

氧化锌/锡酸锌/二氧化锡双异质结纳米阵列的构建及其光电性能

周龙杰¹, 王 航¹, 刘 硕¹, 李丽华^{1,2}, 黄金亮^{1,2}

(1. 河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023; 2. 有色金属新材料与先进加工技术省部共建协同创新中心, 河南 洛阳 471023)

摘 要: 高性能的电子传输传输层对提升钙钛矿太阳能电池的光电转化效率具有至关重要的作用。基于表面修饰的方法, 采用旋涂法在 ZnO 纳米阵列上制备 Zn_2SnO_4 钝化层, 再通过水热法原位自生长 SnO_2 构建出 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 双异质结纳米阵列。利用 X 射线衍射、场发射扫描电镜、透射电子显微镜对异质结的物相、形貌进行了观察和分析, 并通过电化学工作站对其光电性能进行了测试。结果表明: Zn_2SnO_4 和 SnO_2 都成功负载在 ZnO 上, 三者之间交错的能带结构所形成的双 II 型异质结进一步提高了光生电子-空穴对分离效率, 使得 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 双异质结纳米阵列的电流密度以及光电流较 ZnO 得到了明显的改善, 同时电荷转移电阻从 $22\,403\,\Omega$ 降低至 $3\,131\,\Omega$, 载流子浓度从 $1.22\times 10^{19}\,\text{cm}^{-3}$ 降低至 $1.18\times 10^{18}\,\text{cm}^{-3}$, 光电性能提升明显。

关键词: 氧化锌/锡酸锌/二氧化锡; 双异质结; 载流子分离; 光电性能

中图分类号: O611.4; O649.1; O649.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)07-2308-08

网络出版时间: 2024-06-12



钙钛矿太阳能电池(PSCs)作为第三代薄膜太阳能电池, 因其优异的光电转化效率和成本效益, 有望成为硅基太阳能电池的有力替代品^[1-3]。电子传输层(ETL)作为 PSCs 的重要组成部分, 其主要作用是在可见光下, 提取和转移在钙钛矿光吸收层产生的光生电子, 并防止界面处光生载流子的复合。因此高性能的 ETL 应具备以下优势: 1) 对可见光具有良好的透过率; 2) 较高的电子迁移率; 3) 在能级上可以与钙钛矿材料的相匹配, 从而提高电子提取和载流子的分离效率^[4-6]。

目前研究较为广泛的 ETL 材料为 TiO_2 ^[7]、 ZnO ^[8]、 SnO_2 ^[9]等。 ZnO 和 TiO_2 有相似的能级位置和物理性质, 室温下的禁带宽度分别为 3.37 eV 和 3.20 eV, 两者都对可见光具有良好的透过性但 ZnO 具有更高的电子迁移率($200\sim 300\,\text{cm}^2\cdot\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$), 有助于提高光生电子传输效率、降低复合损失, 同时 ZnO 具有易合成、可低温制备等特点, 是替代 TiO_2 的理想材料^[10-11]。然而 ZnO 化学性质不稳定、存在表面氧空位易形成复合中心降低光生电子提取和转移的

效率、表面残留基团会破坏钙钛矿结构降低钙钛矿材料的稳定性, 造成器件性能下降^[12-13], 限制了其应用。目前解决这些问题的策略包括形貌调控、元素掺杂、界面修饰等方法。

齐高臻^[14]通过“溶解-再生长”的方法改变 ZnO 形貌为荷叶状, 提高了材料的比表面积, 从而提高了对可见光的利用率, 所制备的 CdS 敏化太阳能电池的短路电流也从 $6.41\,\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 提升至 $8.88\,\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 光电转化效率(PCE)也提高了近 28%。Saleem 等^[15]通过 Sm^{3+} 和 Cu^{2+} 对 ZnO 进行共掺杂改性, Sm^{3+} 掺杂增加了 ZnO 的光谱吸收区域, Cu^{2+} 的掺杂减少了光生载流子的复合, 增加了电子的传递迁移率, 掺杂后所制备的染料敏化太阳能电池的 PCE 最高可达 4.14%, 比未掺杂的效率高出 60%。Li 等^[16]采用简单的水热法制备了 ZnO/SnO_2 核壳结构的纳米颗粒作为 ETL, 在保持高电子迁移率的同时避免 ZnO 质子化, 从而有效地提高了界面稳定性, SnO_2 壳层和钙钛矿之间良好的能级匹配确保了开路电压的提高, 所制备的无机 PSC 的 PCE 达到了 14.35%。相

收稿日期: 2023-07-11。 修订日期: 2023-09-22。

基金项目: 高端外国专家项目(GDW2017410125)。

第一作者: 周龙杰(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 黄金亮(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-07-11. Revised date: 2023-09-22.

First author: ZHOU Longjie (1998—), male, Master candidate.

E-mail: zhoulj@stu.haust.edu.cn

Correspondent author: HUANG Jinliang (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: huangjl@haust.edu.cn

比于形貌调控和元素掺杂, 界面修饰不仅可以提高 ZnO 的稳定性, 钝化 ZnO 表面缺陷, 而且借助于修饰材料, 可达到与掺杂相似的效果^[17]。因此, 选择一种合适的修饰层能够在不牺牲界面电子传输效率的情况下钝化 ZnO 表面, 对于解决 ZnO 基 PSCs 的热不稳定性问题以及提高光电性能至关重要。

Zn_2SnO_4 是一种重要的功能材料, 禁带宽度为 3.6 eV, 具有较高的电子迁移率($10\sim15\text{ cm}^2\cdot\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$), 以及可见光吸收率低、高电子迁移率、良好的热稳定性和酸碱环境下的化学稳定性^[18]。 SnO_2 是一种禁带宽度为 3.6 eV 的宽禁带半导体材料, 具有电子迁移率高、化学稳定性好、光学性能优异、无毒以及成本较低等优势, 且 SnO_2 不会出现 ZnO、 TiO_2 分解钙钛矿材料的情况^[19], 是 1 种理想的 ETL 材料。基于此, 本工作首先利用旋涂法在 ZnO 纳米阵列(NAs)表面制备 Zn_2SnO_4 形成 ZnO/ Zn_2SnO_4 NAs, 在此基础上再利用水热法原位自生长 1 层 SnO_2 , 形成 ZnO/ Zn_2SnO_4 / SnO_2 NAs, 其中 ZnO 提供高电子迁移率, Zn_2SnO_4 钝化 ZnO 表面缺陷, SnO_2 提供与钙钛矿层更稳定的界面接触。并通过电化学工作站测试此双异质结纳米阵列的光电性能, 为提高 ZnO 电子传输层的稳定性与光电性能提供新的途径。

