

低温制备 SnO_2 电子传输层用于钙钛矿太阳能电池

罗媛 朱从潭 马书鹏 朱刘 郭学益 杨英

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

Luo Yuan Zhu Cong-Tan Ma Shu-Peng Zhu Liu Guo Xue-Yi Yang Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 118801 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211930

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211930>

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

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>

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>

醋酸纤维素提高 CsPbIBr_2 无机钙钛矿薄膜质量及其太阳能电池光电性能

Enhancing quality of CsPbIBr_2 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>

吸收层离子掺杂提高有机无机杂化钙钛矿太阳能电池效率及稳定性

Improving efficiency and stability of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells by absorption layer ion doping

物理学报. 2021, 70(20): 206801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210836>

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>

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>

低温制备 SnO_2 电子传输层用于钙钛矿太阳能电池*

罗媛¹⁾²⁾³⁾ 朱从潭¹⁾²⁾³⁾ 马书鹏¹⁾²⁾³⁾ 朱刘⁴⁾⁵⁾ 郭学益¹⁾²⁾³⁾ 杨英¹⁾²⁾³⁾†

1) (中南大学冶金与环境学院, 长沙 410083)

2) (中南大学, 有色金属资源循环利用湖南省重点实验室, 长沙 410083)

3) (中南大学, 有色金属资源循环利用国家地方联合工程中心, 长沙 410083)

4) (广东省高性能薄膜太阳能材料企业重点实验室, 清远 511517)

5) (清远先导材料有限公司, 清远 511517)

(2021 年 10 月 18 日收到; 2022 年 1 月 8 日收到修改稿)

SnO_2 具有光稳定性优异、可低温溶液制备等优点被视为电子传输层的优异材料之一, 广泛应用于高效稳定的平面异质结钙钛矿太阳能电池. 本文在低温 (150 °C) 下采用旋涂工艺制备 SnO_2 电子传输层, 探究了 SnO_2 前驱体溶液不同浓度 (SnO_2 质量分数为 2.5%—10.0%) 下制备的 SnO_2 电子传输层对钙钛矿太阳能电池性能的影响. 通过对 SnO_2 薄膜进行扫描电子显微镜 (SEM)、紫外-可见光 (UV-Vis) 吸收光谱和透射光谱分析, 发现基底的覆盖率、透光率和 SnO_2 薄膜的带隙随 SnO_2 前驱液浓度的增加而增大; 通过对 SnO_2 /钙钛矿 (MAPbI_3) 薄膜进行 SEM、UV-Vis、X-射线衍射 (XRD)、稳态光致发光 (PL) 光谱分析, 发现 SnO_2 胶体分散液浓度为 7.5% 制备的 SnO_2 层上沉积的 MAPbI_3 的粒径最大, 结晶度最好, 具有更有效的电荷提取和传输能力; 通过对钙钛矿太阳能电池进行电化学交流阻抗 (EIS)、外量子效率 (EQE) 分析, 发现质量分数为 7.5% 制备的器件具有最小的传输电阻和最佳的光电转换能力, 且获得了 15.82% 的光电转换效率, 在环境空气湿度 (25±5) °C, RH>70%, 无封装的条件下储存 600 h 后仍保持初始效率的 92%. 同时, 采用浓度优化后的 SnO_2 前驱液制备了柔性器件, 获得了 13.12% 的光电转换效率, 且在 (30±5) °C, RH>70% 的空气环境下储存 84 天后仍保持初始效率的 48%, 在弯曲循环 1000 次 (弯曲半径为 3 mm) 后, 仍保留了初始效率的 78%. 这为提高柔性钙钛矿太阳能电池性能奠定了基础.

关键词: SnO_2 , 钙钛矿太阳能电池, 低温制备, 稳定性

PACS: 88.40.-j, 88.40.H-, 88.40.hj

DOI: 10.7498/aps.71.20211930

1 引言

钙钛矿太阳能电池 (PSC) 是一种很有发展前景的光伏器件, 具有高效率、低成本和可大规模生产的潜力, 从而引起了全球广泛的研究兴趣^[1–5]. 近年来, PSC 的光电转换效率 (PCE) 迅速飙升,

从 2009 年的 3.8% 提升到了现在的 25.7%, 可与现在商业硅基太阳能电池的效率媲美^[6]. 在高效稳定的平面异质结 PSC 中, 电子传输层在提取和传输光生电子, 阻挡空穴, 修饰界面, 调节界面能级和减少电荷复合等方面起着至关重要的作用. TiO_2 具有合适的带隙、高透射率、高电子提取率等优点, 是目前应用最为广泛的电子传输材料^[7,8]. 但 TiO_2

* 国家自然科学基金 (批准号: 61774169)、清远市创新创业团队项目 (批准号: 2018001)、广东省科技计划 (批准号: 2018B030323010) 和中南大学研究生自主探索创新项目 (批准号: 2021zzts0612) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: muyicaoyang@csu.edu.cn

薄膜的光稳定性差, 电子迁移率低, 制备工艺需要 500 °C 左右的高温, 限制了在柔性器件中的应用, 且 TiO_2 PSC 能源消耗较大, 阻碍了 PSC 的商业化发展^[2,9–11]. 因此, 选择性质稳定、制备工艺简单经济的电子传输材料具有重要的意义^[12–14].

SnO_2 是一种高导电性的 N 型半导体材料, 具有优异的光稳定性, 被视为 TiO_2 的最佳代替材料^[15]. 另外, SnO_2 具有较宽的光学带隙, 合适的能带结构、较高的电子迁移率以及优异的化学稳定性, 而且它的低温制备工艺使其在柔性器件方面具有较大的发展潜能^[16–18]. 目前, SnO_2 电子传输层的制备方法有十多种, 其中成本较低、操作简单的低温制备方法有溶胶-凝胶法和旋涂法^[19–26]. 例如, Song 等^[27] 在 200 °C 采用 SnO_2 纳米颗粒通过旋涂工艺沉积 SnO_2 薄膜, 制备了基于 MAPbI_3 的平面异质结 PSC, 优化后的 PSC 实现了 13% 的 PCE. Xu 等^[19] 采用 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 通过溶胶-凝胶法在 180 °C 的低温下制备 SnO_2 薄膜用于基于 MAPbI_3 的平面异质结 PSC, 通过对陈化时间的优化, 获得了接近 19% 的最佳 PCE. Zhang 等^[28] 在空气中旋涂稀释后的 SnO_2 胶体分散液, 在 100 °C 的低温下退火制备 SnO_2 电子传输层应用在基于 MAPbI_3 的平面异质结 PSC, 实现了 17.83% 的最佳 PCE. Méndez 等^[23] 旋涂稀释后的 SnO_2 胶体分散液并在 150 °C 的低温下退火制备 SnO_2 薄膜用于基于 MAPbI_3 的平面异质结 PSC, 通过对 SnO_2 表面进行 UV- O_3 处理来改变 SnO_2 的润湿性, 可与钙钛矿极性溶剂更好的匹配, 最终获得了 19.4% 的最佳 PCE.

另外, SnO_2 可低温制备的优势激发了研究者们对柔性 PSC 的研究兴趣. Park 等^[29] 采用 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 通过溶胶-凝胶法在 185 °C 的低温下制备 Li^+ 掺杂的 SnO_2 电子传输层, 用于柔性平面钙钛矿 (MAPbI_3) 太阳能电池, 获得了 14.78% 的 PCE. Zhong 等^[30] 采用低温 (140 °C) 处理的 SnO_2 电子传输层制备柔性 PSC, 并用具有羧基的富勒烯衍生物修饰 SnO_2 和 MAPbI_3 的界面, 在 AM1.5G 模拟太阳光下获得了 18.36% 的 PCE. Chen 等^[31] 采用丁醇-水的混合物作为结晶溶剂, 使 SnO_2 的结晶温度降低至 130 °C, 合成了高质量的多晶 SnO_2 电子传输层, 其制备的柔性平面钙钛矿 (MAPbI_3) 太阳能电池获得了 18% 的 PCE.

