

Spiro-OMeTAD 层氧化增强钙钛矿太阳能电池性能优化

蒙镜蓉^{1**}, 李国龙^{1*}, 索鑫磊¹, 张立来¹, 苏杭¹, 李婉¹, 王浩²

¹宁夏大学光伏材料重点实验室, 宁夏 银川 750021;

²宁夏巨源新材料科技有限公司, 宁夏 银川 750021

摘要 针对钙钛矿太阳能电池中 Spiro-OMeTAD 层氧化不足或氧化过度而导致器件性能较低的问题,研究了空穴层 Spiro-OMeTAD 氧化对器件光电性能的影响。采用 4 种不同的方式对空穴层进行氧化,对氧化前后空穴层薄膜的光电性能进行研究,以确定最佳的氧化方式及条件。制备了结构为 ITO/SnO₂/CH₃NH₃PbI₃/Spiro-OMeTAD/Ag 的平面型器件,对氧化前后器件的光电性能进行表征及对比分析。结果表明:有效的氧化方式可减少 Spiro-OMeTAD 膜表面的针孔,使 Spiro-OMeTAD 膜层更加致密,提高钙钛矿太阳能电池的填充因子;氧化处理同时也降低了 Spiro-OMeTAD 膜层对光的寄生吸收,提升了钙钛矿太阳能电池的有效光学吸收率。此外,氧气氧化 Spiro-OMeTAD 前驱液的方式,优于其他三种氧化方式,由此得到的器件相比于空气氧化器件,正扫模式下填充因子由 0.43 增加至 0.63,光电转化效率由 9.06% 提升至 14.19%。

关键词 薄膜; 钙钛矿太阳能电池; Spiro-OMeTAD 空穴传输层; 氧化; 光学吸收

中图分类号 TN365

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.183101

Property Optimization of Perovskite Solar Cells Enhanced by Spiro-OMeTAD Layer Oxidation

Meng Jingrong^{1**}, Li Guolong^{1*}, Suo Xinlei¹, Zhang Lilai¹, Su Hang¹, Li Wan¹, Wang Hao²

¹Key Laboratory of Ningxia for Photovoltaic Materials, Ningxia University, Yinchuan, Ningxia 750021, China;

²Ningxia Juyuan New Material Technology Co., Ltd, Yinchuan, Ningxia 750021, China

Abstract Insufficient or excessive oxidation of the Spiro-OMeTAD layer can lead to a low efficiency of the perovskite solar cell. The effect of the hole transporting layer on Spiro-OMeTAD oxidation is investigated to solve such problem. Four different methods are primarily utilized to oxidize the hole transporting layers. Then, the optoelectrical performances of the hole transporting layers before and after oxidation are studied to determine the optimum oxidation method and its conditions. Subsequently, planar devices with a ITO/SnO₂/CH₃NH₃PbI₃/Spiro-OMeTAD/Ag structure are fabricated. The photoelectric properties are characterized and compared before and after oxidizing the devices. The result shows that an efficient oxidation decreases the pinholes on the surface of the Spiro-OMeTAD layer and makes it fully dense. Thus, the fill factor (FF) of the perovskite solar cell is increased. Furthermore, the oxidation treatment reduces the parasite absorption of light by the Spiro-OMeTAD layer and improves the effective optical absorptance of the perovskite solar cell. In addition, the oxygen oxidation in the Spiro-OMeTAD precursor is apparently superior to the other oxidation modes. Compared with the air-oxidized device, the FF of the oxygen-oxidized device rises from 0.43 to 0.63, and the photon conversion efficiency increases from 9.06% to 14.19% under the optimum operating conditions.

Key words films; perovskite solar cells; Spiro-OMeTAD hole transporting layer; oxidation; optical absorption

OCIS codes 310.6860; 160.2100; 160.4236; 160.4670; 160.4890

收稿日期: 2019-01-11; 修回日期: 2019-02-11; 录用日期: 2019-04-01

基金项目: 国家自然科学基金(61565015)

