

# 原子层沉积金属氧化物缓冲层制备 高性能大面积钙钛矿太阳能电池\*

瞿子涵<sup>1)2)</sup> 赵洋<sup>1)2)</sup> 马飞<sup>1)2)</sup> 游经碧<sup>1)2)†</sup>

1) (中国科学院半导体研究所, 半导体物理实验室, 北京 100083)

2) (中国科学院大学, 材料科学与光电工程中心, 北京 100049)

(2024年2月1日收到; 2024年3月15日收到修改稿)

研制具有较大活性面积的钙钛矿太阳能电池对领域面向产业化发展具有重要意义. 当前, 大面积钙钛矿太阳能电池的性能与小面积钙钛矿太阳能电池之间仍存在较大差距. 本文提出一种在透明导电薄膜衬底上预先原子层沉积 TiO<sub>2</sub> 薄层的策略, 有效避免了衬底局部突起与钙钛矿吸光层直接接触导致的漏电现象, 提升了小面积器件制备工艺的重复一致性. 改善的电子输运和光管理过程也提高了小面积器件的效率. 更重要的是, 本文基于原子层沉积的 TiO<sub>2</sub> 开展了 0.5 cm<sup>2</sup> 大面积钙钛矿太阳能电池的研究, 通过优化 TiO<sub>2</sub> 层的厚度, 研制出光电转换效率高达 24.8% 的冠军器件 (第三方认证效率 24.65%), 器件的制备工艺也表现出较好的重复性. 此外, 原子层沉积了 TiO<sub>2</sub> 缓冲层的电池器件在氮气氛围下存储 1500 h 后仍然能够保留初始性能的 95% 以上. 总之, 在粗糙衬底上预先原子层沉积 TiO<sub>2</sub> 薄层可以有效抑制局部漏电通道的产生, 有利于制备高性能的大面积钙钛矿太阳能电池.

**关键词:** 原子层沉积, 金属氧化物, 大面积, 钙钛矿太阳能电池

**PACS:** 88.40.H-, 78.56.-a

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240218

## 1 引言

钙钛矿太阳能电池是一类新型光伏电池, 自 2009 年诞生至今其光电转换效率从 3.8% 提升至 26.1%<sup>[1-7]</sup>, 非常接近已经成功商业化的晶硅太阳能电池<sup>[7,8]</sup>. 这得益于钙钛矿太阳能电池的吸光层材料卤素钙钛矿具有系列优异的光学和电学性质, 包括较高的光吸收系数<sup>[9]</sup>、较长的载流子扩散长度<sup>[10]</sup>以及对缺陷较好的容忍性<sup>[11]</sup>. 然而, 这些高效率的实现都是在有效面积不到 0.1 cm<sup>2</sup> 的小面积器件上取得的<sup>[12]</sup>, 且同一衬底上不同子电池之间光电转换效率的重复一致性较差. 如何提高器件的良品率, 并将小面积器件上的卓越性能扩展到大面积器件上逐渐成

为未来实现钙钛矿太阳能电池商业化的重点课题.

在钙钛矿太阳能电池的制备过程中, 衬底的选择至关重要. 对于钙钛矿太阳能电池来说, 太阳光需要从衬底一面入射, 光生的载流子也需要被电极有效收集. 因此, 沉积了掺锡氧化锡 (ITO) 或掺氟氧化锡 (FTO) 等具有高透光率和低方块电阻透明导电薄膜的玻璃被作为衬底广泛使用. FTO 玻璃相较于 ITO 玻璃表面更加粗糙, 因此对入射光具有更好的限制效应, 通过延长入射光的光程可以有效提升器件对入射光的利用率, 从而提高钙钛矿太阳能电池的短路电流密度<sup>[13]</sup>. 然而 FTO/玻璃衬底起伏较大的表面也具有不利的一面, 当后续旋涂 SnO<sub>2</sub> 纳米颗粒作为电子传输层时, 可能无法完整覆盖基底, 这会导致衬底表面局部 FTO 突触与钙钛矿层

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2020YFB1506400) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [jyou@semi.ac.cn](mailto:jyou@semi.ac.cn)

直接接触,使得光生的电子和空穴在接触界面发生非辐射复合,产生严重的漏电现象,对器件正常工作过程造成不利影响.对于一整块衬底上分割出的若干独立小面积子电池,若漏电现象恰好发生于某块子电池活性区域内,则该片子电池的性能会急剧恶化,这会导致小面积器件的良品率下降,阻碍科学研究工作开展和工业化生产.而当制备大面积钙钛矿太阳能电池时,器件活性面积内出现漏电通道的可能性更大,使得大面积钙钛矿太阳能电池的性能落后于小面积钙钛矿太阳能电池.

原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD) 是一种在半导体制造领域应用非常广泛的无机氧化物薄膜沉积技术,可以将氧化物按照单原子层反应和堆叠的方式在基底上进行可控生长,并对衬底进行保形覆盖<sup>[14-16]</sup>. Correa Baena 等<sup>[17]</sup>通过低温 ALD 技术生长  $\text{SnO}_2$  作为电子传输层,消除了界面能级不匹配带来的电滞现象,研制出开路电压高达 1.19 V,效率超过 18% 的钙钛矿太阳能电池. Li 等<sup>[18]</sup>通过在化学浴沉积的  $\text{TiO}_2$  基础上 ALD 生长  $\text{SnO}_2$  超薄层,提升了电子的抽取和输运能力,同时抑制了界面处的非辐射复合,将器件性能从 18.02% 提升至 21.13%. Kim 等<sup>[19]</sup>通过使用聚丙烯酸稳定的  $\text{SnO}_2$  量子点也成功实现了对 FTO/ $\text{TiO}_2$  衬底的保形覆盖,有效抑制了电子传输层和钙钛矿层之间界面处的非辐射复合,在  $0.08 \text{ cm}^2$  小面积电池上取得了 25.7% (认证 25.4%) 的光电转换效率,并推广至更大面积的模组. 本文采用 ALD 方式在 FTO 衬底上预先保形沉积一层较薄的  $\text{TiO}_2$ , 之后在其上采用传统的溶液法工艺旋涂沉积  $\text{SnO}_2$  纳米颗粒,构造了双层结构的电子传输层. 通过这种策略,成功避免了 FTO 衬底局部突触和钙钛矿层的直接接触,抑制了电子传输层和吸光层界面处的非辐射复合,并减少了器件内的漏电通道;  $\text{TiO}_2$  的光散射效应也进一步提高了器件的短路电流密度. 这使得我们能够有效提升  $0.0737 \text{ cm}^2$  小面积器件的性能和良品率,并在此基础上研制出效率为 24.8% (第三方认证 24.65%) 的  $0.5 \text{ cm}^2$  大面积钙钛矿太阳能电池. 电池在氮气氛围下储存 1500 h 后保留了初始性能的 95% 以上.

