

SnO₂ 退火温度对钙钛矿太阳能电池性能的影响

王艳香, 高培养, 范学运, 李家科, 郭平春, 黄丽群, 孙健

(景德镇陶瓷大学 材料科学与工程学院, 景德镇 333403)

摘要: 电子传输层是钙钛矿太阳能电池的关键部分, 起到阻挡空穴、传输电子和减少电子空穴复合的作用。本研究采用低温溶液法制备 SnO₂ 薄膜作为钙钛矿电池的电子传输层, 研究 SnO₂ 的退火温度对电子传输层微观形貌、物理性能以及钙钛矿太阳能电池性能的影响。结果表明: 当退火温度为 60、90、120 和 240 °C 时, SnO₂ 薄膜表面存在较多的孔隙; 而退火温度为 150、180 和 210 °C 时, 薄膜表面孔隙较少。在实验温度下, 制备的 SnO₂ 薄膜为四方相, FTO 玻璃上涂覆 SnO₂ 薄膜后其透过率要优于空白 FTO 玻璃的透过率。当 SnO₂ 退火温度为 180 °C 时, 薄膜的电子迁移率最高, 钙钛矿电池具有最佳的传输电阻和复合电阻, 所得电池的性能最优, 其光电转换效率为 17.28%, 开路电压为 1.09 V, 短路电流为 20.91 mA/cm², 填充因子为 75.91%。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 电子传输层; SnO₂; 退火温度

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Effect of SnO₂ Annealing Temperature on the Performance of Perovskite Solar Cells

WANG Yanxiang, GAO Peiyang, FAN Xueyun, LI Jiake, GUO Pingchun, HUANG Liquun, SUN Jian

(College of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, China)

Abstract: Electron transport layer is a key part for perovskite solar cell (PSC), which can block holes and transmit electrons to reduce recombination. In this study, SnO₂ was synthesized with low-temperature solution-processed method and used as electronic transport layer for perovskite solar cells. The influence of annealing temperature on the properties of SnO₂ films and PSCs were systematically studied. The results showed that with the annealing temperatures at 60, 90, 120, 240 °C, the surfaces of SnO₂ films own more pores; while annealed at 150, 180, 210 °C, the corresponding surfaces show fewer pores. It was found that the transmittance of FTO glass covered with SnO₂ films is better than that of the bare FTO glass. With SnO₂ annealed at 180 °C, the electron mobility of the thin film is the highest. The corresponding PSC possesses the best transmission resistance, composite resistance, and superior photovoltaic performance. The photoelectric conversion efficiency, the open-circuit voltage, the short-circuit current and the filling factor were 17.28%, 1.09 V, 20.91 mA/cm² and 75.91%, respectively.

Key words: perovskite solar cell; electronic transport layer; SnO₂; annealing temperature

有机无机杂化钙钛矿太阳能电池 (Perovskite Solar Cell, PSC) 是在染料敏化太阳能电池基础上发

收稿日期: 2019-12-25; 收到修改稿日期: 2020-06-17; 网络出版日期: 2020-07-13

基金项目: 国家科技合作专项(2013DFA51000); 国家自然科学基金(51462015); 江西省重点研发计划(20181BBE58004) National Science and Technology Cooperation Project (2013DFA51000); National Natural Science Foundation of China (51462015); Key Research and Development Plan of Jiangxi Province (20181BBE58004)

作者简介: 王艳香(1972-), 女, 教授. E-mail: yxwang72@163.com

WANG Yanxiang(1972-), female, professor. E-mail: yxwang72@163.com

展起来的一种固态电池, 2009年 Miyasaka 课题组^[1]首次将具有钙钛矿结构的 CH₃NH₃PbX₃ 引入染料敏化太阳能电池, 器件的光电转换效率(Photoelectric Conversion Efficiency, PCE)达到 3.8%。十多年来, PSC 的 PCE 不断提高, 目前经认证的 PCE 达到 25.2%^[2]。PSC 以其制备工艺简单, PCE 高, 成本较低等优势, 成为可再生能源领域的研究热点。电子传输层(Electronic Transport Layer, ETL)在 PSC 中起到阻挡空穴、传输电子和减少复合的作用^[3], 应满足以下要求: 在可见光范围内具有良好的透光率^[4-7]; 能级与钙钛矿相匹配^[8-10]; 高的电子迁移率^[11-13]; 可大规模生产; 制备成本低。SnO₂ 属于宽禁带半导体, 与钙钛矿相的能级较为匹配^[14-15], 电子迁移率更高(240 cm²/(V·s)), 有利于缩短电子在钙钛矿薄膜中的传输时间, 抑制电子-空穴对的复合。并且与 TiO₂ 或其他 ETL 材料相比, SnO₂ 具有优异的化学稳定性、抗紫外线性能和抗反射性, 较低的光催化活性, 这些优异的性能有利于提升器件的稳定性和延长使用寿命^[16]。

2015年, Ke 等^[17]使用低温溶液法首次将 SnO₂ 薄膜作为 ETL 应用于平面结构的 PSC 中, PCE 达到 17.21%。2017年, Wang 等^[18]使用原子层沉积技术制备了 PCE 为 20.3%的平面结构 PSC。2019年, Jiang 等^[19]采用低温溶液法, 用苯乙基碘化铵对钙钛矿薄膜表面进行钝化处理, 钝化层填补了表面和晶界的碘空位, 使薄膜表面缺陷钝化, 制备出了 PCE 高达 23.32%的 SnO₂ 基 PSC, 这是目前 SnO₂ 基 PSC 报道的最高数据。

低温溶液法以低成本、工艺简单和制备温度低等优点成为制备 SnO₂ ETL 最常用的方法, 当前 SnO₂ ETL 的研究主要集中在制备方法、SnO₂ 表面和界面的钝化等方面, 但是有关低温溶液法具体工艺参数对 SnO₂ 薄膜及 PSC 性能的影响的研究较少。针对此问题, 本研究着力于探索不同 SnO₂ 退火温度对 ETL 微观形貌、物理性能, 以及对 PSC 光电化学性能的影响, 总结实验规律, 进而得到最优的制备条件。

1 实验方法

1.1 实验试剂

掺杂氟的氧化锡导电玻璃(FTO, 7 Ω/□, 美国皮尔金顿集团有限公司); 二水氯化亚锡(SnCl₂·2H₂O, 99.8%, Alfa Aesar); 碘化铅(PbI₂, 99.99%, 东京化成工业株式会社); 碘甲烷(MAI, 99.5%)、碘化铯(CsI, 99.9999%)、碘甲脒(FAI, 99.5%)和溴化铅(PbBr₂,