不难发现, SnO_2 作为低温电子传输层的研究大多集中在 150–200 °C 之间, 少量的研究工作将

制备温度降低至 150 °C 以下, 150 °C 是现有研究比较多的温度, 温度的提高有利于纳米颗粒的结晶, 有利于其电子传输能力的提高. 现有文献很少有对 SnO_2 薄膜在 150 °C 下结晶及光电性质的研究, 同时 SnO_2 基底性质对钙钛矿成膜及相应器件性能的影响也鲜有报道. 前期我们对 PSC 系列基底性质及其对 PSC 性能影响进行了研究^[32–34]. 结果表明, 基底对钙钛矿成膜及器件性质有重要的影响. 对于低温器件, 有必要系统地研究基底性质对器件性能的影响.

本文采用 FTO/ SnO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3(\text{MAPbI}_3)/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Au}$ 的器件结构, 通过旋涂工艺在 150 °C 的低温下制备 SnO_2 电子传输层, 探究不同 SnO_2 质量分数的 SnO_2 前驱体溶液 (后文提到的“浓度”均指 SnO_2 前驱体溶液的质量分数) 制备的 SnO_2 电子传输层对钙钛矿成膜结晶过程及相应太阳能电池性能的影响. 利用扫描电子显微镜 (SEM), 紫外-可见光 (UV-Vis) 吸收光谱、透射光谱, X-射线衍射 (XRD), 稳态光致发光 (PL) 光谱, 电化学交流阻抗谱 (EIS) 和外量子效率 (EQE) 测试表征了 SnO_2 薄膜和钙钛矿薄膜的形貌结构、光学性能、电学特性, 并对器件的物理机理进行分析.

2 实验部分

2.1 原料

掺杂氟的 SnO_2 导电玻璃 (FTO) 购买自大连七色光太阳能科技有限公司; SnO_2 胶体分散液 (15% 的 SnO_2 在 H_2O 胶体分散体中) 购买自阿法埃莎 (中国) 化学有限公司; N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、乙酸乙酯、氯苯、乙腈购买自阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 碘化铅 (PbI_2)、甲基碘化铵 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)、4-叔丁基吡啶 (TPB)、双三氟甲磺酰亚胺锂 (Li-TFSI) 购买自西安宝莱特光电科技有限公司; 2, 2', 7, 7'-四 [N, N-二 (4-甲氧基苯基) 氨基] -9, 9'-螺二芴 (Spiro-OMeTAD) 购买自北京百灵威科技有限公司.

2.2 电池的制备

基底的制备: 将 FTO 和聚萘二甲酸乙二醇酯柔性基板 (ITO/PEN) 分别用洗洁精、去离子水、无水乙醇溶液各超声清洗 15 min.

电子传输层的制备: 将 SnO_2 胶体分散液用去离子水以 1:5, 1:4, 1:3, 1:2, 1:1, 2:1 的体积比制备不同的稀释前驱体溶液 (质量分数分别为 2.50%, 3.00%, 3.75%, 5.00%, 7.50%, 10.00%), 搅拌过夜. 然后在清洗好的 FTO 和 ITO/PEN 上以 4000 r/min 的转速旋涂 SnO_2 前驱液 30 s. 最后在 150 °C 的加热台上加热 30 min.

钙钛矿吸光层的制备: 将 PbI_2 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 按照摩尔比为 1:1 溶解在 DMF 和 DMSO 的混合溶液中 (体积比为 4:1) 制备 1.2 mol/L 的钙钛矿前驱体溶液. 在 SnO_2 电子传输层上以 5000 r/min 的速度旋涂 30 s, 并在第 6 s 滴加 300 μL 乙酸乙酯反溶剂. 然后在 100 °C 的加热台上加热 15 min.

空穴传输层与金属对电极的制备: 将 70 mg/mL 的空穴传输层前驱液 (72.3 mg 的 Spiro-OMeTAD) 溶解在 1 mL 氯苯溶液中, 再向溶液中滴加 29.0 μL TPB 溶液和 17.5 μL 的 Li-TFSI 溶液 (520 mg/mL Li-TFSI 和乙腈溶液), 以 3000 r/min 的速度在钙钛矿层上旋涂 30 s. 干燥氧化后在真空镀膜机中蒸镀 100 nm Au 电极.

2.3 性能表征

采用 SEM (MIRA3LMH, Tescan, 捷克) 对 SnO_2 和钙钛矿的表面形貌进行表征. 采用 XRD (Rigaku-TTR III, 日本) 对钙钛矿的物相组成进行表征. 采用具有 466 nm 脉冲的全功能型荧光光谱仪 (FLS1000, Edinburgh, 英国) 测量钙钛矿薄膜

的光致发光能力. 采用紫外光谱仪 (UV-Vis, Hitachi, 日本) 对 SnO_2 和钙钛矿薄膜的吸光特性进行表征, 波长为 300—1100 nm. 采用电化学工作站 (PGSTAT302N, Metrom, AUT86802, 瑞士) 对电池的 EIS 进行表征, 交流扰动信号的振幅为 10 mV, 偏压为 -1.0 V, 频率范围 10^{-1} — 10^5 Hz. 采用电流电压特性曲线测试软件 (TIS-KA6000, 光炎科技, 中国) 和稳态太阳光模拟器 (SS-F5-AAA, 光炎科技, 中国) 组合对电池的光电性能进行表征, 电池的测试光强为 AM1.5G 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 面积为 0.1657 cm^2 .

3 结果与讨论

3.1 SnO_2 薄膜的表征

图 1 为不同浓度下制备的 FTO/ SnO_2 薄膜的 SEM 图和能谱 (EDS) 图. 可以看出, 低浓度 (2.5%) 制备的 SnO_2 电子传输层未能完全覆盖 FTO 层, 且明显暴露出 FTO 的粗糙表面, 这会使沉积的 MAPbI_3 薄膜与 FTO 直接接触, 导致载流子复合; 随着浓度的增加, SnO_2 电子传输层的覆盖率逐渐增加; 当浓度为 10% 时, 制备的 SnO_2 薄膜致密均匀且完全覆盖 FTO. 不仅有效地填充了 FTO 的凹陷处, 还降低了 FTO 的表面粗糙度, 避免了沉积的 MAPbI_3 薄膜与 FTO 的直接接触.

同时, 对不同浓度下制备的 SnO_2 薄膜进行了 UV-Vis 光谱分析. 如图 2(a) 所示, SnO_2 薄膜的吸

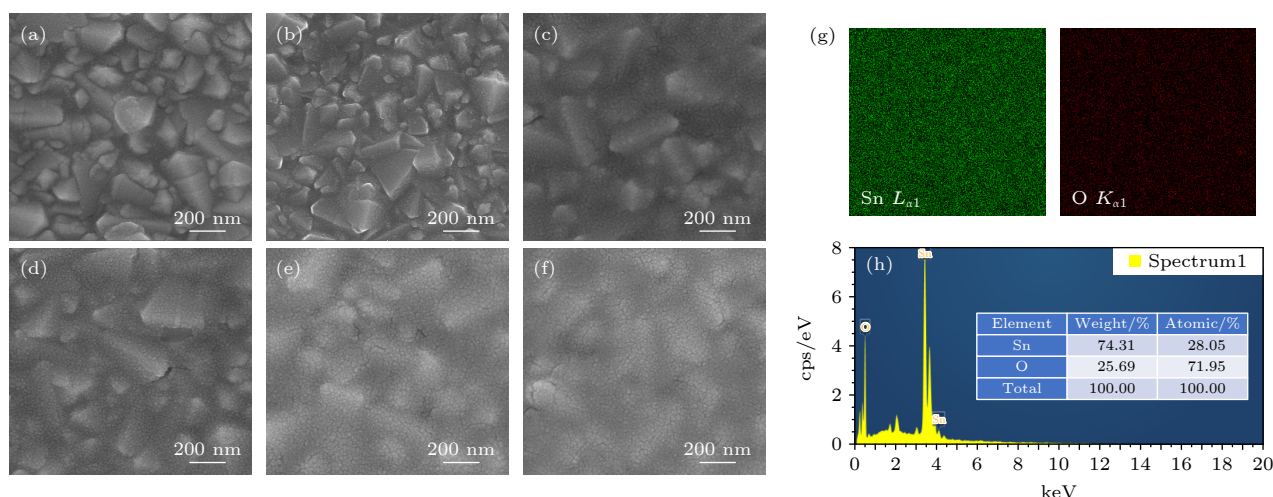


图 1 不同浓度制备的 FTO/ SnO_2 薄膜 SEM 图 (a) 2.50%, (b) 3.00%, (c) 3.75%, (d) 5.00%, (e) 7.50%, (f) 10.0%; (g), (h) EDS 图 (插图为对应的元素重量和原子百分比)

Fig. 1. FTO/ SnO_2 films prepared with different weight concentrations: SEM image (a) 2.50%, (b) 3.00%, (c) 3.75%, (d) 5.00%, (e) 7.50%, (f) 10.0%; (g), (h) EDS image (The inset indicating the weight and atomic percentage).

