

反应等离子体沉积二氧化锡电子传输层及其在钙钛矿太阳能电池中的应用*

韩晓静^{2)3)4)5)6)#} 杨静^{1)#} 张佳莉^{2)3)4)5)6)#} 刘冬雪^{1)†}
石标^{2)3)4)5)6)‡} 王鹏阳²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾ 赵颖²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾ 张晓丹²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾

1) (中国长江三峡集团有限公司, 科学技术研究院, 北京 100038)

2) (南开大学, 光电子薄膜器件与技术研究所, 太阳能转换中心, 天津 300350)

3) (天津市光电子薄膜器件与技术重点实验室, 天津 300350)

4) (薄膜光电子技术教育部工程研究中心, 天津 300350)

5) (化学科学与工程协同创新中心, 天津 300072)

6) (南开大学, 可再生能源转换与储存中心, 天津 300072)

(2023年4月30日收到; 2023年6月28日收到修改稿)

电子传输层对于钙钛矿太阳能电池的光电转换效率和稳定性十分重要, 二氧化锡是高效钙钛矿太阳能电池中常见的电子传输层, 具有良好的载流子提取和传输能力, 但是基于溶液法制备二氧化锡在空气中高温退火时表面产生大量缺陷, 降低薄膜的电学性能, 而且溶液法不利于大面积制备. 本文采用反应等离子体沉积法制备二氧化锡薄膜, 通过调控辉光时间和工作电流优化薄膜性能, 将其应用于小面积正式钙钛矿太阳能电池中, 实现了21.24%的效率. 另外, 通过引入异辛酸亚锡和二氧化锡结合作为双电子传输层改善器件的迟滞, 电池开路电压从1.11 V提高到1.15 V, 效率从21.27%提升至22.15%, 迟滞因子从24.04%降低到3.69%. 本工作开发了新的制备方法和有效的优化策略来制备二氧化锡电子传输层, 推动了平面异质结钙钛矿太阳能电池的发展, 为制备高效、稳定的钙钛矿太阳能电池提供了新的研究思路和方法.

关键词: 反应等离子体沉积, 二氧化锡电子传输层, 钙钛矿太阳能电池, 迟滞

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

DOI: 10.7498/aps.72.20230693

1 引言

自2009年Miyasaka课题组^[1]首次将甲胺铅碘($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)钙钛矿用作染料敏化太阳能电池的光吸收材料实现了3.8%的光电转换效率(power conversion efficiency, PCE)以来, 具有高光吸收系数、较长的载流子扩散长度、光学带隙可

调、可溶液制备、工艺及器件结构简单以及成本较低等优势钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cells, PSCs)得到广泛研究^[2,3], 目前最高效率达到26.1%^[4]. 优异的光电性能使钙钛矿太阳能电池具有巨大的发展潜力和应用前景.

在钙钛矿太阳能电池发展前期, 电子传输层(electron transfer layers, ETLs)常用的材料是二氧化钛(TiO_2), 但是由于 TiO_2 存在一些不足, 如

* 中国长江三峡集团有限公司科研项目(批准号: 202103571)、国家自然科学基金(批准号: 62274099)和国家自然科学基金联合基金重点项目(批准号: U21A2072)资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: liu_dongxue@ctg.com.cn

‡ 通信作者. E-mail: Biaos_xiaog@163.com

电子迁移率不够高和光不稳定性, 它会对紫外照射下的器件稳定性产生负面影响^[5]. 且 TiO₂ 与钙钛矿界面处容易积累大量电荷导致电荷的非辐射复合^[6], 因此大量学者进行了许多研究实验来寻找替代 TiO₂ 的材料. 二氧化锡 (SnO₂) 作为电子传输层与 TiO₂ 的性质非常相似, 成为近年来高效钙钛矿太阳能电池中最常用的电子传输层^[7,8], SnO₂ 是一种直接带隙半导体材料, 带隙介于 3.5—4.0 eV 之间, 由于制备条件的差异, 带隙会有所不同^[9]. SnO₂ 电子传输层与钙钛矿之间具有更加匹配的能带位置, 有利于抽取电子和阻挡空穴, 且 SnO₂ 具有高电子迁移率和导电性, 有助于提升电荷的传输效率和降低光生载流子的复合. 光学方面因为 SnO₂ 具有较宽的带隙和较小的反射系数, 能够确保在整个可见光范围内保持很好的透光性^[10–12]; SnO₂ 无需高温制备, 能在 200 °C 以下的温度获得很好的结晶性, 从而可以将其应用在柔性器件中^[13,14].

目前, 制备 SnO₂ 薄膜的技术十分繁多, 旋涂商业化 SnO₂ 水溶液是目前实验室中常用的制备工艺, 该工艺简单, 成本低且薄膜质量均一稳定, 但该工艺需要将 SnO₂ 置于空气环境中在 150—180 °C 下进行退火处理, 由于 SnO₂ 表面存在锡悬挂键和氧空位, 这些缺陷态是空气中氧气吸附的活性位点, 在高温退火条件下, 物理吸附的氧气分子会夺取 SnO₂ 导带中的电子形成化学吸附的氧负离子 (O²⁻)^[15], 此时 SnO₂ 的能带发生弯曲, 降低薄膜表面电导率^[16]. 除此之外, 虽然基于溶液工艺的沉积方法成本低且简单, 但不适合制备大面积钙钛矿太阳能电池. 因此, 开发制备大面积 SnO₂ 薄膜并将其应用到大面积钙钛矿太阳能电池中颇具挑战, 目前一些包括电子束蒸发^[17]、热蒸发^[18]、磁控溅射^[19]、化学浴沉积^[20] 和脉冲激光沉积^[21] 等方法已被用于制备大面积 SnO₂ 薄膜, 为实现商业化的大面积钙钛矿太阳能电池提供了可行性.

反应等离子体沉积 (reactive plasma deposition, RPD) 是一种离子镀系统, RPD 具有对衬底表面离子轰击能量低和衬底温度低的特点, RPD 镀膜本质上可认为是一种离子辅助蒸发技术, 镀膜过程中粒子能量小, 几乎不存在高能粒子, 低能量的粒子避免了对衬底表面的损伤, 且薄膜沉积后无需进行后退火^[22]. RPD 制备薄膜过程中热电子束会集中在靶材表面, 使靶材蒸发, 随后在衬底上形成一层致密薄膜. 且 RPD 基板支架可放置许多氧化铟

锡 (indium tin oxide, ITO) 玻璃衬底, 有利于连续和大规模生产薄膜. 靶材利用率高, 低温制作工艺简单, 有利于降低生产成本. 制备过程在真空腔室中进行, 不受环境条件的影响, 有助于提高薄膜的重复性.