99.9%)购自宁波博润新材料有限公司; 2,2',7,7'-四[N,N'-二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(Spiro-OMeTAD, 99.5%, 台湾机光科技); 双三氟甲烷磺酰亚胺锂(Li-TFSI, 99% AR, Aladdin); 4-叔丁基吡啶(TBP, 98% AR, Sigma-Aldrich); 二甲基亚砜(DMSO, 99.9% GC, Sigma-Aldrich); N,N'-二甲基甲酰胺(DMF, 99.8% GC, Sigma-Aldrich); 异丙醇(99%, AR, 国药集团化学试剂有限公司); 氯苯(99.8%, 无水级, Sigma-Aldrich); 乙腈(99.0% GC, Aladdin); 金(Au, 99.999%, 中诺新材(北京)有限公司)。所有原材料均没有经过处理直接使用。

1.2 制备方法

(1) SnO₂ 溶胶的制备

564 mg SnCl₂·2H₂O 粉末在室温下溶解于 25 mL 异丙醇, 室温陈化 72 h, 得到 SnO₂ 溶胶。

(2) 钙钛矿前驱体的制备

室温下, 将 439 mg PbI₂、37 mg PbBr₂、120 mg FAI、32 mg MAI 和 26 mg CsI 溶解在 0.16 mL DMSO 和 0.64 mL DMF 的混合溶液中, 然后将溶液静置 12 h 后备用。

(3) 空穴传输材料的制备

室温下, 将 73 mg Spiro-OMeTAD 溶于 1 mL 氯苯, 1 h 后加入 28 μL TBP 和 18 μL 锂盐乙腈溶液(260 mg Li-TFSI/500 μL 乙腈)。

(4) PSC 的制备

用去离子水、异丙醇依次清洗 FTO 导电玻璃两次并吹干, 紫外光照臭氧处理 20 min。用移液枪滴加 80 μL 0.1 mol/L SnO₂ 溶胶铺满整个 FTO 表面, 停留~3 s, 然后 3000 r/min 旋涂 20 s。完成后, 立即将样品放在加热板上, 以不同的退火温度 60、90、120、150、180、210 和 240 °C 加热 1.5 h, 降到室温后, 紫外光照臭氧处理 20 min。配制好的钙钛矿前驱体溶液用 0.22 μm 针头过滤器过滤, 样品在手套箱中滴加 80 μL 钙钛矿前驱体溶液, 500 r/min 旋涂 3 s, 4000 r/min 旋涂 20 s, 在 4000 r/min 旋涂第 7 s 时滴加反溶剂氯苯 300 μL, 然后放在 100 °C 热板上退火 30 min。冷却后, 在钙钛矿表面滴加 80 μL 空穴传输材料溶液, 500 r/min 旋涂 3 s, 3000 r/min 旋涂 20 s 得到空穴传输层。旋涂结束后将样品置于分子筛中, 室温下避光保存 12 h。采用真空蒸镀法制备 Au 电极, 蒸镀速度为 0.01~0.03 nm/s, Au 电极厚度为 80 nm。

1.3 测试表征

采用场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, FSEM, S-4800, Hitachi,

Japan)对样品进行形貌观察;采用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, D8 Advance, Bruker, Germany)进行物相分析;采用荧光光谱仪(F7000, HITACHI, Japan)进行荧光光谱测试;使用 AM 1.5 G (100 mW/cm^2)太阳光模拟光源(94023A, Newport, America),数字源表(2400, Keithley, America)测试电池 $J-V$ 曲线, PSC 有效面积 0.10 cm^2 ;采用太阳能电池量子效率测试仪(2936-R, Newport, America)测试单色光光电转换效率(Incident Photon-to-current Conversion Efficiency, IPCE),扫描范围为 $300\sim 850 \text{ nm}$;采用紫外-可见分光光度计(Lambda 850, Perkin Elmer, America)测量样品的光吸收性能;采用德国电化学工作站(Zahner Zennium)进行电化学阻抗谱测试,测试频率为 $10^{-1}\sim 10^6 \text{ Hz}$,暗态测试下的交流扰动信号为 20 mV ;采用光电子能谱仪(Thermo Scientific ESCALab 250Xi, Thermo Fisher Scientific, UK)进行 XPS 测试;采用扫描探针显微镜(Dimension edge, Bruker, Germany)进行原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)测试。

2 结果与讨论

2.1 退火温度对氧化锡薄膜性能的影响

图 1 是 FTO 玻璃和不同退火温度下 SnO_2 ETL 的 FSEM 照片,由图可知,空白 FTO 表面比较粗糙,晶粒清晰,旋涂 SnO_2 后,FTO 表面被 SnO_2 薄膜覆盖。当退火温度为 $60、90、120、240 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 SnO_2 薄膜表面存在较多的孔隙,导致钙钛矿层直接与 FTO 导电玻璃接触,产生漏电流,从而降低短路电流密度(Short-circuit Current Density, J_{SC})。当 SnO_2 退火温度低于 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,由于热处理的温度较低,导致 SnO_2 结晶不够均匀,裂纹较多。而当温度高于 $210 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,虽然 SnO_2 的结晶度会提高,但是体积膨胀导致薄膜的裂纹增多^[20-21]。在退火温度为 $150、180、210 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,薄膜表面孔隙较少。从图 1(i)可知, SnO_2 薄膜的厚度约为 50 nm 。补充材料中图 S1 给出了沉积在 FTO 玻璃上不同退火温度的 SnO_2 薄膜的 AFM 图。根据 AFM 测试结果可知,随着温度的升高,粗糙度先减小后增大, SnO_2 薄膜的退火温度为 $60、90、120、150、180、210$ 和 $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,ETL 的平均粗糙度分别为 $23.9、20.9、16.8、17.1、17.3、18.6$ 和 19.4 nm 。适当的粗糙度可以增加 ETL 与钙钛矿层之间的接触面积,从而提高电子萃取和光电流密度,但是粗糙度过大,ETL 与钙钛矿层的界面接触变差,形成孔洞,导致导电率和电荷提取率降低^[22-23]。

