

文章编号: 1000-7032(2023)02-0337-09

通过氧源调控原子层沉积的 SnO_x 层实现 高效稳定的钙钛矿太阳能电池

谢 悒, 吴绍航*, 高彦艳, 刘雅晴, 郭日朗, 麦耀华

(暨南大学 信息科学技术学院, 新能源技术研究院, 广东 广州 510632)

摘要: 原子层沉积的 SnO_x 薄膜具有良好的均匀性和致密性,常被用于提升倒置平面结构钙钛矿太阳能电池的稳定性。而 SnO_x 薄膜的特性对器件能量转换效率(Power conversion efficiency, PCE)有着重要影响。本文通过氧源(H_2O 、 O_3)调控 SnO_x 薄膜的能级和导电性,提升器件PCE。结果表明, O_3 作为单一氧源的 SnO_x 薄膜(记为 $\text{O}_3\text{-SnO}_x$)具有较优的能级排列;而只有 H_2O 作氧源的 SnO_x 薄膜(记为 $\text{H}_2\text{O-SnO}_x$)具有较高的电导率。而采用 O_3 和 H_2O 混合氧源制备的 SnO_x (记为 MIX-SnO_x),则兼顾了能级匹配和良好的导电性,有效提升器件的PCE,达到20.9%。不仅如此,得益于 SnO_x 薄膜的致密结构,有效避免了外部水氧的入侵和内部材料的分解流失,从而提升了器件稳定性,在85 °C(氮气气氛)下老化超过646 h仍能维持初始PCE的86%以上。

关键词: 钙钛矿太阳能电池; 原子层沉积; 氧源调控; SnO_x

中图分类号: TM914.4 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20220325

Constructing Efficient and Stable Perovskite Solar Cells by Adjusting Atomic-layer-deposited SnO_x Layer via Oxygen Sources

XIE Yi, WU Shaohang*, GAO Yanyan, LIU Yaqing, GUO Rilang, MAI Yaohua

(Institute of New Energy Technology, College of Information Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

* Corresponding Author, E-mail: wushaohang@jnu.edu.cn

Abstract: SnO_x deposited by atomic layer deposition exhibits uniform and dense nature, which is commonly used to improve the stability of inverted planar perovskite solar cells. Meanwhile, the characteristics of SnO_x films have an essential impact on power conversion efficiency (PCE) of devices. In this paper, the characteristics of atomic-layer-deposited SnO_x are adjusted by the oxygen sources (H_2O , O_3), including energy level and conductivity, so as to achieve the improvement of PCE of devices. The results show that the SnO_x film with O_3 as a single oxygen source has good energy level alignment. SnO_x , which only has water as an oxygen source (denoted $\text{H}_2\text{O-SnO}_x$), performs higher electrical conductivity. While, taking advantage of mentioned sources, the SnO_x (denoted as MIX-SnO_x) not only obtains good energy level alignment, but also excellent conductivity, which effectively improves the PCE of the devices, reaching 20.9%. Moreover, thanks to the denseness of SnO_x film, it can largely prevent the ingress of moisture into devices, and also inhibit the decomposition of perovskite, dramatically enhancing the stability of perovskite solar cells, which can retain 86% of initial PCE after aging at 85 °C (nitrogen atmosphere) for more than 646 h.

Key words: perovskite solar cells; atomic layer deposition; oxygen resources adjustment; SnO_x

收稿日期: 2022-09-06; 修订日期: 2022-09-26

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(62005099); 广东省基础与应用基础研究基金项目(粤佛联合基金重点项目)(2021B1515120003)
Supported by Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation(62005099); Guangdong Basic and Applied Basic Research Fund(Key project of Guangdong-Foshan Joint Fund)(2021B1515120003)

1 引 言

高能量转换效率(Power conversion efficiency, PCE)和高稳定性是钙钛矿太阳能电池(Perovskite solar cells, PSCs)成功实现产业化的先决条件,而界面层性质是影响PSCs PCE和稳定性的关键因素之一。特别是钙钛矿(PVK)和背电极之间的界面层:一方面,材料稳定且结构致密的界面层有利于保护PVK层,既可避免PVK组分流失又可屏蔽外部因素侵蚀,从而提升器件稳定性;另一方面,能级匹配且导电性好的界面层有利于载流子抽取,从而提升器件PCE^[1-2]。因此,PSCs中的界面层往往需要兼具性质稳定、结构致密、能级匹配和导电性好等优点。

SnO_x 和 NiO_x 等氧化物通常具有良好的材料稳定性而且能级和导电性可调,因此常被应用于高效稳定PSCs的界面层^[3-5]。原子层沉积技术(Atomic layer deposition, ALD)具有独特的优势,容易得到致密薄膜。对于ALD氧化物而言,ALD NiO_x 通常需要更高温度(150 °C以上),而ALD SnO_x 则温度较低(可低至80 °C)^[6]。因此,ALD SnO_x 更容易沉积到PVK层之上,在PVK层和背电极之间获得结构致密且电学性能可调的界面层。可见,从工艺和材料的角度上看,倒置平面结构更容易与ALD技术结合,实现高效稳定的PSCs。早在2017年,Riedl等采用ALD技术制备 SnO_x 作为PSCs的电子传输层(Electron transport layer, ETL),实现了12.8%的PCE^[7]。致密的 SnO_x 有效地保护了PVK层,从而提升了器件的稳定性。优化的器件在60 °C(氮气气氛)下热老化1 000 h后PCE无衰减。2018年, Park等利用ALD将致密的掺铝氧化锌(AZO)薄膜应用于倒置平面PSCs中,实现了18.45%的PCE,器件在空气环境下经一个太阳光强老化超过500 h后仍能保持初始PCE的86.7%^[8]。以上文献表明,将ALD应用于倒置结构中沉积ETL,能利用所沉积薄膜致密稳定的特性,实现隔绝外部水氧和抑制内部分解,从而大幅提升器件稳定性。此外,ALD制备 SnO_x 还常被用于叠层电池以避免工艺过程中溶液对底电池的影响^[9-10]。实际上, SnO_x 已经被证明是很好的N型界面材料,经过精细调控后,应用于正置结构器件时可以实现25%以上的PCE^[11],但是对于倒置平面结构中的ALD SnO_x 依然缺乏系统的调控。

