基于无铟AZO/Ag/AZO多层透明电极的柔性钙钛矿太阳能电池

蒋树刚^{1,2}, 路万兵^{1*}, 汪鑫¹, 刘红燕¹, 张文修¹, 刘海旭¹, 于威¹

1. 河北大学物理科学与技术学院, 河北省光电信息材料重点实验室, 保定 071002;

2. 保定学院汽车与电子工程学院, 保定 071002

* 联系人, E-mail: wanbinglu@hbu.edu.cn

2020-05-14 收稿, 2020-08-12 修回, 2020-08-13 接受, 2020-08-14 网络版发表

国家重点研发计划(2018YFB1500503)和河北省自然科学基金(F2017201101)资助

摘要 基于透明聚合物基材的钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cell, PSC)具有高效、柔性、轻质、易集成于弯曲表面及可通过卷对卷技术来实现批量生产等优势, 已成为太阳能电池行业最具颠覆性的竞争者之一。然而, 常用透明聚合物基材的玻璃转变温度较低, 使得在刚性玻璃基材PSC开发中常用的、需要较高工艺温度的铟锡氧化物和掺氟氧化锡等透明电极及电子传输层材料, 在透明聚合物基材上的高质量制备遇到了困难, 这已成为限制基于聚合物基材的柔性PSC性能提升的主要瓶颈之一。本文采用射频磁控溅射技术在聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)衬底上室温沉积了(aluminum-doped ZnO, AZO)/Ag/AZO多层结构无铟透明导电薄膜(transparent conductive film, TCF), 研究了中间Ag层厚度对所沉积多层TCF光电特性的影响, 并利用其作为透明电极, 以低温溶液法制备的SnO₂层作为电子传输层, 进行了正置结构柔性PSC制备。研究发现, 随着中间Ag层厚度的增加, 样品的平均光透过率先增加后降低, 而表面电阻则呈现单调减小的趋势。当Ag层厚度为11 nm时, 多层TCF的品质因子最高, 其值可达 $2.3 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$, 此样品在400~800 nm波长范围内平均光透过率为83.3%, 表面电阻为7.0 Ω/sq 。在PET衬底上制备的AZO/Ag/AZO/SnO₂/Cs_{0.1}(MA_{0.17}FA_{0.83})_{0.9}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃/spiro-OMeTAD/MoO₃/Ag柔性PSC的功率转换效率(power conversion efficiency, PCE)可达11.9%, 并且在10 mm弯曲半径下弯折100次后, 仍可保持其初始PCE的95%。

关键词 柔性钙钛矿太阳能电池, 多层透明电极, 氧化锡, 聚合物衬底, 无铟

近年来, 有机/无机杂化钙钛矿太阳能电池(perovskite solar cell, PSC)作为一种快速发展的新兴光伏技术受到了人们的广泛关注。从2009年钙钛矿材料首次用于太阳能电池至今, 在短时间内, PSC的功率转换效率(power conversion efficiency, PCE)已从3.8%^[1]迅速提高至25.2%(<https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20200128.pdf>)。由于钙钛矿薄膜具有可

低温溶液法制备、高机械柔性、高光吸收系数等特点, 而柔性PSC的生产可充分发挥其优势, 还有利于PSC的轻量化, 与卷对卷连续镀膜工艺相结合更是可大幅降低了其生产成本, 在可穿戴设备、光伏建筑一体化、航空航天等领域具有巨大的应用潜力, 已成为PSC领域的一个研究热点^[2]。然而, 目前常用作PSC透明电极的铟锡氧化物(indium tin oxide, ITO)和掺氟氧化锡

引用格式: 蒋树刚, 路万兵, 汪鑫, 等. 基于无铟AZO/Ag/AZO多层透明电极的柔性钙钛矿太阳能电池. 科学通报, 2020, 65: 3602–3609

Jiang S G, Lu W B, Wang X, et al. Flexible perovskite solar cells based on indium-free AZO/Ag/AZO multilayer transparent electrodes (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3602–3609, doi: 10.1360/TB-2020-0586