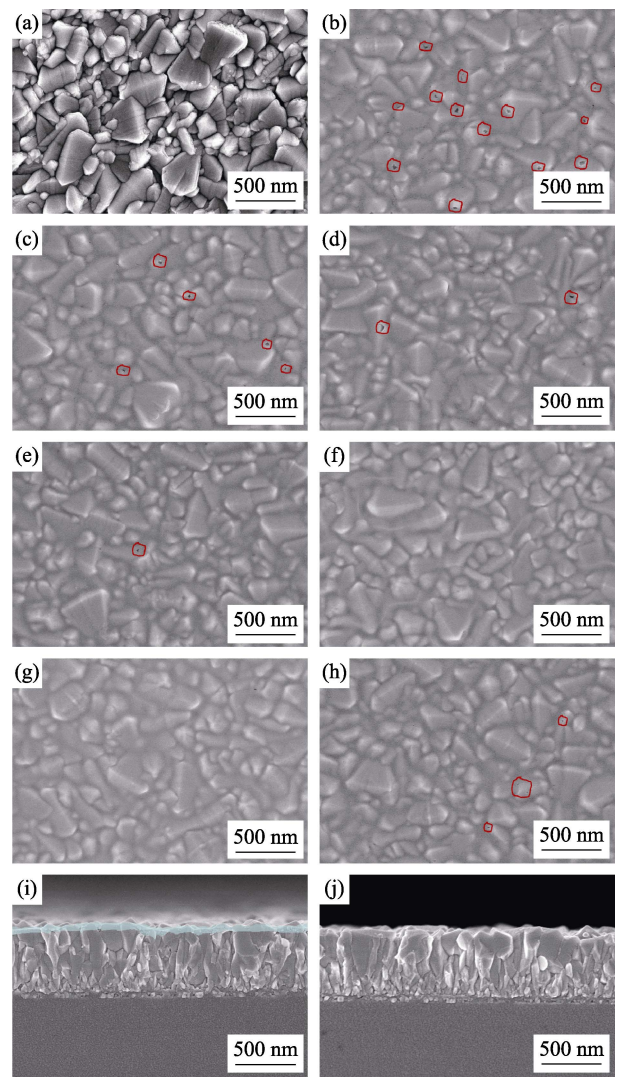


图 1 FTO 和不同退火温度制得的 SnO_2 薄膜的 FSEM 照片
Fig. 1 FSEM images of FTO and SnO_2 films annealed at different temperatures
(a, j) Bare FTO; (b) $60 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) $90 \text{ }^\circ\text{C}$; (d) $120 \text{ }^\circ\text{C}$; (e) $150 \text{ }^\circ\text{C}$; (f, i) $180 \text{ }^\circ\text{C}$; (g) $210 \text{ }^\circ\text{C}$; (h) $240 \text{ }^\circ\text{C}$

由于 FTO 导电玻璃本身就有一层 SnO_2 薄膜,为了表征所制备的薄膜的物相组成,将薄膜沉积到载玻片上,在不同的温度下退火。样品的 XRD 图谱如图 S2 所示, XRD 图谱只在 $2\theta=26^\circ$ 左右出现一个宽化的衍射峰,对应 SnO_2 的(110)晶面。和标准卡片(PDF#41-1445)比对,发现在实验温度下制备的 SnO_2 薄膜为四方相,但其结晶性较差。

为了确定沉积在 FTO 玻璃上薄膜的成分,测试了薄膜的 XPS 图谱,结果如图 2 所示。图 2(a)中在束缚能为 284.53 eV 处出现的峰对应 C 元素,在 1063.06 和 977.08 eV 位置处出现的峰对应氧原子或者氢氧根离子^[24],这可能是有机溶剂或者吸附在薄膜表面的水气所引起的。从图 2(a)的 XPS 全谱图可知薄膜中含有 Sn 和 O 成分,对 Sn 和 O 所在束缚

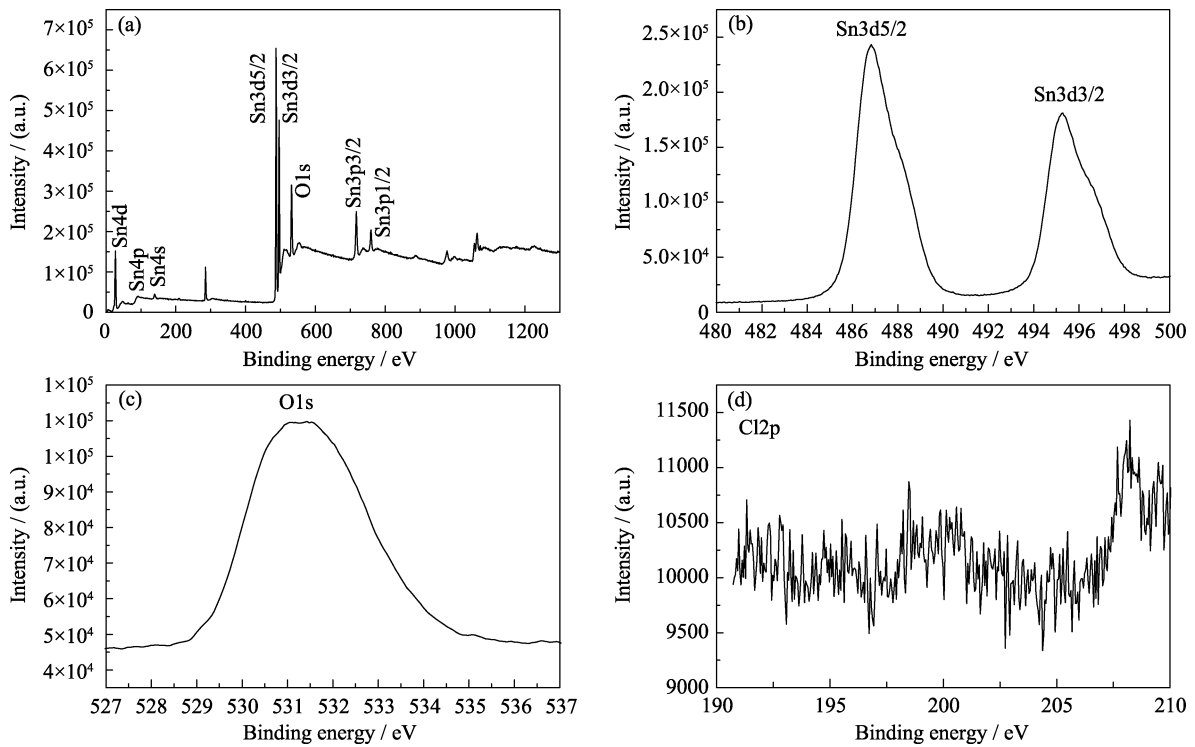


图 2 以 FTO 为基底 180 °C 退火制得的 SnO₂ 薄膜的 XPS 图谱
 Fig. 2 XPS spectra of SnO₂ film annealed at 180 °C with FTO as substrate
 (a) Full survey; (b) Sn3d; (c) O1s; (d) Cl2p