1 实验

1.1 原料

导电玻璃(FTO) (佛山市源晶美玻璃有限公司), 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (西陇科学股份有限公司,

AR), 六水合硝酸锌($\text{ZnNO}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$) (天津市风船化学试剂科技有限公司, AR), 六次甲基四胺($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)、二水合氯化亚锡($\text{SnCl}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$)、乙醇胺($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$) (国药集团化学试剂有限公司, AR), 三水合锡酸钠($\text{Na}_2\text{SnO}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$) (上海麦克林生化科技股份有限公司, AR), 尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ (天津市天力化学试剂有限公司, AR), 乙二醇甲醚($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) (天津市大茂化学试剂厂, AR) 和无水乙醇(天津市天力化学试剂有限公司, 质量分数 $\geq 99.7\%$)。

1.2 ZnO/ Zn_2SnO_4 / SnO_2 双异质结纳米阵列的制备

ZnO 纳米棒参照文献^[20]的制备方法, 将 20 mmol/L 的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$ 和 10 mmol/L 的 $\text{SnCl}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于乙二醇甲醚中, 滴入 0.1 mL 的乙醇胺溶解, 搅拌 2 h 充分溶解后静置 24 h 后制得前驱体溶液。将前驱体溶液滴至带有 ZnO 纳米阵列的 FTO 玻璃上, 以 2 000 r/min 的速度旋涂 20 s, 后在 100 °C 干燥 20 min, 重复操作两次后将样品放入马弗炉中, 在 350 °C 退火 15 min (升温速度 5 °C/min) 后得到 ZnO/ Zn_2SnO_4 NAs。将 7 mmol/L 的 $\text{Na}_2\text{SnO}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$ 和 4 mmol/L $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 加入到乙醇/水(乙醇体积分数为 60%)混合溶剂中。搅拌均匀后转移至 50 mL 内衬中, 样品面向下斜放入上一步制备的 ZnO/ Zn_2SnO_4 NAs。将反应釜置于 160 °C 恒温水热反应 1 h。冷却至室温后, 使用去离子水、酒精洗涤样品 3 次, 在 70 °C 干燥 3 h 后在 180 °C 退火 1 h, 得到 ZnO/ Zn_2SnO_4 / SnO_2 NAs。制备工艺如图 1 所示。

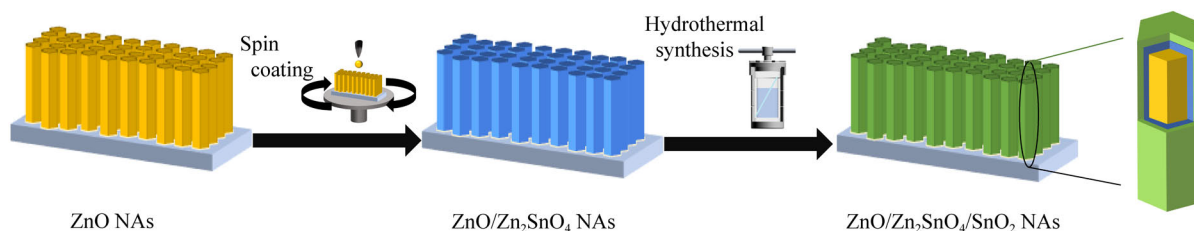


图 1 ZnO/ Zn_2SnO_4 / SnO_2 NAs 的制备工艺流程图

Fig. 1 Flowchart of the preparation process of ZnO/ Zn_2SnO_4 / SnO_2 NAs

1.3 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, 德国, Bruker, D8-Advance 型)分析样品的物相组成; 采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, 日本, JEOL, JSM-7800F 型)观察薄膜样品的表面形貌; 采用透射电子显微镜(TEM, 日本, JEOL, JEM-2100 型, 加速电压 200 kV), 观察样品的微观形貌; 采用氙灯(北京, 中教金源科技有限公司, CEL-S500 型)模拟可见光照射, 并使

用电化学工作站(上海, 辰华仪器有限公司, CHI-660E 型)在标准三电极电解池中(电解质溶液为 0.5 mol/L 的 Na_2SO_4)对样品进行光电性能测试, 其中 Pt 片为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 待测样品为工作电极(测试面积为 1 cm^2), 样品距离光源 15 cm。由于起始的电位不同, 需要将 Ag/AgCl 转换为可逆氢电极(RHE)尺度, 根据 Nernst 方程(1):

$$E_{(\text{RHE})} = E_{(\text{Ag/AgCl})} + 0.059\text{pH} + E_{(\text{Ag/AgCl})}^0 \quad (1)$$

其中: $E_{(\text{RHE})}$ 为可逆氢电极电位; $E_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}$ 为银/氯化银参比电极的电位; pH 为电解液酸碱度; pH (0.5 mol/L Na_2SO_4)=7; $E_{(\text{Ag}/\text{AgCl})}^0=0.19\text{ V}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 为 ZnO NAs、ZnO/ Zn_2SnO_4 NAs、ZnO/ $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs 的 XRD 谱。由于制备 Zn_2SnO_4 过程中退火温度较低, 导致衍射峰强较低^[21], 且 Zn_2SnO_4 (331)晶面($2\theta=34.29^\circ$)与 ZnO (002)晶面($2\theta=34.42^\circ$)峰值位置非常接近, 因此在 ZnO/ Zn_2SnO_4 NAs 的 XRD 谱中无法直接观察到 Zn_2SnO_4 的衍射峰。而 ZnO/ $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs XRD 谱中由于 SnO_2 的衍射峰与基底 FTO 表面 SnO_2 的衍射峰相重合, 对测试结果存在一定的影响, 因此需要进一步测试确定 Zn_2SnO_4 和 SnO_2 的存在。