(fluorine doped SnO_2 , FTO)等透明导电氧化物(transparent conductive oxide, TCO)薄膜, 通常需要高温工艺才能获得优良的光电性能^[3], 因而主要是基于刚性玻璃衬底. 聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)和聚萘二甲酸乙二醇酯(polyethylene naphthalate, PEN)等有机聚合物柔性透明基材由于具有成本低、弯折性好、透光性高等优点, 是当前人们开发柔性光电器件最常选用的基材, 但其通常不能耐受高温, 可承受的温度一般不超过 150°C ^[4]. 目前, 用作柔性光伏、柔性显示等柔性光电器件透明电极的透明导电薄膜(transparent conductive film, TCF)主要是利用低温溅射工艺沉积于柔性有机聚合物衬底上的非晶ITO薄膜^[5]. 然而, 由于工艺温度限制和低温条件下掺杂剂激活的困难, 溅射沉积于柔性衬底上的非晶ITO呈现出相对较高的电阻率^[6]. 而且, 由于氧化物固有的脆性, 在非晶ITO中很容易产生裂纹, 这是非晶ITO用作柔性光电器件电极时的致命缺点^[7]. 此外, 由于ITO中含有地球储量十分有限的元素钨, 基于该材料制备的TCF成本较高. 因此, 寻找合适的材料和低温制备工艺对新型柔性TCF的开发具有重要意义.

在各种TCF中, 基于超薄银膜和铝掺杂氧化锌(aluminum-doped ZnO , AZO)的三明治结构多层TCF薄膜因其储备丰富、成本低、无毒、可卷对卷制备等优点而备受关注, 而且AZO薄膜在近红外区域的高透光率也为高效PSC制备提供了有利条件^[8,9]. 该AZO/Ag/AZO多层结构TCF的导电性能主要取决于中间Ag层, 而两侧的AZO层可用来抑制在可见光区来自金属Ag层的反射, 使得该多层结构TCF在可见光范围具有良好的光透过特性. 而且, Ag层由于具有良好的导电性和延展性, 甚至在AZO层被弯折破裂的情况下仍可具有良好的导电性, 因此, 与单层TCO薄膜相比, 多层复合TCF具有更好的机械柔韧性. 此外, 金属夹于两层介质薄膜之间的构型, 也使其不仅可以克服传统Ag纳米线几何特征所引起的问题, 而且能够有效防止Ag层的氧化, 提高其电学性质的稳定性. 2014年, Roldán-Carmona等人^[10]利用直流磁控溅射技术在PET基材上沉积AZO/Ag/AZO作为透明电极, 制备了倒置结构柔性PSC, 实现了7%的PCE. 与倒置结构PSC相比, 正置结构PSC更易于获得高PCE, 但由于正置结构PSC中常用的 TiO_2 等电子传输层的制备常需要高温工艺, 基于有机聚合物基材的正置结构柔性PSC开发受到了一定限制. 目前, 利用AZO/Ag/AZO作为透明电极进行正置结构柔性PSC

的开发尚未见报道.

本文以PET为基材, 在室温下利用射频磁控溅射技术进行了AZO/Ag/AZO无钢柔性TCF制备, 研究了中间Ag层厚度对所沉积多层TCF光学和电学特性的影响. 考虑到 SnO_2 纳米颗粒层具有可低温制备和调节AZO与钙钛矿界面处能级不匹配的优势, 本文利用其作为电子传输层, 优化的AZO/Ag/AZO作为透明电极, 在PET基材上进行了正置结构PSC制备, 所制备的PSC显示了优异的机械柔性和PCE.

1 实验条件及设备

(i) AZO/Ag/AZO多层复合透明导电薄膜制备. 利用多靶射频磁控溅射技术在PET和硅片上进行AZO/Ag/AZO多层复合TCF样品的溅射沉积. 所用靶材为AZO($\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3=98\text{wt}\%:2\text{wt}\%$)和高纯Ag(99.999%), 溅射用射频电源频率为13.56 MHz, 设备本底真空为 5×10^{-4} Pa. 薄膜制备过程中衬底没有加温. AZO层溅射时, Ar气流量为30 sccm, 射频溅射功率为150 W, 工作气压为0.4 Pa; Ag层溅射时, Ar气流量为30 sccm, 射频溅射功率为30 W, 工作气压为0.5 Pa. 各膜层厚度均通过调控沉积时间来控制.