## 2 实验步骤与测试表征

### 2.1 ALD 生长 $\text{TiO}_2$ 的设备与程序

本文采用美国维易科公司 (Veeco) 生产的

Savannah 系列 G2 S200 型号的原子层沉积设备进行  $\text{TiO}_2$  的 ALD 生长. 生长时所需的 Ti 元素和 O 元素分别由四 (二甲氨基) 钛 (tetrakis (dimethylamino) titanium, TDMATi) 和超纯水提供. ALD 生长  $\text{TiO}_2$  的程序步骤如下: 1) 等待 5 s; 2) 载气流量 90 sccm (1 sccm = 1 mL/min); 3) 腔室温度 200 °C; 4) 待温度稳定 200 s; 5) 超纯水脉冲喷入时间 0.015 s, 之后等待 4 s; 6) TDMATi 源脉冲喷入时间 0.1 s, 之后等待 4 s; 7) 循环步骤 5) 和步骤 6) 若干次 (取决于希望生长的  $\text{TiO}_2$  薄膜厚度); 8) 载气流量 5 sccm; 9) 腔室温度降回 80 °C.

### 2.2 前驱体溶液的配置

将从阿法埃莎公司 (Alfa Aesar) 购置的商业  $\text{SnO}_2$  纳米颗粒原液与去离子水按 1:2 的体积比进行稀释, 待用. 将浓度为 1.5 mol/L 的  $\text{PbI}_2$  溶解于 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲基亚砜 (DMSO) (体积比 9:1) 混合溶剂中, 并加入 5% (摩尔百分数) 的  $\text{RbCl}$ , 溶液搅拌均匀后待用. 将 90 mg 的碘甲脒 (FAI) 和 9—18 mg 的氯化甲胺 (MACl) 溶解于 1 mL 的异丙醇 (IPA) 中, 溶液搅拌均匀后待用. 将浓度为 20 mmol/L 的苯乙基碘化铵 (PEAI) 溶解于 IPA 中, 溶液搅拌均匀后待用. 将 72.3 mg 的 2, 2', 7, 7'-四 [N, N-二 (4-甲氧基苯基) 氨基]-9, 9'-螺二芴 (Spiro-OMeTAD) 溶解于 1 mL 的氯苯 (CB) 中, 并加入 30  $\mu\text{L}$  的 4-叔丁基吡啶 (tBP)、35  $\mu\text{L}$  的双 (三氟甲磺酰亚胺) 锂盐溶液 (Li-TFSI, 260 mg/mL 溶于乙腈) 和 3.59  $\mu\text{L}$  的钴盐溶液 (FK209, 759.81 mg/mL 溶于乙腈), 待用.

### 2.3 钙钛矿太阳能电池的组装

将 FTO 衬底先后用洗涤剂、去离子水、丙酮和异丙醇进行超声清洗, 用氮气枪吹干后送入紫外-臭氧清洗仪中进行 30 min 的处理, 并转移至 ALD 设备中进行  $\text{TiO}_2$  的生长. 待生长完毕后, 取出样品在 500 °C 下进行 60 min 的退火处理. 退火完毕后, 将样品置于紫外-臭氧清洗仪中处理 7 min. 未 ALD 生长  $\text{TiO}_2$  的样品省略此步骤. 紫外-臭氧处理完毕后, 以 4000 r/min 的转速在衬底上旋涂稀释后的  $\text{SnO}_2$  溶液 30 s, 并在 150 °C 退火处理 30 min. 退火完毕后, 将样品置于紫外-臭氧清洗仪中处理 10 min, 再转移至充满氮气的手套箱中. 在手套箱中以 1500 r/min 的转速旋涂  $\text{PbI}_2$  溶液 30 s,

并以 70 °C 退火 1 min, 再以 1800 r/min 的转速旋涂 FAI 溶液 30 s. 此后, 将样品转移至空气环境中进行 150 °C 下 20 min 退火, 期间通过抽湿机或加湿器保持环境湿度在 30%—40% 之间. 退火完毕后, 将样品转移回手套箱中, 以 5000 r/min 转速旋涂 PEAI 溶液 30 s, 然后以 1500 r/min 转速旋涂 Spiro-OMeTAD 溶液 30 s. 随后, 将样品转移至干燥柜中 (柜中湿度保持在 1% 以下) 进行约 12 h 氧化. 待氧化完毕后, 用热蒸镀的方式沉积金电极, 厚度约 80 nm. 蒸镀电极时, 使用掩模版控制电池尺寸.

## 2.4 测试表征设备和方法

X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 在赛默飞科技公司 (Thermo Scientific) 生产的 ESCALab 250Xi 型号谱仪上进行测试, X 射线源采用单色 Al K $\alpha$  射线 (1486.6 eV). 采用场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM, FEI NanoSEM650 型) 和原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM, NT-MDT Solver P47 型) 分别测试样品的表面形貌. 稳态荧光 (steady-state photoluminescence, SSPL) 和时间分辨荧光 (time-resolved photoluminescence, TRPL) 测试均在英国爱丁堡仪器公司 (Edinburgh) 生产的 FLS1000 型号荧光光谱仪上开展. SSPL 的

测试采用 520 nm 波长的氙灯激发样品, TRPL 的测试采用 375 nm 波长的激光器激发样品. 器件的暗态电流-电压测试在暗室中进行, 并由皮安精度的 Keithley 6482 源表记录, 扫描范围为 -1.2—1.5 V. 器件的外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 测试在中国台湾光焱科技有限公司 (Enlitech) 生产的 QE-R3018 型号的量子效率测试系统上开展. 器件的电流密度-电压 ( $J$ - $V$ ) 扫描测试由 Keithley 2400 源表记录, 光源采用同一公司生产的 SS-F5-3A 型号模拟太阳光源, 并使用 KG-5 型号标准硅太阳电池校准光强为 AM 1.5 G 一个太阳 (100 mW/cm<sup>2</sup>). 测试过程中, 分别使用 0.0737 cm<sup>2</sup> 和 0.5 cm<sup>2</sup> 的掩模版确定小面积电池和大面积电池的受光面积. 电压扫描范围为 0—1.2 V, 扫描步长为 0.02 V. 正向扫描方向为 0→1.2 V, 反向扫描方向为 1.2→0 V.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 ALD 生长 TiO<sub>2</sub> 的形貌表征和光电性质测试