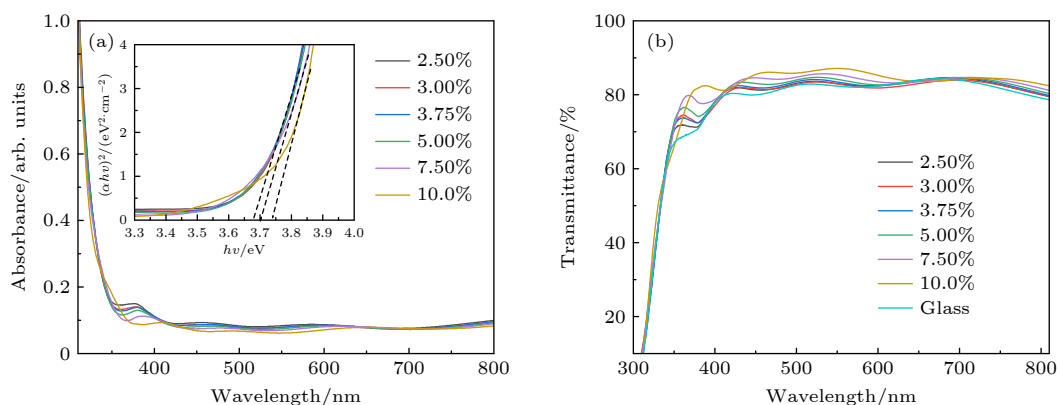


图 2 不同浓度制备的 SnO_2 薄膜 (a) UV-Vis 光谱图; (b) 透射光谱图 (插图是 SnO_2 薄膜的 Tauc 图)

Fig. 2. SnO_2 films with different weight concentrations: (a) UV-Vis spectra; (b) transmittance spectra (The inset is Tauc diagram of SnO_2 films).

收率随浓度的增大而稍微减低, 这些 SnO_2 薄膜的吸收尾部延伸到了可见光区域, 吸收尾部的延伸可能源自于与能带边缘附近表面氧空位诱导的电子态相关的电子跃迁, 氧空位在 SnO_2 能带边缘附近的带隙中引入了新的能级, 允许较低能的光子从固有缺陷位置激发电子 [22]; 吸收尾部处较小的吸收峰的峰位随浓度的增加而红移, 其原因可能是随着浓度的增加, SnO_2 纳米颗粒长大且会发生团聚, 粒径增加, 氧空位增多 [35]. 通过 Tauc 图可确定 SnO_2 薄膜的带隙在 3.68—3.74 eV 之间, 且 SnO_2 薄膜的带隙随着浓度的增加而增加, 带隙的增加是由张应力随厚度的增加而释放引起的 [36].

另外, 不同浓度下制备的 SnO_2 薄膜的透射光谱如图 2(b) 所示. 可以看出, 在 400—800 nm 的波长内, FTO 上沉积的 SnO_2 薄膜均有良好的透射率, 平均透射率在 80% 左右. 与透明玻璃基底相比, SnO_2 薄膜显示出良好的抗反射性能 [37,38]; 随着 SnO_2 前驱液浓度的增加, FTO/ SnO_2 表面的平整度增加, 而导致其表面的光散射减小, 故 SnO_2 薄膜的光透射率有些微增加 [39]; 这有利于更多的光子到达钙钛矿吸光层, 产生更多的电荷载流子, 从而有利于提高器件的光伏性能 [40,41]. 此外, 良好的光学透明度表明 SnO_2 薄膜的沉积均匀 [1].

3.2 $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 复合薄膜的表征

对沉积在不同浓度 SnO_2 基底上的钙钛矿薄膜 (FTO/ $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$) 进行了系列微结构及光学性质表征. 不同浓度 SnO_2 电子传输层上沉积的 MAPbI_3 薄膜的表面形貌如图 3(a)—(f) 所示, 低浓度 SnO_2 电子传输层上制备的钙钛矿晶粒尺寸

较小, 均一性较差; 随着 SnO_2 前驱液浓度的增加, MAPbI_3 薄膜的晶粒尺寸有些微增大; 在浓度为 7.5% 的 SnO_2 层上制备的 MAPbI_3 薄膜粒径最大、且均匀无针孔, 同时由 SEM 截面图可知, SnO_2 层与钙钛矿层紧密接触, 其上沉积的 MAPbI_3 薄膜内部无孔洞且具有平整致密的覆盖性. 较大晶粒尺寸的 MAPbI_3 薄膜具有较小的晶体边界和较弱的载流子散射, 可促进电荷传输 [11].

图 4(a) 为 FTO/ $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 薄膜的 UV-Vis 吸收光谱, 不同浓度下的 $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 薄膜在可见光光谱区域显示出相同的光学特性 [42]. 可看出, 不同样品的 MAPbI_3 薄膜的吸收边缘均位于约 786 nm 处, 其带隙约为 1.59 eV; $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 薄膜的吸光度差别不大, 其原因可能是随着浓度的增加, MAPbI_3 薄膜的粒径虽有些微增加, 但 SnO_2 薄膜的带隙会增大, 从而导致吸收值降低, 故而 SnO_2 的浓度不会增大 $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 薄膜的吸光度.

为了研究不同浓度 SnO_2 薄膜对 MAPbI_3 薄膜结晶度的影响, 进行了 XRD 表征. 如图 4(b) 所示, 分别在 14.16° , 28.51° , 31.95° , 37.83° 存在钙钛矿 (110), (220), (310), (321) 晶面的衍射峰 [19,23]. 衍射峰的强度与结晶度有关, 较高的强度表明较大的结晶度, 这更有利于电荷的运输和提取 [28,43]. 浓度为 7.5% 的 SnO_2 层上 MAPbI_3 薄膜的衍射峰强度显示增强, 尤其是在 14.16° (110) 处的衍射峰, 表明该薄膜的结晶以 (110) 晶面为优先取向, 具有更大的晶粒尺寸, 与 SEM 结果一致.

为了研究不同浓度 SnO_2 薄膜与 MAPbI_3 薄膜之间的电荷传输能力, 进行了稳态 PL 表征. 如图 4(c), (d) 所示, 不同浓度 SnO_2 基底下 MAPbI_3

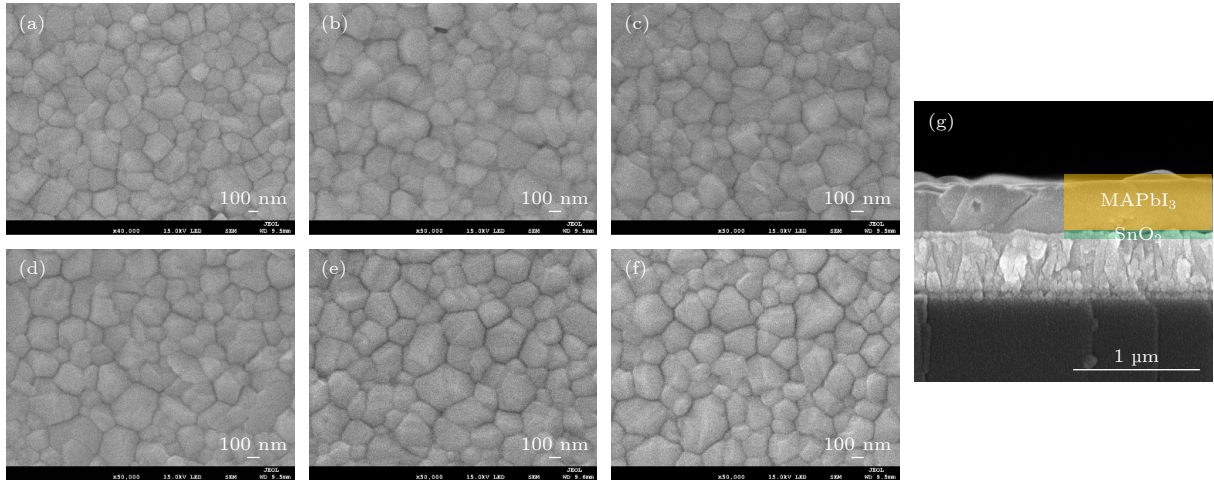


图3 不同浓度制备的 $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 薄膜 SEM 表面形貌 (a) 2.50%, (b) 3.00%, (c) 3.75%, (d) 5.00%, (e) 7.50%, (f) 10.0%; (g) SEM 截面形貌, 浓度为 7.50%

Fig. 3. $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ films prepared with different weight concentrations: SEM surface morphologies (a) 2.50%, (b) 3.00%, (c) 3.75%, (d) 5.00%, (e) 7.50%, (f) 10.0%; (g) SEM morphology of the cross-section for weight concentration of 7.50%.