(ii) 基于AZO/Ag/AZO多层电极的柔性钙钛矿太阳能电池器件制备. 将(formamidinium, FA)I(1 mol)、 PbI_2 (1.1 mol)、(methylammonium, MA)Br(0.2 mol)和 PbBr_2 (0.2 mol)溶解在无水(N,N-dimethylformamide, DMF): (dimethyl sulfoxide, DMSO)为4:1(v:v)的混合溶剂中, 然后加入1.5 mol/mL溶解在DMSO中的CsI储备溶液, 得到三元阳离子钙钛矿 $\text{Cs}_{0.1}(\text{MA}_{0.17}\text{FA}_{0.83})_{0.9}\text{Pb}(\text{I}_{0.83}\text{Br}_{0.17})_3$ 前体溶液, 室温下加磁力搅拌12 h, 旋涂前用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的有机滤头过滤. 15%的 SnO_2 胶体分散水溶液用去离子水稀释为3%的溶液作为电子传输材料备用. 72 mg的(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-pmethoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene, spiro-OMeTAD)、28.8 μL 的(4-tert-butylpyridine, TBP)和17.5 μL 的双-(三氟甲基磺酰基)锂酰亚胺(520 mg/mL溶解在乙腈中)溶解在1 mL氯苯中作为空穴传输材料备用. 以PET为衬底制备的多层透明导电电极用转印胶固定在玻璃基底上, 滴加100 μL 的3% SnO_2 纳米颗粒溶液, 以3000 r/min转速旋涂30 s, 在大气氛围下 120°C 退火30 min, 然后臭氧处理15 min, 转送到手套箱中. 利用一步反溶剂快速沉积结晶法在 SnO_2 层上沉积钙钛矿, 滴加90 μL 钙钛矿前体溶液, 设定两段转速为1000和4000 r/min, 分别旋涂10和

20 s, 在旋涂结束前5 s时滴加300 μL 氯苯反溶剂, 手套箱中100°C退火1 h. 样品退火后冷却至室温, 滴加40 μL spiro-OMeTAD溶液, 以4000 r/min的转速旋涂30 s. 将样品转至低湿干燥柜中氧化24 h. 最后, 在高真空下热蒸发9 nm的 MoO_3 和80 nm的Ag电极.

(iii) 测试分析仪器设备. 样品的表面形貌采用JSM-7500F型冷场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对以硅片为衬底的样品进行分析; 样品光学特性采用日立公司生产的U-4100型紫外-可见分光光度计进行测量分析; 样品的表面电阻采用M-3型手持式数字四探针测试仪测量. 电池器件 I - V 曲线及功率转换效率利用Keithley2400采用AM1.5G (100 mW/cm^2)的模拟太阳光源测得. 器件外量子效率(external quantum efficiency, EQE)采用美国颐光科技有限公司CROWNTech型太阳能电池光谱响应/量子效率测试系统测试, 扫描范围为300~1100 nm.

2 结果与讨论

2.1 AZO基底上Ag薄膜的生长规律

Ag层的微观结构对多层复合TCF的光电性能有着重要影响. 图1给出了硅片上室温溅射沉积40 nm的AZO层后, 再溅射沉积不同厚度的Ag层所制备样品的表面SEM图, 其放大倍数均是20万倍. 可以看出, 当Ag层的厚度为3 nm时, Ag在AZO层的表面表现为分立的颗粒, 形成了一个不连续的小岛; 当Ag层的厚度增长到5 nm时, 有些颗粒逐渐生长成为连续状, 但仍有部分分立的颗粒; 当Ag层的厚度继续增大到7 nm时, 连续

状态已经较为明显, 形成类似网状的结构, 但表面仍有很多孔洞; 当Ag层的厚度生长到9 nm时, 表面已基本连续, 形成一个连续的层状结构; 继续增大到11 nm时, Ag层已经长成为几乎完全连续的薄膜; 到13 nm时, 已经成为连续的薄膜. Ag层的这种生长演化过程已被其他研究者证实^[11], 并可以由薄膜的岛状生长模型解释, 即先沉积凝结成核, 然后形成小岛, 随后这些岛合并联结成连续的薄膜.