能位置进行细扫, 得到图 2(b, c)。图 2(b)中在 486.83 和 495.28 eV 处的峰分别对应 Sn3d_{5/2} 和 Sn3d_{3/2}, 结合能对应于 SnO₂ 膜中的 Sn⁴⁺[25]。图 2(c)中 530.98 eV 位置的峰对应 O1s, 归属于 SnO₂ 中的 O²⁻ 态或 O-Sn 键[26]。由图 2(d)可知, 薄膜中并没有明显的 Cl 元素, 说明经 180 °C 加热退火处理后, 溶液中的 Cl 元素全部转化为 HCl 并挥发。从 XPS 图谱可以确定沉积的薄膜成分为 SnO₂。

图 3 是以 FTO 为基底在不同退火温度下制得的 SnO₂ ETL 的透过率曲线, ETL 的高透过率意味着吸

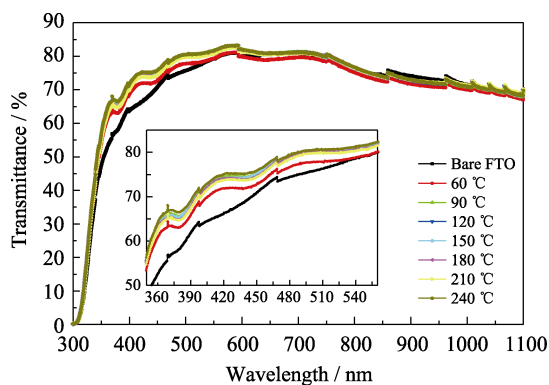


图 3 以 FTO 为基底不同退火温度下获得的 SnO₂ 薄膜的紫外-可见吸收光谱图(彩色曲线见电子版)
 Fig. 3 UV-visible absorption spectra of SnO₂ films annealed at different temperatures with FTO as substrate (Colourful curves are available on web)

光层可以捕获更多的光子, 从而产生更多的光生电子。图 3 显示经热处理的 SnO₂ 膜的透过率超过了 FTO 基底, 已有文献[6,8-13,27]报道了类似现象, 但是并没有给出具体原因。本课题组认为是发生了光的干涉加强。薄膜干涉的光程差如公式(1)所示:

$$2nd + \lambda/2 = k\lambda \quad (1)$$

式(1)中, $k=1, 2, 3, 4, 5 \dots$; d 为 SnO₂ 薄膜的厚度; n 为 SnO₂ 的折射率, $n=2.0$; λ 为波长。计算得知, 光在波长 320~560 nm 之间发生干涉加强, 可以提高 SnO₂ 薄膜的透射率。不同退火温度获得的 SnO₂ 薄膜的透过率不同, 可能是源于 SnO₂ ETL 细小的显微结构变化, 如孔隙及晶体尺寸不同引起对光的散射和折射差异等。采用 Tauc plot 方法计算了不同温度下的 SnO₂ 薄膜带隙, 结果见表 S1。由表 S1 可知, SnO₂ 薄膜的带隙几乎一致。

2.2 SnO₂ 退火温度对 PSC 性能的影响

以不同退火温度下制备的 SnO₂ 薄膜为 ETL, 采用一步法制备 PSC, 器件的光电性能参数见表 1。从表 1 可知, PSC 的开路电压(Open-circuit Voltage, V_{OC})、 J_{SC} 和填充因子(Fill Factor, FF)随着 SnO₂ 退火温度的升高, 呈现先上升后下降的趋势。SnO₂ 退火温度为 180 °C 时, PSC 的性能达到最优。

图 4 给出了以 180 °C 退火温度制得的 SnO₂ 薄膜为 ETL 的 PSC 的断面 FSEM 照片。其中 SnO₂ 膜

表 1 以不同退火温度制得的 SnO₂ 薄膜为 ETL 的 PSC 的光电性能参数

Table 1 Photoelectric parameters of PSCs with SnO₂ ETLs annealed at different temperatures

Temperature/°C	V _{oc} /V	J _{sc} /(mA·cm ⁻²)	FF/%	PCE/%
60	0.87	18.85	40.75	6.72
90	0.90	19.15	55.70	9.60
120	0.97	19.56	71.67	13.60
150	1.06	19.65	74.36	15.48
180	1.09	20.91	75.91	17.28
210	1.06	19.27	73.32	14.91
240	0.99	19.23	70.75	13.43

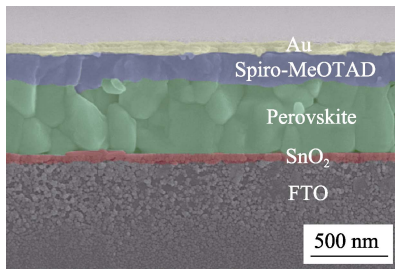


图 4 以 180 °C 退火温度制得的 SnO₂ 薄膜为 ETL 的 PSC 的断面 FSEM 照片

Fig. 4 Cross-sectional FSEM image of PSC with SnO₂ ETL annealed at 180 °C

的厚度约为 50 nm。ETL 较薄, 会产生较大的漏电流; ETL 较厚, 则会延长电子传输距离, 降低电子淬灭效率, 导致电子-空穴复合增加。ETL 厚度在 40~70 nm 时, 有利于电荷的传输以及载流子的迁移^[2,13-17,28]。图 4 中钙钛矿层的厚度约为 470 nm, 晶粒大小约为 350 nm, 空穴传输层和金电极的厚度分别为 300 和 80 nm。

PSC 的 $J-V$ 曲线如图 5(a) 所示, 当 SnO₂ 薄膜的退火温度为 180 °C 时, PSC 的性能最优, PCE 达到 17.28%。为了研究器件效率的可重复性, 在每个退火温度下都制备了 42 个器件并进行 $J-V$ 测试, 其效率分布直方图见图 5(b)。当 SnO₂ 薄膜的退火温度为 120、150、180、210 °C 时, 器件的平均 PCE 分别为 13.43%、15.48%、17.28% 和 14.91%, 标准偏差分别为 1.03、0.99、1.10、0.76、1.03、0.88 和 1.05, 可重复性较好。图 5(c) 是 PSC 的 IPCE 曲线, 由图可知在 280~750 nm 区间 PSC 的单色光光电转换效率较高。当 SnO₂ 薄膜的退火温度为 180 °C, 波长为 450.02 nm 时, 器件的 IPCE 值达 94.48%。根据公式(2) 对 IPCE 曲线进行积分:

$$J_{SC} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} q\phi IPCE d\lambda \quad (2)$$