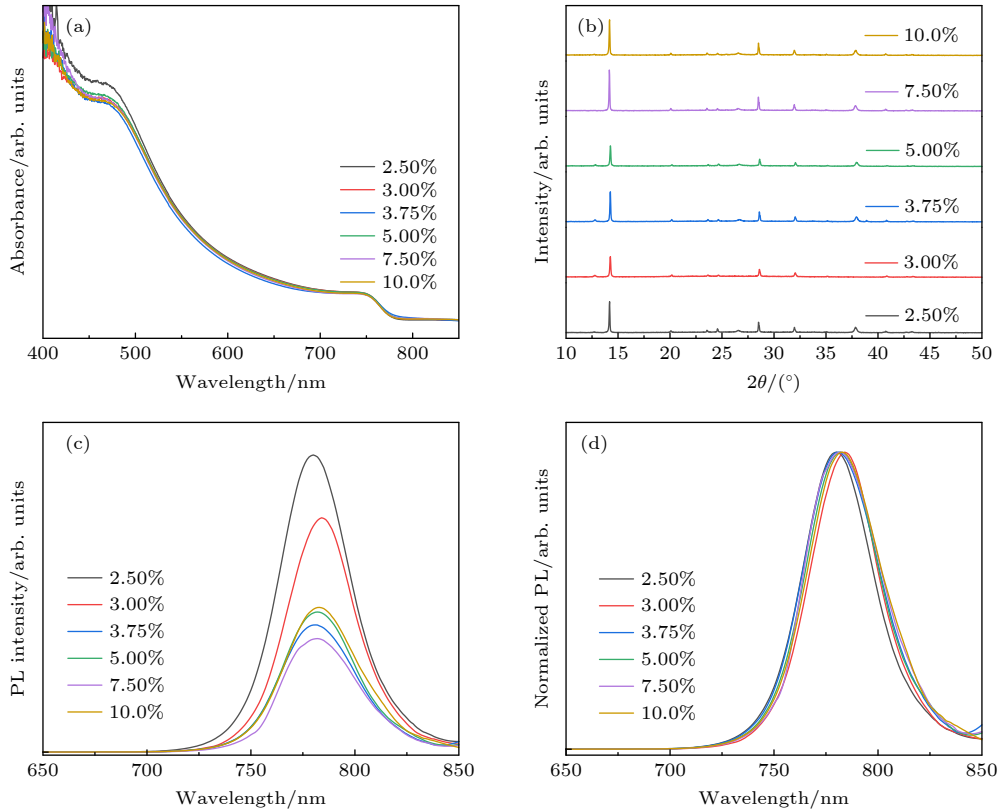


图4 不同浓度制备的 $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 薄膜 (a) UV-Vis 吸收光谱; (b) XRD 图; (c) PL 图; (d) 归一化的 PL 图

Fig. 4. $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ films with different weight concentration of SnO_2 : (a) UV-Vis absorption spectra; (b) XRD pattern; (c) PL spectra; (d) normalized PL spectra.

薄膜的荧光发射峰均在 783 nm 左右, 且随着浓度的增加, PL 峰降低, FTO/ $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 薄膜的猝灭作用增强^[43]; 其中, 浓度为 7.5% 制备的 SnO_2 层上 MAPbI_3 薄膜的 PL 峰最低, 表明其猝灭作用

最强, 说明具有更快的电子提取和电荷传输能力^[44,45]. 随着浓度的继续增加, PL 峰的峰强也继续增加, 猝灭作用有所减弱. 通过归一化的 PL 表征, 可看出不同浓度 SnO_2 薄膜的峰位偏移不大.

3.3 PSC 的光电性能及稳定性

对 PSC 的性能进行了评估, 器件结构 (FTO/ SnO_2 /MAPbI₃/Spiro-OMeTAD/Au) 如图 5(a) 所示, 同时探究不同浓度 SnO_2 电子传输层对器件光伏性能的影响, 结果见图 5(b) 和表 1. 为了探索器件的重复性, 统计了 18 个器件的平均参数和统计数据, 结果如图 6 所示. 不同浓度 SnO_2 电子传输层制备的 PSC 均有较好的开路电压 V_{oc} ; 低浓度 (2.5%—5.0%) SnO_2 电子传输层制备的 PSC 的电流密度 J_{sc} 和填充因子 FF 较低, 随着 SnO_2 浓度的增加, J_{sc} 和 FF 有所增加, 使器件的 PCE 也随

着增加; 基于浓度为 7.5% SnO_2 电子传输层制备的 PSC 具有最佳 PCE, 为 15.82% ($V_{oc} = 1.06$ V, $J_{sc} = 21.62$ mA/cm², FF = 69.40%); 当浓度增加到 10% 时, 器件 J_{sc} 增加, 但 V_{oc} 及 FF 均下降, 导致其 PCE 稍微下降. 效率降低的原因可能是: 高浓度的 SnO_2 薄膜具有较高的厚度和界面电阻, 电荷载流子通过的距离更长, 增加了电子-空穴复合的可能性, 降低了 V_{oc} 和 FF. J_{sc} 随浓度增加的原因可能是: SnO_2 薄膜的透射率随浓度增加而增加, 有利于更多的光子到达钙钛矿层, 产生光生载流子, 从而提高 J_{sc} ; 另外, 表面覆盖率的差异会影响

表 1 不同浓度下制备 SnO_2 电子传输层的 PSC 光电性能参数

Table 1. Optoelectronic performance parameters of PSC based on SnO_2 electron transport layers prepared with different concentrations.

Concentration/%	R_s/Ω	R_{tr}/Ω	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF/%	PCE/%
2.50	36.89	394.30	20.80	1.07	54.49	12.12
3.00	48.19	364.10	20.44	1.06	63.32	13.65
3.75	43.46	348.90	20.40	1.10	65.11	14.56
5.00	42.51	322.80	20.38	1.08	65.18	14.31
7.50	46.47	277.60	21.62	1.06	69.40	15.82
10.0	41.64	321.30	22.26	1.02	67.47	15.33