研究表明,不同于四氯化锡(SnCl_4)等无机锡源需要依赖高沉积温度(300~500 °C)^[12-13],四(二甲氨基)锡(TDMASn)等有机锡源能够在低温下(<300 °C)沉积 SnO_x ,并且获得更优的电学性能^[14-15];除此之外,在同样的沉积温度下,在采用N-,N'-叔丁基-1,1-二甲基乙二胺亚锡-(II)作锡源时,分别采用 H_2O 和 O_3 作氧源,最终薄膜会分别以 SnO 和 SnO_2 的形式存在^[16]。由此可见,反应源是影响薄膜特性的关键因素。

本文通过氧源调控 SnO_x 性能,从而调控器件性能。采用 H_2O 、 O_3 及两者的混合源作为氧源,TDMASn作为锡源,制备 SnO_x 薄膜。结果显示,利用 O_3 作为氧源的 SnO_x (记为 $\text{O}_3\text{-SnO}_x$)能级匹配更优; H_2O 作为氧源的 SnO_x (记为 $\text{H}_2\text{O-SnO}_x$)电阻率较低。结合两者后的混合源所生成的 SnO_x (记为MIX- SnO_x)则兼具两者的特点,表现出了更为优异的性能,有效地提升了器件的填充因子(FF),最终实现20.9%的PCE。另外,得益于ALD技术的特点, SnO_x 表现出相当的致密性,提升了器件的稳定性,在85 °C(氮气气氛)下老化超过646 h仍能维持初始PCE的86%以上。

2 实 验

2.1 试剂与材料

碘化铅(PbI_2 , >99.99%)、甲基溴化铵(MABr, >99.5%)、碘化铯(CsI , >99.9%)、溴化铅(PbBr_2 , >99.99%)、苯乙基铵(PEAI, >99.5%)和聚[双(4-苯基)(2,4,6-三甲基苯基)胺](PTAA)、富勒烯 C_{60} (C_{60} , ≥99.5%)购买自西安宝莱特科技有限公司。碘化甲脒(FAI, ≥99.99%)在greatcellsolar materials公司购买。氯苯(CB, 99%)、异丙醇(IPA, 99.5%)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.8%)购买自麦克林公司。氧化铝分散体(Al_2O_3 , 30 nm)、二甲基亚砜(DMSO, >99.99%)购自Sigma-Aldrich。乙酸乙酯(EA, ≥99%)购自阿拉丁公司。所有化学品均直接使用,无需进一步纯化。

2.2 电池制备

PSCs的结构为钢锡氧化物(ITO)/PTAA/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cs}_{0.05}(\text{FA}_{0.85}\text{MA}_{0.15})_{0.95}\text{Pb}(\text{I}_{0.85}\text{Br}_{0.15})_3/\text{PEAI}/\text{C}_{60}/\text{ALD SnO}_x/\text{银}(\text{Ag})$ 。在制备前,依次使用洗涤剂、去离子水、乙醇对刻蚀后的ITO衬底分别超声清洗20 min。完成清洗后,将1.5 mg PTAA粉末溶于1 mL CB中制备PTAA前驱液, Al_2O_3 用IPA进行1:50稀释。这两种溶液先后在ITO衬底上

以 5 000 r/min 和 3 500 r/min 分别旋转 30 s, 之后都在热台上进行 120 °C 退火 10 min。PVK 配方是 Cs_{0.05}(FA_{0.85}MA_{0.15})_{0.95}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})₃, 对应的前驱体溶液由 FAPbI₃ (260 μL)、MAPbBr₃ (40 μL) 和 CsI (15 μL) 三种溶液混合而成。其中, FAPbI₃ 是在 DMF:DMSO (体积比为 8:2) 的混合溶液中加入 FAI (1.38 mol/L) 和 PbI₂ (1.5 mol/L); MABr (1.38 mol/L) 和 PbBr₂ (1.5 mol/L) 在同样 DMF:DMSO (体积比为 8:2) 的混合溶液中进行 MAPbBr₃ 前驱体溶液的制备。最后的 CsI 溶液是称量 390 mg CsI 溶解在 1 mL DMSO 中。PVK 层的制备过程则是

将 PVK 前驱体溶液涂覆在 ITO/PTAA/Al₂O₃ 上, 转速为 4 000 r/min 共 40 s, 最后 10 s 经 EA 反溶剂处理, 紧接着 100 °C 退火 20 min。随后滴加 PEAI 溶液 (1 mg/mL 溶于 IPA) 在 PVK 表面以 4 000 r/min 转速旋转 25 s, 并放置于温度为 100 °C 的热台退火 10 min。结束旋涂后, 将样品转移至蒸镀仓内, 抽真空至 5×10⁻⁴ Pa 以 0.2 A/s 的速度进行 C₆₀ 的蒸发。之后, 进行 SnO_x 的制备。腔体温度为 110 °C, 最后 SnO_x 薄膜厚度约 20 nm。在 ALD 反应沉积过程中除了氧源相关部分不同外, 其余步骤均一致, 具体的流程如表 1 所示。