本文主要采用 RPD 技术制备 SnO₂ 薄膜, 通过调控 RPD 的辉光时间和工作电流优化 SnO₂ 薄膜的性能, 并将其应用于钙钛矿太阳能电池中; 通过引入异辛酸亚锡 (C₁₆H₃₀O₄Sn, CSCO) 与 SnO₂ 结合作为双电子传输层减小了钙钛矿太阳能电池的迟滞, 提高了光电转换效率. 本工作探索了制备 SnO₂ 薄膜的新方法, 这种方法与传统的溶液法相比有利于大面积电子传输层的制备, 并且提高了制备薄膜的重复性, 为制备高效、稳定和大面积的钙钛矿太阳能电池的研究提供了有效策略.

2 实验部分

2.1 药品与试剂

碘化铅 (PbI₂)、甲基碘化胺 (methylammonium iodide, MAI)、甲脒氢碘酸盐 (formamidinium iodide, FAI)、甲基氯化胺 (methylamine hydrochloride, MACl)、苯乙基碘化胺 (phenethylammonium iodide, PEAI)、异辛酸亚锡 (CSCO) 和 2, 2', 7, 7'-四 [N, N-二 (4-甲氧基苯基) 氨基]-9, 9'-螺二芴 (2, 2', 7, 7'-tetrakis(N, N-p-dimethoxyphenylamino)-9, 9'-spiro-bi-fluorene, Sipro-OMeTAD) 购买于西安宝莱特光电科技有限公司; 4-叔丁基吡啶 (4-tert-butylpyridine, TBP)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (bis(trifluoromethylsulfonyl)-imidelithiumsulfate, LiTFSI) 以及乙腈 (acetonitrile, ACN) 等实验中用到的其他溶剂购买于阿拉丁 (上海) 试剂有限公司.

2.2 反应等离子体沉积二氧化锡薄膜

选择 20 mm×20 mm 的 ITO 玻璃衬底, 分别用洗涤剂、去离子水和异丙醇对 ITO 衬底进行超声清洗 30 min, 清洗结束之后采用氮气枪将其吹干, 最后将 ITO 进行紫外臭氧 20 min, 然后在 ITO 衬底上生长 SnO₂ 薄膜. 生长前腔室气压抽至 6×10⁻⁴ Pa, 电子枪和腔室中分别通入 80 和 30 sccm 的氩气作为辉光气体, 腔室气压维持在 0.5 Pa 左右, 分别对辉光时间 (40, 50, 60, 70, 80, 90 s) 和工作

电流 (20, 25, 30 A) 进行调控获得性能最佳的 SnO₂ 薄膜, 将通过此种方法制备的 SnO₂ 薄膜称为 RPD-SnO₂.

2.3 钙钛矿太阳电池的制备

本工作中钙钛矿吸光层组成为 FA_{1-x}MA_xPbI₃, 采用两步顺序沉积法制备, 制备流程如下: 1) 将 691.5 mg 的 PbI₂ 溶于 N, N-二甲基甲酰胺 (N, N-dimethylformamide, DMF): 二甲基亚砜 (dimethylsulfoxide, DMSO) 体积比为 9:1 的 1 mL 混合溶剂中; 2) 将 90 mg 的 FAI, 6.39 mg 的 MAI 和 9 mg 的 MAcl 溶解于 1 mL 的异丙醇溶剂中; 3) 将 2.2 节制备好的 SnO₂ 衬底紫外臭氧处理 20 min, 再取步骤 1) 得到的 PbI₂ 溶液均匀旋涂在 SnO₂ 电子传输层表面, 以 1500 r/m 的速度旋转 30 s 后, 取下衬底放置在手套箱中 70 °C 的加热板退火 1 min; 4) 将制备好的 PbI₂ 衬底冷却至室温后, 取步骤 2) 得到的有机盐溶液迅速滴涂在步骤 3) 得到的 PbI₂ 衬底上, 以 2000 r/m 的速度旋转 30 s 后, 将样品取下放置到湿度为 30%—40% 的环境空气中进行退火处理, 退火温度为 150 °C, 退火时间 15 min, 完成钙钛矿吸收层的制备.

空穴传输层 Spiro-OMeTAD 的制备全程都在氮气手套箱中完成, 制备过程如下: 1) 将 260 mg 的 Li-TFSI 溶解到 1 mL 的 ACN 中, 搅拌到全部粉末溶解; 2) 将 72.3 mg 的 Spiro-OMeTAD, 30 μL 的 TBP 和 35 μL 步骤 1) 得到的锂盐都加入到 1 mL 的氯苯溶剂中, 搅拌到全部粉末溶解; 3) 取 30 μL 的 Spiro-OMeTAD 溶液均匀地涂在钙钛矿吸收层上, 以 3000 r/m 的速度旋转 30 s 后, 完成空穴传输层的制备. 最后, 通过真空热蒸发的方式沉积厚度约 80 nm 的金电极, 完成金属电极的制备.

2.4 样品测试与性能表征

使用原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM, Nano Navi SII SPA-400) 表征薄膜样品表面粗糙度、3D 形貌和颗粒度; 使用椭偏仪测试薄膜材料的厚度; 使用紫外-可见分光光度计 (ultra-violet-visible spectrophotometer, UV-vis, Cary 5000) 表征薄膜样品吸收和透过光谱; 使用紫外光电子能谱 (ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) 获得材料的价带谱和逸出功等信息, 从而获

得材料的能带结构; 使用稳态光致发光光谱 (photoluminescence spectroscopy, PL, FLS980) 表征半导体材料的内部缺陷情况和活性层与界面层之间电荷转移情况; 使用时间分辨光致发光光谱 (time-resolved photoluminescence spectra, TRPL, FLS980) 获得材料内部的载流子寿命, 反应载流子的提取与复合情况; 使用太阳能模拟器及其配套测试系统 (CS-20, ASAHI SPECTRA Co. Ltd. Japan) 在 AM1.5G (100 mW/cm², 室温) 条件下获得太阳能电池的 *J-V* 曲线; 使用外量子效率 (external quantum efficiency, EQE, QEX10) 测试系统表征电池对太阳光谱的响应情况, 获得积分电流密度. 其他测试还包括在黑暗条件下进行 *J-V* 测试获得薄膜材料的电导率以及在黑暗条件下对纯电子 (空穴) 器件进行 *J-V* 测试获得材料内部的载流子迁移率和缺陷态密度, 即空间电荷限制电流测试 (space-charge-limited current, SCLC).