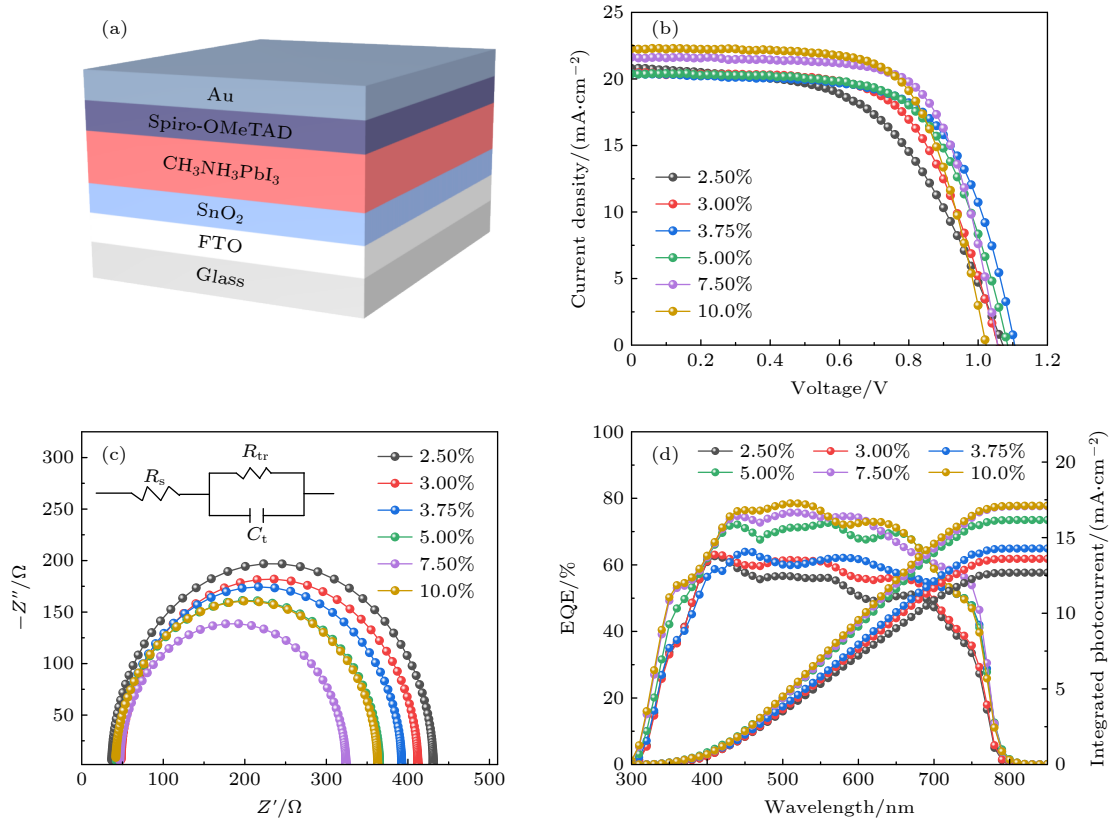


图 5 不同浓度制备的 SnO_2 电子传输层的 PSC (a) 结构图; (b) J - V 曲线图; (c) Nyquist 图; (d) EQE 图

Fig. 5. PSC based on SnO_2 electron transport layers prepared with different weight concentrations: (a) Diagram of device structures; (b) J - V curves; (c) Nyquist plots; (d) EQE curves.

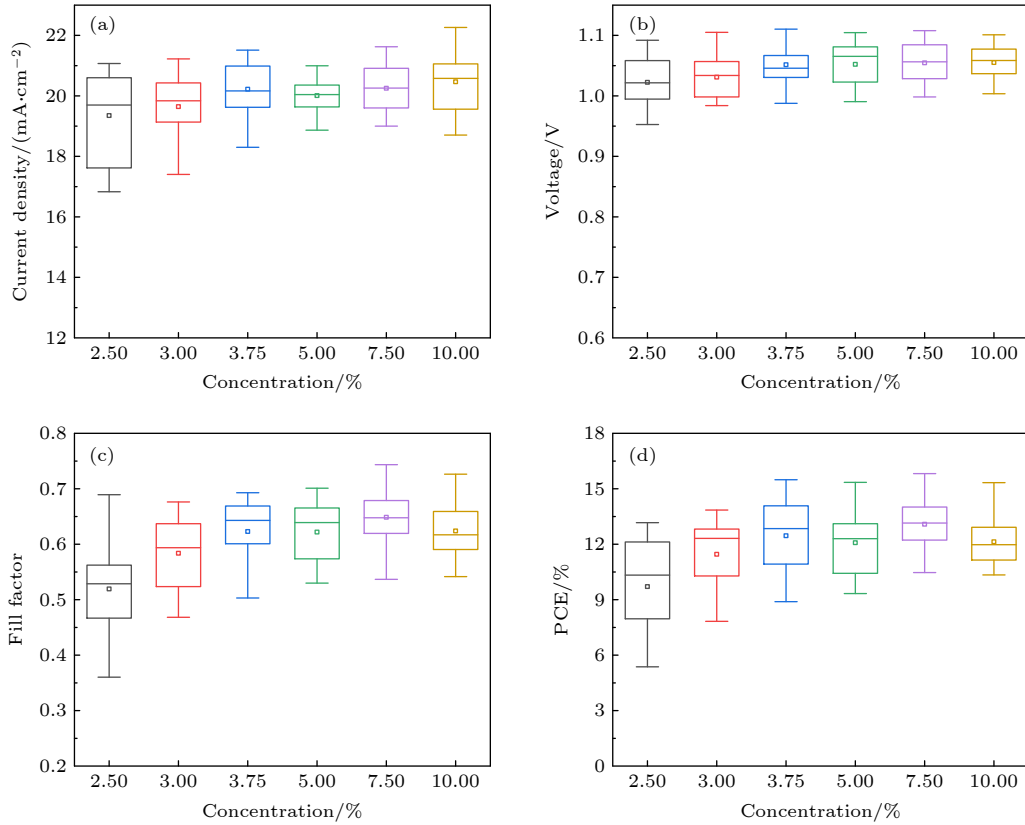


图 6 不同浓度制备 SnO_2 电子传输层的 PSC 光伏参数统计图 (a) 电流密度; (b) 开路电压; (c) 填充因子; (d) 光电转换效率

Fig. 6. Statistical of PSC photovoltaic parameters based on SnO_2 electron transport layers prepared with different concentrations: (a) Current density; (b) open circuit voltage; (c) fill factor; (d) photoelectric conversion efficiency.

电荷抽取效率和电荷收集效率, 良好覆盖率的 SnO_2 层会降低电荷复合率, 导致较高的 J_{sc} . V_{oc} 较高的原因可能是 SnO_2 层与钙钛矿层之间具有较好的界面接触, 减轻了界面电荷积累, 降低了界面陷阱态密度和界面电阻, 从而改善 V_{oc} .

为了深入研究 PSC 的载流子传输动力学, 我们根据在暗态和偏置电压 (-1 V) 下获得的 Nyquist 图估算了器件的传输电阻 (R_{tr}). 在这项工作中, 所有器件中的钙钛矿/空穴传输层界面均相同, EIS 测试值的变化被认为源自于钙钛矿/电子传输层界面的不同 [25]. 如图 5 和表 1 所示, 所有的器件都表现出一个半圆, 该半圆表示器件的 R_{tr} [25]. 基于浓度为 2.5% 的 SnO_2 电子传输层制备的 PSC 的传输电阻 $R_{\text{tr}} = 394.3 \Omega$; 随着浓度的增加, R_{tr} 逐渐减小; 当浓度为 7.5% 时, R_{tr} 减小至 277.6Ω ; 随着浓度继续增长到 10% 时, R_{tr} 增加至 321.4Ω . 基于浓度为 7.5% 的 SnO_2 电子传输层的器件表现出较小的传输电阻, 意味着更有效的电荷传输, 其结果与 PL 测试一致 [28]. 浓度为 7.5% 的 SnO_2 电子传输层与钙钛矿层之间有更好的界面接触, 有利

于有效的电子提取和传输, 可增大 FF 和 J_{sc} , 其结果与 J - V 测试一致 [15].

同时, 采用 EQE 测试了器件的光子-电流转换能力, 器件的 EQE 随浓度的增加而逐渐增高, 当浓度为 7.5%—10% 时, 钙钛矿有效捕获了入射光子, 产生了较高的电流密度, EQE 达到优化, 积分电流的趋势与 J - V 结果中的短路电流密度吻合.

最后, 为了研究器件在环境空气下的稳定性, 所有未封装的器件均储存在 $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$, 空气湿度 $\text{RH} > 70\%$ 的空气环境中, 稳定性的测试结果如图 7

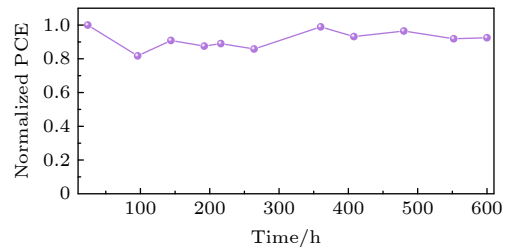


图 7 浓度为 7.5% 的 SnO_2 电子传输层制备的 PSC 的稳定性结果

Fig. 7. Stability test results of PSC based on SnO_2 electron transport layers prepared with weight concentration of 7.5%.

所示. 存储 600 h 后, 基于浓度为 7.5% 的 SnO_2 电子传输层的器件保持为初始效率的 92%, 表明该器件具有良好的稳定性.