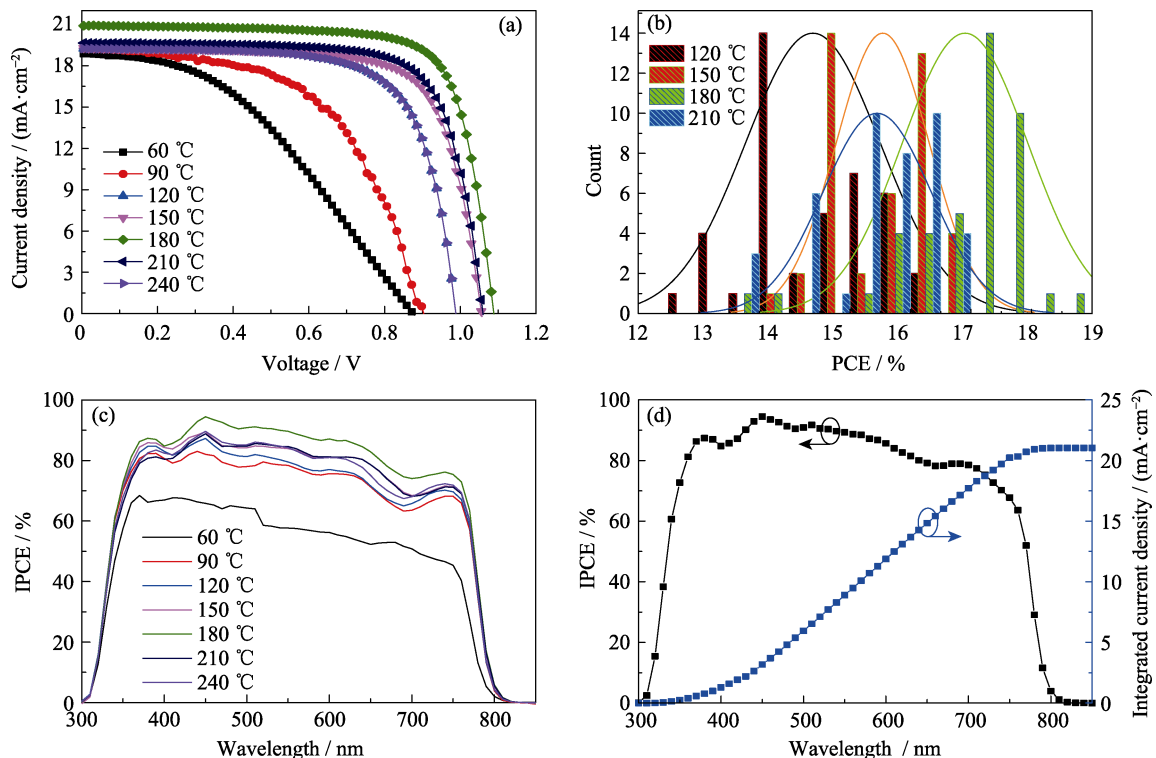


图 5 以不同退火温度制得的 SnO₂ 薄膜为 ETL 的 PSC 的(a) $J-V$ 曲线, (b) PCE 分布直方图, (c) IPCE 曲线; (d) 以 180 °C 退火温度制得的 SnO₂ 薄膜为 ETL 的 PSC 的 IPCE 及积分电流曲线(彩色曲线见电子版)

Fig. 5 (a) $J-V$ curves, (b) PCE histograms, (c) IPCE spectra of PSCs prepared with SnO₂ ETLs annealed at different temperatures; (d) IPCE and integral current curves of PSC with SnO₂ ETL annealed at 180 °C (Colourful curves are available on web)

式中, λ_1 和 λ_2 分别为起始波长和终止波长; q 为元电荷($q=1.602176 \times 10^{-19}$); φ 为光通量。结果如图 5(d), 当 SnO₂ 退火温度为 60、90、120、150、180、210 和 240 °C 时, PSC 的积分电流值分别为 18.77、19.20、19.51、19.72、21.03、19.32 和 19.18 mA/cm², 与用太阳能光模拟器测得的 J_{SC} 近似。

为了进一步揭示 SnO₂ 退火温度对薄膜性能的影响, 本课题组研究了 PSC 的电荷转移和复合特性, 测试了钙钛矿薄膜((CsPbI₃)_{0.1}(FAPbI₃)_{0.7}(MAPbI₂Br)_{0.2})的光致发光光谱(Photoluminescence Spectrum, PL, 图 6), 瞬态荧光光谱(Transient Photoluminescence Spectrum, TRPL, 图 S3)和 PSC 的电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectra, EIS, 图 7)。PL 图谱显示所有样品的发光峰位置都在 770 nm 左右, 当 SnO₂ 退火温度为 180 °C 时, 光致发光强度最低, 表示 SnO₂ 薄膜拥有较快的电荷转移速度, 较低电子-空穴复合率, 有利于提高电荷收集效率和 ETL/钙钛矿界面的电荷提取率, 从而改善 PSC 的性能^[28-30]。退火温度为 60、90 °C 时钙钛矿薄膜具有较大的光致发光强度, 可能是由于 ETL 表面存在大量的孔隙, 导致钙钛矿层与 FTO 基底直接接触, 从而造成电荷提取率较低。为了验证这一结果, 测试了 SnO₂ 退火温度为 60 和 90 °C 的钙钛矿薄膜的瞬态荧光光谱, 如图 S3 所示。相应的载流子寿命通过双指数函数衰减模型进行拟合, 其光致发光寿命分别为 964.2、935.3 ns, 和文献^[5-8,10-14]报道的载流子数值相差较远。载流子寿命快速衰减意味着电子传输速率增大, 表明在 SnO₂ 退火温度为 60 和 90 °C 时, 由于 ETL 表面存在大量的孔隙, 因此电荷提取率和 PL 猝灭效率较低、电子-空穴复合率较高。

图 7 是以不同退火温度制得的 SnO₂ 薄膜为 ETL 的 PSC 的 EIS 图谱。在 EIS 图谱中, 高频半圆与空

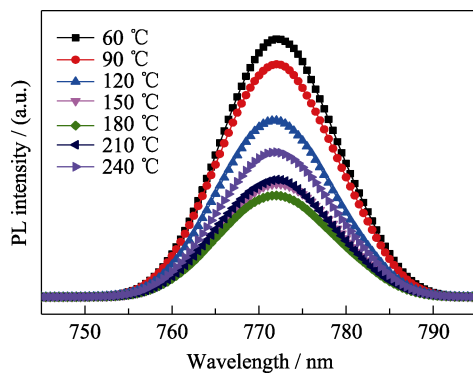


图 6 以不同退火温度制得的 SnO₂ 为 ETL 的钙钛矿薄膜的光致发光图谱

Fig. 6 PL spectra of perovskite films prepared with SnO₂ ETL annealed at different temperatures