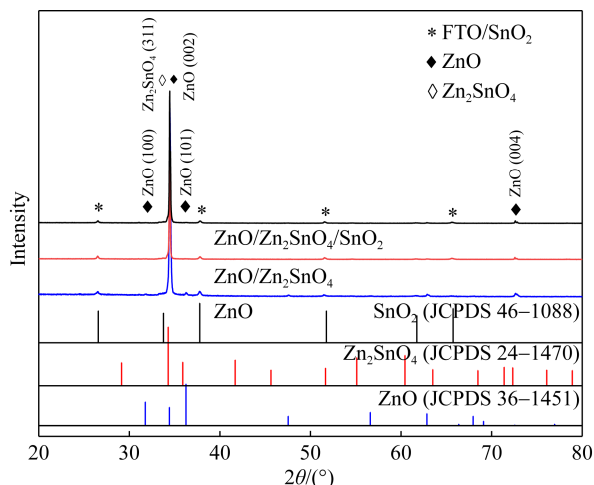
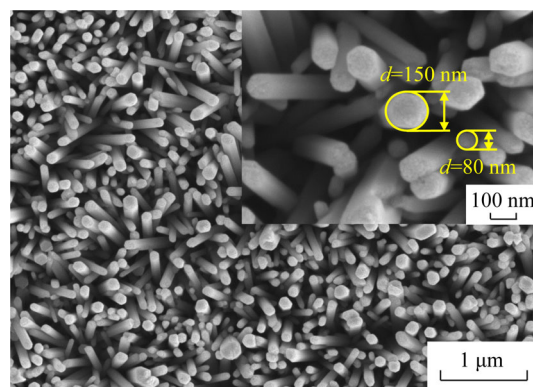


图 2 ZnO NAs、ZnO/ Zn_2SnO_4 NAs、ZnO/ $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs 的 XRD 谱

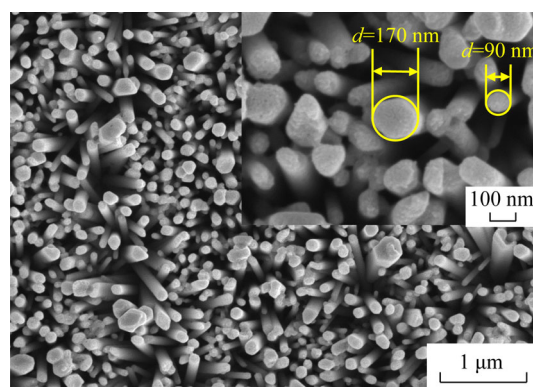
Fig. 2 XRD patterns of ZnO NAs, ZnO/ Zn_2SnO_4 NAs, ZnO/ $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs

2.2 微观形貌分析

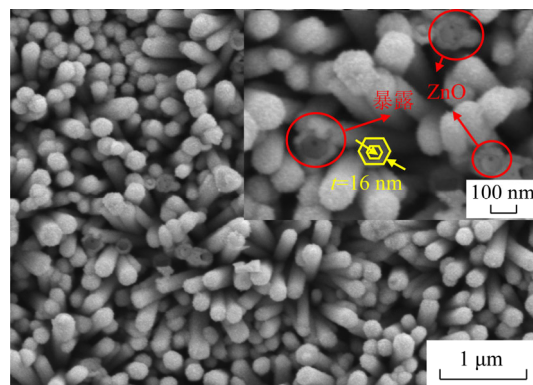
图 3 为 ZnO NAs 和 ZnO/ Zn_2SnO_4 、ZnO/ SnO_2 、ZnO/ $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 异质结 NAs 的 SEM 照片。由图 3a 可见, ZnO NAs 的直径在 80~150 nm 之间。图 3b 中 ZnO/ Zn_2SnO_4 NAs 在结构以及分布上并未有太大的变化, 直径略有增加, 在 90~170 nm 之间, 但相较于 ZnO NAs, ZnO/ Zn_2SnO_4 NAs 表面变得更加粗糙。图 3c 所示为未添加 Zn_2SnO_4 的 ZnO/ SnO_2 NAs, 通过水热法在 ZnO 表面形成了 1 层约 16 nm 厚的致密 SnO_2 颗粒层, 但是由于反应过程中溶液中的 OH^- 会一定程度的腐蚀 ZnO, 出现了如图中红色标记处



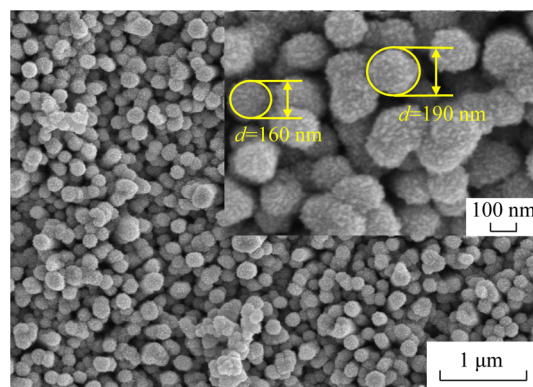
(a) ZnO NAs



(b) ZnO/ Zn_2SnO_4 NAs



(c) ZnO/ SnO_2 NAs



(d) ZnO/ $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs

图 3 不同纳米阵列的 FESEM 照片

Fig. 3 FESEM photos of nanoarrays

SnO_2 外壳脱落暴露 ZnO 的现象, 这种现象对 ZnO 性能的提升是不利的。而图 3d 为 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs, 致密的 SnO_2 颗粒包覆使得纳米棒的直径进一步增加至最大 190 nm, 并且没有发现 ZnO 暴露的现象, 是因为 Zn_2SnO_4 在碱性环境下优异的化学稳定性, 可以作为保护层阻隔 ZnO 与 OH^- 的直接接触, 从而避免 ZnO 被腐蚀, 这有利于 ZnO 光电性能的提升。

通过 TEM 确定了 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs 的微观形貌, 图 4a 为 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ NAs 的低倍 TEM 照片。由图 4a 可见, Zn_2SnO_4 纳米晶包覆在 ZnO NAs 上, 但由于旋涂法制备的薄膜均匀度较差, 厚度并不均匀。 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ NAs 在图 4a