表 1 采用不同氧源沉积 SnO_x 的步骤

Tab. 1 The procedures of SnO_x deposition using different oxygen sources

器件类别	步骤								
	锡源/	等待时间/	H ₂ O/	等待时间/	锡源/	等待时间/	O ₃ /	等待时间/	循环次数/
	ms	ms	ms	ms	ms	ms	ms	ms	次
H ₂ O-SnO _x	100	5 000	60	5 000	—	—	—	—	200
O ₃ -SnO _x	100	5 000	—	—	—	—	30	5 000	200
MIX-SnO _x	100	5 000	60	5 000	100	5 000	30	5 000	100

注: 最后蒸镀 Ag 电极 (150 nm), 每个子电池电极交叠区域为 0.35 cm×0.35 cm。

2.3 表征

X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectra, XPS) 和紫外光电子能谱仪 (Ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) 的型号皆为 Thermo Scientific K-Alpha+, 分别进行薄膜化学状态和能带的分析。采用型号为 DektakXT 的紫外-可见近红外分光光度计 (UV-Vis) 分析薄膜的吸收特性。采用 Edinburgh FS5 的荧光光谱仪测试光致发光 (Photoluminescence, PL) 光谱, 进行载流子传输动力学研究。

所有制备的太阳能电池均在空气环境下测试。电流密度-电压 (*J-V*) 曲线和性能参数由硅标准电池校准样品表面光强至 100 mW/cm² 后, 使用孔径面积为 0.09 cm² 的模具对电池进行掩膜, 经 Keithley 的 2400 数字源表和具有 AM1.5 G 光谱的 Newport ORIEL-SOI3A 太阳模拟器测量。外部量子效率 (External quantum efficiency, EQE) 使用来自 Enlitech 的 QE-R 仪器由硅参考电池校准后测量。采用 Bruker D8 Advance 的 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 对薄膜物相进行分析。

3 结果与讨论

3.1 薄膜化学性质及电学参数

在本实验中, 将不同氧源及其所对应沉积的

SnO_x 分别简单记为 H₂O-SnO_x (H₂O 源)、O₃-SnO_x (O₃ 源) 和 MIX-SnO_x (H₂O 与 O₃ 混合, 简记为混合源)。

首先, 为了研究不同氧源对 SnO_x 薄膜的表面化学组成和电子态性质的影响, 我们进行 XPS 分析, 表征结果如图 1。图 1(a) 中 Sn 3d 谱图里显示着两个峰, 分别为 Sn 5/2 和 Sn 3/2, 两组峰之间相差约 8.4 eV, 与 Sn 3d 轨道特征峰一致。对锡谱图进行相应的分峰拟合^[16] (Sn²⁺ 的峰位为 486.3 eV, Sn⁴⁺ 的峰位为 486.7 eV), 能够发现在 H₂O-SnO_x 中, 同时存在 Sn²⁺ 和 Sn⁴⁺ 的特征峰, 而 O₃-SnO_x 只存在 Sn⁴⁺ 的对称单峰。我们推测这是由于参与反应的氧源氧化性强弱所导致。很多文献采用 H₂O 作为氧化剂与有机锡源进行反应^[17-18], 但早在 2014 年就有研究结果发现, H₂O 的弱氧化性会引起反应沉积过程不充分, 最终导致生成的薄膜导电性欠佳^[19]。同样的结论可以从图 1(b) 的 O 1s 的谱图中得到。对不同的 O 1s 分峰拟合看出, H₂O-SnO_x 中存在着对应 Sn²⁺ 的氧 (O-Sn²⁺), 而 O₃-SnO_x 只有对应 Sn⁴⁺ 的氧 (O-Sn⁴⁺)。

值得关注的是, 即便在有 H₂O 作氧源的情况下, 适当引入 O₃ 共同参与反应, 最终也能有效地增强氧源的氧化性。在 Sn 3d 和 O 1s 谱图中, 都能看出 MIX-SnO_x 呈现与 O₃-SnO_x 类似的结果, 没有发现对

应的 Sn^{2+} 、 O-Sn^{2+} 相关的峰出现。除此之外,对于倒置平面结构而言,ETL在PVK层之上,因此作为ETL的ALD SnO_x 工艺温度通常不能太高,一般在 110°C

左右。而较低的温度制备ALD SnO_x 薄膜容易存在与杂质相关的氧峰(O-impurity),是化学反应性不足所导致,会随着生长温度的升高逐渐消失^[20]。

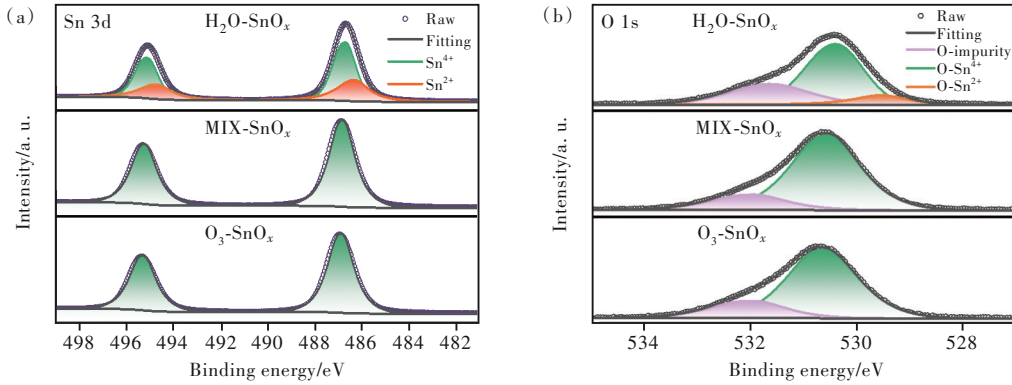


图1 不同氧源所沉积ALD SnO_x 的XPS谱。(a)Sn 3d;(b)O 1s。

Fig. 1 XPS spectra of ALD SnO_x deposited with various oxygen resources. (a)Sn 3d. (b)O 1s.