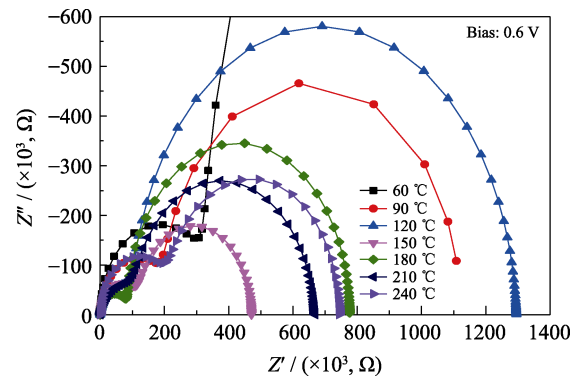


图 7 以不同退火温度制得的 SnO₂ 薄膜为 ETL 的 PSC 的电化学阻抗谱图

Fig. 7 Nyquist plots of PSCs prepared with SnO₂ ETLs annealed at different temperatures

穴传输层和钙钛矿/空穴传输层界面上的载流子提取和传输特性有关^[31-33], 中频和低频半圆主要与 ETL/钙钛矿界面的载流子复合有关^[34-37]。当 SnO₂ 退火温度为 180 °C 时, PSC 的高频阻抗最小, 载流子提取和电子传输最好, 中频阻抗较大, 电子复合较小, 因此相应的 PSC 性能最优。图 S4 给出了以不同退火温度制得的 SnO₂ 薄膜为 ETL 的 PSC 电化学高频阻抗谱和等效电路图。

利用范德堡法测试了沉积在 FTO 玻璃上不同退火温度 SnO₂ 薄膜的电学性能, 结果见表 2。当 SnO₂ 退火温度为 180 °C 时, 薄膜的电子迁移率最高, 高的电子迁移率可以降低电子-空穴的复合率, 有利于 ETL 中电荷的提取和转移, 从而提升 PSC 的 J_{SC} 。

3 结论

本研究采用低温溶液法制备 SnO₂ 电子传输层, 从光学和电学性能等方面探索了 SnO₂ 退火温度对电子传输层和钙钛矿太阳能电池性能的影响。当退火温度为 60~240 °C, 所得的 SnO₂ 薄膜是晶态, 但

表 2 以 FTO 为基底在不同退火温度下制得的 SnO₂ 薄膜的电学性能参数

Table 2 Electrical properties of SnO₂ films annealed at different temperatures with FTO as substrate

Temperature/°C	Resistivity/ ($\times 10^{-4}$, $\Omega \cdot \text{cm}$)	Carrier mobility/ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
60	1.40	23.11
90	1.74	25.60
120	1.80	33.98
150	1.24	45.26
180	1.46	57.89
210	1.64	39.81
240	1.38	26.21

结晶度较差, 仅在 26° 左右出现一个宽化的衍射峰, 对应四方相 SnO_2 的(110)晶面。XPS 结果证实制备的薄膜为 SnO_2 薄膜。由于 SnO_2 薄膜对光的干涉加强, 在 FTO 玻璃上涂覆 SnO_2 薄膜并进行热处理后所得样品在可见光的透光率要比空白 FTO 玻璃大, 涂覆 SnO_2 会增强薄膜对光的透过率。通过对光学、电学和表面形貌等的研究, 得出 SnO_2 作为电子传输层的最佳退火温度为 180°C , 以此条件制备的钙钛矿太阳能电池性能最优, 光电转换效率达到 17.28%。主要是由于 SnO_2 退火温度为 180°C 时 SnO_2 薄膜的表面孔隙少, 所产生的漏电流低, 载流子迁移率较高, 同时钙钛矿太阳能电池的传输电阻最小, 电荷复合阻抗较大。