3 结果与讨论

3.1 辉光时间对反应等离子体沉积二氧化锡薄膜性能的影响

将辉光时间分别控制在 40, 50, 60, 70, 80, 90 s, 可以得到平均厚度分别为 (12.43±0.28), (14.71±0.96), (17.91±0.36), (21.47±0.55), (24.26±1.05) 和 (27.82±0.67) nm 的 SnO₂ 薄膜, 由于生长速率随辉光时间变化很小, 因此当辉光时间增加的时候, 薄膜厚度随之增加. 使用不同厚度的 RPD-SnO₂ 薄膜作为 ETL 制备了结构为 ITO/RPD-SnO₂/FA_{1-x}MA_xPbI₃/PEAI/Spiro-OMeTAD/Au 的钙钛矿太阳电池, 如图 1(a) 所示为 *J-V* 测试结果. 使用 17.91 nm 的 SnO₂ 薄膜 (辉光时间为 60 s) 作为 ETL 的器件性能最好, 该器件的开路电压 *V*_{OC} 为 1086 mV, 短路电流密度 *J*_{SC} 为 23.10 mA/cm², 填充因子 FF 为 81.21%, PCE 为 20.38%, 表明 RPD-SnO₂ 电子传输层的最佳厚度约为 17.91 nm. 图 1(b) 为基于不同厚度的 RPD-SnO₂ 的器件的 EQE 曲线, 可以发现基于厚度为 17.91 nm 的 RPD-SnO₂ 的器件光响应最好, 积分电流密度为 23.22 mA/cm², 与 *J-V* 测试结果匹配良好. 厚度为 17.91 nm 的 RPD-SnO₂ 薄膜具有良好的光学和电学性能, 在器件中表现出更优的电子提取和运输能力.

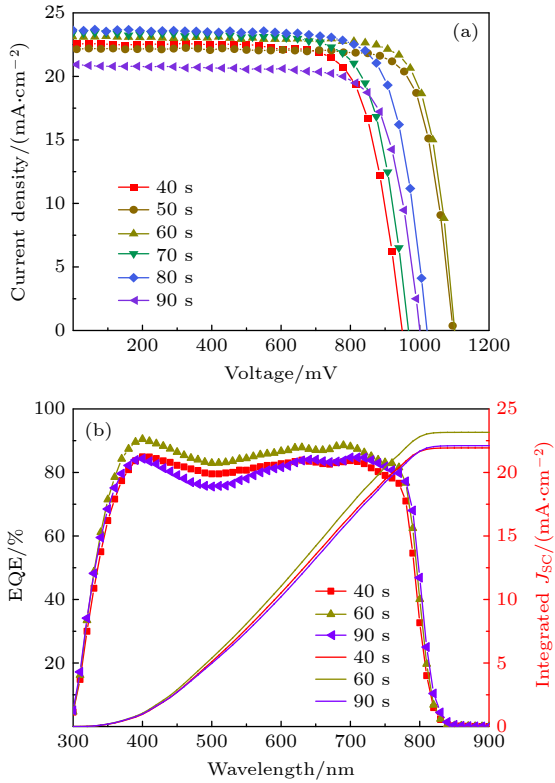


图 1 (a) 基于不同厚度 RPD-SnO₂ 薄膜的钙钛矿太阳能电池的最佳 *J-V* 曲线; (b) 基于厚度分别为 12.43, 17.91 和 27.82 nm 的 RPD-SnO₂ 薄膜的钙钛矿太阳能电池的 EQE 和积分电流曲线

Fig. 1. (a) Optimum *J-V* curves of perovskite solar cells based on RPD-SnO₂ films with different thicknesses; (b) EQE and integrated current density curves of perovskite solar cells based on RPD-SnO₂ films with thicknesses of 12.43, 17.91 and 27.82 nm.

3.2 工作电流对反应等离子体沉积二氧化锡薄膜性能的影响

在反应等离子体沉积薄膜的过程中, 可以通过改变工作电流的大小控制离子源的功率, 从而控制

薄膜的生长速率. 从 3.1 节可知, 最佳 RPD-SnO₂ 薄膜的厚度为 17.91 nm 左右, 此时辉光时间为 60 s, 工作电流为 30 A, 氧气通量为 9 sccm. 当改变工作电流的大小时, 薄膜厚度随着生长速率的改变而改变, 因此为了将薄膜的厚度稳定在 17—18 nm, 将辉光时间进行适当调整, 工作电流为 30, 25 和 20 A 时对应的辉光时间分别为 60, 65 和 70 s. 图 2(a) 给出的是不同工作电流下生长 SnO₂ 薄膜的厚度和生长速率, 可以看出: 工作电流大小影响 SnO₂ 薄膜生长速率的快慢, 工作电流越小, 薄膜生长速率越小. 对不同生长速率的 SnO₂ 薄膜的光学性质进行分析, 如图 2(b) 给出了不同生长速率下的 SnO₂ 薄膜透过率, 工作电流为 20, 25 和 30 A 制备的 SnO₂ 薄膜在可见光区域 (400—780 nm) 的平均透过率分别为 88.26%, 88.34% 和 88.28%, 通过图 2(c) 的吸收曲线可以得到 SnO₂ 的 Tauc 图, 如图 2(c) 的插图所示, 不同生长速率下 SnO₂ 的光学带隙均为 3.47 eV, 改变生长速率对 SnO₂ 薄膜的光学性质影响不大.

制备了 ITO/RPD-SnO₂/PCBM/Au 结构的器件用以表征 SnO₂ 薄膜的电学特性, 在黑暗条件下测试 *J-V* 特性曲线, 如图 3(a) 所示, 利用测试得到的 *J-V* 曲线和 (1) 式计算出 SnO₂ 薄膜的电导率 σ :

$$\sigma = L/(A \cdot R), \quad (1)$$

其中 L 为材料的厚度; A 为测试的有效面积; R 为由 *J-V* 曲线计算的膜电阻. 当工作电流为 25 A 时, SnO₂ 表现出最高的电导率 (2.15×10^{-5} S/cm), 金属氧化物薄膜的电导率很大程度上取决于其表面形貌和晶粒尺寸, 提高的电导率可能是由于生长速率降低后, 形成光滑、连续的 SnO₂ 薄膜, 有效提升了 SnO₂ 膜的电学性能.