对在 FTO 上采用 ALD 技术生长的 TiO<sub>2</sub> 开展 XPS 的测试, 作为对照, 也对 FTO 衬底本身进行 XPS 的扫描, 结果如图 1(a) 所示. 由于 FTO 中含有大量的 Sn 元素, 而 TiO<sub>2</sub> 中则含有大量的 Ti

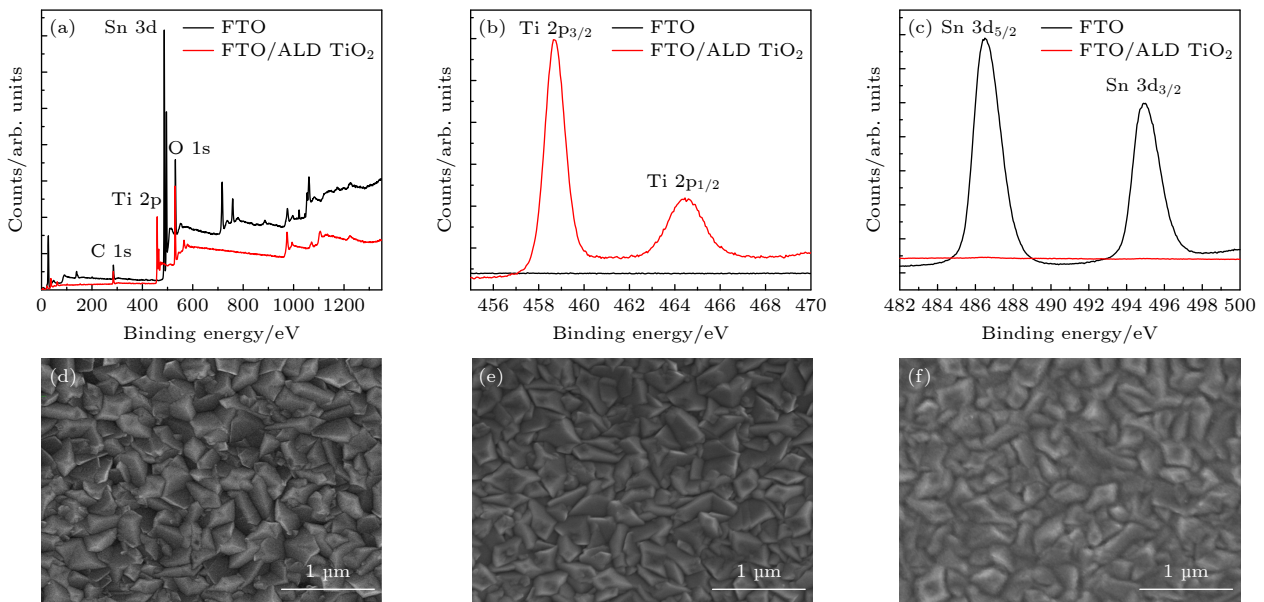


图 1 FTO 衬底上有无 ALD 生长 TiO<sub>2</sub> 样品的 XPS 结果, 其中 (a) 扫描全谱, (b) Ti 的 2p 轨道, (c) Sn 的 3d 轨道; 样品表面 SEM 结果, 其中 (d) FTO 衬底, (e) FTO/TiO<sub>2</sub>, (f) FTO/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>

Fig. 1. XPS results of FTO substrate with and without ALD grown TiO<sub>2</sub>: (a) Full spectrum; (b) Ti 2p orbit; (c) Sn 3d orbit. Surface SEM results: (d) FTO substrate; (e) FTO/TiO<sub>2</sub>; (f) FTO/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>.

元素, 因此这两种元素的信号可以作为特征信号相应代表 FTO 和  $\text{SnO}_2$  的存在. 我们选择 Ti 的 2p 轨道和 Sn 的 3d 轨道对应的特征峰作为重点研究对象, 相应的扫描结果由扫描全谱放大后分别绘制于图 1(b), (c) 中. 首先研究 Ti 元素的信号, 对于用 ALD 方法生长了  $\text{TiO}_2$  的 FTO 衬底, 可以看到在 458.5 eV 和 464.2 eV 处有两个明显的信号峰. 查阅文献 [20] 可知, 这两个信号峰分别对应于 Ti  $2p_{3/2}$  和 Ti  $2p_{1/2}$  这两个 Ti 2p 轨道的耦合劈裂峰. 特征峰具有高度的对称性, 这说明 Ti 元素均以  $\text{Ti}^{4+}$  的形式存在, 没有额外的零价金属态的形态. 而 FTO 衬底本身则没有任何 Ti 元素的信号. 以上结果表明, 通过 ALD 技术, 我们成功在 FTO 衬底上生长了高质量的  $\text{TiO}_2$  层. 接着又研究了 Sn 元素的信号, 可以看到, 在 FTO 衬底样品中, 486.9 eV 和 495.3 eV 处存在非常明显的两个信号峰, 分别对应于 Sn  $3d_{5/2}$  和 Sn  $3d_{3/2}$  轨道 [21]. 而在 ALD 生长了  $\text{TiO}_2$  的 FTO 衬底样品上, 基本没有 Sn 的信号, 这说明 ALD 生长的  $\text{TiO}_2$  对 FTO 的覆盖非常好, FTO 基本上没有裸露在外面的部分. 这证明了 ALD 生长的  $\text{TiO}_2$  拥有对衬底较好的保形覆盖.

进一步分别对 FTO 衬底、ALD 生长了  $\text{TiO}_2$  的 FTO 衬底以及在 ALD 生长  $\text{TiO}_2$  基础上旋涂了  $\text{SnO}_2$  纳米颗粒的 FTO 衬底进行 SEM 表征, 如图 1(d)–(f) 所示. 可以看到, FTO 本身的晶粒分布杂乱无章, 大小形状各异, 同时晶粒上的棱角也十分分明. 在 ALD 生长了  $\text{TiO}_2$  之后, 由于  $\text{TiO}_2$

层非常薄, 图像中晶粒的主要形状轮廓仍然反映的是 FTO, 但图像的清晰度稍微有些变差, 这是由于  $\text{TiO}_2$  作为半导体的导电性不如金属化的 FTO 所导致的. 整体看起来, 在 ALD 生长了  $\text{TiO}_2$  之后样品表面的粗糙度基本没有变化, 说明  $\text{TiO}_2$  大体是按照保形方式生长于 FTO 之上的. 继续旋涂  $\text{SnO}_2$  纳米颗粒之后, SEM 图像的整体像素变得更加模糊, 这跟  $\text{SnO}_2$  的半导体属性保持一致. 同时, 晶粒之间的分界不再明显, 这可能是由于旋涂的  $\text{SnO}_2$  填补上了表面起伏间的凹陷沟道.