补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20190650> 查看。

参考文献

- [1] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, *et al.* Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**: 6050–6051.
- [2] <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190923.pdf> (2019).
- [3] DONG Q, FANG Y J, SHAO Y C, *et al.* Electron-hole diffusion lengths $>175\ \mu\text{m}$ in solution-grown $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ single crystals. *Science*, 2015, **347(6225)**: 967–970.
- [4] LANG F, SHARGAIEVA O, BRUS V V, *et al.* Influence of radiation on the properties and the stability of hybrid perovskites. *Adv. Mater.*, 2018, **30(3)**: 172905.
- [5] YANG Z, ZHONG M, LIANG Y, *et al.* SnO_2 -C60 pyrrolidine tris-acid (CPTA) as the electrontransport layer for highly efficient and stable planar Sn-based perovskite solar cells. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, **29(42)**: 1903621.
- [6] JIANG Q, ZHANG L, WANG H, *et al.* Enhanced electron extraction using SnO_2 for high-efficiency planar-structure $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ -based perovskite solar cells. *Nat. Energy*, 2017, **2**: 16177.
- [7] XIONG L B, QIN M C, YANG G, *et al.* Performance enhancement of high temperature SnO_2 -based planar perovskite solar cells: electrical characterization and understanding of the mechanism. *J. Mater. Chem.*, 2016, **A4(21)**: 8374–8383.
- [8] JIANG Q, CHU Z M, WANG P Y, *et al.* Planar-structure perovskite solar cells with efficiency beyond 21%. *Adv. Mater.*, 2017, **29(46)**: 1703852.
- [9] KIM H, SANG H I, PARK N G. Organolead halide perovskite: new horizons in solar cell research. *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118(11)**: 5615–5625.
- [10] YANG D, YANG R X, WANG K, *et al.* High efficiency planar-type perovskite solar cells with negligible hysteresis using EDTA-complexed SnO_2 . *Nat. Commun.*, 2018, **9**: 3239.
- [11] ZHANG P, WU J, ZHANG T, *et al.* Perovskite solar cells with ZnO electron-transporting materials. *Adv. Mater.*, 2018, **30(3)**: 1703737.
- [12] GRÄTZEL M. The light and shade of perovskite solar cells. *Nat. Mater.*, 2014, **13(9)**: 838–842.
- [13] CHUEH C C, LI C Z, JEN A K Y. Recent progress and perspective in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer and organometal perovskite solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8(4)**: 1160–1189.
- [14] CHEN Y C, MENG Q, ZHANG L R, *et al.* SnO_2 -based electron transporting layer materials for perovskite solar cells: a review of recent progress. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, **35**: 144–167.
- [15] HU T, BECKER T, POURDAVOUD N, *et al.* Indium-free perovskite solar cells enabled by impermeable tin-oxide electron extraction layers. *Adv. Mater.*, 2017, **29(27)**: 1606656.
- [16] CHEN H, LIU D, WANG Y, *et al.* Enhanced performance of planar perovskite solar cells using low-temperature solution-processed Al-doped SnO_2 as electron transport layers. *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, **12(238)**: 1–6.
- [17] KE W J, FANG G J, LIU Q, *et al.* Low-temperature solution-processed tin oxide as an alternative electron transporting layer for efficient perovskite solar cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137(21)**: 6730–6733.
- [18] WANG C L, XIAO C X, YU, Y, *et al.* Understanding and eliminating hysteresis for highly efficient planar perovskite solar cells. *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7(17)**: 1700414.
- [19] JIANG Q, ZHAO Y, ZHANG X, *et al.* Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells. *Nat. Photonics*, 2019, **13**: 460–466.
- [20] SAIDAMINOV M I, KIM J, JAIN A, *et al.* Suppression of atomic vacancies via incorporation of isovalent small ions to increase the stability of halide perovskite solar cells in ambient air. *Nat. Energy*, 2018, **3(8)**: 648–654.
- [21] 柯维俊. 基于高效电子传输层的钙钛矿太阳能电池研究. 武汉: 武汉大学博士学位论文, 2016.
- [22] LIU Q, ZHANG X, LI C Y, *et al.* Effect of tantalum doping on SnO_2 electron transport layer via low temperature process for perovskite solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 2019, **115**: 143903.
- [23] RAHUL R J, ASIT P, ARJUN S, *et al.* Effect of tantalum doping in a TiO_2 compact layer on the performance of planar spiro-OMeTAD free perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**: 1037–1047.
- [24] TEBBY Z, UDDIN T, NICOLAS Y, *et al.* Low-temperature UV processing of nanoporous SnO_2 layers for dye-sensitized solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3(5)**: 1485–1491.
- [25] TRAN V H, AMBADE R B, AMBADE S B, *et al.* Low-temperature solution-processed SnO_2 nanoparticles as cathode buffer layer for inverted organic solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9(2)**: 1645–1653.
- [26] REN X, YANG D, YANG Z, *et al.* Solution-processed Nb: SnO_2 electron transport layer for efficient planar perovskite solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9(3)**: 2421–2429.
- [27] JEON N J, NA H, JUNG E H, *et al.* A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells. *Nat. Energy*, 2018, **3**: 682–689.
- [28] LEE Y, PAEK S, CHO K T, *et al.* Enhanced charge collection with passivation of the tin oxide layer in planar perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**: 12729–12734.
- [29] LEE Y, LEE S, SEO G, *et al.* Efficient planar perovskite solar cells using passivated tin oxide as an electron transport layer. *Adv. Sci.*, 2018, **5(6)**: 1800130.
- [30] XING G, MATHEWS N, SUN S, *et al.* Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Science*, 2013, **342(6156)**: 344–347.
- [31] YANG D, YANG R, ZHANG J, *et al.* High efficiency flexible perovskite solar cells using superior low temperature TiO_2 . *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**: 3208–3214.
- [32] YANG S, YUE W, ZHU J, *et al.* Graphene-based mesoporous SnO_2 with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23(28)**: 3570–3576.
- [33] MAHMUD M A, ELUMALAI N K, UPAMA M B, *et al.* Single vs mixed organic cation for low temperature processed perovskite solar cells. *Electrochim. Acta.*, 2016, **222(20)**: 1510–1521.
- [34] WANG W, ZHANG Z, CAI Y, *et al.* Enhanced performance of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite solar cells by CH_3NH_3 modification of TiO_2 -perovskite layer interface. *Nanoscale Res. Lett.*, 2016, **11**: 316.
- [35] YU Z, CHEN B, LIU P, *et al.* Stable organic-inorganic perovskite solar cells without hole-conductor layer achieved via cell structure design and contact engineering. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **26(27)**: 4866–4873.
- [36] BAG M, RENNA L A, ADHIKARI R Y, *et al.* Kinetics of ion transport in perovskite active layers and its implications for active layer stability. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137(40)**: 13130–13137.
- [37] AZPIROZ J M, MOSCONI E, BISQUERT J, *et al.* Defect migration in methylammonium lead iodide and its role in perovskite solar cell operation. *Energy Environ. Sci.*, 2015, **7**: 2118–2127.

补充材料:

SnO₂ 退火温度对钙钛矿太阳能电池性能的影响

王艳香, 高培养, 范学运, 李家科, 郭平春, 黄丽群, 孙 健

(景德镇陶瓷大学 材料科学与工程学院, 景德镇 333403)

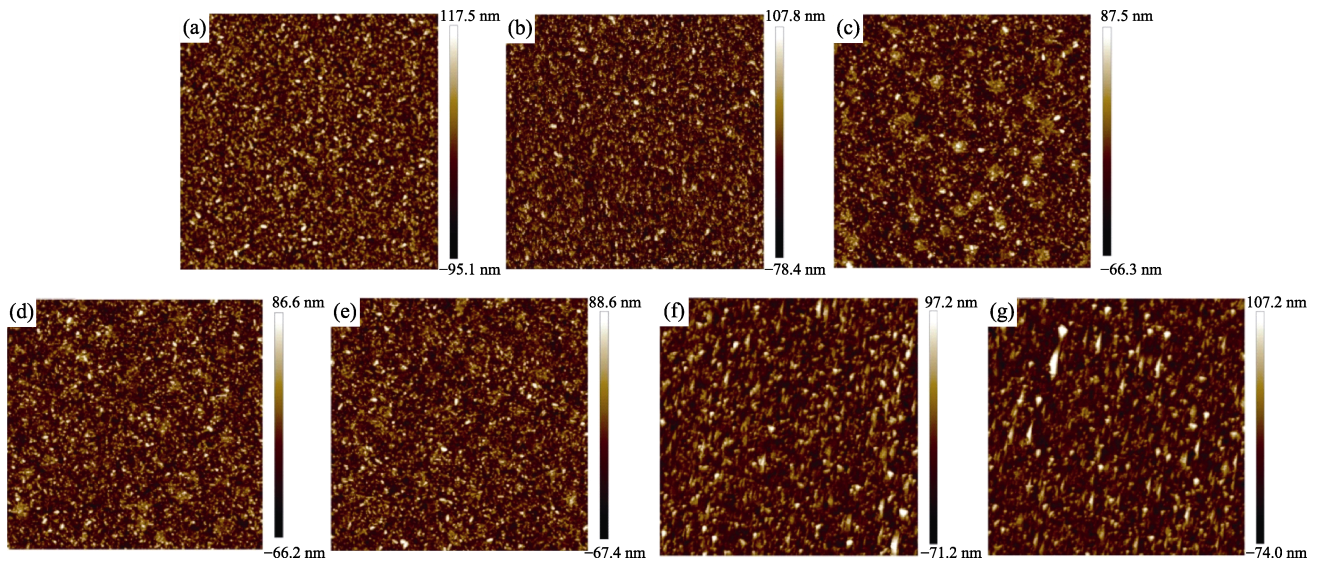


图 S1 不同退火温度制得的 SnO₂ 薄膜的 AFM 图像(20 μm×20 μm)