图2展示了AZO(40 nm)/Ag(11 nm)/AZO(40 nm)多层TCF样品的截面SEM图, 我们可以明显地看出三层结构, 各层厚度也与我们预期的厚度基本一致. 另外, 由于该三层结构薄膜的溅射是在不破坏真空的条件下连续进行的, 因而可以避免在AZO和Ag层之间形成薄的界面氧化物层^[12], 从而使得三层结构之间的界面比较清晰.

2.2 中间Ag层厚度对多层TCF光电特性的影响

图3给出了在PET衬底上所制备的具有不同中间Ag层厚度的AZO(40 nm)/Ag/AZO(40 nm)多层复合TCF样品的紫外-可见透射光谱. 为了定量地给出多层膜的光学透明性对Ag层厚度的依赖, 表1给出了具有不同中间Ag层厚度的多层膜样品在400~800 nm波长范围内的平均光透过率. 可以看出, 随着Ag层厚度的增加, 样品的平均光透过率呈现先增加后减小的趋势, 并在Ag层厚度为11 nm时达到83.3%的最大值. 图3的插图给出了沉积于PET衬底上的AZO(40 nm)/Ag(11 nm)/AZO(40 nm)多层复合TCF样品的照片, 可以看出, 该样品显示出了良好的透明性. 光透过率的这种变化趋

图1 不同Ag层厚度的AZO(40 nm)/Ag样品表面SEM图. (a) 3 nm; (b) 5 nm; (c) 7 nm; (d) 9 nm; (e) 11 nm; (f) 13 nm

Figure 1 SEM images of AZO(40 nm)/Ag samples with different Ag layer thickness. (a) 3 nm; (b) 5 nm; (c) 7 nm; (d) 9 nm; (e) 11 nm; (f) 13 nm

图2 AZO(40 nm)/Ag(11 nm)/AZO(40 nm)多层TCF的截面SEM图
Figure 2 Cross-sectional SEM image of AZO(40 nm)/Ag(11 nm)/AZO(40 nm) multilayer TCF

图3 (网络版彩色)不同Ag层厚度AZO/Ag/AZO样品的透射光谱. 插图为沉积于PET衬底上的AZO(40 nm)/Ag(11 nm)/AZO(40 nm)样品的照片
Figure 3 (Color online) Transmission spectra of AZO/Ag/AZO samples with different Ag layer thickness. The inset is the picture of AZO(40 nm)/Ag(11 nm)/AZO(40 nm) sample deposited on PET substrate

势与Ag层生长过程中形貌的变化紧密相关. 分析其SEM图可知, Ag在AZO上以岛状模式生长, 在Ag层生长初期, 并不能直接形成连续膜, 而是先形成岛状的分散金属团簇状态, Ag层厚度为3和5 nm时即是这种情况, 此时由于金属颗粒的局域表面等离激元效应^[13], 其对光有很强的吸收和散射作用, 使得此时多层TCF的平均光透过率比较低. 随着Ag层厚度的增加, 其岛状的纳米结构逐渐消失, 当形成连续薄膜时, TCF的光透过率因为局域表面等离激元效应的消失而明显增大. 但是, 当进一步增加Ag层厚度时, 光吸收和反射的增强导致TCF的光透过率逐渐减小.

表1还给出了具有不同中间Ag层厚度的多层复合

表1 PET衬底上AZO(40 nm)/Ag/AZO(40 nm)透明导电薄膜的平均透过率(400~800 nm)、方阻、品质因子

Table 1 The TCF of AZO(40 nm)/Ag/AZO(40 nm) on PET substrate: Average transmittance (400~800 nm), square resistance, quality factor

Ag层厚度 (nm)	$T(\%)$	$R_s(\Omega/\text{sq})$	品质因子 $F(10^{-3}\Omega^{-1})$
3	75.2	336.3	0.17
5	72.1	184.1	0.21
7	79.1	42.3	2.3
9	82.3	18.3	7.7
11	83.3	7.0	23
13	81.9	6.2	22