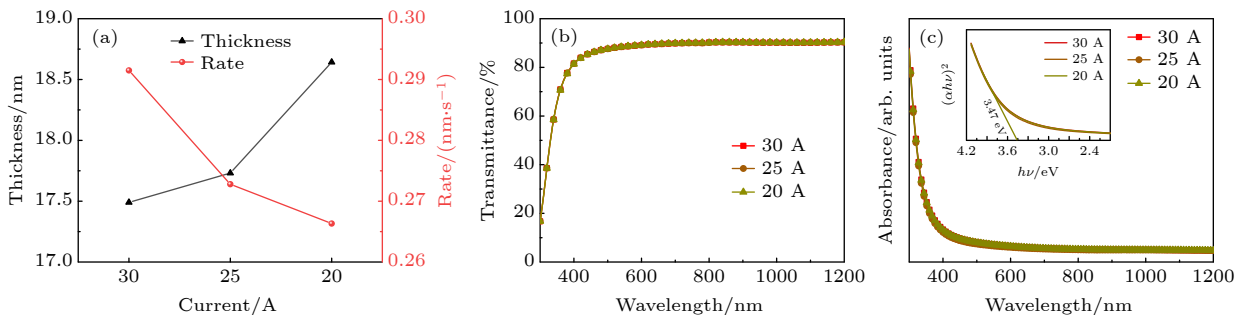


图 2 (a) 不同工作电流下制备的 SnO₂ 薄膜的厚度和生长速率; (b) 不同工作电流下制备的 SnO₂ 薄膜的光学透过率; (c) 不同工作电流下制备的 SnO₂ 薄膜的吸收光谱, 插图为通过吸收光谱得到的 Tauc 图

Fig. 2. (a) Thickness and growth rate of SnO₂ films prepared under different working currents; (b) optical transmittance of SnO₂ thin films prepared under different working currents; (c) absorption spectra of SnO₂ thin films prepared under different working currents, the inset is the Tauc diagram obtained from the absorption spectra.

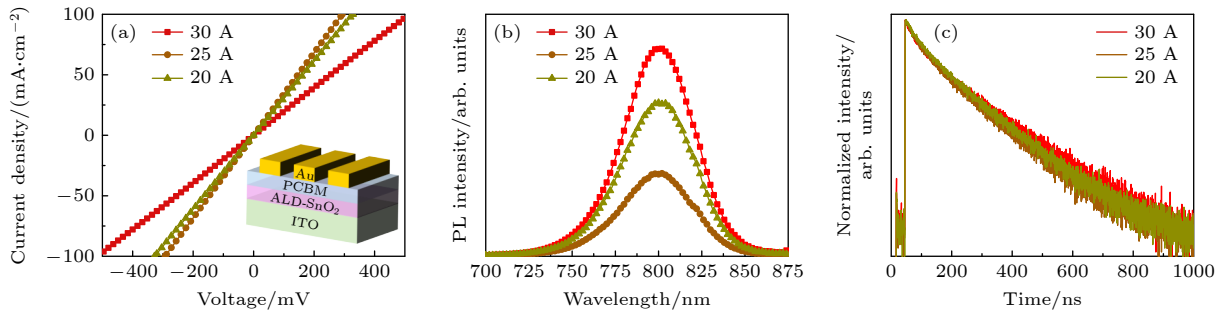


图3 (a) 不同工作电流下制备的 SnO₂ 薄膜的电导率; 基于不同工作电流下制备的 SnO₂ 作为衬底的钙钛矿的 (b) PL 光谱和 (c) TRPL 光谱

Fig. 3. (a) Conductivity of SnO₂ thin films prepared under different working currents; (b) PL and (c) TRPL spectra of perovskite based SnO₂ substrate prepared under different working currents.

利用 PL 测试探索 SnO₂ 电荷输运动力学, 如图 3(b), ITO/25 A-SnO₂/钙钛矿结构的 PL 强度低于其他样品, 表明该条件下从钙钛矿到 SnO₂ 的电子转移能力更好. 如图 3(c) 所示, 通过 TRPL 测试进一步分析了 SnO₂ 的电子转移和提取能力, 使用双指数函数对 TRPL 曲线进行拟合, 拟合函数如 (2) 式所示, 相应的参数和结果列于表 1 中.

$$y(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}, \quad (2)$$

A_1 和 A_2 为各个衰减分量的振幅, 快速衰减时间常数 τ_1 代表 ETL 对载流子的提取, 其值从 30 A 的 44.50 ns 降低到 25 A 的 36.52 ns, 表明适当降低工作电流有利于提高 SnO₂ 的电子转移和提取能力. 但是当工作电流进一步降低到 20 A 时, 此时 τ_1 的值从 36.52 ns 增加到 37.83 ns, τ_2 代表钙钛矿薄膜中缺陷辅助的非辐射复合, 其值从 198.19 ns 减小到 164.57 ns, 可能是由于此工作条件下 SnO₂ 薄膜的导电性较弱, 晶粒间电荷传输能力有所减弱, 钙钛矿/SnO₂ 界面处的电荷复合更多^[23].

表 1 使用双指数函数拟合基于不同工作电流制备的 SnO₂ 作为衬底的钙钛矿的 TRPL 曲线参数

Table 1. Parameters of TRPL curves of perovskite based SnO₂ substrate prepared under different working currents fitted by double exponential function.

Samples	A_1	τ_1 /ns	A_2	τ_2 /ns
RPD-30 A-SnO ₂	664.42	44.50	1249.27	172.17
RPD-25 A-SnO ₂	747.38	36.52	1120.05	198.19
RPD-20 A-SnO ₂	689.05	37.83	1193.30	164.57

图 4 为在不同 SnO₂ 上制备的钙钛矿吸收层的 AFM 图像, 可以看出基于不同 ETLs 的钙钛矿

薄膜的形貌变化, 涂覆在 25 A 工作电流下制备的钙钛矿薄膜粗糙度最小, 均方根 (root-mean-square, RMS) 粗糙度为 18.56 nm, 这有助于与上层传输层形成良好的界面接触, 减少电荷传输的复合位点和界面电阻, 从而提高器件的填充因子.