* E-mail: liglo@163.com; ** E-mail: mengjingrong111@163.com

1 引言

有机-无机杂化钙钛矿材料具有载流子寿命长、光吸收能力强、双极性运输、带隙可调节等特性,在太阳能电池领域受到了广泛关注^[1-3],同时在陶瓷、激光器等领域也展示出极大的应用潜力^[4-6]。对于采用液体结构的第一代钙钛矿太阳能电池,其光吸收层易被电解液侵蚀^[7-8],故将固体 2,2',7,7'-四[N,N二(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9'-螺二芴(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-dimethoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene, Spiro-OMeTAD)作为空穴传输层。Spiro-OMeTAD 具有高的热稳定性(玻璃转变温度 $T_g = 121\text{ }^\circ\text{C}$)、易溶解性^[7]。Kim 等^[9]用固态 Spiro-OMeTAD 代替液体电解质解决了钙钛矿太阳能电池的不稳定性问题,使电池的光电转化效率(PCE)提高到了 9.7%。相关研究表明:不进行任何掺杂的 Spiro-OMeTAD,其空穴迁移率($10^{-4}\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$)和电导率($10^{-5}\text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$)都很低^[7,10],通过掺杂 Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide(LiTFSI),可以使空穴传输层载流子密度增加,大幅提升空穴传输层的空穴迁移率和电导率。同时,加入微量的 4-tert-butylpyridine(tBP)和 tris(2-(1Hpyrazolyl)pyridine)cobalt(III),可以使 FK102 更有效地抑制电荷复合,进一步提高空穴传输层的电导率,减小电池的串联电阻,实现电池效率的提高^[7]。Spiro-OMeTAD 空穴层易受氧气、水、温度和光等外界环境条件的影响^[11],用锂盐掺杂的 Spiro-OMeTAD 层也需要适当进行氧化处理,以确保器件正常工作^[12-13]。Cappel 等^[12]提出,在空气中制备的有机太阳能电池器件的性能远优于在氮气中制备的,氧气在 Spiro-OMeTAD 薄膜中充当电子受体,能有效减少载流子的复合,进而增大薄膜的迁移率。也有文献报道称,在有氧气存在的条件下,添加锂盐能够实现 Spiro-OMeTAD 的 P 型掺杂。Spiro-OMeTAD 具有低的电离能,与氧分子接触后会生成不稳定的中间体化合物 Spiro-OMeTAD⁺·O²⁻^[14-15],它会在锂盐的作用下再生成化合物 Spiro-OMeTAD⁺·TFSI⁻,进而在薄膜表面产生有效的空穴载流子,提升器件的性能^[16]。Hawash 等^[17]研究表明:未经氧化处理制得的 Spiro-OMeTAD 膜表面会有高密度针孔存在,孔洞会加速空气中的水、氧分子扩散进入膜层内破坏器件结构,同时器件内的化合物也会扩散

到膜层外;但经氧化处理后,薄膜针孔会减少。Hawash 等^[18]研究了水蒸气、干燥的氧气和湿度为 50% 空气对掺杂锂盐的 Spiro-OMeTAD 薄膜的影响,结果发现,对于经过处理的薄膜, Spiro-OMeTAD 表面发生了氧化反应,实现了锂盐在表面的重新分布,使薄膜表面能级发生移动,从而实现了薄膜的稳定 P 型掺杂。由此,载流子迁移率得以提高,电阻率得以降低。

然而,到目前为止,空穴传输层氧化工艺对钙钛矿薄膜形貌及光电特性的影响,仍然缺乏深入研究^[19]。基于此,本文主要针对钙钛矿太阳能电池中 Spiro-OMeTAD 层的氧化方式开展研究。采用空气氧化器件(A)、氧气氧化器件(B)、空气氧化 Spiro-OMeTAD 前驱液(C)以及氧气氧化 Spiro-OMeTAD 前驱液(D)这 4 种氧化方式,获得了不同氧化方式处理后的 ITO/SnO₂/CH₃NH₃PbI₃/Spiro-OMeTAD/Ag 钙钛矿太阳能电池器件。最后,通过对比器件的性能,分析了 4 种氧化方式对钙钛矿太阳能电池光电性能的影响。