TCF的整体导电性能. 可以看出, 多层复合TCF样品的表面电阻随Ag层厚度的增加而减小. 在Ag层厚度小于5 nm时, Ag层为分立的岛状结构, 电连通性很差, 使得其表面电阻很大. 在Ag层厚度从5增至9 nm的过程中, 其表面电阻随厚度增加快速下降. 当Ag层厚度为9 nm以上时, 进一步增加Ag层厚度, 样品的表面电阻缓慢降低. Ag层的电导率很大程度上取决于电子的迁移率, 而电子迁移率的变化主要受界面散射和晶粒散射两个因素的影响. 当Ag层厚度较小时, 界面区域占总层厚的较大部分, 界面散射很强, 而且此时晶粒尺寸较小, 晶粒散射也较强; 随着Ag层厚度的增加, 界面区域逐渐成为薄膜整体厚度较小的一部分, 界面散射减小, 同时Ag层中的晶粒尺寸增加, 晶粒间界面面积比减小, 晶粒散射也有所减弱. 因此, 在Ag层厚度很小时, 表面电阻很大, 而后随着Ag层厚度的增加直至成膜临界厚度(9 nm)时, 电子迁移率急剧增大, 表面电阻急剧减小. 在Ag层的厚度达到成膜临界厚度之后, 界面区域占Ag层总厚的比例及晶粒间界所占面积比随Ag层厚度的增加已经变化得比较缓慢. 在成膜临界厚度附近, 由于Ag层厚度仍然小于在Ag体材料中电子运动的平均自由程, Ag层连续后其厚度的增加仍可以在一定程度上减少电子在Ag/AZO界面处的散射损失, 这使得多层膜表面电阻的下降趋于平缓.

由表1还可以看出, AZO(40 nm)/Ag/AZO(40 nm)多层复合TCF的表面电阻(R_s)和平均光透过率(T)均与Ag层厚度密切相关. 中间Ag层厚度为9 nm时, TCF从导电性能差的状态转变成导电性能较好的状态; 当厚度达到11 nm时, Ag层的连续性变好, TCF导电性明显增加. Ag层形成连续光滑的薄膜后, 如果继续增加Ag层的厚度, R_s 和 T 都随Ag层厚度增加而减小, 因此TCF的透光

率和电导率的变化趋势对综合光电性能提升是矛盾的. 为了定量评价不同TCF的综合光电性能, Haacke^[14]提出用 $F=T^{10}/R_s$ 来定义品质因子, 式中 T 所占权重较大是为了突出光学透明的重要性, 这可以避免在应用时最大的 F 值只在薄膜较厚和 T 值较低时才能获得, 而低的 T 值又不能满足光电器件对电极光透过率的要求这一问题. 本文中, T 指样品在400~800 nm波长范围内的平均光透过率值, 利用公式 $F=T^{10}/R_s$, 通过表1的数据可以计算得出样品的品质因子, 计算结果如表1最后一列所示. 可以看出, 品质因子随中间Ag层厚度的变化先增大后减小, 在Ag层厚度为11 nm时得到最大值为 $2.3 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ 的品质因子, 此时样品的平均透过率为83.3%, 方阻值 $7.0 \Omega/\text{sq}$, 表明该样品具有非常优秀的综合光电性能.

2.3 柔性PSC光电性能分析

利用沉积于PET衬底上的AZO(40 nm)/Ag(11 nm)/AZO(40 nm)多层TCF作为透明电极进行柔性PSC制备, 器件结构为PET/AZO/Ag/AZO/SnO₂/Cs_{0.1}(MA_{0.17}FA_{0.83})_{0.9}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃/spiro-OMeTAD/MoO₃/Ag. 图4(a)给出了在100 mW/cm²光强下测量的典型小面积(0.18 cm²)柔性PSC的电流密度-电压(current density-voltage, J - V)特性. 正向扫描下, 该器件的短路电流密度(J_{sc})、开路电压(V_{oc})和填充因子(FF)分别为15.7 mA/cm²、1.11 V和0.68, PCE达到11.9%; 反向扫描下, 该器件的性能参数分别为PCE=12.0%、 J_{sc} =15.6 mA/cm²、 V_{oc} =1.12 V和FF=0.69, 无明显滞回现象. 这表明本文所采用的AZO/Ag/AZO透明电极和SnO₂纳米粒子电子传输层可以很好地平衡整个器件两端的总电荷传输, 从而有效抑制器件的滞回效应. 图4(b)给出