Fig. S1 AFM images of SnO₂ films prepared at different annealing temperatures (20 μm×20 μm)
(a) 60 °C; (b) 90 °C; (c) 120 °C; (d) 150 °C; (e) 180 °C; (f) 210 °C; (g) 240 °C

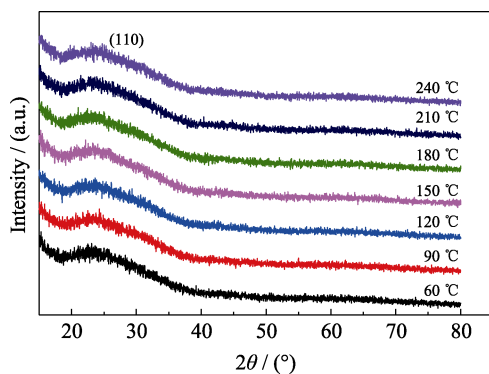


图 S2 不同退火温度下获得的 SnO₂ 薄膜的 XRD 图谱
Fig. S2 XRD patterns of SnO₂ films prepared at different annealing temperatures

采用 Tauc plot 方法, 根据公式(S1)计算了不同温度下的 SnO₂ 薄膜带隙,

$$(ahv)^{1/n} = A(hv - E_g) \quad (S1)$$

其中, α 为吸光指数; h 为普朗克常数($h=6.63 \times 10^{-34}$ J·s); ν 为光子入射频率; A 为常数; E_g 为半导体禁带宽度; 指数 n 与半导体类型相关, 直接带隙半

表 S1 不同退火温度下 SnO₂ 薄膜的带隙

Table S1 Bandgap of SnO₂ films annealed at different temperatures

Temperature/°C	60	90	120	150	180	210	240
Band gap/eV	3.88	3.87	3.88	3.91	3.90	3.88	3.88

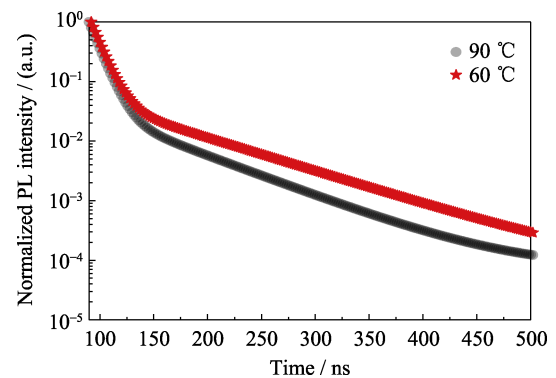


图 S3 退火温度为 60 和 90 °C 制得的 SnO₂ 为 ETL 的钙钛矿薄膜的瞬态荧光光谱

Fig. S3 TRPL spectra of perovskite films prepared with SnO₂ ETLs annealed at 60 and 90 °C

导体中, $n=1/2$, 间接带隙半导体中, $n=2$ 。结果见表 S1, SnO_2 薄膜的带隙几乎一致。

图 S4 给出了以不同退火温度制得的 SnO_2 薄膜为 ETL 的 PSC 电化学阻抗谱局部放大图和拟合所用的等效电路图。在等效电路图中, R_s 为 Z' 轴截距的串联电阻, 串联电阻与基板、导线、ETL 等部分密切相关, 影响 PSC 内部光生电子的传输。 R_1 为对应 HTL 和钙钛矿界面的电荷转移以及空穴在 HTL 中的传输阻抗。 R_2 为 ETL 与钙钛矿界面的电子复合阻抗。

不同退火温度制备的 SnO_2 薄膜具有不同的表面形貌和光学性能, 为了研究温度对 ETL 内部电子动力学的影响, 利用范德堡法测试了沉积在 FTO 玻璃上退火温度为 60、90、120、150、180、210、240 $^{\circ}\text{C}$ 时 SnO_2 薄膜的电学性能, 结果利用公式(S2~S4)进行计算。

$$n = \frac{B}{eR_{xy}t} \quad (\text{S2})$$

$$\mu = \frac{2206R_{xy}}{R_{xx}B} \quad (\text{S3})$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{S4})$$

式中, e 为元电荷; t 为样品厚度; σ 为电导率; ρ 为电阻率; R_{xx} , R_{xy} 为样品电阻; B 为磁场强度($B=1 \text{ T}$)。

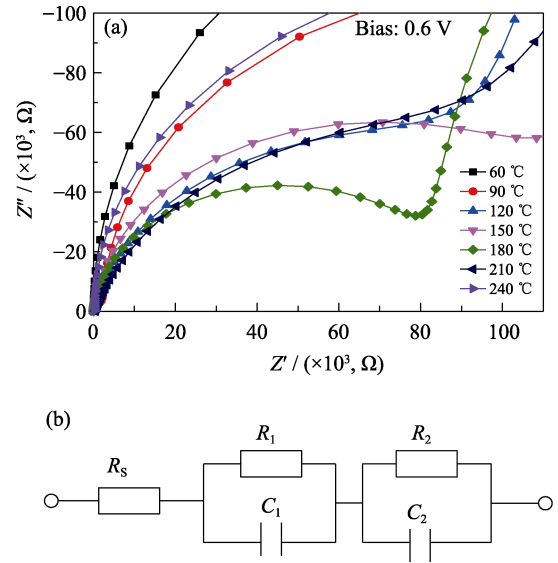


图 S4 以不同退火温度制得的 SnO_2 薄膜为 ETL 的 PSC 的 (a) 电化学阻抗谱局部放大图和 (b) 等效电路图

Fig. S4 (a) Zoom-in high-frequency region of Nyquist plot and (b) equivalent circuit for PSCs with SnO_2 ETLs annealed at different temperatures