为了更加直观地证明这一点, 对 3 种条件下的衬底分别进行了截面 SEM 扫描, 从结果可以看到 (图 2(a)–(c)), ALD 生长的  $\text{TiO}_2$  确实能够以保角的模式覆盖粗糙度较大的 FTO 衬底. 为了研究样品表面的粗糙度, 进一步对 3 种衬底开展 AFM 扫描测试, 结果如图 2(d)–(f) 所示. 将样品表面测试区域统一限定为  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  大小以方便横向比较. 对 FTO 衬底的粗糙度进行测试, 结果表明其方均根值为 33.75 nm; 而当在衬底表面 ALD 生长了  $\text{TiO}_2$  之后, 样品表面粗糙度方均根值略微减小至 32.42 nm, 这可以归结为由于  $\text{TiO}_2$  保形生长于 FTO 之上, 因此基本保留下了 FTO 本身的起伏形貌, 导致粗糙度变化不大. 当在  $\text{TiO}_2$  上进一步旋涂  $\text{SnO}_2$  纳米颗粒之后, 样品表面粗糙度的方均根值明显降低至 28.44 nm, 这是由于  $\text{SnO}_2$  能够部分填补衬底表面凸起之间的沟道, 使得样品表面整体更加平整化. 这些结果均进一步证明了我们的

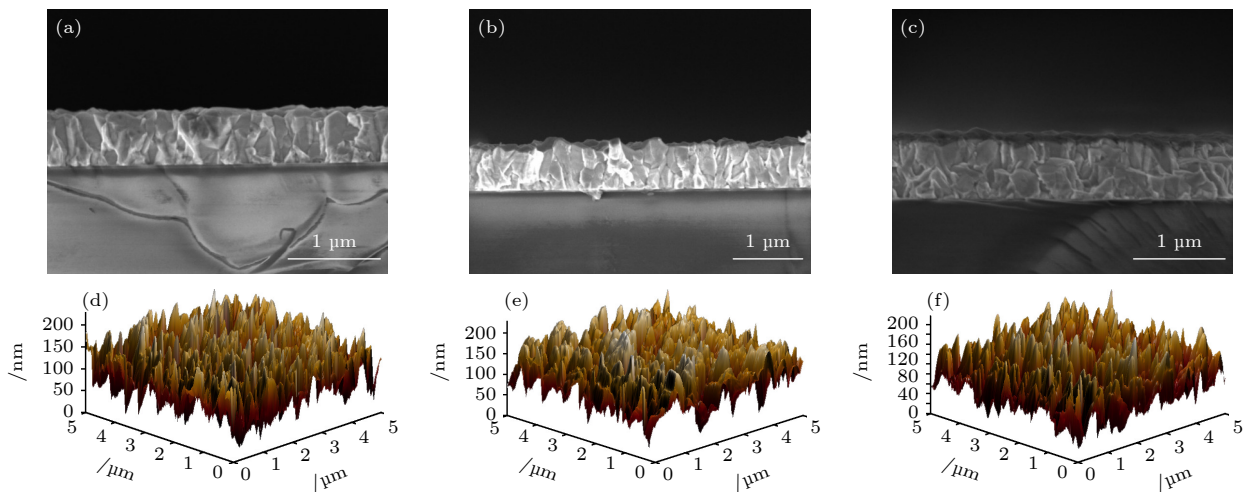


图 2 三种条件样品的 (a)–(c) 截面 SEM 结果和 (d)–(f) 表面 AFM 结果 (a), (d) FTO 衬底; (b), (e) FTO/ $\text{TiO}_2$ ; (c), (f) FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{SnO}_2$

Fig. 2. (a)–(c) Cross-section SEM results and (d)–(f) surface AFM results for (a), (d) FTO substrate; (b), (e) FTO/ $\text{TiO}_2$ ; (c), (f) FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{SnO}_2$ .

对 ALD 法沉积的  $\text{TiO}_2$  和溶液法沉积的  $\text{SnO}_2$  生长方式和分布的推测。

为研究 ALD 生长  $\text{TiO}_2$  的插入对电子输运过程的影响, 分别以玻璃基底上单独旋涂  $\text{SnO}_2$  纳米颗粒和 ALD 生长的  $\text{TiO}_2$  与旋涂  $\text{SnO}_2$  纳米颗粒组合的双层结构作为电子传输层, 在其上沉积了钙钛矿薄膜, 并进行 SSPL 和 TRPL 测试, 结果如图 3 所示。从图 3 可以看到, 有  $\text{TiO}_2$  插层的钙钛矿薄膜表现出略微增强的荧光淬灭和更快速的荧光强度衰减。对 TRPL 测试得到的荧光强度衰减曲线按照

$$f(t) = f_0 + f_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + f_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (1)$$

进行双指数拟合, 发现在插入  $\text{TiO}_2$  层后, 钙钛矿薄膜的快速衰减时间常数  $\tau_1$  从 213 ns 下降至 197 ns。这说明双层结构的电子传输层可以在一定程度上改善对电子的提取和传输能力 [22,23]。

### 3.2 ALD 生长 $\text{TiO}_2$ 对小面积电池重复一致性和性能的提升

受到以上结果的鼓舞, 我们推测 ALD 生长的  $\text{TiO}_2$  通过保形覆盖于 FTO 衬底之上, 可以有效避免衬底局部突起和钙钛矿直接接触, 克服光生电子和空穴在界面处发生的非辐射复合引发的漏电现象, 从而提升同一块衬底上制备的几片小面积钙钛矿太阳能电池性能之间的重复一致性。为了证明这一点, 制备了器件结构为 FTO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{SnO}_2$ /钙钛矿/PEAI/Spiro-OMeTAD/Au 的小面积钙钛矿太阳能电池, 测试器件性能时采用  $0.0737 \text{ cm}^2$  的掩模版来标定器件受光面积。在一块衬底上制作的器件可以划分出 4 片子电池, 分别记作 F1—F4, 对有无 ALD 生长的  $\text{TiO}_2$  的两块器件上 8 片子电池均进行  $J-V$  测试, 结果如表 1 所列。同时比较了以 ALD 生长的  $\text{SnO}_2$  作为缓冲层在同一块衬底上制备的几片子电池之间的性能, 也列于表 1 中。可以看到, 对于没有 ALD 生长金属氧化物缓冲层的器件, 4 片子电池之间的性能差距非常大, 虽然最好的子电池效率能达到 25.76%, 但最差的子电池效率仅为 8.72%。插入了 ALD 生长的  $\text{SnO}_2$  作为缓冲层后, 同一衬底上不同子电池之间的性能差别缩小。而当插入了 ALD 生长的  $\text{TiO}_2$  之后, 同一块器件上 4 片子电池的性能则更为均匀。这说明, 引入 ALD 生长的  $\text{TiO}_2$  对电池性能的重复一致性有最为明显的提升。