基于对 SnO_2 前驱液浓度影响的详细研究, 已知浓度为 7.5% 的 SnO_2 胶体分散液在低温 (150 °C) 下退火是制备 SnO_2 电子传输层的最佳条件. 为探究器件制备过程中低温退火的优势, 本文在最佳浓度下采用高温 (450 °C) 退火制备了相应的器件, 并对比了高、低温退火条件下, SnO_2 薄膜的结晶性、光电性能以及相应器件光电性能的差异性, 结果如图 8 所示. 研究发现, 低温 (150 °C) 与高温 (450 °C) 下退火的 SnO_2 薄膜形貌相似, 致密平整且均匀覆盖了 FTO 表面, 其吸光度略低, 透光率较高, 两者

的带隙基本相同, 说明高温退火并不会改善 SnO_2 薄膜的结晶度和光电性能. 高、低温退火 SnO_2 薄膜上沉积的钙钛矿的晶粒大小相似, 吸光度基本相同, 在 (110) 晶面处均有相当且较强的衍射峰; 但高温下退火 SnO_2 薄膜上的钙钛矿出现了残余的 PbI_2 , 12.66° 处出现了较弱的 PbI_2 衍射峰, 且 PL 峰强较高, 其猝灭效果不佳, 说明高、低温退火 SnO_2 薄膜上的钙钛矿均有较高的结晶度, 但在高温 SnO_2 /钙钛矿界面处的电荷传输能力不佳 [43]. 基于高温 (450 °C) 下退火的 SnO_2 电子传输层器件获得了 13.24% 的 PCE ($V_{\text{oc}} = 0.88$ V, $J_{\text{sc}} = 22.20$ mA/cm², FF = 67.66%), 其结果表现出制备 SnO_2 电子传输层的低温优越性.

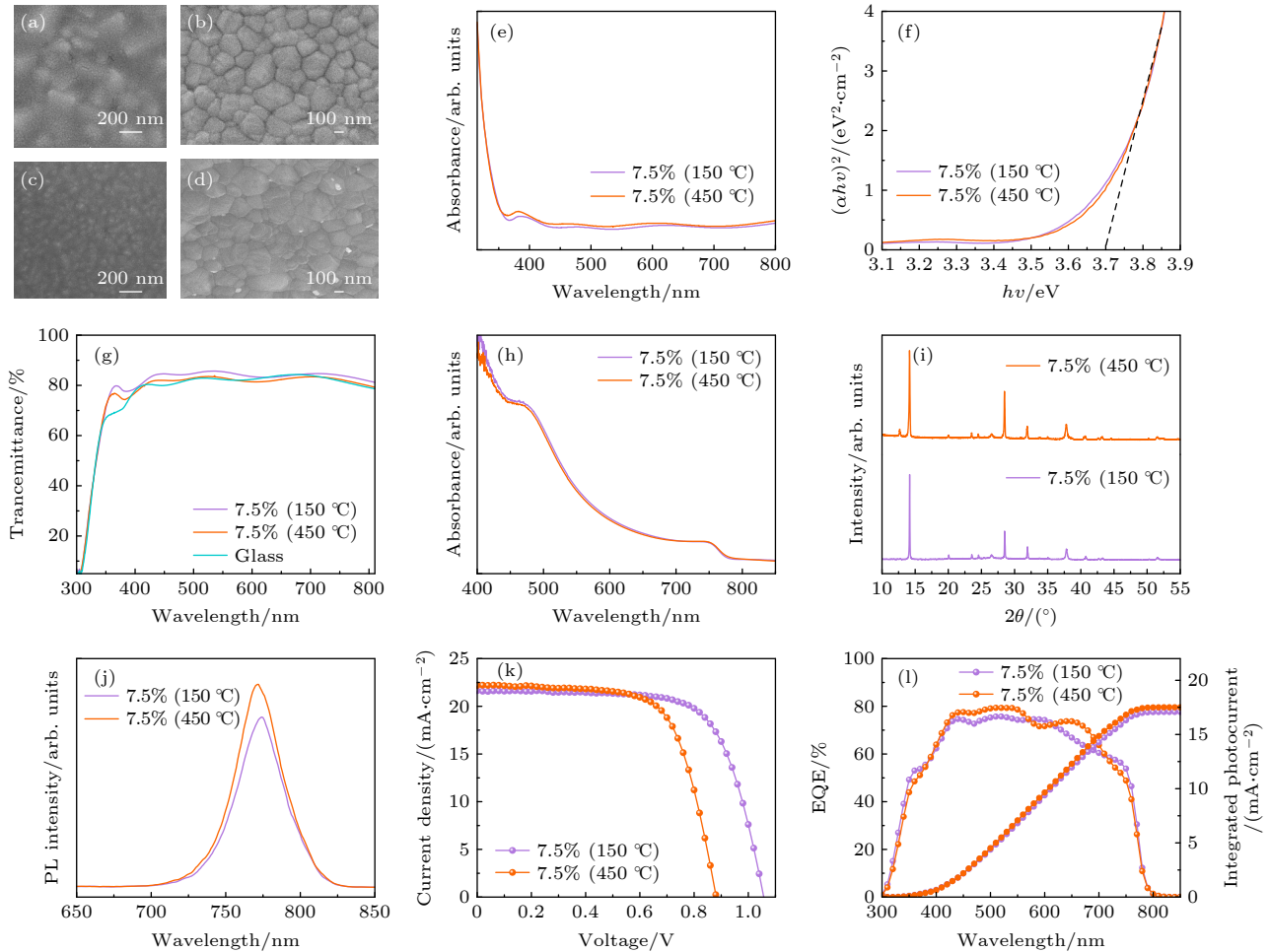


图 8 (a) 150 °C, (c) 450 °C 退火 FTO/ SnO_2 薄膜的 SEM 图; (b) 150 °C, (d) 450 °C 退火 $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 薄膜的 SEM 图; 不同温度下退火 SnO_2 薄膜 (e) UV-Vis 吸收光谱, (f) Tauc 图, (g) 透射光谱图; 不同温度下退火 $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ 薄膜 (h) UV-Vis 吸收光谱, (i) XRD 图, (j) PL 图; PSC 器件 (k) J-V 曲线, (l) EQE 曲线

Fig. 8. SEM images of FTO/ SnO_2 films annealed at (a) 150 °C, (c) 450 °C; SEM images of $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ films annealed at (b) 150 °C, (d) 450 °C; SnO_2 films annealed under different temperature: (e) UV-Vis absorption spectra, (f) Tauc diagram, (g) transmittance spectra; $\text{SnO}_2/\text{MAPbI}_3$ films annealed under different temperature: (h) UV-Vis absorption spectra, (i) XRD spectra, (j) PL spectra; PSC devices: (k) J-V curves; (l) EQE curves.

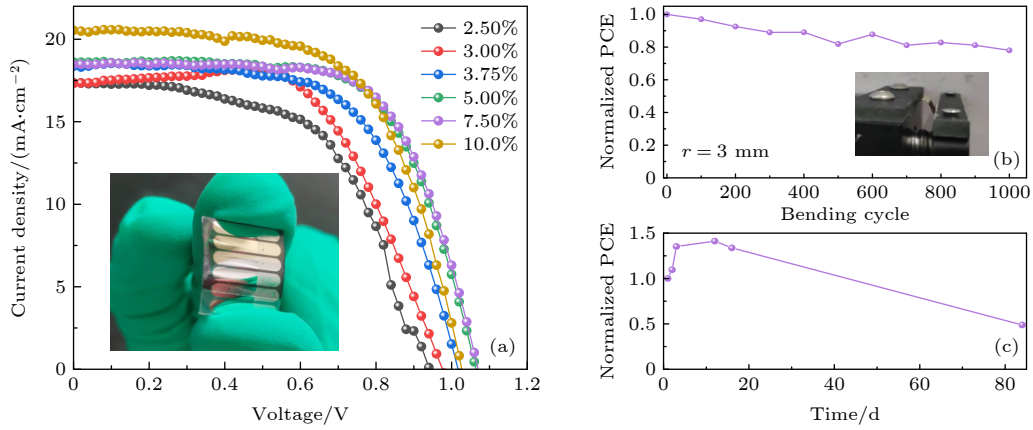


图 9 SnO_2 电子传输层的柔性 PSC (a) 不同浓度制备器件的 J - V 曲线; (b) $r = 3$ mm, 浓度为 7.5% 柔性器件的 PCE 演变; (c) 浓度为 7.5% 柔性器件的稳定性

Fig. 9. Flexible PSC with SnO_2 electron transport layers: (a) J - V curves of device prepared with different weight concentrations; (b) $r = 3$ mm, PCE evolution of flexible device with weight concentration of 7.5%; (c) stability results of flexible device with weight concentration of 7.5%.