标示的界面区高分辨率 TEM 照片如图 4b 所示。图中标示的晶格间距为 0.31 nm 和 0.21 nm, 分别对应于立方 Zn_2SnO_4 的(220)晶面和(400)晶面, 这进一步确定了 Zn_2SnO_4 的存在。图 4c 为 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs 的低倍 TEM, 大量细小的 SnO_2 纳米颗粒均匀的包覆在纳米棒上, 这与 SEM 的结果一致。图 4c 中标记处高分辨率 TEM 对应于图 4d, 其中发现了与图 4b 中晶格间距和衍射斑点相同的 Zn_2SnO_4 相, 同时也发现包覆在 Zn_2SnO_4 相上的 SnO_2 相, 经测量其晶格间距为 0.34 nm 和 0.26 nm, 分别对应于 SnO_2 的(110)晶面和(101)晶面, 这证明了 SnO_2 成功的负载在了 Zn_2SnO_4 上并形成了 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 双异质结结构。

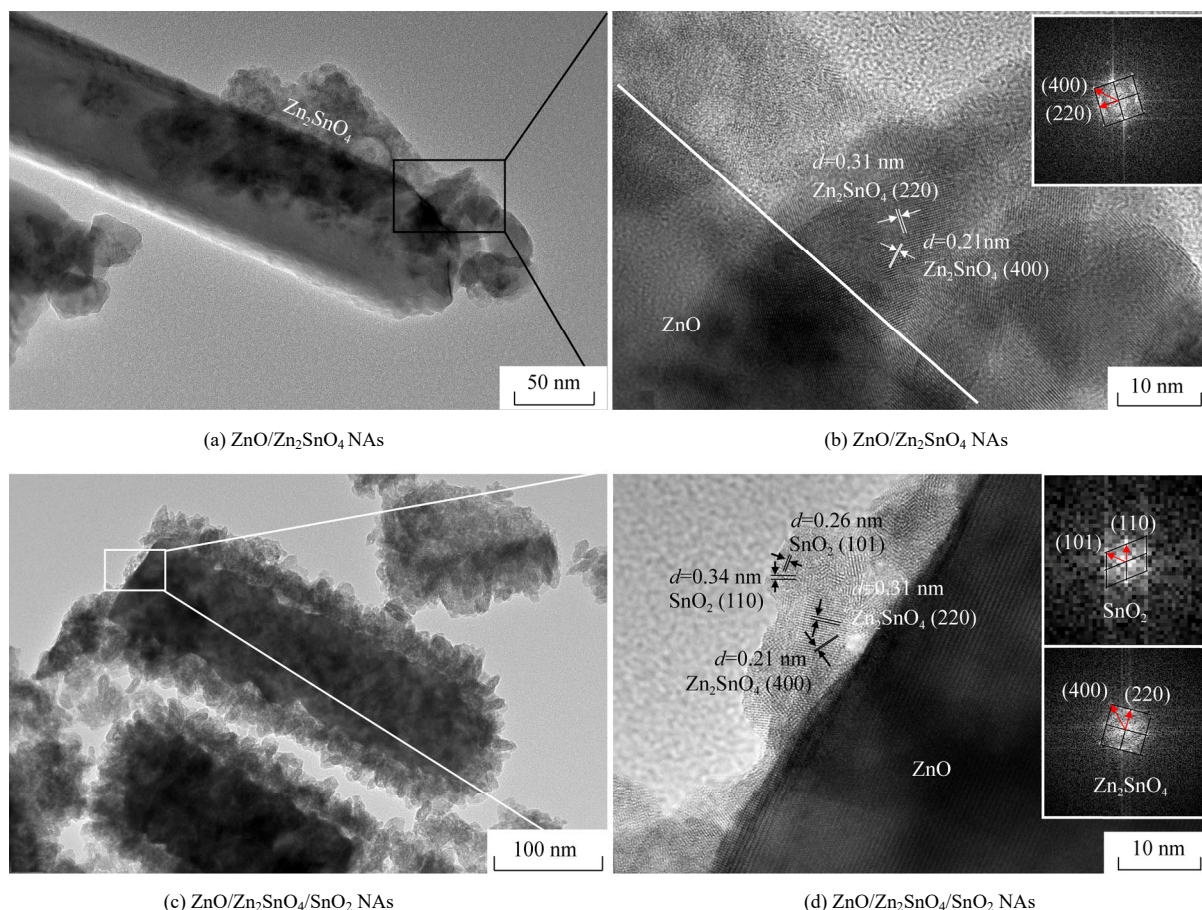


图 4 不同纳米阵列的 TEM 照片

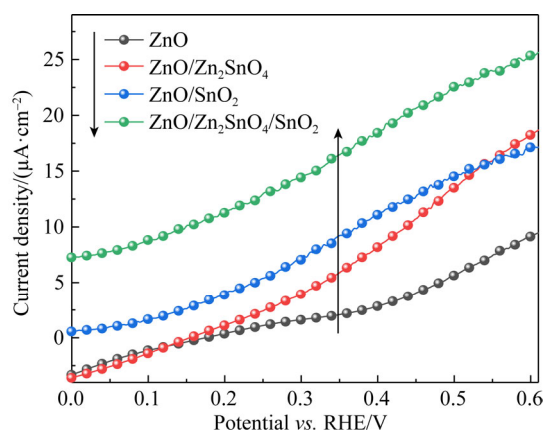
Fig. 4 TEM diagram of nanoarrays

2.3 异质结纳米阵列的光电性能分析

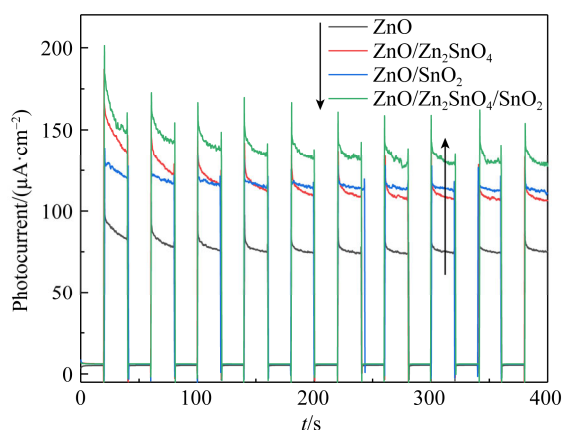
图 5 为 ZnO 、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、 ZnO/SnO_2 、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs 在光照条件下 0~0.6 V vs. RHE 范围内的线性扫描伏安曲线(LSV)和 0.6 V vs. RHE 下的光电流曲线($I-T$)。从图 5a 可见, 在整个扫描范围内, 光电流密度显示出随着外加电位的升高而增