SnO_x 的能级和导电性会对器件PCE有重要影响。因此,我们对不同 SnO_x 薄膜进行了UPS测试。三种不同 SnO_x 的UPS结果显示在图S1中。根据谱图,并借助以下公式计算出了相对应的导带值(E_c)^[21]:

$$E_c = h\nu - E_{\text{cutoff}} + E_{\text{onset}} - E_g, \quad (1)$$

其中, $h\nu$ 是氦源的入射光子能量(21.22 eV), E_{cutoff} 和 E_{onset} 分别为UPS谱图的二次电子截止边和起始

边(在图2(a)和图S1); E_g 是 SnO_x 的光学带隙,经图S2 UV-Vis吸收谱图计算得出。最后推导出 O_3 - SnO_x 、 $\text{H}_2\text{O-SnO}_x$ 和 MIX-SnO_x 的 E_c 为-4.5, -4.07, -4.45 eV。可见,氧源能够影响 SnO_x 的能级,并且由图2(b)能带图(PVK^[21]、 C_{60} ^[22]、 Ag ^[23]的能级是从文献中获得)发现, O_3 的引入使得 MIX-SnO_x 和 O_3 - SnO_x 的 E_c 变化明显,更有利于实现能级匹配,有助于电池PCE的提升。

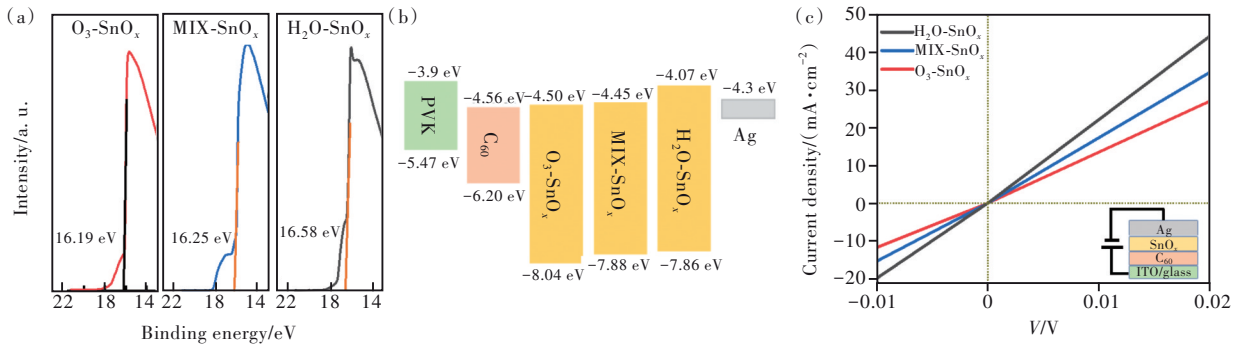


图2 (a)不同 SnO_x 的UPS截止边图;(b)能级匹配图;(c)在ITO/ C_{60} / SnO_x /Ag结构下的 J - V 特性曲线。

Fig. 2 (a) $E_{\text{cut-off}}$ in UPS spectra of different SnO_x . (b) Schematic diagram of the energy levels. (c) J - V characteristics of different SnO_x thin films with the structure of ITO/ C_{60} / SnO_x /Ag.

我们通过ITO/ C_{60} / SnO_x /Ag结构测试复合界面层“ $\text{C}_{60}/\text{SnO}_x$ ”的导电性变化,相应的 J - V 曲线如图2(c)所示,具体的电阻及电导率则列在表2中。有趣的是,在前文中,尽管 H_2O 作为氧源会存在氧化性不足、能级排列欠佳的问题,但是能观察到 $\text{H}_2\text{O-SnO}_x$ 在测试过程中表现出最高的电导率。 MIX-SnO_x 具备仅次于 $\text{H}_2\text{O-SnO}_x$ 的高电导率,可见在 O_3 参与反应的基础上,引入 H_2O 能够很好地改善薄膜的电导率。有研究表明薄膜中的杂质氧

(O-impurity)和 Sn^{2+} 会影响薄膜的导电性,但是通过对比实验条件和结构(表S1),我们认为更有可能是 H_2O 中的H被掺入到薄膜之中引起的^[24-25]。除此之外,图S2 UV-Vis吸收谱图表明, $\text{H}_2\text{O-SnO}_x$ 不仅电导率高,而且在300 nm以下波段的吸收是最少的。

综合来看,不同氧源对 SnO_x 薄膜性质有着显著影响。 O_3 作为氧源时,沉积反应充分,能级匹配较好,但导电性差;而 H_2O 作为氧源时,能级匹

列较差,但导电性好。而将两种源进行结合,能对 SnO_x 实现很好的调控作用,得到的 MIX-SnO_x 不仅利用 O₃ 实现能级匹配,也能保留 H₂O-SnO_x 的高导电性。