制备了基于不同工作电流下的 RPD-SnO₂ 电子传输层的钙钛矿电池, 探究 SnO₂ 薄膜在器件中的性能差异. 如图 5(a) 所示, 25 A 工作条件下制备出了性能最优的器件, PCE 可达 21.24%, V_{OC} 为 1074 mV, J_{SC} 为 24.46 mA/cm², FF 为 80.86%. 基于 SnO₂ 生长速率降低后的器件 PCE (25 A: 21.24%, 20 A: 20.34%) 都要优于原始生长速率下制备的器件 PCE (18.73%), 效率的提升主要体现在 V_{OC} 和 FF 的增加. 可能归因于钙钛矿薄膜质量的提升, 内部缺陷密度的降低以及改善了 ETLs/钙钛矿界面接触从而减少电荷复合损失, TRPL 和 PL 测试也证实了这一结果. 相应的 EQE 光谱如图 5(b) 所示, 与相应 PSCs 的 $J-V$ 曲线得到的电流密度非常吻合. 从图 5(c) 中可以看出, 即使采用了 25 A 工作电流下制备的 SnO₂ 作为器件的电子传输层, 正向扫描和反向扫描时的效率存在较大差距, 表明基于 RPD-SnO₂ 作为电子传输层的钙钛矿太阳能电池迟滞十分明显.

3.3 改善反应等离子体沉积二氧化锡基钙钛矿太阳能电池的迟滞现象

从 3.1 节和 3.2 节可知, 经过调控厚度和改变生长速率可以使 RPD-SnO₂ 的器件最佳 PCE 达到 21.24%. 然而, 基于 RPD-SnO₂ 的钙钛矿太阳能电池具有严重的迟滞现象, 迟滞因子高达 30% 以上. 这里引入异辛酸亚锡 (CSCO) 与 RPD-SnO₂ 结合作为双电子传输层改善器件的迟滞现象. 通

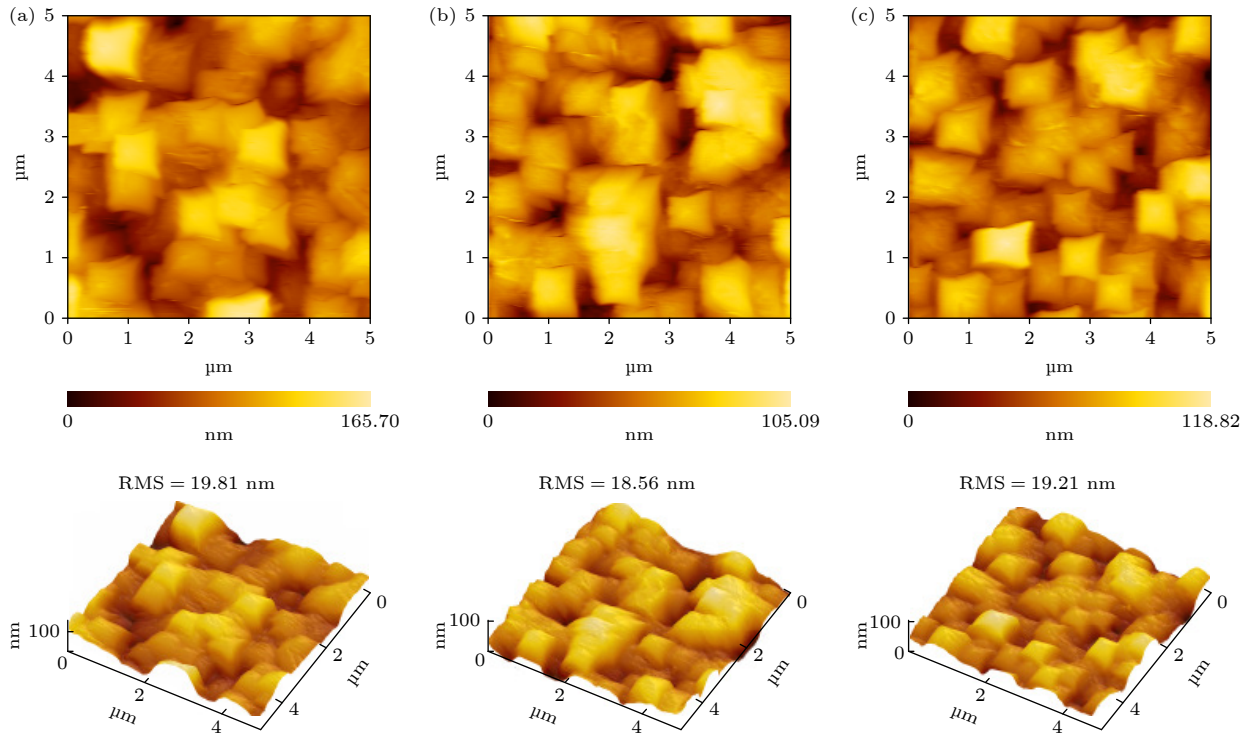


图 4 沉积在不同工作电流的 SnO₂ 上的钙钛矿的 AFM 图 (a) 30 A; (b) 25 A; (c) 20 A

Fig. 4. AFM images of perovskite deposited on SnO₂ under different working currents (a) 30 A; (b) 25 A; (c) 20 A.

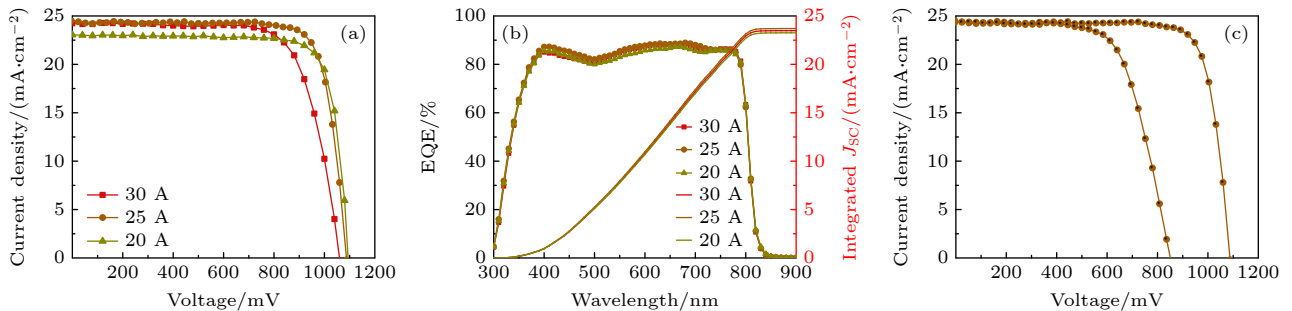


图 5 (a) 基于不同工作电流下制备的 SnO₂ 薄膜的器件最佳 $J-V$ 曲线; (b) EQE 和积分电流密度曲线; (c) 基于 25 A-SnO₂ 的钙钛矿太阳能电池的 $J-V$ 曲线

Fig. 5. (a) Optimal $J-V$ curves of devices based on SnO₂ thin films prepared under different working currents; (b) EQE and integrated current density curves; (c) $J-V$ curves of perovskite solar cells based on 25 A-SnO₂.