将有无 ALD 生长的  $\text{TiO}_2$  作为缓冲层的两种条件下具有最好性能的子电池提取出来, 快速单次扫描的  $J-V$  曲线和慢速正反向扫描的  $J-V$  曲线, 如图 4(a), (b) 所示, 相应性能参数见表 2。可以看

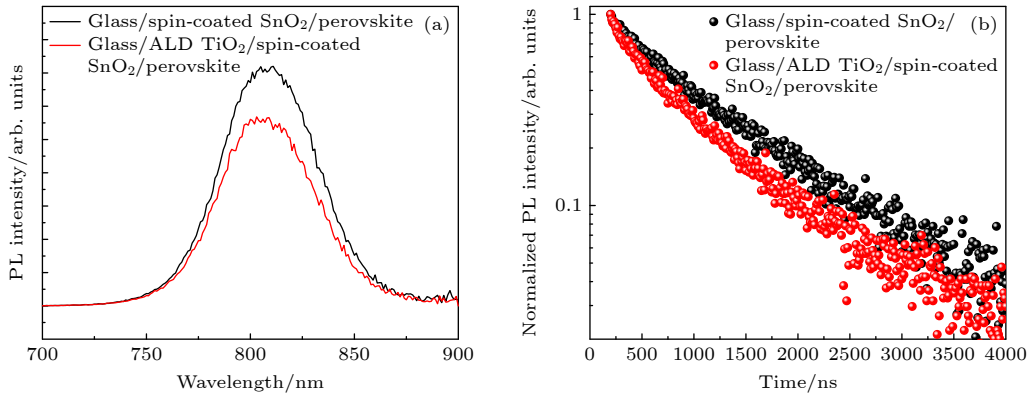


图 3 单独  $\text{SnO}_2$  上和  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  上生长钙钛矿的光致发光测试结果 (a) 稳态荧光; (b) 时间分辨荧光

Fig. 3. Photoluminescence results for perovskite grown on  $\text{SnO}_2$  or  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ : (a) Steady state photoluminescence; (b) time-resolved photoluminescence.

表 1 有无 ALD 生长的金属氧化物缓冲层制备的整块器件分割出的子电池效率

Table 1. Power conversion efficiency of the sub-cells from the whole device with or without ALD grown metal oxide buffer layer.

电子传输层	F1-PCE /%	F2-PCE /%	F3-PCE /%	F4-PCE /%
旋涂 $\text{SnO}_2$	25.40	24.95	25.76	8.72
ALD $\text{SnO}_2$ /旋涂 $\text{SnO}_2$	24.27	25.74	25.16	25.29
ALD $\text{TiO}_2$ /旋涂 $\text{SnO}_2$	25.92	26.46	26.21	25.92

到, 有 ALD 生长的  $\text{TiO}_2$  层的子电池在各项参数上均超过没有  $\text{TiO}_2$  层的子电池. 其中, 开路电压和填充因子的提升可以归结于传输层和吸光层界面处非辐射复合的抑制和电子输运能力的增强<sup>[24]</sup>. 而短路电流密度的提高则可能得益于  $\text{TiO}_2$  的光散射效应带来的对入射光利用效率的提升<sup>[25]</sup>: 由于 ALD 生长的  $\text{TiO}_2$  能够保形生长于衬底之上, 沉积  $\text{TiO}_2$  之后基底的粗糙度基本保持不变 (图 2(d), (e)), 且 FTO 衬底本身便具有较大的粗糙度, 其光学漫反射过程可以有效延长入射光的光程, 使得钙钛矿更加充分地吸收入射光,  $\text{TiO}_2$  层的引入则进一步加强了陷光效应, 因此电池的短路电流密度得到较为显著的提升. 将两种条件下电池的 EQE 曲线和积分电流密度绘制于图 4(c) 中, 可以看到, 具

有  $\text{TiO}_2$  层的电池短路电流密度的增大主要是由对近红外波段入射光更充分的利用所贡献. 此外, 还比较了两种条件下制备的子电池在暗态下的电流-电压特性, 曲线绘制于图 4(d) 中. 在施加低电压的情况下, 有  $\text{TiO}_2$  的电池表现出更低的暗电流, 这可以归因于被抑制的漏电现象. 当正向电压增大后, 有  $\text{TiO}_2$  电池的暗电流明显增大, 显示出出色的电荷提取和输运能力<sup>[26]</sup>.

### 3.3 0.5 cm<sup>2</sup> 大面积钙钛矿太阳电池的制备

根据上文结果, 可推测小面积电池重复一致性的提升对大面积电池的制备也会有积极作用. 为此, 我们将整块衬底上的薄膜制作成为一片 0.5 cm<sup>2</sup>