根据前面的实验结果, 尝试采用不同浓度的 SnO_2 前驱液在 ITO/PEN 上制备柔性 PSC. 图 9(a) 为柔性 PSC 的 J - V 曲线, 插图显示了没有封装的柔性 PSC 的照片; 图 9(b), (c) 分别为柔性 PSC 的弯曲性能和稳定性能的测试结果. 表 2 为柔性 PSC 的光电性能参数. 与刚性器件一样, 基于 SnO_2 前驱液浓度为 7.5% 的 SnO_2 电子传输层制备的柔性 PSC 获得了最佳的 PCE (PCE 为 13.12%, $V_{\text{oc}} = 1.07$ V, $J_{\text{sc}} = 18.44$ mA/cm^2 , FF = 66.65%), 在弯曲 1000 次 (弯曲半径 $r = 3$ mm) 后仍保持了初始效率的 78%, 且在 (30 ± 5) $^{\circ}\text{C}$, RH > 70% 空气中储存 84 天仍保持了初始效率的 48%. 与刚性器件相比, 柔性器件仍表现出良好的光伏性能和空气湿度稳定性, J_{sc} 和 FF 的降低可能是柔性基底的串联电阻 R_s 较高所导致. SnO_2 浓度优化的研究为提高柔性 PSC 性能奠定了基础.

表 2 不同浓度下制备 SnO_2 电子传输层的柔性器件光电性能参数

Table 2. Photovoltaic parameters of flexible device based on SnO_2 layer prepared with different weight concentrations.

Concentration/%	$J_{\text{sc}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF/%	PCE/%
2.50	17.33	0.94	57.00	9.26
3.00	17.33	0.98	61.25	10.32
3.75	18.39	1.02	61.62	11.37
5.00	18.60	1.06	65.79	13.00
7.50	18.44	1.07	66.65	13.12
10.0	20.54	1.03	62.28	13.10

4 结 论

本文采用低温 (150 $^{\circ}\text{C}$) 旋涂工艺制备了低成本、致密均匀的 SnO_2 薄膜用于 PSC; 研究了 SnO_2 基底性质对钙钛矿成膜及器件性能的影响. 通过对 SnO_2 前驱液浓度的优化, 获得了具有良好覆盖率和透射率的 SnO_2 薄膜, 形成了致密均匀、粒径大、结晶度好的钙钛矿薄膜. SnO_2 前驱液浓度为 7.5% 的 SnO_2 电子传输层与钙钛矿层之间有更好的界面接触和更低的界面电阻, 可促进有效的电子提取和传输, 有利于降低载流子的复合, 从而得到更高的填充因子和电流密度. 基于浓度为 7.5% SnO_2 电子传输层制备的刚性 PSC 获得了 15.82% 的光电转换效率, 在 (25 ± 5) $^{\circ}\text{C}$, RH > 70%、无封装的条件下储存 600 h 后仍保持初始效率的 92%. 通过对比高温 (450 $^{\circ}\text{C}$) 和低温 (150 $^{\circ}\text{C}$) 处理的 SnO_2 电子传输层制备的钙钛矿薄膜及其相应器件的性能, 发现低温处理的电子传输在光学、电荷传输及光电性能方面具有明显的优势. 同时, 制备了系列 SnO_2 浓度下柔性 PSC, 发现采用基于浓度为 7.5% 的 SnO_2 电子传输层制备的柔性 PSC 可获得 13.12% 的最优光电转换效率, 在弯曲 1000 次 (弯曲半径为 3 mm) 后仍保持了初始效率的 78%, 且在 (30 ± 5) $^{\circ}\text{C}$, RH > 70% 空气环境中储存 84 天后仍保持初始效率的 48%. 这种简单低温溶液制备工艺对稳定高效的柔性 PSC 的制备具有良好的借鉴意义.