表 2 不同结构下的电阻,电导率(σ)是根据公式 $I = V\sigma SD^{-1}$ 计算得到,其中 S 是测试的有效面积, D 是薄膜厚度

Tab. 2 Summary of the resistance with different structure, the conductivity (σ) is calculated according to the formula $I = V\sigma SD^{-1}$, where S is the active area and D is the thickness of the film

	R/Ω	S/mm^2	D/cm	$\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
ITO/C ₆₀ /MIX-SnO _x /Ag	6.64	9	3.3×10^{-5}	5.52×10^{-5}
ITO/C ₆₀ /H ₂ O-SnO _x /Ag	5.17	9	3.3×10^{-5}	7.09×10^{-5}
ITO/C ₆₀ /O ₃ -SnO _x /Ag	8.52	9	3.3×10^{-5}	4.30×10^{-5}

3.2 光伏性能

我们进一步比较了 C₆₀/ALD SnO_x 复合界面层的电荷抽取性能。如图 3(a) 所示, PVK 薄膜引入 C₆₀/ALD SnO_x 界面层后, PL 光谱的强度急剧下降,

而 MIX-SnO_x 对应的样品下降得最为明显。得益于更优的能级排列(如图 2(b) 所示), 这表明 C₆₀/MIX-SnO_x 能更有效地提取到光生电子。采用 ITO/PTAA/Al₂O₃/PVK/PEAI/C₆₀/ALD SnO_x/Ag 结构制作器件, 器件的 EQE 绘制在图 3(b)。采用 MIX-SnO_x 的器件表现出最优的光电响应和最高的短路电流密度(J_{sc})。三者的典型器件在标准 AM1.5 G 光照条件下的反向扫描 J - V 曲线及相关参数分别在图 3(c) 和表 3 中表示, 所对应的正向扫描曲线表示在图 S3 中。作为对比, 未采用 ALD SnO_x 器件的 J - V 曲线则放置在图 S4 中。通过软件^[26] 拟合得到器件串联电阻(R_s) 和并联电阻(R_{sh}), 拟合结果如表 3 和图 S5 所示。器件统计性能以箱线图的形式绘制于图 3(d), 具体参数列在表 S2。可以看到, 采用 MIX-SnO_x 器件性能是最优的, 各项参数的分布都比其余两者高, 其中 FF、PCE 两项参数平均值为 78.7% 和 19.6%, PCE 最高能达到 20.9%。含有 H₂O-SnO_x 的器件各项参数略低于 MIX-SnO_x 的器件, 但分布趋势也较统一, 平均 PCE 能够达到 18.8%。对比而言, O₃-

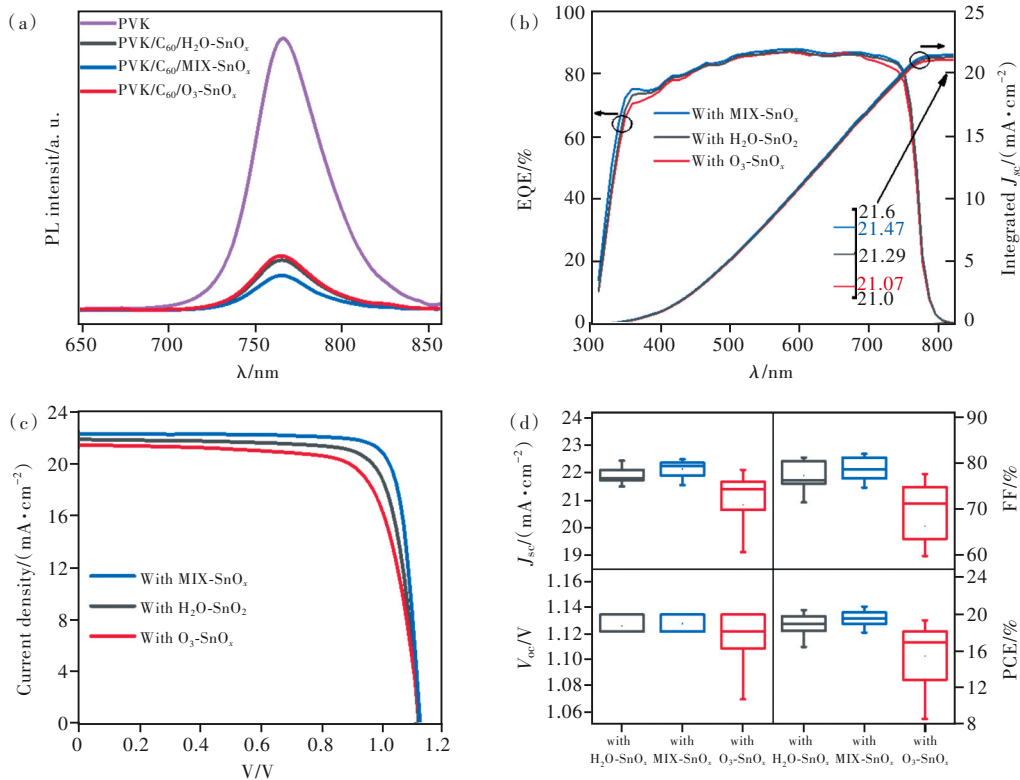


图 3 (a)不同结构(ITO/PVK, ITO/PVK/C₆₀/SnO_x)下的 PL 光谱; (b)不同器件对应的 EQE; (c)不同 SnO_x 器件的典型 J - V 曲线; (d)不同 SnO_x 器件的 PSCs 的光伏参数统计分布。

Fig. 3 (a) PL spectra of perovskite films on different configuration (ITO/PVK, ITO/PVK/C₆₀/SnO_x). (b) EQE of the corresponding devices. (c) Optimal J - V curves of different SnO_x devices. (d) Statistics of photovoltaic parameters of PSCs having different SnO_x.