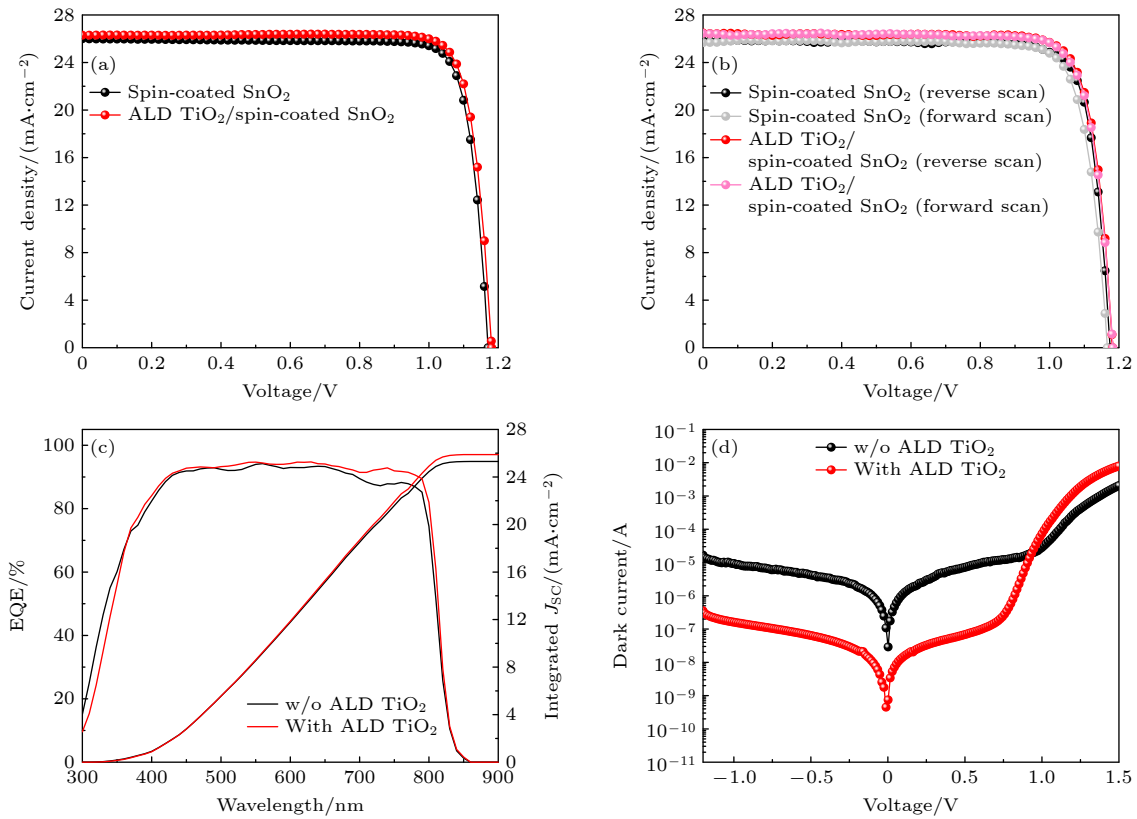


图 4 有无  $\text{TiO}_2$  层的小面积钙钛矿太阳电池测试结果 (a) 快速单次  $J$ - $V$  扫描曲线; (b) 慢速正向和反向扫描  $J$ - $V$  曲线; (c) 外量子效率随波长变化和积分电流密度随波长累加曲线; (d) 暗态电流-电压曲线

Fig. 4. Measurement results of small area perovskite solar cells with or without  $\text{TiO}_2$  layer: (a) Single  $J$ - $V$  sweep curve under fast scan mode; (b) reverse and forward  $J$ - $V$  sweep curves under slow scan mode; (c) EQE and accumulated integrated current density versus wavelength curves; (d) current-voltage curves under dark environment.

表 2 有无 ALD 生长的  $\text{TiO}_2$  整块器件上性能最佳子电池的各项参数

Table 2. Performance parameters of the best sub-cell on the whole device with or without ALD grown  $\text{TiO}_2$ .

电子传输层	$V_{OC}/V$	$J_{SC}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%	Reverse PCE, forward PCE/%
$\text{SnO}_2$	1.17	26.00	84.65	25.76	25.25/24.87
$\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$	1.18	26.30	85.19	26.46	25.99/25.81

有效面积的太阳能电池. 对 ALD 生长  $\text{TiO}_2$  的厚度进行优化, 对于 ALD 生长氧化物的工艺过程来说, 一次金属源和一次氧源的喷发记作一个循环 (cycle), 循环的次数直接决定氧化物生长的厚度. 设置 0 cycle, 100 cycles, 200 cycles 和 400 cycles 这 4 个条件, 并分别制备大面积钙钛矿太阳能电池, 器件的  $J-V$  扫描曲线如图 5(a) 所示, 性能参数见表 3. 可以看到,  $\text{TiO}_2$  过薄或过厚均无法得到具有良好性能的大面积电池. 最终确定 200 cycles 为  $\text{TiO}_2$  最优生长条件, 并经过台阶仪测试该条件下生长的  $\text{TiO}_2$  厚度约为 9 nm.

为了验证我们制备工艺的重复性, 在 3 个批次内以最优的条件制备了 30 个  $0.5 \text{ cm}^2$  大面积钙钛矿太阳能电池, 并对其逐个进行  $J-V$  性能扫描. 对提取出的光电转换效率进行统计 (图 5(b)) 后, 我们发现结果符合高斯正态分布, 说明我们的制备工艺具有较好的重复性, 制备出的大面积钙钛矿太阳能电池光电转换效率基本上都在 24% 左右, 部分电池

甚至可以达到接近 25% 的光电转换效率. 这些样品中的冠军器件展示出高达 24.8% 的实验室自测效率, 其快速单次扫描的  $J-V$  曲线和慢速正反向扫描的  $J-V$  曲线分别绘制于图 5(c), (d) 中. 我们将此器件送到第三方权威机构 (中国科学院电工研究所太阳光伏发电系统和风力发电系统质量检测中心) 进行认证, 获得了 24.65% 的效率 (图 5(c) 内插图).

表 3 不同  $\text{TiO}_2$  生长循环数制备的大面积钙钛矿太阳能电池性能参数

Table 3. Performance parameters of large area perovskite solar cells fabricated based on  $\text{TiO}_2$  grown by different cycles.

$\text{TiO}_2$ 生长循环数/cycle	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
0	1.17	24.44	74.36	21.33
100	1.17	25.39	76.11	22.65
200	1.18	25.45	79.86	24.07
400	1.17	25.39	61.57	18.23