过 UV-vis (图 6(a)) 和 UPS (图 6(b)) 获得 RPD-SnO₂ 和 RPD-SnO₂+CSCO 的能级结构, 如图 6(c) 所示为 RPD-SnO₂(不含或含 CSCO) 的能级图. 添加 CSCO 层后 SnO₂ 的导带最小值 (conduction band minimum, CBM) 上升, 与原始 SnO₂ 相比, 与钙钛矿的能级更加匹配, 能级偏移表明添加 CSCO 层可使 SnO₂ 的最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 向费米能级 (Fermi energy, E_F) 方向移动, 从而有利于更好的能级排列和更快的电子提取. 因此, CSCO 修饰的 RPD-SnO₂ 有望减少界面能级差和减少界面处电

荷的损失, 促进电子的抽取, 增加器件的 V_{oc} .

制备结构为 ITO/ETLs/FA_{1-x}MA_xPbI₃/PEAI/Spiro-OMeTAD/Au 的钙钛矿太阳能电池, 通过 $J-V$ 测试, 基于 RPD-SnO₂, CSCO 和 RPD-SnO₂+CSCO 作为 ETLs 的器件最佳性能的反向和正向扫描曲线如图 7(a) 所示, 表 2 为对应的器件性能参数, 可以看出 CSCO 的引入不仅增加了器件的 PCE, 且在 RPD-SnO₂+CSCO 作为电子传输层的情况下, $J-V$ 曲线的迟滞更小. 图 7(b) 为对应的 EQE 曲线和积分电流密度曲线, 积分电流与 $J-V$ 测量结果一致, 实验结果具有可靠性.

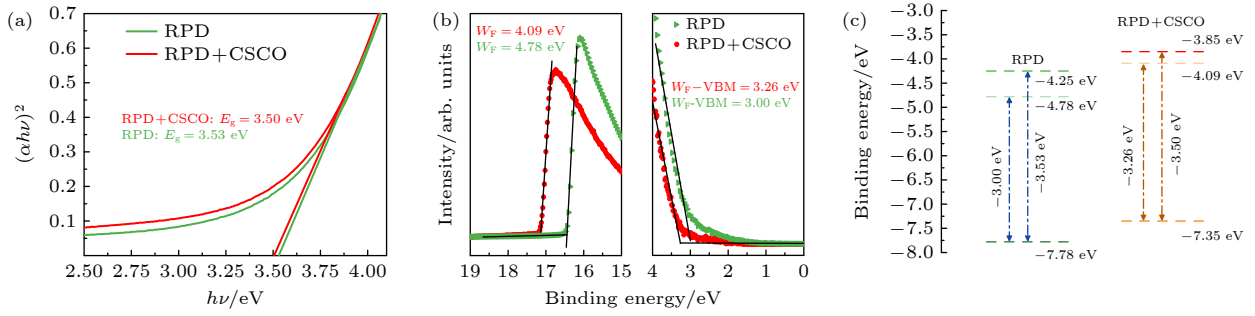


图 6 (a) RPD-SnO₂ 和 RPD-SnO₂+CSCO 的 Tauc 图; (b) RPD-SnO₂ 和 RPD-SnO₂+CSCO 的起始能量的 UPS 扫描以及截止能量边; (c) RPD-SnO₂ 和 RPD-SnO₂+CSCO 的能带结构示意图

Fig. 6. (a) UPS scans of onset energy and cutoff energy edges of RPD-SnO₂ and RPD-SnO₂+CSCO; (b) Tauc plots of RPD-SnO₂ and RPD-SnO₂+CSCO; (c) schematic diagram of energy band structures of RPD-SnO₂ and RPD-SnO₂+CSCO.

表 2 基于不同 ETLs 的钙钛矿太阳电池的最佳器件性能参数

Table 2. Optimal device performance parameters for perovskite solar cells based on different ETLs.

Device	$J_{SC}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{OC}/mV	FF/%	PCE/%	Integrated $J_{SC}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$
RPD-SnO ₂	23.36	1112	81.85	21.27	24.07
CSCO	23.21	1147	81.13	21.61	24.37
RPD-SnO ₂ +CSCO	23.91	1147	80.72	22.15	24.67

