和快速衰减同时出现, 表明 PL 淬灭效应的原因在于界面处的载流子传输效率提高, 在界面处打开了一个有效的电荷转移通道, 降低了能量损失.

上述证据表明, 在这些钙钛矿薄膜的光物理过程中, ETL/钙钛矿界面的有效电荷输运起了主导作用, 在这一过程中, 钙钛矿薄膜中的辐射复合被淬灭, 同时 PL 衰减速度大幅增大.

3.4 EDTA/SnO₂ 复合 ETL 对钙钛矿电池器件性能的影响

根据前面的研究, 在 EDTA/SnO₂ 复合 ETL 的基础上制备了常规 n-i-p 结构的钙钛矿太阳能电池 (PSCs). 制备钙钛矿使用的原材料组分比例为 Cs_{0.035}Rb_{0.035}FA_{0.66}MA_{0.27}PbI_{2.73}Br_{0.1}Cl_{0.17}. PSCs 的具体结构为 ITO/EDTA/SnO₂/perovskite(约 600 nm)/PTAA(10 nm)/Au, 其中器件 0—4 表示 EDTA 前驱体溶液浓度为 0, 0.1, 0.15, 0.2 和 0.3 mg/mL 时制得的器件. 在标准太阳光模拟器下 (AM 1.5G, 100 mW/cm²) 测量了电池器件的 *J-V* 特性曲线, *J-V* 曲线图如图 7(a) 所示, 器件的光伏参数列于表 4, 图 7 与表 4 中 FS 表示正向扫描, 即从 0 V 扫描至开路电压, RS 表示反向扫描, 即从开路电压扫描至 0 V.

从图 7 与表 4 可以看出, 使用双层 EDTA/SnO₂ 复合材料作为 ETL 制备的器件总体上比对比器件 (使用原始 SnO₂ 作为 ETL) 表现出更好的光伏响应. 如图 7(a) 所示, 当 EDTA 前驱体溶液浓度从 0 增加到 0.2 mg/mL 时, 器件性能逐步提高. 然而, 如果 EDTA 前驱体溶液浓度进一步增加, 器件的性能

就会恶化. 当 EDTA 前驱体溶液浓度为 0.2 mg/mL 时, 器件性能最高. 然而, 如果 EDTA 溶液浓度进一步增加, 器件的性能就会恶化. 经过仔细分析, 我们发现在对比器件与最佳器件之间的短路电流 J_{SC} 从 23.20 增加到 23.65 mA·cm⁻², 开路电压 V_{OC} 从 1.047 增加到 1.068 V, 增长值很小; 而填充因子 FF 有显著改善, FF 从 75.35% 增加到 81.37%. 最佳器件的 EDTA 前驱体溶液浓度为 0.2 mg/mL, 该器件在反向扫描的 PCE 中达到了 20.55%.

外量子效率 (EQE) 体现了 300—900 nm 范围内的电流贡献, 如图 7(b) 所示. 经过积分计算得到的电流密度 (*J*) 的变化规律证实了用双层 EDTA/SnO₂ 复合 ETL 制备的太阳能电池的光电流略有增强. 在 EDTA(0.2 mg/mL)/SnO₂ 复合 ETL 上制备的器件 EQE 最高, 为 90.6%, 积分电流密度为 23.5 mA/cm², 与从相应器件测得的 J_{SC} 相符合.

由表 4 可知, 随着 EDTA 夹层厚度的增大, 器件的并联电阻 (R_p) 先增大后减小, 串联电阻 (R_s) 则先减小后增大, EDTA 前驱体溶液浓度为 0.2 mg/mL 时 R_p 达到最大值, R_s 达到最小值, 这反映了活性层和传输层接触良好, 电荷抽取效率最高.