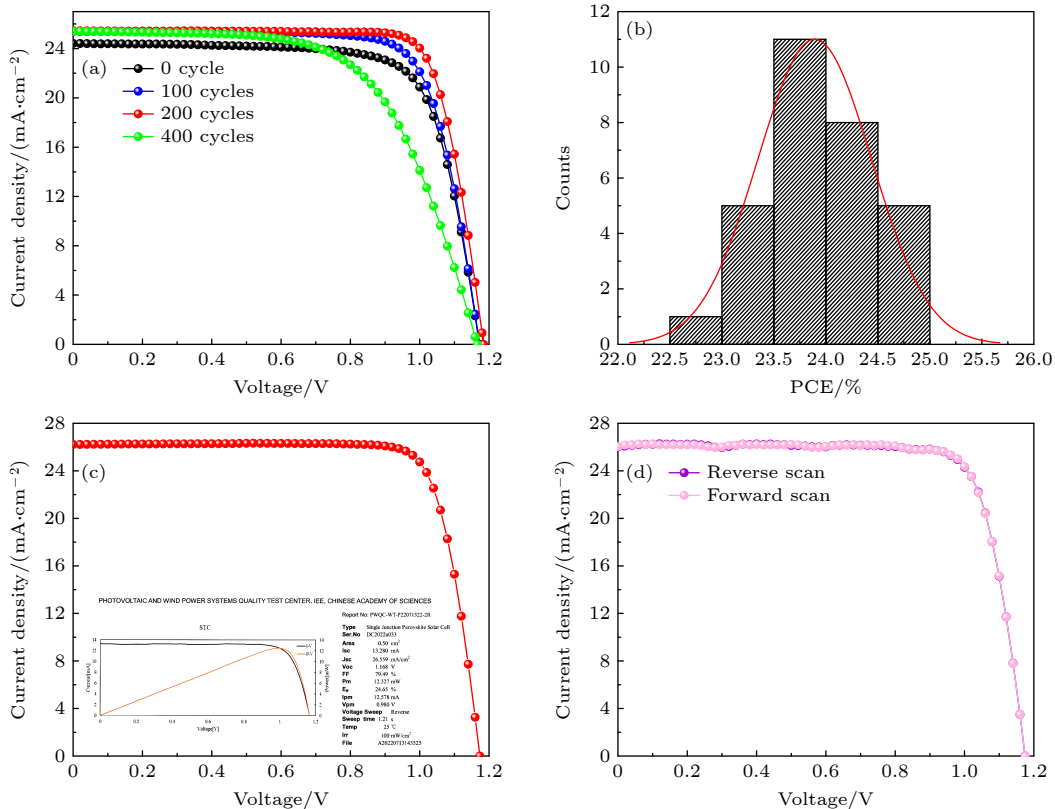


图 5  $0.5 \text{ cm}^2$  大面积钙钛矿太阳能电池测试结果 (a) 不同  $\text{TiO}_2$  厚度电池性能对比; (b) 电池制备工艺重复性; (c) 冠军电池快速单次  $J-V$  扫描曲线 (内插图为第三方认证结果); (d) 冠军电池慢速正向和反向扫描  $J-V$  曲线

Fig. 5. Measurement results for  $0.5 \text{ cm}^2$  large area perovskite solar cells: (a) Solar cell performances comparison of different  $\text{TiO}_2$  thicknesses; (b) repeatability of solar cell fabrication technology; (c) single  $J-V$  sweep curve under fast scan mode for champion cell (inset graph: certified result); (d) reverse and forward  $J-V$  sweep curves under slow scan mode for champion cell.

### 3.4 ALD 生长 $\text{TiO}_2$ 的引入对电池稳定性的影响

稳定性对于钙钛矿太阳能电池的实际应用至关重要. 为了探究 ALD 生长的  $\text{TiO}_2$  层插入后对器件稳定性的影响, 追踪了有无 ALD 生长  $\text{TiO}_2$  层的钙钛矿太阳能电池在惰性气体氛围下放置过程中效率的变化情况, 结果如图 6 所示. 可以看到, 有  $\text{TiO}_2$  插层的电池器件性能的变化趋势和幅度与没有  $\text{TiO}_2$  插层的基本保持一致, 这说明  $\text{TiO}_2$  的插入对电池的放置稳定性没有负面影响. 我们推测,  $\text{TiO}_2$  作为一种无机材料, 本身便比较稳定; 同时, 采用 ALD 方式沉积的  $\text{TiO}_2$  与衬底的附着性也较好. 因此, 在长期放置的过程中,  $\text{TiO}_2$  本身不会发生分解或与其他材料反应, 也不会从衬底脱落导致其阻挡 FTO 与钙钛矿直接接触的功能退化. 在氮气氛围环境中贮存 1500 h 后, 有无  $\text{TiO}_2$  插层的电池均能保持初始性能的 95% 以上.

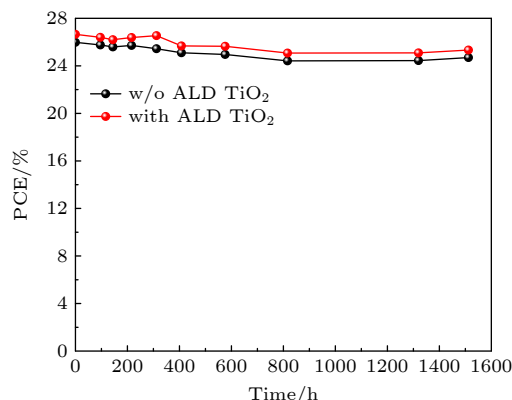


图 6 有无  $\text{TiO}_2$  层的钙钛矿太阳能电池在氮气氛围中长期放置稳定性

Fig. 6. Long term storage stability under nitrogen atmosphere of perovskite solar cells with or without  $\text{TiO}_2$  layer.

## 4 结 论

本文主要通过通过在 FTO 衬底上预先采用 ALD 方式沉积一层薄的  $\text{TiO}_2$ , 对衬底起伏较大的表面形成较好的保形覆盖, 避免衬底的局部突起和钙钛矿层直接接触, 从而抑制了器件工作过程中漏电现象的发生. 基于此策略, 我们成功实现了  $0.0737 \text{ cm}^2$  小面积钙钛矿太阳能电池制备工艺上重复一致性的提升. 同时, 对界面处非辐射复合的抑制、电子输运能力的提升以及光管理过程的改善也带来了电池性能的提高. 此外, 受到小面积电池良品率提升

的鼓舞, 还制备了  $0.5 \text{ cm}^2$  大面积钙钛矿太阳能电池. 通过对 ALD 沉积的  $\text{TiO}_2$  厚度的优化, 确定了生长 200 cycles 的  $\text{TiO}_2$  工艺是最优条件, 并研制出光电转换效率高达 24.8% 的大面积钙钛矿太阳能电池 (经第三方认证为 24.65%). 在不同生产批次间制备的大面积电池性能也表现出良好的重复性. 最后, 预沉积了  $\text{TiO}_2$  缓冲层的电池在氮气氛围下放置 1500 h 后, 仍然能保留初始性能的 95% 以上, 展现出较好的稳定性. 本研究工作为后续面向产业化的大面积钙钛矿太阳能电池组件的生产提供了基础数据, 并有望扩展至其他钙钛矿光电器件的大面积制备 [27,28].