了该器件相应的EQE曲线. 可以看出, 通过对EQE谱积分确定的电流为15.3 mA/cm², 与 J - V 曲线获得的 J_{sc} 基本一致. 尽管与PSC 25.2%的记录效率相比, 本文基于AZO/Ag/AZO的柔性PSC的PCE(11.9%)仍然较低, 但是应注意本文柔性PSC器件中各层均是在PET基材可耐受的低温工艺下进行的, 通过优化钙钛矿吸收层以及电荷传输层, 有望进一步改善其性能. 而且, 与已报道的具有金属基透明电极的PSC相比^[15-17], 该PCE已是比较高的值.

2.4 AZO/Ag/AZO多层TCF和PSC的机械柔性分析

为了评估所制备的AZO/Ag/AZO多层TCF和PSC的机械柔性, 利用自制的耐弯曲特性测试装置对其进行测试, 测试装置如图5(a)插图所示. 测试中, 将柔性样品固定于两个铝合金的滑块上, 固定一侧滑块不动, 滑动另一侧的滑块, 使其往复地靠近和远离固定不动的滑块. 测试时, 设定两滑块的最小间距(即弯曲半径), 而且每次滑动滑块时都达到这一最小间距. 对于AZO/Ag/AZO多层TCF样品, 其电阻的变化通过归一化电阻变化率($\Delta R/R_0$)来衡量, 其中 R_0 是未进行弯曲测试前样品表面电阻的初始值, ΔR 是弯曲测试后样品的表面电阻值与初始时表面电阻值之差. 图5(a)给出了柔性AZO/Ag(11 nm)/AZO结构多层复合TCF在不同弯曲半径下的归一化电阻变化率. 可以看出, 不同弯曲半径下, 样品的归一化电阻变化率在测试初始阶段变化较大, 弯曲循环600次以后, 电阻变化率趋于平稳; 总体一直保持在一个比较低的水平, 在20、10和5 mm的弯曲半径下弯曲1000次, 其归一化电阻变化率分别不到3%、5%和8%. 为了评估所制备的柔性PSC的机械柔性, 我

图4 (网络版彩色)基于PET衬底的AZO/Ag/AZO多层TCF柔性PSC的光伏特性. (a) 柔性PSC正向和反向扫描的 J - V 曲线; (b) 柔性PSC外量子效率和积分电流密度

Figure 4 (Color online) Photovoltaic performance of the flexible PSC fabricated on PET substrates with AZO/Ag/AZO multilayer TCF. (a) Forward and reverse J - V characteristics of the flexible PSC; (b) EQE spectra and integrated current density of the flexible PSC

图 5 (网络版彩色)多层TCF和柔性PSC的机械柔性测试. (a) 柔性AZO/Ag/AZO多层TCF的归一化电阻变化率. 插图为用于弯曲测试的实验装置. (b) 柔性PSC的归一化PCE随弯折次数的变化. 插图为弯折的柔性PSC

Figure 5 (Color online) Mechanical flexibility testing of multilayer TCF and flexible PSC. (a) The normalized resistance change rate of flexible AZO/Ag/AZO multilayer composite TCF. The inset shows the experimental setup for bending test. (b) Normalized PCE of the flexible PSC as a function of bending cycles. The inset shows bended flexible PSC

们设定柔性PSC的弯曲半径为10 mm. 图5(b)显示了在10 mm弯曲半径下典型柔性PSC器件的归一化PCE随弯折次数的变化. 可以看出, 在100次弯折后器件的PCE仍可保持初始值的95%. 该结果表明AZO/Ag/AZO作为透明底电极在柔性PSC中的应用潜力, 其与卷对卷连续镀膜工艺相结合, 可大幅降低柔性PSC的生产成本, 对于促进PSC的商业化和大规模应用具有重要意义.