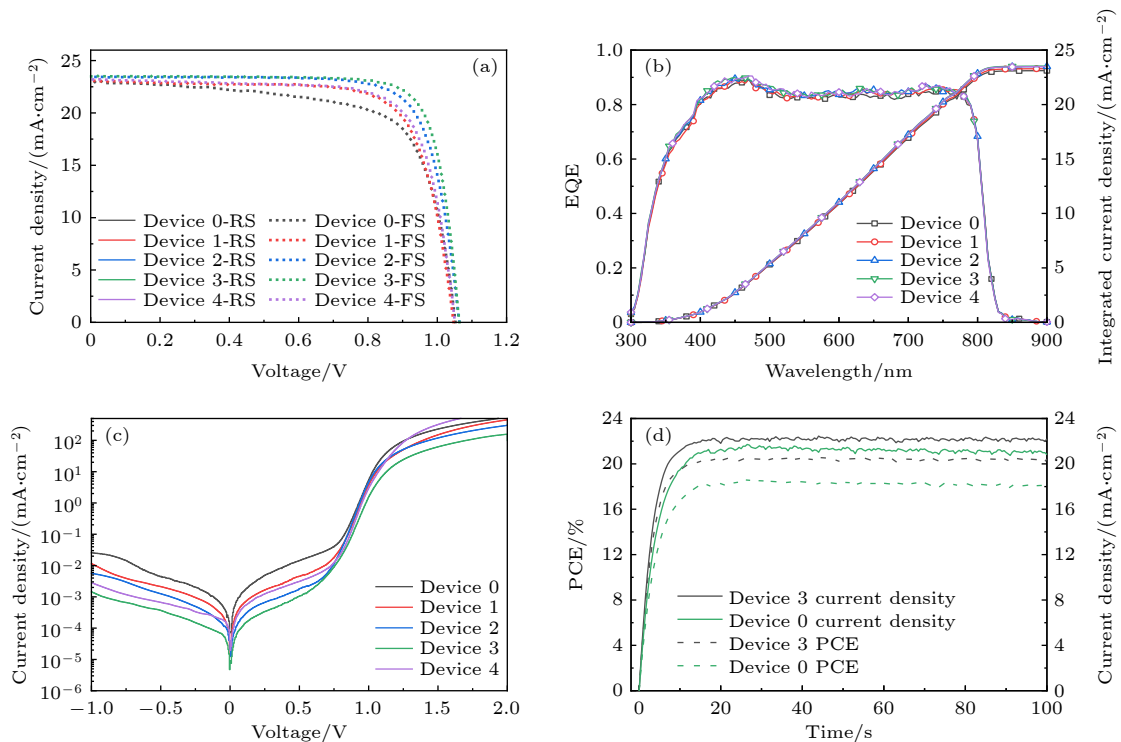


图 7 使用不同厚度的 EDTA 中间层构成的 EDTA/SnO₂ 复合 ETL 的 PSCs 的性能 (a) *J-V* 特性曲线; (b) EQE 光谱; (c) 暗电流曲线以及 (d) Device 0 和 3 稳定在最大功率点处输出功率和光电流测量

Fig. 7. Performance of PSCs: (a) *J-V* characteristics under a standard solar illumination; (b) EQE spectra; (c) *J-V* characteristics under darkness measured from Device 0 to Device 4, and (d) Stabilized PCEs and *J* at the maximum power point measured from Device 0 and Device 3.

表 4 在标准太阳模拟光源下由 $J-V$ 测量得到的 PSCs 详细光伏参数表

Table 4. Photovoltaic parameters derived from $J-V$ measurements of devices prepared with different based on reverse and forward scans under standard illumination.

Devices	Scan direction	V_{OC}/V	$J_{SC}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%	H-index/%	R_p/Ω	R_s/Ω
Device 0 (control)	RS	1.047	23.20	75.35	18.3	8.25	3757	3.64
	FS	1.052	23.03	69.32	16.79			
Device 1	RS	1.062	23.42	77.53	19.28	6.95	4409	3.26
	FS	1.047	23.12	74.12	17.94			
Device 2	RS	1.068	23.61	79.60	20.07	3.99	4683	3.02
	FS	1.063	23.41	77.42	19.27			
Device 3	RS	1.068	23.65	81.37	20.55	2.53	5537	2.88
	FS	1.064	23.48	80.18	20.03			
Device 4	RS	1.057	23.60	78.49	19.58	6.69	5135	3.19
	FS	1.051	23.22	74.88	18.27			