表 3 J - V 曲线对应的光伏参数Tab. 3 Corresponding photovoltaic parameters of J - V curves

Devices	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF/%	PCE/%	$R_s/(m\Omega \cdot cm^{-2})$	$R_{sh}/(\Omega \cdot cm^{-2})$
MIX-SnO _x	1.135	22.21	81.5	20.5	159.4	2 077
H ₂ O-SnO _x	1.122	21.79	78.1	19.1	81.41	398.6
O ₃ -SnO _x	1.122	21.41	74.2	17.8	249.3	219.7

SnO_x 器件只有少部分能正常工作,且参数均较低、波动较大,平均PCE只能达到16.8%。

3.3 稳定性测试

相关文献表明,外部环境对器件的侵蚀^[1]和器件内部PVK材料自身的分解^[27]是影响器件稳定性的关键机制。因此,PVK层之上界面层的覆盖性和屏蔽性严重影响器件稳定性。我们借助原子力显微镜(Atomic force microscopy, AFM)研究了

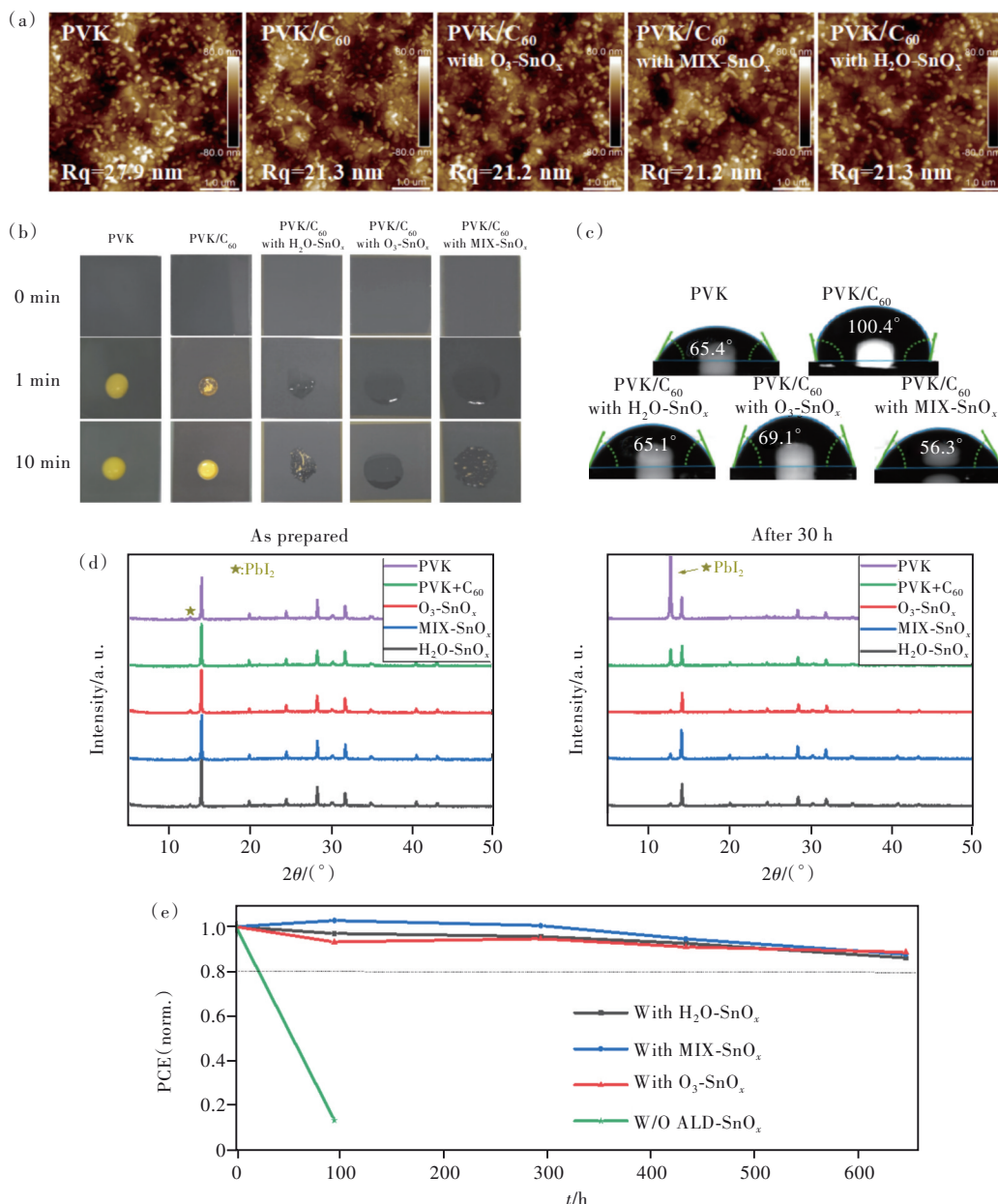


图 4 (a)PVK、PVK/C₆₀和PVK/C₆₀/不同SnO_x的AFM高度图;(b)滴水在不同薄膜表面随时间的变化;(c)不同薄膜结构的水接触角;(d)不同薄膜结构进行130 °C、30 h热老化前后的XRD图;(e)不同SnO_x器件在氮气、85 °C条件下的热稳定性。

Fig. 4 (a)AFM images of perovskite, perovskite/C₆₀ and perovskite/C₆₀/ SnO_x. (b)Changes of water dropping on different films over time. (c)Water contact angle of different structures. (d)XRD patterns of different structures before and after thermal aging at 130 °C for 30 h. (e)Thermal stability of devices with different SnO_x under nitrogen at 85 °C.