3 结论

本文利用射频磁控溅射技术在柔性PET衬底上进行了AZO/Ag/AZO多层结构薄膜的室温溅射沉积, 研究了中间Ag层厚度对沉积于AZO上Ag层的表面形貌及所沉积的多层复合TCF光电特性的影响. 结果表明,

随着中间Ag层厚度的增加, 样品的平均光透率先增加后降低, 而样品的表面电阻则随Ag层厚度的增加单调减小. 对于中间Ag层厚度为11 nm的样品, 其在400~800 nm光波长范围内的平均光透过率为83.3%, 表面电阻为7.0 Ω/sq , 品质因子可达 $2.3 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$. 此外, 弯折测试表明, 所开发的多层结构TCF具有非常优异的机械柔性, 分别在20、10和5 mm的弯曲半径下弯曲1000次, 其归一化电阻变化率仍不到3%、5%和8%, 呈现出杰出的光电性能和机械柔性. 利用AZO/Ag/AZO作为透明电极、低温溶液法制备的 SnO_2 纳米颗粒作为电子传输层, 在PET衬底上制备柔性PSC, 其PCE可达11.9%. 更重要的是, 在10 mm的弯曲半径下弯折100次后, 器件的PCE仍可保持其初始值的95%以上.

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 Long J, Huang Z Q, Zhang J Q, et al. Flexible perovskite solar cells: Device design and perspective. *Flex Print Electron*, 2020, 5: 013002
- 3 Minami T, Sato H, Imamoto H, et al. Substrate temperature dependence of transparent conducting Al-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering. *Jpn J Appl Phys*, 1992, 31: 257–260
- 4 Ye M, Hong X, Zhang F, et al. Recent advancements in perovskite solar cells: Flexibility, stability and large scale. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 6755–6771
- 5 Kim H K, Jeong J A, Choi K H, et al. Characteristics of flexible ITO electrodes grown by continuous facing target roll-to-roll sputtering for flexible organic solar cells. *Electrochem Solid State Lett*, 2009, 12: 1248–1255
- 6 Tahar R B H, Ban T, Ohya Y, et al. Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties. *J Appl Phys*, 1998, 83: 2631–2645
- 7 Choa S H, Cho C K, Hwang W J, et al. Mechanical integrity of flexible InZnO/Ag/InZnO multilayer electrodes grown by continuous roll-to-roll sputtering. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95: 3442–3449
- 8 Torrisi G, Crupi I, Mirabella S, et al. Robustness and electrical reliability of AZO/Ag/AZO thin film after bending stress. *Sol Energy Mater Sol*

- Cells, 2017, 165: 88–93
- 9 Acosta M, Mendez-Gamboa J, Riech I, et al. AZO/Ag/AZO multilayers electrodes evaluated using a photonic flux density figure of merit for solar cells applications. [Superlattices MicroStruct](#), 2019, 127: 49–53
- 10 Roldán-Carmona C, Malinkiewicz O, Soriano A, et al. Flexible high efficiency perovskite solar cells. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 994
- 11 Miao D, Jiang S, Zhao H, et al. Characterization of AZO and Ag based films prepared by RF magnetron sputtering. [J Alloys Compd](#), 2014, 616: 26–31
- 12 Losego M D, Efremenko A Y, Rhodes C L, et al. Conductive oxide thin films: Model systems for understanding and controlling surface plasmon resonance. *J Appl Phys*, 2009, 106: 569
- 13 Bulíř J. Preparation of nanostructured ultrathin silver layer. [J Nanophotonics](#), 2011, 5: 051511
- 14 Haacke G. New figure of merit for transparent conductors. [J Appl Phys](#), 1976, 47: 4086–4089
- 15 Lee E, Ahn J, Kwon H C, et al. All-solution-processed silver nanowire window electrode-based flexible perovskite solar cells enabled with amorphous metal oxide protection. [Adv Energy Mater](#), 2018, 8: 1702182
- 16 Jeong E, Bae S, Park J B, et al. Pinhole-free $\text{TiO}_2/\text{Ag}_{(0)}/\text{ZnO}$ configuration for flexible perovskite solar cells with ultralow optoelectrical loss. [RSC Adv](#), 2019, 9: 9160–9170
- 17 Dang T V, Pammi S V N, Choi J, et al. Utilization of AZO/Au/AZO multilayer electrodes instead of FTO for perovskite solar cells. [Sol Energy Mater Sol Cells](#), 2017, 163: 58–65