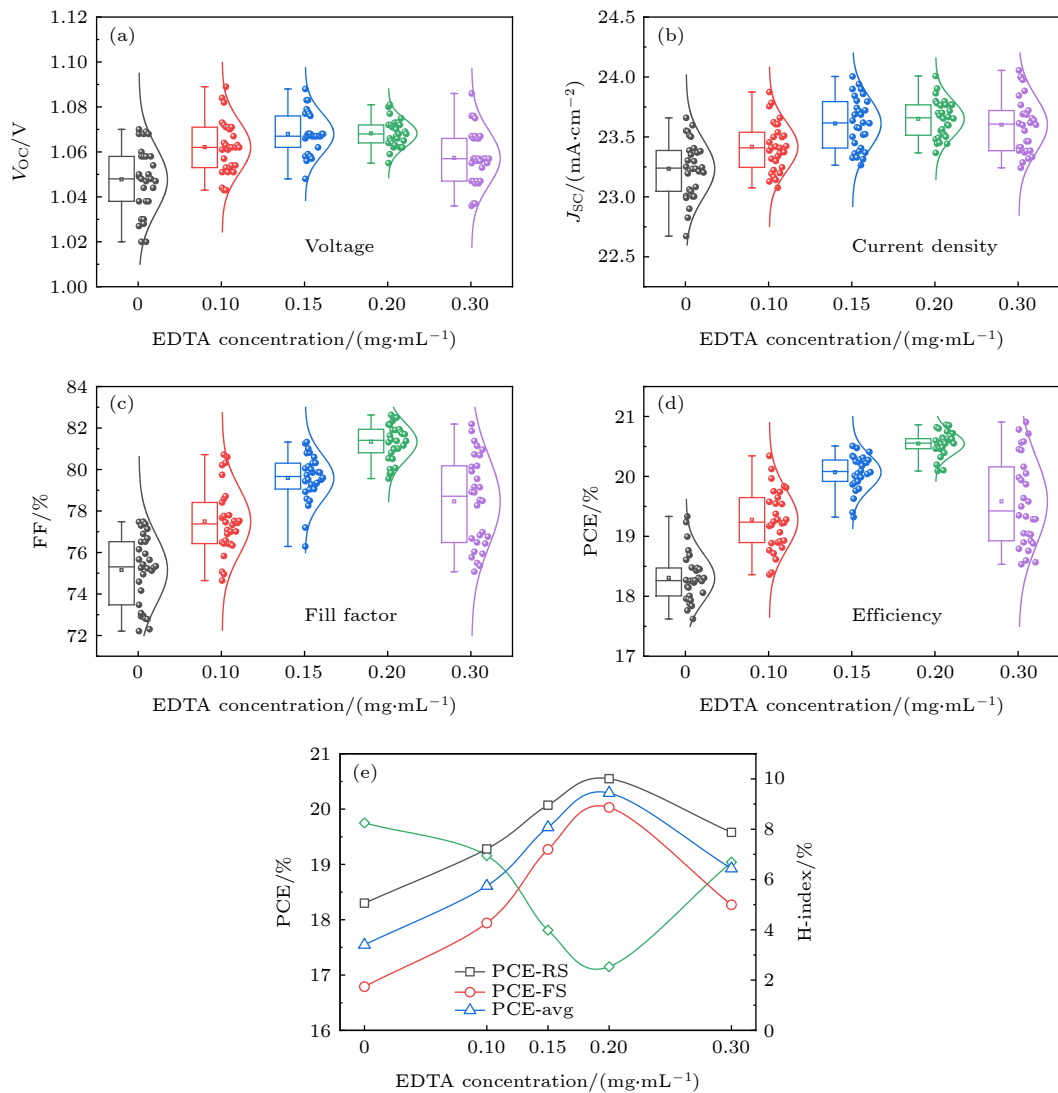


图 8 不同 EDTA 前驱体浓度的 EDTA/SnO₂ 复合 ETL 上制备的总计 150 个器件的 V_{OC} , J_{SC} , FF, PCE 的统计图

Fig. 8. Statistical graph of V_{OC} , J_{SC} , FF, and PCE of 150 cells prepared on EDTA/SnO₂ composite ETLs with different concentration of EDTA precursor.

与此同时由图 7(c) 所示, 器件的暗电流特性表明, 将 EDTA 夹层加入 ETL 有效地抑制了漏电流. 这说明 EDTA 层的加入, 优化了载流子输运过程.

图 8 为器件 $J-V$ 参数汇总图, 由每个制备条件下选取 30 个器件, 总计 150 个器件的 $J-V$ 数据集整理而来. 计算的回滞指数如图 8(e) 和表 4 所示, H-index 表示回滞指数, 计算方式为 $H\text{-index} = (PCE_{RS} - PCE_{FS}) / PCE_{RS}$, 在 ETL 中引入 EDTA 中间层有效地抑制了器件的回滞. 在 EDTA 前驱体溶液浓度为 0.2 mg/mL 的最优器件中, 回滞指数达到了最小值 2.5%, 可以忽略不计. 更有趣的是, 使用 EDTA(0.2 mg/mL)/SnO₂ 复合 ETL 制作的器件在光照下也表现出了更好的稳定性, 如图 7(d) 所示.