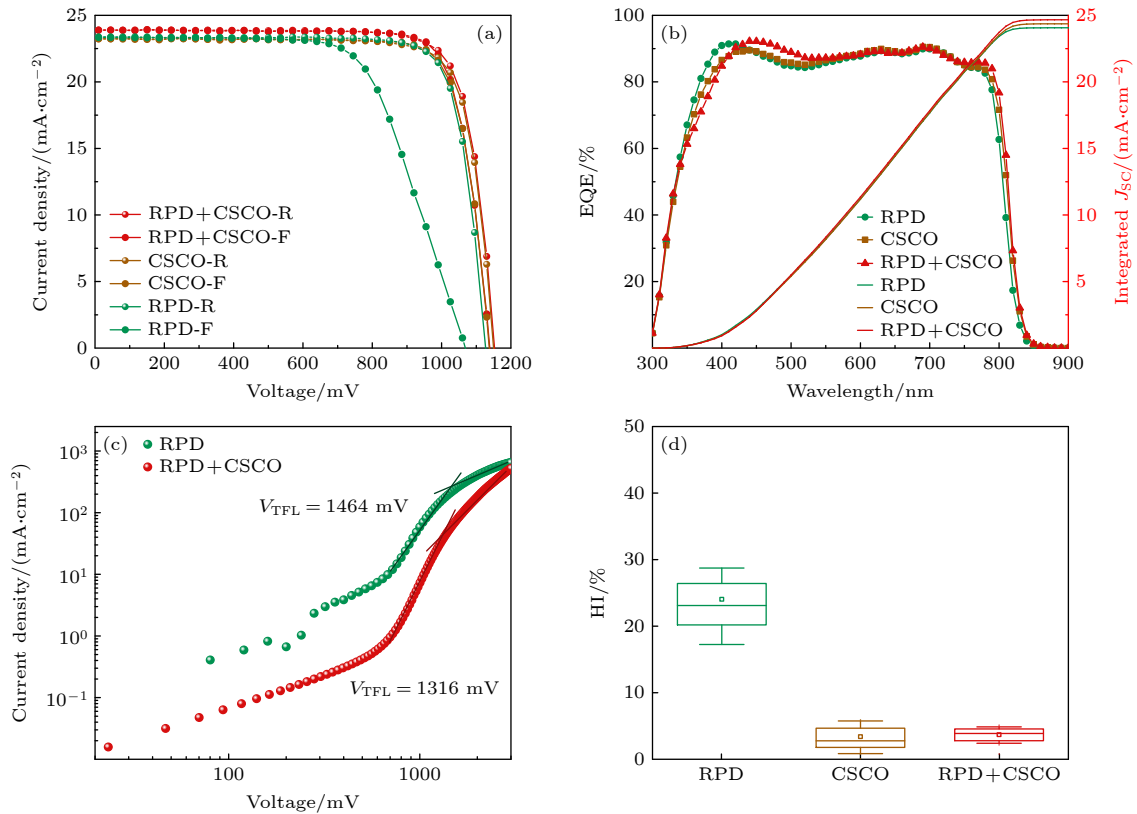


图 7 (a) 不同 ETLs 制备的器件反向和正向扫描 $J-V$ 曲线; (b) 对应器件的 EQE 和积分电流密度曲线; (c) 基于 ITO/ETLs/FA_{1-x}MA_xPbI₃/PCBM/Au 结构的纯电子器件的 SCLC; (d) 从 15 个器件获得的迟滞系数箱体图

Fig. 7. (a) Reverse and forward scan $J-V$ curves of devices prepared by different ETLs; (b) EQE and integrated current density curves of corresponding devices; (c) SCLC of pure electrons devices based on ITO/ETLs/FA_{1-x}MA_xPbI₃/PCBM/Au structure; (d) hysteresis coefficient box plot obtained from 15 devices.

制备具有 ITO/ETLs/ $\text{FA}_{1-x}\text{MA}_x\text{PbI}_3$ /PCBM/Au 结构的纯电子器件以评估基于不同 ETLs 的器件内部的陷阱密度. 通过图 7(c) 曲线可以看出, 基于 RPD- SnO_2 +CSCO 薄膜的器件的陷阱填充限制电压 (trap-filling limited voltage, V_{TFL}) 小于基于 RPD- SnO_2 薄膜的器件 (原始器件为 1464 mV, 双层传输层器件为 1316 mV), 即引入 CSCO 后, 器件缺陷密度降低^[24]. 图 7(d) 总结了器件的迟滞系数, 与基于 RPD- SnO_2 的器件相比, 基于 RPD- SnO_2 +CSCO 的器件具有更低的迟滞系数. 图 8 为基于 RPD- SnO_2 和 RPD- SnO_2 +CSCO 作为电子传输层的钙钛矿太阳能电池的稳态输出电流和对应的器件效率, 经过 CSCO 修饰的 RPD- SnO_2 器件在一个太阳光照强度下持续光照 300 s, 稳定输出电流为 21.76 mA/cm^2 , 对应的器件效率为 21.76%, 优于未经修饰的器件. 我们通过引入 CSCO 有效地抑制了 RPD- SnO_2 在器件中的迟滞问题, 并且可优化钙钛矿太阳能电池的效率, 可能是因为 RPD- SnO_2 +CSCO 层能级与钙钛矿吸光层能级更加匹配, 且 ETLs 的传输电荷能力增强, 此时被提取传输的电荷量远大于与空穴复合的电荷量, 电荷在界面处积累的现象得到大大缓解.

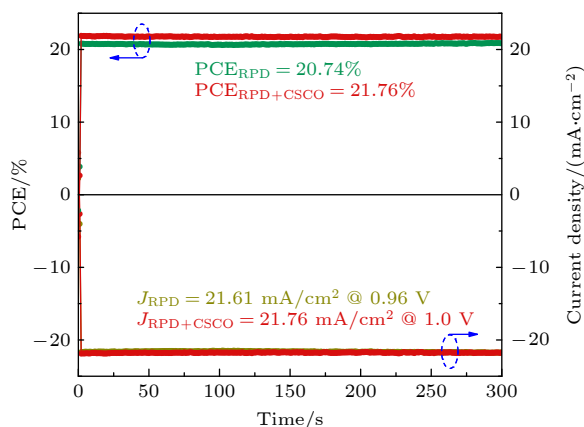


图 8 基于 RPD- SnO_2 和 RPD- SnO_2 +CSCO 作为电子传输层的钙钛矿太阳能电池的稳态输出电流密度和对应的器件效率

Fig. 8. Steady-state output current density and corresponding device efficiency of perovskite solar cells based on RPD- SnO_2 and RPD- SnO_2 + CSCO as the electron transport layer.

4 结论

本文开发利用反应等离子体沉积法制备 SnO_2 薄膜, 通过改变 RPD 工作参数调控 SnO_2 薄膜厚

度和生长速率优化 SnO_2 薄膜的性能, 结果表明 RPD 制备的 SnO_2 薄膜最佳厚度为 17.91 nm 左右, 适当降低工作电流 (25 A) 从而降低薄膜的生长速率有利于提高 SnO_2 薄膜特性. 通过调控 RPD 辉光时间和工作电流, 基于 RPD- SnO_2 的 PSCs 的最佳 PCE 可达 21.24%. 通过引入 CSCO 和 RPD- SnO_2 结合制备成双电子传输层改善器件的迟滞, 能够有效增加电子传输层电荷的抽取能力和传输速度, 并且改善了 SnO_2 薄膜的能带位置, 电池的迟滞因子从 24.04% 降低到 3.69%, 开路电压从 1.11 V 提高到 1.15 V, 效率从 21.27% 提升至 22.15%. 本文开发了新的制备方法和有效的优化策略来制备 SnO_2 电子传输层, 推动了平面异质结钙钛矿太阳能电池的发展, 为制备高效、稳定的钙钛矿太阳能电池提供了新的研究思路和方法, 并且为大面积制备电子传输层提供了实验基础.