Summary for “基于无铟AZO/Ag/AZO多层透明电极的柔性钙钛矿太阳电池”

Flexible perovskite solar cells based on indium-free AZO/Ag/AZO multilayer transparent electrodes

Shugang Jiang^{1,2}, Wanbing Lu^{1*}, Xin Wang¹, Hongyan Liu¹, Wenxiu Zhang¹, Haixu Liu¹ & Wei Yu¹

¹ Hebei Key Laboratory of Optic-Electronic Information and Materials, College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China;

² College of Automotive and Electronic Engineering, Baoding University, Baoding 071002, China

* Corresponding author, E-mail: wanbinglu@hbu.edu.cn

Perovskite solar cells (PSCs) fabricated on transparent polymer substrates are considered to be one of the most disruptive competitors in the solar cell industry for their favorable traits, including high efficiency, flexibility, light weight, portability, and compatibility with curved surfaces. More importantly, PSCs based on transparent polymer substrates could dramatically lower down the processing cost, by introducing high-throughput roll-to-roll manufacturing and low-temperature energy-saving technological processes. However, due to the low glass transition temperatures of common transparent polymer substrates, it is difficult to prepare the traditional transparent electrodes such as indium tin oxide (ITO) and fluorine doped SnO₂ (FTO) and the electron transport layer with efficient charge transport to meet the specifications of flexible PSCs as on rigid glass substrate, which has become a major bottleneck to improve the device performance of flexible PSCs based on transparent polymer substrates. In this paper, multilayer films of AZO/Ag/AZO are deposited onto heat-sensitive polyethylene terephthalate (PET) substrate by radio frequency magnetron sputtering technique at room temperature to develop indium-free flexible transparent conductive films (TCFs), which are utilized as transparent electrode to prepare flexible PSCs with planar regular structure. The effects of Ag mid-layer thickness on microstructure and photoelectric properties of the AZO/Ag/AZO multilayer films are investigated by scanning electron microscopy, UV-VIS transmission spectra and four-point probe resistance measurements. It is found that when Ag layer thickness is less than 5 nm, Ag layer has the island structure and the electrical connection is very poor, so that the samples have a higher sheet resistance. As the thickness of Ag layer is increased, the Ag layer changes gradually from discontinuous structure to continuous structure, the sheet resistances of the samples decrease drastically. However, when the thickness of Ag layer is beyond 9 nm, the sheet resistances of the samples decrease slowly with further increasing the thickness of Ag layer. The analysis of optical transmission spectra indicates that with increasing the Ag layer thickness, the average transmittance in the visible light range of the AZO/Ag/AZO multilayer films increases first and then decreases. The Haacke figure of merit has been calculated for the AZO/Ag/AZO multilayer films. The best Haacke figure of merit of $2.3 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ is obtained for the 11-nm-thick Ag mid-layer sample, which has an average transmittance of 83.3% in the spectral range of 400–800 nm and a sheet resistance of 7.0 Ω/sq . In addition, the bending test indicates that the developed AZO/Ag/AZO multilayer TCFs also have excellent mechanical flexibility, and the relative change rate of sheet resistance is less than 8% after 1000 bending cycles with a 5-mm bending radius. The flexible PSCs are fabricated with a configuration of Ag/MoO₃/spiro-OMeTAD/perovskite/SnO₂/AZO/Ag/AZO on PET substrates. The mixed cation and mixed halide perovskite films are prepared by a single step inverse solvent crystallization method. Considering that SnO₂ layer presents advantages of low-temperature processability and modulating the band level mismatch at the interface between the AZO/Ag/AZO and the perovskite layer, SnO₂ electron transport layer is fabricated by spin-coating the aqueous soluble SnO₂ nanoparticles and annealing at a low temperature of 120°C. The flexible PSC based on the optimized AZO/Ag/AZO transparent electrode achieves power conversion efficiency (PCE) of 11.9%. At a bending radius of 10 mm, flexible PSC based on AZO/Ag/AZO multilayer electrodes maintains 95% of their initial PCE even after 100 bending cycles.

flexible perovskite solar cell, multilayer transparent electrode, tin oxide, polymer substrate, indium-free

doi: [10.1360/TB-2020-0586](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0586)