大的规律, 与 ZnO 、 ZnO/SnO_2 、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ NAs 相比, $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs 显示出最大的光电流密度, 说明 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs 具有更好的光电响应能力。图 5b 光电流曲线中, 瞬态尖峰是由于样品表面的悬挂键在光生载流子转移过程中充当复合中心, 光生载流子在光激发后出现明显的复合现象

导致。经 Zn_2SnO_4 修饰的 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 和 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs 表现出更高的光电流，其中 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs 光电流(约 $140 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)达到了 ZnO NAs 光电流(约 $80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)的 1.75 倍，提升最为明显。在陶玲玲^[22]的研究中表明 Zn_2SnO_4 纳米晶体中会驻留更少的光生电子，且 Zn_2SnO_4 对 ZnO 表面的钝化以及二者之间良好的能级可减少界面处光生电子-空穴对的复合，并促进光生电子的转移^[23]。说明 Zn_2SnO_4 的加入以及双异质结的构建对 ZnO 和 ZnO/SnO_2 NAs 光电性能的提升具有积极的作用。但是相比于 SnO_2 ，在低偏压下 Zn_2SnO_4 中存在较多的电子-空穴对的复合现象，这导致了 Zn_2SnO_4 的瞬态电子寿命较短^[24–26]，使得 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ NAs 的光电流衰减相比于 ZnO/SnO_2 NAs 更快，而经 SnO_2 包覆后所形成的 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs 的光电流衰减则得到了一定的缓解。



(a) Linear sweep voltammetry curve in the 0–0.6 V range



(b) Photocurrent curves at 0.6 V vs. RHE

图5 不同纳米阵列在光照条件下的线性扫描伏安曲线和光电流曲线

Fig. 5 Linear sweep voltammetry curves and photocurrent curves of nanoarrays under light conditions

通过电化学阻抗谱(EIS)在 0.6 V vs. RHE 的情况下对 ZnO 、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、 ZnO/SnO_2 、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs 进行了电化学研究。如图 6 所示，经 Zview 拟合后 Nyquist 谱都显示出半圆形状，这主要是由于电极和电解质之间不均匀的界面使表面电场不均匀所致。根据半导体/溶液界面的结构特征，半圆表示电极与电解质溶液界面处的电荷转移阻力^[27–28]。经图中的电路图拟合，其中 R_s 为溶液电阻， R_{ct} 为电荷转移电阻， ZnO 、 ZnO/SnO_2 、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs 的 R_s 分别为 22.79、26.07、25.19、59.79 Ω 变化较小， R_{ct} 分别为 22 403、16 854、7 018、3 131 Ω 。相较于 ZnO 的高电荷转移电阻， Zn_2SnO_4 修饰层通过对 ZnO 表面缺陷的钝化，减少缺陷对载流子的散射作用，从而降低电荷转移电阻。而与 SnO_2 共同构建的异质结结构促进了界面处的电子-空穴对的分离以及电子传输，使得光生电子在界面处的转移阻力进一步减小。

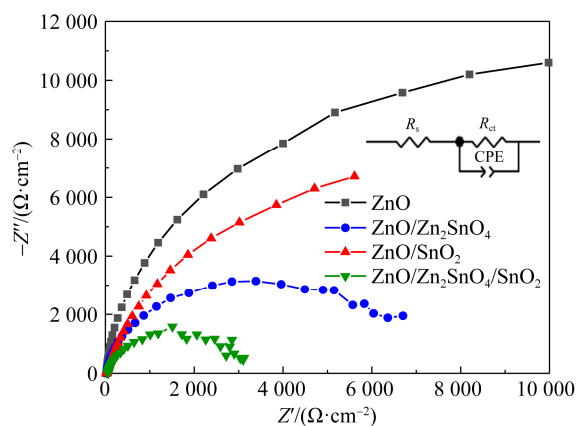


图6 ZnO 、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、 ZnO/SnO_2 、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs 的交流阻抗 Nyquist 谱

Fig. 6 Nyquist plots of Alternating current impedance of ZnO 、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、 ZnO/SnO_2 、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs

根据 Mott-Schottky 测试确定了 ZnO 、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、 ZnO/SnO_2 、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs 的导电类型、载流子浓度值 N_A 。对 n 型半导体来说，其电容值与外加电位有以下关系：

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_A} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2)$$

其中： ϵ 为 ZnO 的相对介电常数为 8.2^[29]； ϵ_0 为真空介电常数(8.85×10^{-12} F/m)； k 为玻尔兹曼常数($1.380\,649 \times 10^{-23}$ J/K)； T 为绝对温度($273.15+t$)； e 为单位电荷电量(1.602×10^{-19} C)。

如图 7 可见， ZnO 、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、 ZnO/SnO_2 、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs 都表现出正斜率，表明都

是以电子为多数载流子的 n 型半导体, 并未改变 ZnO n 型半导体的特征。载流子浓度与直线斜率成反比, 计算得 ZnO 、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、 ZnO/SnO_2 、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs 的载流子浓度分别为 1.22×10^{19} 、 2.34×10^{18} 、 $2.41 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.18 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。通常, ZnO 表现出许多本征缺陷, 表现出较高载流子浓度^[30], 通过 Zn_2SnO_4 对 ZnO 修饰从而钝化 ZnO 缺陷, 减少了载流子复合中心, 所形成的 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs 的载流子浓度相较 ZnO NAs 明显降低。

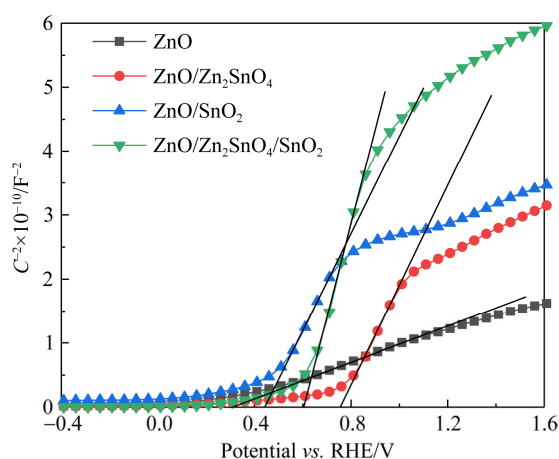


图 7 ZnO 、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ 、 ZnO/SnO_2 、 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs 的 Mott-Schottky 图