## 参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [3] Yang W S, Noh J H, Jeon N J, Kim Y C, Ryu S, Seo J, Seok S I 2015 *Science* **348** 1234
- [4] Jiang Q, Zhao Y, Zhang X W, Yang X L, Chen Y, Chu Z M, Ye Q F, Li X X, Yin Z G, You J B 2019 *Nat. Photonics* **13** 460
- [5] Zhao Y, Ma F, Qu Z H, Yu S Q, Shen T, Deng H X, Chu X B, Peng X X, Yuan Y B, Zhang X W, You J B 2022 *Science* **377** 531
- [6] Park J, Kim J, Yun H S, Paik M J, Noh E, Mun H J, Kim M G, Shin T J, Seok S I 2023 *Nature* **616** 724
- [7] <https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency.html> [2024-2-1]
- [8] Lin H, Yang M, Ru X N, et al. 2023 *Nat. Energy* **8** 789
- [9] Yin W J, Shi T, Yan Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 4653
- [10] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, et al. 2013 *Science* **342** 341
- [11] Yin W J, Shi T T, Yan Y F 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063903
- [12] Cheng Y, Peng Y, Jen A K Y, Yip H L 2021 *Sol. RRL* **6** 2100545
- [13] Kim G H, Kim D S 2021 *Joule* **5** 1033
- [14] Plutnar J, Pumera M 2021 *Small* **17** 2102088
- [15] Ahvenniemi E, Akbashev A R, Ali S, et al. 2017 *J. Vac. Sci. Technol. A* **35** 010801
- [16] Cho Y J, Jeong M J, Park J H, Hu W, Lim J, Chang H S 2021 *Energies* **14** 1156
- [17] Correa Baena J P, Steier L, Tress W, et al. 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 2928
- [18] Li C, Xu H, Zhi C, Wan Z, Li Z 2022 *Chin. Phys. B* **31** 111004
- [19] Kim M, Jeong J, Lu H Z, et al. 2022 *Science* **375** 302
- [20] You Y, Tian W, Min L, Cao F, Deng K, Li L 2019 *Adv. Mater. Interfaces* **7** 1901406
- [21] Jiang Q, Zhang L Q, Wang H L, et al. 2017 *Nat. Energy* **2** 16177
- [22] Lin R X, Wang Y R, Lu Q W, et al. 2023 *Nature* **620** 994
- [23] 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 (in Chinese)

- [周琦, 任信钢, 闫业强, 任昊, 杜红梅, 蔡雪原, 黄志祥 2022 物理学报 **71** 208802]
- [24] Peng J, Walter D, Ren Y H, et al. 2021 *Science* **371** 390
- [25] Chiappim W, Testoni G E, Moraes R S, et al. 2016 *Vacuum* **123** 91
- [26] Sadollahkhani A, Liu P, Leandri V, Safdari M, Zhang W, Gardner J M 2017 *Chemphyschem* **18** 3047
- [27] Chu S L, Zhang Y H, Xiao P, et al. 2022 *Adv. Mater.* **34** 2108939
- [28] Zhao J J, Zhao L, Deng Y H, Xiao X, Ni Z Y, Xu S, Huang J S 2020 *Nat. Photonics* **14** 612

# Preparation of high-performance large-area perovskite solar cells by atomic layer deposition of metal oxide buffer layer\*

Qu Zi-Han<sup>1)2)</sup> Zhao Yang<sup>1)2)</sup> Ma Fei<sup>1)2)</sup> You Jing-Bi<sup>1)2)†</sup>

1) (*Laboratory of Semiconductor Physics, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

2) (*Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 1 February 2024; revised manuscript received 15 March 2024)

## Abstract

Perovskite solar cells have been widely recognized as the most promising new-type photovoltaic device due to its power conversion efficiency rapidly increasing from 3.8% to over 26% in merely fifteen years. However, the high performances are achieved mainly on small area cells with an active area lower than 0.1 cm<sup>2</sup>. When enlarging the active area of perovskite solar cells, the efficiency falls dramatically. So, how to reduce the gap between performances of small area cells and large area cells gradually becomes a critical point in the path towards the commercialization of perovskite photovoltaic technology. Herein, a strategy of pre-growing thin layer of TiO<sub>2</sub> on a rough FTO substrate by atomic layer deposition method before spin-coating SnO<sub>2</sub> nanoparticles is proposed. Due to the inherent conformal film growth mode of atomic layer deposition, the FTO substrate can be completely covered by TiO<sub>2</sub>, thus preventing the direct contact between local protrusions of FTO and perovskite layer and impeding the current leakage phenomenon, which can be verified by the measurements from X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, and atomic force microscopy, and further proved by the dark current measurement. By using this method, the repeatability and consistency of the small area cell fabrication technology on the same substrate are improved obviously. The improved electron transport process revealed by photoluminescence results and incident light management process revealed by external quantum efficiency results also brings about better solar cell performances. More importantly, highly efficient 0.5 cm<sup>2</sup> large area perovskite solar cells are fabricated through optimization of TiO<sub>2</sub> thickness. When growing 200 cycles TiO<sub>2</sub> (~9 nm in thickness) by using atomic layer deposition technology, the champion large area perovskite solar cell possesses a power conversion efficiency as high as 24.8% (certified 24.65%). The device performances also show excellent repeatability between different fabrication batches. The perovskite solar cell with TiO<sub>2</sub> buffer layer grown by the atomic layer deposition method can still retain over 95% of its initial efficiency after having been stored in a nitrogen atmosphere for 1500 h. The technique proposed in this paper can be helpful in manufacturing perovskite solar cell modules in the realistic photovoltaic market and can be extended to the large area fabrication of other perovskite optoelectronic devices such as light emitting diode, laser and detector.

**Keywords:** atomic layer deposition, metal oxide, large area, perovskite solar cell

**PACS:** 88.40.H-, 78.56.-a

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240218

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2020YFB1506400).

† Corresponding author. E-mail: [jyou@semi.ac.cn](mailto:jyou@semi.ac.cn)

原子层沉积金属氧化物缓冲层制备高性能大面积钙钛矿太阳电池

瞿子涵 赵洋 马飞 游经碧

**Preparation of high-performance large-area perovskite solar cells by atomic layer deposition of metal oxide buffer layer**

Qu Zi-Han Zhao Yang Ma Fei You Jing-Bi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 098802 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240218

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240218>

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

钙钛矿太阳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>

肖特基钙钛矿太阳电池结构设计与优化

Simulation and architectural design for Schottky structure perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(5): 057901 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191891>

有机铅碘钙钛矿太阳电池结构优化及光电性能计算

Structure optimization and optoelectronic property calculation for organic lead iodine perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(16): 168802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210134>

基于等效电路模型的钙钛矿太阳电池效率损失机理分析

Loss mechanism analyses of perovskite solar cells with equivalent circuit model

物理学报. 2021, 70(9): 098801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201975>

高效平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳电池的质量管理

Quality management of high-efficiency planar heterojunction organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172600>