界面层 C₆₀/ALD SnO_x 的表面形貌, 结果如图 4(a)。在只有 PVK 薄膜的样品其均方根 (Root mean square, RMS) 粗糙度为 27.9 nm。当 C₆₀ 沉积在 PVK 薄膜上时, RMS 粗糙度为 21.3 nm。而之后 ALD 所沉积的 H₂O-SnO_x、O₃-SnO_x 和 MIX-SnO_x RMS 粗糙度分别为 21.2, 21.2, 21.3 nm, 和前一界面层的 RMS 粗糙度相差不大, 这证明了 ALD 沉积薄膜的均匀性及保形性。为了简单检验 ALD SnO_x 对外部因素入侵的屏蔽作用, 我们在不同结构上滴加去离子水, 观察其薄膜变化过程并拍照记录 (如图 4(b) 所示)。在滴加水的瞬间, 仅有 PVK 层在接触到水的瞬间就开始变色; 而有 C₆₀ 覆盖的 PVK, 则是在 1 min 内较缓慢变色; 至于 PVK/C₆₀/ALD SnO_x, 则是在 10 min 内仅有略微的分解。H₂O-SnO_x 保护器件的时间在三者中较短, 最长则是 O₃-SnO_x, MIX-SnO_x 居中。这与之前的 XPS 分析结果一致, O₃ 参与反应更加彻底, 因而薄膜性质更好, 更加致密。将 O₃ 与 H₂O 进行混合后参与反应, 则在一定程度上提升了薄膜的性质, 使其更加致密, 更有利于抵御水的侵蚀。为了排除 ALD SnO_x 疏水性能的影响, 我们对三种 ALD SnO_x 进行水接触角的测试 (图 4(c)), 结果显示水接触角均小于 90°, 呈现出亲水性。因此, 可以判断 ALD SnO_x 薄膜本身具备很好的致密性, 使得外部的水汽不能轻易地渗入 PVK 层, 从而保护了器件。

由于 PVK 材料中存在有机基团, 特别是甲基铵 (Methylammonium, MA), 容易在高温下流失, 导致材料变性^[27-28]。致密的界面层可以抑制该过程, 从而提升 PVK 稳定性。我们选取了跟滴水实验相同的实验分组, 在手套箱的氮气氛围下以 130 °C 热老化 30 h, 前后的结果如图 4(d) 所示。

参 考 文 献:

- [1] BOYD C C, CHEACHAROEN R, LEIJTENS T, *et al.* Understanding degradation mechanisms and improving stability of perovskite photovoltaics [J]. *Chem. Rev.*, 2018, 119(5): 3418-3451.
- [2] ZHOU H P, CHEN Q, LI G, *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells [J]. *Science*, 2014, 345(6196): 542-546.
- [3] CHEN W, WU Y Z, YUE Y F, *et al.* Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers [J]. *Science*, 2015, 350(6263): 944-948.
- [4] ERDENEBILEG E, WANG H, LI J, *et al.* Low-temperature atomic layer deposited electron transport layers for co-evaporated perovskite solar cells [J]. *Solar RRL*, 2022, 6(1): 2100842.
- [5] SEO S, JEONG S, PARK H, *et al.* Atomic layer deposition for efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Chem. Commun.*, 2019, 55(17): 2403-2416.

可以看到, 所有薄膜初始状态的 XRD 图谱并未有明显的差别, PbI₂ 的峰也较弱。而在加热了 30 h 后, 没有界面保护的薄膜 PbI₂ 峰强显著上升, 意味着 PVK 发生了很大程度的分解。C₆₀ 层的存在能减缓 PbI₂ 分解。而 PVK/C₆₀/ALD SnO_x 在加热到 30 h 左右, PbI₂ 的峰并未出现较大变化。我们推断 C₆₀/ALD SnO_x 在这里起到一个屏障的作用, 抑制了 PVK 的分解^[29]。将上述不同的 ALD SnO_x 应用至 PSCs, 在氮气手套箱内对器件进行 85 °C 热稳定性测试。老化结果如图 4(e) 所示, 所对应老化过程的 *J-V* 曲线和前后 EQE 绘制在图 S6 和图 S7 中。在没有进行 ALD 沉积 SnO_x 的器件, 不到 100 h PCE 就已经衰减至初始 PCE 的 1/10; 相反, 这三种 SnO_x 的器件在经过 600 h 后仍能很好地工作, 并且 PCE 衰减不明显。

4 结 论

本文通过氧源调控了 ALD SnO_x 的性能。研究表明 O₃ 作氧源时 O₃-SnO_x 能级匹配优、导电性差; 而水源反应所生成的 H₂O-SnO_x 能级匹配较差、电导率高。将这两种氧源进行结合, 能够利用两者特点, 具备高电导率的同时实现良好的能级匹配, 最终提升了 PSCs 的 PCE 和稳定性。综合来看, 利用 ALD 技术可以在 PVK 上低温制备结构致密且性能可控的 SnO_x 薄膜, 与倒置结构 PSCs (包括单节和叠层) 技术兼容, 有利于实现高效稳定的 PSCs。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址: <http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220325>.