Fig. 7 Mott-Schottky diagram of ZnO , $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$, ZnO/SnO_2 , $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs

图 8 为 ZnO 、 Zn_2SnO_4 、 SnO_2 3 者的能带排布图以及电荷转移的路径图。可以看出 ZnO 和 Zn_2SnO_4 导带(CBM)所处的位置要低于 SnO_2 , 而 SnO_2 价带(VBM)所处的位置要高于 ZnO 和 Zn_2SnO_4 的, 3 者之间形成了能带交错排列的双 II 型异质结^[31-34]。

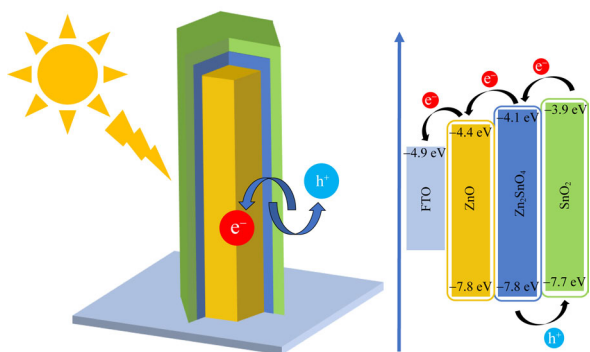


图 8 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs 中载流子分离和传输路径以及能带结构排布示意图

Fig. 8 Schematic diagram of charge separation and transport paths in $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs

在光照条件下, 由于能量偏移, 光生电子会先从 SnO_2 转移到 Zn_2SnO_4 , 再转移至导带位置更低的 ZnO , 对于光生空穴则从 ZnO 和 Zn_2SnO_4 反向转移至价带位置更高的 SnO_2 , 从而使得光生电子-空穴得到了高效分离。同时, 3 者界面处会自发形成内建电场, 驱动光生电子从高能级向低能级转移, 使得光生电子-空穴对在界面处得到有效分离, 从而有效减少电子与空穴复合, 并降低电荷转移阻力, 促进光生电子的从 SnO_2 转移 ZnO ^[35-36]。基于此, $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 的电流密度、光电流、载流子浓度等光电性能得到明显提升。

3 结论

通过旋涂法在 ZnO NAs 表面包覆 1 层 Zn_2SnO_4 , 并以纳米晶的形态包覆在 ZnO NAs 表面, 可有效的钝化 ZnO NAs 表面的缺陷, 减少缺陷对光生载流子的复合作用。再通过水热法在 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ NAs 上原位自生长出由高密度纳米颗粒构成的 SnO_2 包覆层, 在 Zn_2SnO_4 钝化 ZnO 表面缺陷的基础上与更稳定的 SnO_2 共同形成的 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ 双异质结, 3 者间交错的能级排列大大提高了光生载流子的分离效率。所构建的 $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ NAs 具有更高的电流密度、光电流, 更小的电荷转移电阻以及载流子浓度, 有望作为电子传输层应用于钙钛矿太阳能电池中。

参考文献:

- [1] HAO M M, BAI Y, ZEISKE S, et al. Ligand-assisted cation-exchange engineering for high-efficiency colloidal $\text{Cs}_{1-x}\text{FA}_x\text{PbI}_3$ quantum dot solar cells with reduced phase segregation[J]. *Nat Energy*, 2020, 5(1): 79-88.
- [2] SI H N, LIAO Q L, KANG Z, et al. Photovoltaics: Deciphering the NH_4PbI_3 intermediate phase for simultaneous improvement on nucleation and crystal growth of perovskite[J]. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(30): 1701804.
- [3] WU H L, SI H N, ZHANG Z H, et al. All-inorganic perovskite quantum dot-monolayer MoS_2 mixed-dimensional van der waals heterostructure for ultrasensitive photodetector[J]. *Adv Sci*, 2018, 5(12): 1801219.
- [4] ZHANG P, WU J, ZHANG T, et al. Perovskite solar cells with ZnO electron-transporting materials[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(3): 1703737.
- [5] PAN H, ZHAO X J, GONG X, et al. Advances in design engineering and merits of electron transporting layers in perovskite solar cells[J]. *Mater Horiz*, 2020, 7(9): 2276-2291.
- [6] SOLANKI A, YADAV P, TURREN-CRUZ S H, et al. Cation influence on carrier dynamics in perovskite solar cells[J]. *Nano Energy*, 2019, 58: 604-611.
- [7] WANG M, DUAN J L, DU J, et al. High-efficiency all-inorganic perovskite solar cells tailored by scalable rutile TiO_2 nanorod arrays