事实上, EDTA 是一个具有强螯合作用的有机化合物, 它可以与许多重金属离子形成螯合物, 从而调整重金属化合物的性质^[20], SnO₂ 层下沉积的 EDTA 引起的螯合作用能够修饰 ETL 表面能级和粗糙度, 是钙钛矿晶粒更大, 改善复合 ETL 中的界面电荷输运. 但是 EDTA 中含有大量羧基, 与钙钛矿直接接触时会导致钙钛矿表面发生分解, 阻碍电荷输运^[7]. 这也解释了如表 1 和图 1 所示, 当 EDTA 接触活性层的时候, 器件性能将会降低, 因此需要优化 EDTA 添加位置和膜层厚度.

这样从表面形貌, 能级匹配, 光物理以及电化学等方面的协同优化, 保证了该太阳能电池的高工作效率. 优化后的器件最高效率达到 20.8%, 其中典型器件效率经过中国计量院的认证, 达到 20.2%, 认证证书见附录.

4 结 论

本论文工作制备了一系列常规的钙钛矿太阳能电池, 其结构为玻璃/ITO/EDTA/SnO₂/perovskite/PTAA/Au, 该电池具有较高的效率和很好的重复性. 在这些器件中, 使用了双层复合电子传输层, 其中包括一个超薄的 EDTA 中间层和大约 40 nm 的 SnO₂ 层. 双层 ETL 的 EDTA 面与 ITO 接触, SnO₂ 面与钙钛矿活性层接触.

目前的研究表明, 通过调节 EDTA 中间层的厚度, 可以很好地调节钙钛矿晶体的成核速度和晶粒尺寸. 高质量的晶体形态已被证明是提高钙钛矿太阳能电池性能的关键因素. 这项工作的另一个结

论是, 可以通过改变 EDTA 层的厚度来优化界面上的电荷转移和在电极上的电荷收集, 这一规律已被时间分辨光致荧光光谱与暗电流实验的测量所证实.

本工作通过分析在 EDTA 中间层在表面形貌、光物理和光伏特性等方面的产生的系统效应, 保证了当前工作中的太阳能电池实现高光伏效率. 优化后的钙钛矿太阳能电池具有较高性能, 各项光伏参数均得到改善. 其中典型器件经过中国计量科学研究院的认证, 能量转换效率达到 20.2%.

附录

中国计量科学研究院器件效率认证证书.

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> [2022-2-14]
- [3] Snaith H J, Abate A, Ball J M, Eperon G E, Leijtens T, Noel N K, Stranks S D, Wang J T-W, Wojciechowski K, Zhang W 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1511
- [4] Kim H S, Jang I H, Ahn N, Choi M, Guerrero A, Bisquert J, Park N G 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4633
- [5] Dong Q, Wang M, Zhang Q, Chen F, Zhang S, Bian J, Ma T, Wang L, Shi Y 2017 *Nano Energy* **38** 358
- [6] Li W, Zhang W, Van Reenen S, Sutton R J, Fan J, Haghighirad A A, Johnston M B, Wang L, Snaith H J 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 490
- [7] Yang J, Siempelkamp B D, Mosconi E, De Angelis F, Kelly T L 2015 *Chem. Mater.* **27** 4229
- [8] Dong Q, Shi Y, Wang K, Li Y, Wang S, Zhang H, Xing Y, Du Y, Bai X, Ma T 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 10212
- [9] Jiang Q, Chu Z, Wang P, Yang X, Liu H, Wang Y, Yin Z, Wu J, Zhang X, You J 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703852
- [10] Sun M, Liang C, Zhang H, Ji C, Sun F, You F, Jing X, He Z 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 24793
- [11] Jiang Q, Zhao Y, Zhang X, Yang X, Chen Y, Chu Z, Ye Q, Li X, Yin Z, You J 2019 *Nat. Photonics* **13** 460
- [12] Jiang Q, Zhang L, Wang H, Yang X, Meng J, Liu H, Yin Z, Wu J, Zhang X, You J 2016 *Nat. Energy* **2** 16177
- [13] Yang G, Tao H, Qin P, Ke W, Fang G 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 3970
- [14] Wang F, Zhang Y, Yang M, Du J, Xue L, Yang L, Fan L, Sui Y, Yang J, Zhang X 2019 *Nano Energy* **63** 103825
- [15] Ke W, Xiao C, Wang C, Saparov B, Duan H S, Zhao D, Xiao Z, Schulz P, Harvey S P, Liao W, Meng W, Yu Y, Cimaroli A J, Jiang C-S, Zhu K, Al-Jassim M, Fang G, Mitzi D B, Yan Y 2016 *Adv. Mater.* **28** 5214
- [16] Yang G, Wang C, Lei H, Zheng X, Qin P, Xiong L, Zhao X, Yan Y, Fang G 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 1658
- [17] Ma J, Yang G, Qin M, Zheng X, Lei H, Chen C, Chen Z, Guo Y, Han H, Zhao X, Fang G 2017 *Adv. Sci.* **4** 1700031
- [18] Li N, Niu X, Pei F, Liu H, Cao Y, Liu Y, Xie H, Gao Y, Chen Q, Mo F, Zhou H 2019 *Sol. RRL* **4** 1900217