- [6] RAIFORD J A, OYAKHIRE S T, BENT S F. Applications of atomic layer deposition and chemical vapor deposition for perovskite solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2020, 13(7): 1997-2023.
- [7] BRINKMANN K O, ZHAO J, POURDAVOUD N, *et al.* Suppressed decomposition of organometal halide perovskites by impermeable electron-extraction layers in inverted solar cells [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8(1): 13938-1-9.
- [8] SEO S, JEONG S, BAE C, *et al.* Perovskite solar cells with inorganic electron-and hole-transport layers exhibiting long-term (≈ 500 h) stability at 85 °C under continuous 1 sun illumination in ambient air [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(29): 1801010-1-8.
- [9] XIAO K, LIN Y H, ZHANG M, *et al.* Scalable processing for realizing 21.7%-efficient all-perovskite tandem solar modules [J]. *Science*, 2022, 376(6594): 762-767.
- [10] REN N Y, ZHU C J, LI R J, *et al.* 50 °C low-temperature ALD SnO₂ driven by H₂O₂ for efficient perovskite and perovskite/silicon tandem solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2022, 121(3): 033502-1-7.
- [11] YOO J J, SEO G, CHUA M R, *et al.* Efficient perovskite solar cells *via* improved carrier management [J]. *Nature*, 2021, 590(7847): 587-593.
- [12] CHENG H E, TIAN D C, HUANG K C. Properties of SnO₂ films grown by atomic layer deposition [J]. *Procedia Eng.*, 2012, 36: 510-515.
- [13] DU X, DU Y, GEORGE S M. *In situ* examination of tin oxide atomic layer deposition using quartz crystal microbalance and Fourier transform infrared techniques [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2005, 23(4): 581-588.
- [14] ELAM J W, BAKER D A, HRYN A J, *et al.* Atomic layer deposition of tin oxide films using tetrakis (dimethylamino) tin [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2008, 26(2): 244-252.
- [15] HU T, BECKER T, POURDAVOUD N, *et al.* Indium-free perovskite solar cells enabled by impermeable tin-oxide electron extraction layers [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(27): 1606656-1-9.
- [16] LEE J H, YOO M, KANG D H, *et al.* Selective SnO_x atomic layer deposition driven by oxygen reactants [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(39): 33335-33342.
- [17] MULLINGS M N, HÄGGLUND C, BENT S F. Tin oxide atomic layer deposition from tetrakis (dimethylamino) tin and water [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2013, 31(6): 061503-1-8.
- [18] MACKUS A J M, MACISAAC C, KIM W H, *et al.* Incomplete elimination of precursor ligands during atomic layer deposition of zinc-oxide, tin-oxide, and zinc-tin-oxide [J]. *J. Chem. Phys.*, 2017, 146(5): 052802-1-11.
- [19] CHOI D W, MAENG W J, PARK J S. The conducting tin oxide thin films deposited *via* atomic layer deposition using Tetrakis-dimethylamino tin and peroxide for transparent flexible electronics [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2014, 313: 585-590.
- [20] CHOI D W, PARK J S. Highly conductive SnO₂ thin films deposited by atomic layer deposition using tetrakis-dimethylamine-tin precursor and ozone reactant [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2014, 259: 238-243.
- [21] LI F M, SHEN Z T, WENG Y J, *et al.* Novel electron transport layer material for perovskite solar cells with over 22% efficiency and long-term stability [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(45): 2004933-1-9.
- [22] LEE M, KIM D, LEE Y K, *et al.* Indene-C₆₀ bisadduct electron-transporting material with the high LUMO level enhances open-circuit voltage and efficiency of tin-based perovskite solar cells [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, 3(6): 5581-5588.
- [23] XU C Q, ZHANG Y W, LUO P F, *et al.* Comparative study on TiO₂ and C₆₀ electron transport layers for efficient perovskite solar cells [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, 4(6): 5543-5553.
- [24] MACCO B, WU Y, VANHEMEL D, *et al.* High mobility In₂O₃:H transparent conductive oxides prepared by atomic layer deposition and solid phase crystallization [J]. *Phys. Status Solidi (RRL)-Rapid Res. Lett.*, 2014, 8(12): 987-990.
- [25] KOIDA T, SAI H, KONDO M. In₂O₃:H transparent conductive oxide films with high mobility and near infrared transparency for optoelectronic applications [J]. *Surf. Eng.*, 2012, 28(2): 102-107.
- [26] SUCKOW S. 2/3-Diode Fit [EB/OL]. 2014-12-03. <https://nanohub.org/resources/14300>.
- [27] BERHE T A, SU W N, CHEN C H, *et al.* Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9(2): 323-356.
- [28] CONINGS B, DRIJKONINGEN J, GAUQUELIN N, *et al.* Intrinsic thermal instability of methylammonium lead trihalide

perovskite [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2015, 5(15): 1500477-1-8.

- [29] DUNFIELD S P, BLISS L, ZHANG F, *et al.* From defects to degradation: a mechanistic understanding of degradation in perovskite solar cell devices and modules [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10(26): 1904054-1-35.



谢恽(1997-),男,广东湛江人,硕士研究生,2020年于天津理工大学获得学士学位,主要从事钙钛矿太阳能电池中原子层沉积的研究。
E-mail: sayie210@163.com



吴绍航(1987-),男,广西贵港人,博士,副研究员,2015年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事高效稳定的钙钛矿太阳能电池的研究。
E-mail: wushaohang@jnu.edu.cn