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Jeong J, Kim M, Seo J, et al. 2021 *Nature* **592** 381
- [3] Jiang Q, Tong J, Xian Y, et al. 2022 *Nature* **611** 278
- [4] Best research-cell efficiencies <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>. [2023-6-1]
- [5] Roose B, Baena J P C, Gödel K C, Graetzel M, Hagfeldt A, Steiner U, Abate A 2016 *Nano Energy* **30** 517
- [6] Jiang Q, Zhang X W, You J B 2018 *Small* **14** 1801154
- [7] Min H, Lee D Y, Kim J, et al. 2021 *Nature* **598** 444
- [8] Park S Y, Zhu K 2022 *Adv. Mater.* **34** 2110438
- [9] Shi L, Lin H 2011 *Langmuir* **27** 3977
- [10] Xi J, Wu Z, Jiao B, et al. 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606964
- [11] 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
- [12] Yang F, Liu J, Wang X, et al. 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 15680
- [13] Wang F, Yang M, Zhang Y, Yang L, Fan L, Lv S, Liu X, Han D, Yang J 2019 *Adv. Sci.* **6** 1801170
- [14] Dong Q, Zhu C, Chen M, et al. 2021 *Nat. Commun.* **12** 973
- [15] Sun Y F, Liu S B, Meng F L, Liu J Y, Jin Z, Kong L T, Liu J H 2012 *Sensors (Basel)* **12** 2610
- [16] Kozhushner M A, Bodneva V L, Oleynik I I, Belysheva T V, Ikim M I, Trakhtenberg L I 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 6940
- [17] Ma J, Zheng X, Lei H, Ke W, Chen C, Chen Z, Yang G, Fang G 2017 *Sol. RRL* **1** 1700118
- [18] Guo Y, Yin X, Liu J, Chen W, Wen S, Que M, Xie H, Yang Y, Que W, Gao B 2019 *Org. Electron.* **65** 207
- [19] Bai G, Wu Z, Li J, Bu T, Li W, Li W, Huang F, Zhang Q, Cheng Y B, Zhong J 2019 *Sol. Energy* **183** 306
- [20] Zimmermann I, Provost M, Mejaouri S, Al Atem M, Blaizot A, Duchatelet A, Collin S, Rousset J 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 11636
- [21] Porte Y, Maller R, Faber H, AlShareef H N, Anthopoulos T D, McLachlan M A 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 758

- [22] Du R C, Wang G C, Zhang X D, Zhang Y C, Zhao Y 2017 *Vacuum and Cryogenics* **23** 136 (in Chinese) [杜荣池, 王广才, 张晓丹, 张迎春, 赵颖 2017 *真空与低温* **23** 136]
- [23] Li F, Shen Z, Weng Y, Lou Q, Chen C, Shen L, Guo W, Li G 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2004933
- [24] Le Corre V M, Duijnste E A, El Tambouli O, Ball J M, Snaith H J, Lim J, Koster L J A 2021 *ACS Energy Lett.* **6** 1087

Electron transport layer of tin dioxide deposited by reactive plasma and its application in perovskite solar cells*

Han Xiao-Jing^{2)3)4)5)6)#} Yang Jing^{1)#} Zhang Jia-Li^{2)3)4)5)6)#}

Liu Dong-Xue^{1)†} Shi Biao^{2)3)4)5)6)‡} Wang Peng-Yang²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾

Zhao Ying²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾ Zhang Xiao-Dan²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾

1) (*Institute of Science and Technology, China Three Gorges Corporation, Beijing 100038, China*)

2) (*Solar Energy Conversion Center, Institute of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology, Nankai University, Tianjin 300350, China*)

3) (*Key Laboratory of Photoelectronic Thin Film Devices and Technology of Tianjin, Tianjin 300350, China*)

4) (*Engineering Research Center of Thin Film Photoelectronic Technology of Ministry of Education, Tianjin 300350, China*)

5) (*Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300072, China*)

6) (*Renewable Energy Conversion and Storage Center, Nankai University, Tianjin 300072, China*)

(Received 30 April 2023; revised manuscript received 28 June 2023)

Abstract

The electron transport layer is very important for the device efficiency and stability of perovskite solar cells. Tin dioxide is a common electron transport layer in high-efficiency solar cells and has good carrier extraction and transport capability. However, using the solution method to prepare tin dioxide, a large number of defects are generated on its surface during high-temperature annealing in air, which can degrade the electrical properties of the film, so the solution method is not conducive to preparing large-area film. In this paper, the reactive plasma deposition method is used to prepare tin dioxide thin film, and the performance of the thin film is optimized by adjusting the glow discharge time and working current. The film is applied to small-area N-I-P type perovskite solar cells, the efficiency reaching to 21.24%. The hysteresis of the device is improved by introducing stannous isooctanoate and tin dioxide as a double electron transport layer, the open circuit voltage of the solar cell increases from 1.11 to 1.15 V, the efficiency rises from 21.27% to 22.15%, and the hysteresis factor decreases from 24.04% to 3.69%. This work presents a new preparation method and effective optimization strategy to prepare tin dioxide electron transport layer, which will promote the development of planar heterojunction perovskite solar cells and provide a new research idea for preparing high-efficiency and stable perovskite solar cells.

Keywords: reactive plasma deposition, tin dioxide electron transport layer, perovskite solar cells, hysteresis

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

DOI: 10.7498/aps.72.20230693

* Project supported by the Scientific Research Project of China Three Gorges Corporation (Grant No. 202103571), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62274099), and the Key Program of Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U21A2072).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: liu_dongxue@ctg.com.cn

‡ Corresponding author. E-mail: Biaos_xiaog@163.com

反应等离子体沉积二氧化锡电子传输层及其在钙钛矿太阳能电池中的应用

韩晓静 杨静 张佳莉 刘冬雪 石标 王鹏阳 赵颖 张晓丹

Electron transport layer of tin dioxide deposited by reactive plasma and its application in perovskite solar cells

Han Xiao-Jing Yang Jing Zhang Jia-Li Liu Dong-Xue Shi Biao Wang Peng-Yang Zhao Ying
Zhang Xiao-Dan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 178401 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230693

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230693>

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

锂掺杂提高硫氰酸亚铜的电学特性及在钙钛矿太阳能电池中的应用

Improved electrical properties of cuprous thiocyanate by lithium doping and its application in perovskite solar cells

物理学报. 2022, 71(21): 217801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221222>

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>

EDTA/SnO₂双层复合电子传输层在钙钛矿电池中的应用

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

物理学报. 2022, 71(13): 137201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220074>

钙钛矿太阳能电池中的缓冲层研究进展

Progress in perovskite solar cells based on different buffer layer materials

物理学报. 2020, 69(13): 138401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200543>

钙钛矿太阳能电池中各功能层的光辐照稳定性研究进展

Research progress of light irradiation stability of functional layers in perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(9): 098402 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201762>

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>