- with excellent stability[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(10): 12091–12098.
- [8] 司浩楠, 张铮, 廖庆亮, 等. ZnO 纳米结构及其在钙钛矿光伏电池中的应用[J]. 科学通报, 2020, 65(25): 2721–2739.
- SI Haonan, ZHANG Zheng, LIAO Qingliang, et al. Chin Sci Bull, 2020, 65(25): 2721–2739.
- [9] WANG H, YUAN J F, XI J H, et al. Multiple-function surface engineering of SnO₂ nanoparticles to achieve efficient perovskite solar cells[J]. J Phys Chem Lett, 2021, 12(37): 9142–9148.
- [10] LIU H F, HUANG Z R, WEI S Y, et al. Nano-structured electron transporting materials for perovskite solar cells[J]. Nanoscale, 2016, 8(12): 6209–6221.
- [11] 张铮, 康卓, 廖庆亮, 等. One-dimensional ZnO nanostructure-based optoelectronic[J]. 中国物理 B: 英文版, 2017, 26(11): 19–29.
- ZHANG Zheng, ZHUOKANG, LIAO Qingliang, et al. Chin Phys B, 2017, 26(11): 19–29.
- [12] MANSPEAKER C, SCRUGGS P, PREISS J, et al. Reliable annealing of CH₃NH₃PbI₃ films deposited on ZnO[J]. J Phys Chem C, 2016, 120: 6377–6382.
- [13] DKHISSI Y, MEYER S, CHEN D H, et al. Stability comparison of perovskite solar cells based on zinc oxide and titania on polymer substrates[J]. ChemSusChem, 2016, 9(7): 687–695.
- [14] 齐高琛. 功能导向的 ZnO 纳米结构的可控制备及性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
- QI Gaocan. Controllable preparation and properties of function-oriented ZnO nanostructures[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.
- [15] SALEEM M, ALGAHTANI A, REHMAN S U, et al. Solution processed Zn_{1-x-y}Sm_xCu_yO nanorod arrays for dye sensitized solar cells[J]. Nanomaterials, 2021, 11(7): 1710.
- [16] LI Z X, WANG R, XUE J J, et al. Core-shell ZnO@SnO₂ nanoparticles for efficient inorganic perovskite solar cells[J]. J Am Chem Soc, 2019, 141(44): 17610–17616.
- [17] 王贺, 王航, 李丽华, 等. 核-壳结构 ZnO@CuO 光阳极的制备及其光电性能研究[J]. 半导体光电, 2023, 44(2): 245–250.
- WANG He, WANG Hang, LI Lihua, et al. Semicond Optoelectron, 2023, 44(2): 245–250.
- [18] NAVIDPOUR A H, FAKHRZAD M. Photocatalytic activity of Zn₂SnO₄ coating deposited by air plasma spraying[J]. Appl Surface Sci Adv, 2021, 6: 100153.
- [19] PALAI A, PANDA N R, SAHOO M R, et al. Study on the electronic band structure of ZnO–SnO₂ heterostructured nanocomposites with mechanistic investigation on the enhanced photoluminescence and photocatalytic properties[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2022, 33(12): 9599–9615.
- [20] WANG H, WANG H, LI L H, et al. Self-powered broadband photodetectors material based on Co₃O₄–ZnO heterojunction with bottlebrush nanostructure[J]. ACS Appl Electron Mater, 2023, 5(6): 3224–3231.
- [21] 李永宽. Zn-Sn 氧化物薄膜溶胶凝胶法制备及光电特性研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.
- LI Yongkuan. Sol-gel preparation and opto-electrical characterization of Zn-Sn oxide thin films[D]. Shenyang: Northeastern University, 2013.
- [22] 陶玲玲. 纳米晶锡酸锌材料的制备及其在高效钴基染料敏化电池中的应用[D]. 天津: 天津理工大学, 2020.
- TAO Lingling. Zinc stannate nanocrystals for high efficiency dye sensitized solar cells based on cobalt complex mediators: Preparation and characterizations[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2020.
- [23] TAI M Q, ZHAO X Y, SHEN H P, et al. Ultrathin Zn₂SnO₄ (ZTO) passivated ZnO nanocone arrays for efficient and stable perovskite solar cells[J]. Chem Eng J, 2019, 361: 60–66.
- [24] MOHAPATRA L, NAGARAJU M, SUMAN S, et al. Enhancement in photocurrent conversion efficiency via recrystallization of zinc tin hydroxide nanostructures[J]. J Alloys Compd, 2022, 928.
- [25] TAO L L, SUN Z, CHEN L, et al. High performance zinc stannate photoanodes in dye sensitized solar cells with cobalt complex mediators[J]. Chem Commun, 2020, 56(37): 5042–5045.
- [26] JAMES E M, BENNETT M T, BANGLE R E, et al. Electron localization and transport in SnO₂/TiO₂ mesoporous thin films: Evidence for a SnO₂/Sn_xTi_{1-x}O₂/TiO₂ structure[J]. Langmuir, 2019, 35(39): 12694–12703.
- [27] QUINTANA A, GÓMEZ A, BARÓ M D, et al. Self-templating faceted and spongy single-crystal ZnO nanorods: Resistive switching and enhanced piezoresponse[J]. Mater Des, 2017, 133: 54–61.
- [28] 熊庭辉, 蔡文汉, 苗雨, 等. ZnO 纳米棒阵列和薄膜的同步外延生长及其光电化学性能[J]. 材料研究学报, 2022, 36(7): 481–488.
- XIONG Tinghui, CAI Wenhan, MIAO Yu, et al. Chin J Mater Res, 2022, 36(7): 481–488.
- [29] HANAI M, HOSOMI S, KOJIMA H, et al. Dependence of TiO₂ and ZnO nanoparticle concentration on electrical insulation characteristics of insulating oil[C]//2013 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Chenzhen, China. IEEE, 2014: 780–783.
- [30] HAN G, KANG M, JEONG Y, et al. Thermal evaporation synthesis of vertically aligned Zn₂SnO₄/ZnO radial heterostructured nanowires array[J]. Nanomaterials, 2021, 11(6): 1500.
- [31] SUN J L, LI N X, DONG L, et al. Interfacial-engineering enhanced performance and stability of ZnO nanowire-based perovskite solar cells[J]. Nanotechnology, 2021, 32(47): 475204.
- [32] SUN Y M, SEO J H, TAKACS C J, et al. Inverted polymer solar cells integrated with a low-temperature-annealed sol-gel-derived ZnO Film as an electron transport layer[J]. Adv Mater, 2011, 23(14): 1679–1683.
- [33] CAO S L, WANG H X, LI H Y, et al. Critical role of interface contact modulation in realizing low-temperature fabrication of efficient and stable CsPbI₂Br₂ perovskite solar cells[J]. Chem Eng J, 2020, 394: 124903.
- [34] ZHANG R, MA S Y, ZHANG J L, et al. Enhanced formaldehyde gas sensing performance based on Bi doped Zn₂SnO₄/SnO₂ porous nanospheres[J]. J Alloys Compd, 2020, 828: 154408.
- [35] 樊萌萌, 文晓江, 陶紫阳, 等. BiVO₄/ZnFe₂O₄ 同型异质结光阳极的构筑及其光电催化分解水性能[J]. 无机化学学报, 2023, 39(1): 23–31.
- FAN Mengmeng, WEN Xiaojiang, TAO Ziyang, et al. Chin J Inorg Chem, 2023, 39(1): 23–31.
- [36] DAS A, PATRA M, KUMAR P M, et al. Role of type II heterojunction in ZnO–In₂O₃ nanodiscs for enhanced visible-light photocatalysis through the synergy of effective charge carrier separation and charge transport[J]. Mater Chem Phys, 2021, 263: 124431.