- [19] Hafer E, Holzgrabe U, Kraus K, Adams K, Hook J M, Diehl B 2020 *Magnetic Resonance in Chemistry* **58** 653
- [20] Li X, Liu X, Zhang W, Wang H-Q, Fang J 2017 *Chem. Mater.* **29** 4176
- [21] Yang D, Yang R, Wang K, Wu C, Zhu X, Feng J, Ren X, Fang G, Priya S, Liu S 2018 *Nat. Commun.* **9** 3239
- [22] Li X, Zhang W, Wang X, Wu Y, Gao F, Fang J 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 504
- [23] Li X, Zhang W, Wang X, Gao F, Fang J 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 20569
- [24] Pham H T, Duong T, Rickard W D A, Kremer F, Weber K J, Wong-Leung J 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 26718
- [25] Xie L Q, Chen L, Nan Z A, Lin H X, Wang T, Zhan D P, Yan J W, Mao B W, Tian Z Q 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 3320
- [26] Turren-Cruz S-H, Hagfeldt A, Saliba M 2018 *Science* **362** 449
- [27] Warren B E 1990 *X-Ray Diffraction* (Second Edition) (New York: Dover Publication)
- [28] Guo Z, He Z, Sun M, Zhang H, Xu Y, Li X, Liang C, Jing X 2018 *Polymer* **153** 398
- [29] Mitchell G R, Windle A H 1982 *Polymer* **23** 1269
- [30] Zhao L, Li Q, Hou C-H, Li S, Yang X, Wu J, Zhang S, Hu Q, Wang Y, Zhang Y, Jiang Y, Jia S, Shyue J-J, Russell T P, Gong Q, Hu X, Zhu R 2022 *J. Am. Chem. Soc.* **144** 1700
- [31] Tauc J 1968 *Mater. Res. Bull.* **3** 37
- [32] Son D-Y, Lee J-W, Choi Y J, Jang I-H, Lee S, Yoo P J, Shin H, Ahn N, Choi M, Kim D, Park N-G 2016 *Nat. Energy* **1** 16081
- [33] Kim M, Kim G-H, Lee T K, Choi I W, Choi H W, Jo Y, Yoon Y J, Kim J W, Lee J, Huh D, Lee H, Kwak S K, Kim J Y, Kim D S 2019 *Joule* **3** 2179
- [34] Chen S, Wen X, Huang S, Huang F, Cheng Y-B, Green M, Ho-Baillie A 2017 *Sol. RRL* **1** 1600001

Application of EDTA/SnO₂ double-layer composite electron transport layer to perovskite solar cells*

Sun Meng-Jie¹⁾²⁾ He Zhi-Qun³⁾ Zheng Yi-Fan^{2)†} Shao Yu-Chuan¹⁾²⁾

1) (*School of Physics and Optoelectronic Engineering, Hangzhou Institute for Advanced Study, UCAS, Hangzhou 310024, China*)

2) (*Key Laboratory of Materials for High-Power Laser, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

3) (*Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China*)

(Received 11 January 2022; revised manuscript received 8 March 2022)

Abstract

Organic-inorganic hybrid perovskite solar cell devices have received wide attention because of their high efficiency, and interface problem is one of the key problems in the preparation of perovskite solar cells. An efficient double-layered ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA)/SnO₂ composite structure, the ultrathin EDTA layer in contact with ITO electrode and an SnO₂ layer interfaced with the perovskite, is developed as an electron-transport layer (ETL) in the preparation of perovskite solar cells. It is interesting that the surface morphology of the top SnO₂ side of the composite ETL can be finely adjusted by tuning the underneath EDTA layer. These control the nucleation process in crystallization of the perovskite layer and adjust carrier extraction process between the electron transport and perovskite layers. High performance perovskite solar cells having a certified power conversion efficiency of 20.2% with negligible hysteresis are achieved.

Keywords: perovskite solar cells, interface modification, EDTA, crystallization

PACS: 72.40.+w, 73.50.Pz, 79.60.Jv

DOI: 10.7498/aps.71.20220074

* Project supported by the National Key R&D program of China (Grant No. 2018YFE0118000), National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52103279, 62104234), and Shanghai Sailing Program (Grant No. 21YF1454000).

† Corresponding author. E-mail: yifan Zheng@siom.ac.cn