参考文献

- [1] Bahadur J, Ghahremani A H, Martin B, Pishgar S, Druffel T,

- Sunkara M K, Pal K 2019 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **30** 18452
- [2] Du J H, Feng L P, Guo X, Huang X P, Lin Z H, Su J, Hu Z S, Zhang J C, Chang J J, Hao Y 2020 *J. Power Sources* **455** 227974
- [3] Zheng S Z, Wang G P, Liu T F, Lou L Y, Xiao S, Yang S H 2019 *Sci. China-Chem.* **62** 800
- [4] Chan S H, Chang Y H, Wu M C 2019 *Front. Mater.* **6** 57
- [5] Yi H, Duan L, Haque F, Bing J, Zheng J, Yang Y, Mo A C H, Zhang Y, Xu C, Conibeer G, Uddin A 2020 *J. Power Sources* **466** 228320
- [6] National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiencies <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, 2022
- [7] Zhen C, Wu T T, Chen R Z, Wang L Z, Liu G, Cheng H M 2019 *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7** 4586
- [8] Tan H R, Jain A, Voznyy O, Lan X Z, de Arquer F P G, Fan J Z, Quintero-Bermudez R, Yuan M J, Zhang B, Zhao Y C, Fan F J, Li P C, Quan L N, Zhao Y B, Lu Z H, Yang Z Y, Hoogland S, Sargent E H 2017 *Science* **355** 722
- [9] Kim M R, Choi H W, Bark C W 2020 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **20** 5491
- [10] Hui W, Yang Y G, Xu Q, Gu H, Feng S L, Su Z H, Zhang M R, Wang J O, Li X D, Fang J F, Xia F, Xia Y D, Chen Y H, Gao X Y, Huang W 2020 *Adv. Mater.* **32** 1906374
- [11] Yi J, Zhuang J, Liu X C, Wang H Y, Ma Z, Huang D J, Guo Z L, Li H M 2020 *J. Alloys Compd.* **830** 154710
- [12] Yang Y, Lin F Y, Zhu C T, Chen T, Ma S P, Luo Y, Zhu L, Guo X Y 2020 *Acta Chim. Sin.* **78** 217 (in Chinese) [杨英, 林飞宇, 朱从潭, 陈甜, 马书鹏, 罗媛, 朱刘, 郭学益 2020 化学学报 **78** 217]
- [13] Zhu C T, Yang Y, Zhao B K, Lin F Y, Luo Y, Ma S P, Zhu L, Guo X Y 2020 *Acta Chim. Sin.* **78** 1102 (in Chinese) [朱从潭, 杨英, 赵北凯, 林飞宇, 罗媛, 马书鹏, 朱刘, 郭学益 2020 化学学报 **78** 1102]
- [14] Yang Y, Zhu C T, Lin F Y, Chen T, Pan D Q, Guo X Y 2019 *Acta Chim. Sin.* **77** 964 (in Chinese) [杨英, 朱从潭, 林飞宇, 陈甜, 潘德群, 郭学益 2019 化学学报 **77** 964]
- [15] Liu Z, Wu S, Yang X, Zhou Y, Jin J, Sun J, Zhao L, Wang S 2021 *Mater. Sci. Semicon. Process* **123** 105511
- [16] Deng K, Chen Q, Li L 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2004209
- [17] Xue R, Zhou X, Peng S, Xu P, Wang S, Xu C, Zeng W, Xiong Y, Liang D 2020 *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8** 10714
- [18] Jung E H, Chen B, Bertens K, Vafaie M, Teale S, Proppe A, Hou Y, Zhu T, Zheng C, Sargent E H 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 2796
- [19] Xu H Y, Hu Z Y, Wang Y Y, Yang C, Gao C, Zhang H C, Zhang J, Zhu Y J 2020 *Nanotechnology* **31** 315205
- [20] Jimbiao Jia J D, Jihuai Wu, Haoming Wei, Bingqiang Cao 2020 *J. Alloys Compd.* **844** 156032
- [21] Xie H X, Yin X T, Chen P, Liu J, Yang C H, Que W X, Wang G F 2019 *Mater. Lett.* **234** 311
- [22] Noh M F M, Arzaee N A, Safaei J, Mohamed N A, Kim H P, Yusoff A R M, Jang J, Teridi M A M 2019 *J. Alloys Compd.* **773** 997
- [23] Méndez P F, Muhammed S K M, Barea E M, Masi S, Mora-Sero I 2019 *Sol. RRL* **3** 1900191
- [24] Liu H R, Chen Z L, Wang H B, Ye F H, Ma J J, Zheng X L, Gui P B, Xiong L B, Wen J, Fang G J 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 10636
- [25] Liu C, Zhang L Z, Zhou X Y, Gao J S, Chen W, Wang X Z, Xu B M 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1807604
- [26] Chen Y C, Meng Q, Zhang L R, Han C B, Gao H L, Zhang Y Z, Yan H 2019 *J. Energy Chem.* **35** 144
- [27] Song J X, Zheng E Q, Bian J, Wang X F, Tian W J, Sanehira Y, Miyasaka T 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 10837
- [28] Zhang W Y, Li Y C, Liu X, Tang D Y, Li X, Yuan X 2020 *Chem. Eng. J.* **379** 122298
- [29] Park M, Kim J Y, Son H J, Lee C H, Jang S S, Ko M J 2016 *Nano Energy* **26** 208
- [30] Zhong M Y, Liang Y Q, Zhang J Q, Wei Z X, Li Q, Xu D S 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 6659
- [31] Chen C, Jiang Y, Guo J L, Wu X Y, Zhang W H, Wu S J, Gao X S, Hu X W, Wang Q M, Zhou G F, Chen Y W, Liu J M, Kempa K, Gao J W 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1900557
- [32] Chen T, Yang Y, Zhao W Y, Pan D Q, Zhu C T, Lin F Y, Guo X Y 2019 *Acta Chim. Sin.* **77** 447 (in Chinese) [陈甜, 杨英, 赵婉玉, 潘德群, 朱从潭, 林飞宇, 郭学益 2019 化学学报 **77** 447]
- [33] Zhu C T, Yang Y, Lin F Y, Luo Y, Ma S P, Zhu L, Guo X Y 2021 *Rare Met.* **40** 2402
- [34] Lin F Y, Yang Y, Zhu C T, Chen T, Ma S P, Luo Y, Zhu L, Guo X Y 2021 *Acta Phys. Chim. Sin.* **37** 2005007 (in Chinese) [林飞宇, 杨英, 朱从潭, 陈甜, 马书鹏, 罗媛, 朱刘, 郭学益 2021 物理化学学报 **37** 2005007]
- [35] Duan J, Xiong Q, Feng B, Xu Y, Zhang J, Wang H 2017 *Appl. Surf. Sci.* **391** 677
- [36] Zhou W, Liu Y Y, Yang Y Z, Wu P 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 6448
- [37] Xiong L B, Qin M C, Yang G, Guo Y X, Lei H W, Liu Q, Ke W J, Tao H, Qin P L, Li S Z, Yu H Q, Fang G J 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 8374
- [38] Huang L, Sun X X, Li C, Xu J, Xu R, Du Y Y, Ni J, Cai H K, Li J, Hu Z Y, Jianjun J J 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 21909
- [39] Wang S, Sang H, Jiang Y, Wang Y, Xiong Y, Yu Y, He R, Chen B, Zhao X, Liu Y 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 48555
- [40] Kouhnavard M, Niedzwiedzki D M, Biswas P 2020 *Int. J. Energy Res.* **44** 11361
- [41] Gong W, Guo H, Zhang H, Yang J, Chen H, Wang L, Hao F, Niu X 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 11638
- [42] Fru J N, Nombona N, Diale M 2020 *Vacuum* **182** 109727
- [43] Huang X P, Du J H, Guo X, Lin Z H, Ma J, Su J, Feng L P, Zhang C F, Zhang J C, Chang J J, Hao Y 2020 *Sol. RRL* **4** 1900336
- [44] Wan J S, Tao L, Wang Q, Zhang K, Xie J, Zhang J, Wang H 2021 *Chem. Eng. J.* **403** 126435
- [45] Wang H B, Liu H G, Ye F H, Chen Z L, Ma J J, Liang J W, Zheng X L, Tao C, Fang G J 2021 *J. Power Sources* **481** 229160

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

Luo Yuan¹⁾²⁾³⁾ Zhu Cong-Tan¹⁾²⁾³⁾ Ma Shu-Peng¹⁾²⁾³⁾ Zhu Liu⁴⁾⁵⁾

Guo Xue-Yi¹⁾²⁾³⁾ Yang Ying¹⁾²⁾³⁾†

1) (School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

2) (Hunan Key Laboratory of Nonferrous Metal Resources Recycling, Central South University, Changsha 410083, China)

3) (National & Regional Joint Engineering Research Center of Nonferrous Metal Resources Recycling, Central South University, Changsha 410083, China)

4) (Guangdong Provincial Enterprise Key Laboratory of High Performance Thin Film Solar Materials, Qingyuan 511517, China)

5) (First Materials Co., Ltd, Qingyuan 511517, China)

(Received 18 October 2021; revised manuscript received 8 January 2022)

Abstract

SnO₂ has the advantages of excellent photostability and can be prepared at low-temperature below 200 °C. It is regarded as one of the excellent materials for the electron transport layer, and widely used in efficient and stable planar heterojunction perovskite solar cells. In this work, the low-cost, dense and uniform SnO₂ electron transport layer is prepared by spin coating at low temperature (150 °C) for perovskite solar cells with a structure of FTO/SnO₂/CH₃NH₃PbI₃ (MAPbI₃)/Spiro-OMeTAD/Au. The crystallization and photoelectric properties of SnO₂ electron transport layers prepared at different concentrations (2.5%–10%) at 150 °C, and the influences of SnO₂ electron transport layers on the formation of perovskite films and the performances of perovskite solar cells are discussed. By analyzing the scanning electron microscope (SEM), ultraviolet-visible light absorption spectrum (UV-Vis) and transmission spectrum of the SnO₂ film, it is found that the coverage and light transmittance of the substrate and band gap of the SnO₂ film increase as the SnO₂ content increases, while the absorbance decreases. By analyzing the SEM, UV-Vis, X-ray diffraction (XRD) and steady-state photoluminescence spectrum (PL) analysis of the SnO₂/MAPbI₃ thin film, it is found that the MAPbI₃ deposited on the SnO₂ layer with a concentration of 7.5% is uniform and pinhole-free, has the largest particle size and the best crystallinity, as well as more effective charge extraction capability and transport capability. By analyzing the electrochemical impedance (EIS) and external quantum efficiency (EQE) of the device, the SnO₂ electron transport layer with a concentration of 7.5% has better interface contact and lower interface resistance, which is beneficial to reducing the recombination of carriers and improving the photoelectric conversion capability. The perovskite solar cells based on SnO₂ layer prepared with a concentration of 7.5% reaches a photoelectric conversion efficiency of 15.82% ($V_{oc} = 1.06$ V, $J_{sc} = 21.62$ mA/cm², FF = 69.40%). After storing for 600 h in ambient air ((25±5) °C, RH>70%) without encapsulation, its efficiency remains 92% of the initial efficiency. At the same time, we prepare flexible devices on flexible substrates (TIO/PEN) by using SnO₂ precursor with a concentration of 7.5%, which exhibits good photovoltaic performance and achieves a photoelectric conversion efficiency of 13.12%, and storage time for 84 d in ambient air ((30±5) °C, RH>70%) without encapsulation, its efficiency remains 48% of the initial efficiency. The PCE retains 78% of the initial efficiency after 1000 bending cycles with a bending radius of 3 mm. The study of optimizing the concentration of SnO₂ has laid a foundation for improving the performance of flexible perovskite solar cells.

Keywords: SnO₂, perovskite solar cell, low temperature preparation, stability

PACS: 88.40.-j, 88.40.H-, 88.40.hj

DOI: 10.7498/aps.71.20211930

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61774169), the Qingyuan Innovation and Entrepreneurship Research Team Project, China (Grant No. 2018001), the Guangdong Science and Technology Planning Project, China (Grant No. 2018B030323010), and the Central South University Postgraduate Independent Exploration and Innovation Project, China (Grant No. 2021zzts0612).

† Corresponding author. E-mail: muyicaoyang@csu.edu.cn