Construction and Photoelectrochemical Performance of Zinc Oxide/Zinc Stannate/Tin Dioxide Double Heterojunction Nanoarray

ZHOU Longjie¹, WANG Hang¹, LIU Shuo¹, LI Lihua^{1,2}, HUANG Jinliang^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, Henan, China;

2. Provincial and Ministerial Co-construction of Collaborative Innovation Center for Non-ferrous Metal New Materials and Advanced Processing Technology, Luoyang 471023, Henan, China)

Extended Abstract

Introduction As an important part of perovskite solar cells, the electron transport layer plays a role in transporting electrons and blocking holes, having an impact on the performance of perovskite cells. ZnO is a promising electron transport layer (ETL) material because of its high electron mobility, easy synthesis, low-temperature preparation and low cost. However, the chemical properties of ZnO are unstable, and the surface defects are easy to form recombination centers, leading to the decline of electron extraction and transfer efficiency, and surface residual groups destroy the perovskite structure and reduce the stability of perovskite materials, resulting in the deterioration of device performance. Therefore, selecting a suitable modification layer to improve the stability of ZnO plays an important role in improving the performance of ZnO and perovskite batteries.

Methods ZnO/Zn₂SnO₄ NAs was prepared on ZnO NAs surface by a spin-coating method to passivate ZnO surface defects and residual groups. ZnO/Zn₂SnO₄/SnO₂ NAs was formed *via in-situ* growth of a layer of SnO₂ by a hydrothermal method to improve the stability of ZnO.

The phase and morphology of the heterojunction were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The photoelectric performance was measured in electrochemical workstation, in which the photoelectric response ability of the nanoarray was characterized by linear sweep voltammetry. The separation performance of photogenerated electrons and holes in nanoarrays was analyzed *via* the change of photocurrent. The charge transfer resistance was determined by electrochemical impedance spectroscopy. The conductive type of the semiconductor was determined *via* the Mott-Schottky test, and the passivation effect of Zn₂SnO₄ and SnO₂ on the ZnO surface defects was reflected by the carrier concentration.

Results and discussion The results by XRD, SEM and TEM show that Zn₂SnO₄ and SnO₂ are coated on ZnO nanoarrays. Zn₂SnO₄ as a protective layer has a superior chemical stability in alkaline environment to prevent direct contact between ZnO and OH⁻ produced by urea hydrolysis, avoiding the corrosion of ZnO. This is beneficial to improving the stability and photoelectric properties of ZnO.

The linear scanning voltammetry curves of ZnO, ZnO/SnO₂, ZnO/Zn₂SnO₄ and ZnO/Zn₂SnO₄/SnO₂ NAs at 0–0.6 V vs. RHE under light conditions indicate that ZnO/Zn₂SnO₄/SnO₂ NAs have the maximum photocurrent density. These results demonstrate that the photoelectric response of nanoarrays can be improved *via* the modification of Zn₂SnO₄. ZnO/Zn₂SnO₄ and ZnO/Zn₂SnO₄/SnO₂ NAs modified with Zn₂SnO₄ exhibit a higher photocurrent. The ZnO/Zn₂SnO₄/SnO₂ NAs photocurrent (*i.e.*, 140 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) is 1.75 times greater than that of ZnO NAs photocurrent (*i.e.*, 80 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). This indicates that the addition of Zn₂SnO₄ and the construction of double heterojunction have a positive effect on reducing the electron-hole pair recombination phenomenon and improving the photoelectric performance of nanoarray. The charge transfer resistances of ZnO, ZnO/SnO₂, ZnO/Zn₂SnO₄, ZnO/Zn₂SnO₄/SnO₂ NAs measured by electrochemical impedance spectroscopy are 22 403 Ω , 16 854 Ω , 7 018 Ω and 3 131 Ω , respectively. The Zn₂SnO₄ modified layer reduces a charge transfer resistance *via* passivating the ZnO surface defects and reducing the scattering effect of the defects on the carriers. The ZnO/Zn₂SnO₄/SnO₂ co-constructed heterojunction structure promotes the separation of electron-hole pairs and electron transport at the interface, further reducing the resistance of photogenerated electrons to transfer at the interface. In the Mott-Schottky test, the carrier concentrations of ZnO, ZnO/Zn₂SnO₄, ZnO/SnO₂, ZnO/Zn₂SnO₄/SnO₂ NAs are 1.22×10^{19} , 2.34×10^{18} , 2.41×10^{18} and $1.18\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$, respectively. ZnO defects are passivated by Zn₂SnO₄ modification, and the carrier recombination center is reduced. The carrier concentration of ZnO/Zn₂SnO₄/SnO₂ NAs is lower than that of ZnO NAs. ZnO, Zn₂SnO₄ and SnO₂ form a double type II heterojunction with interlaced arrangement of energy level, which drives a transfer of photogenerated electrons from high energy level to low energy level, so that the photogenerated electron-hole pair can be effectively separated at the interface, thus effectively reducing the electron and hole recombination. It also reduces a charge transfer resistance and promotes a photogenerated electron transfer from SnO₂ to ZnO. The photoelectric properties of ZnO/Zn₂SnO₄/SnO₂ (*i.e.*, current density, photocurrent and carrier concentration) are improved.

Conclusion ZnO NAs surface was coated with Zn₂SnO₄ nanocrystals by a spin-coating method. Zn₂SnO₄ reduced the recombination of photo-generated charge carriers at the interface *via* passivating the defects and residual groups on ZnO NAs surface. Based on ZnO surface defects passivated by Zn₂SnO₄, a more stable and high-density SnO₂ nanoparticle coating layer was *in-situ* grown on ZnO/Zn₂SnO₄ NAs by a hydrothermal method, and the double heterojunction was formed with ZnO and Zn₂SnO₄. The alternating energy level arrangement could improve the separation efficiency of photogenerated charge carriers. The constructed ZnO/Zn₂SnO₄/SnO₂ NAs had higher current density, photocurrent, lower charge transfer resistance and carrier concentration, which could be used as an electron transport layer in perovskite solar cells.

Keywords zinc oxide/zinc stannate/tin dioxide; dual-heterojunction; carrier separation; photoelectric performance