2 实验

将物质的量比为 1:1 的 CH₃NH₃I(纯度为 99.99%)和 PbI₂(纯度为 99.5%),溶解在体积比为 4:1 的二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)混合溶剂中,然后在 70 °C 下搅拌 6 h 即可得到黄色透明的钙钛矿前驱体溶液。将 72.3 mg 的 Spiro-OMeTAD 粉末(纯度为 99.8%)溶于 1 mL 氯苯溶液(纯度为 99.9%)中,室温下搅拌 1 h 至澄清,然后分别添加 28.8 μL 4-叔丁基吡啶、17.5 μL 含有 520 mg·mL⁻¹ 双三氟甲烷磺酰亚胺锂的乙腈溶液和 20 μL 含有 300 mg·mL⁻¹ 钴基(III)双三氟甲烷磺酰亚胺盐的乙腈溶液,得到空穴传输层 Spiro-OMeTAD 前驱体溶液。将氧化铟锡(ITO)玻璃分别在洗涤水、去离子水、丙酮、乙醇中进行超声波清洗,待其干燥后,采用紫外臭氧清洗机进行表面处理,与文献^[20]中制备太阳能电池电子传输层的过程一致。在 ITO 玻璃基板上旋涂氧化锡前驱体溶液,之后在 180 °C 的加热台处理 1 h。在氧化锡基底上滴加钙钛矿前驱液,然后以 3000 r·min⁻¹ 的转速进行旋转,在高速旋转的第 7 s 滴加氯苯反溶剂(300 μL)萃取钙钛矿薄膜,旋涂结束后,在 100 °C 的加热台上热处理 10 min,完成钙钛矿薄膜的制备。同样以 3000 r·min⁻¹ 的转速旋涂制备空穴传输层 Spiro-OMeTAD,此过程无需加热处理,采用真空蒸

镀得到 90 nm 厚银电极。器件结构及空穴传输层 Spiro-OMeTAD 的分子结构如图 1 所示^[21]。

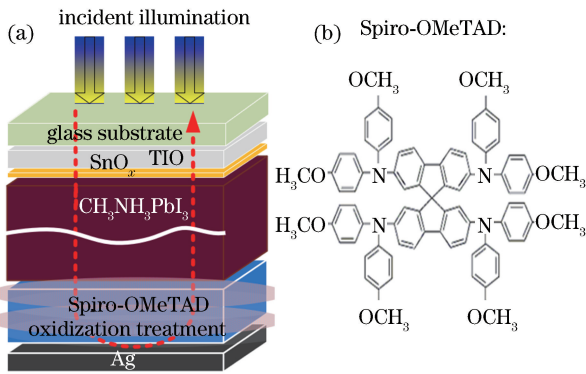


图 1 结构图。(a) 钙钛矿太阳能电池；(b) Spiro-OMeTAD 分子^[17]

Fig. 1 Schematic of structure. (a) Perovskite solar cell; (b) Spiro-OMeTAD molecule^[17]

Spiro-OMeTAD 采用 4 种氧化方式处理后得到 4 种器件。A 器件：器件置于充满空气的干燥缸中进行氧化，相对湿度约为 5% RH；B 器件：器件置

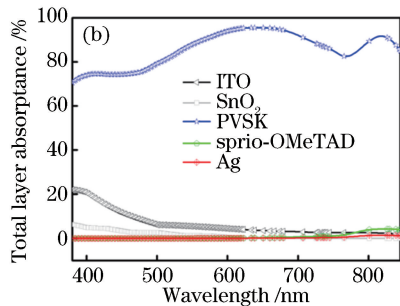
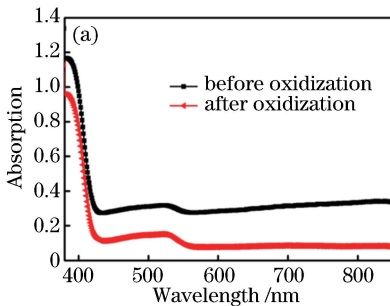


图 2 光学吸收率图。(a) Spiro-OMeTAD 膜氧化前后的紫外-可见吸收(UV-Vis)图；(b) 全部膜层吸收率的计算图

Fig. 2 Schematics of optical absorbance. (a) Ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption of Spiro-OMeTAD films before and after oxidation; (b) calculation of total layer absorbance

图 2(a) 对比了氧化前后的 Spiro-OMeTAD 薄膜在 380~850 nm 的光谱吸收曲线，可见：氧化处理后的 Spiro-OMeTAD 对光的吸收明显减弱，在 420~850 nm 光谱区间，Spiro-OMeTAD 膜的吸收率由 0.28 左右降至 0.15 附近，约降低了 46%。根据传递矩阵理论^[22]，对氧化后的钙钛矿太阳能电池的吸收百分比进行了分析，分析结果表明，氧化后的 Spiro-OMeTAD 膜的吸收百分比小于 5%，低于 ITO 和 SnO₂ 层的光学吸收百分比，不会与钙钛矿吸光层产生吸光竞争，有利于提高器件的光电转化效率。为了研究氧化前后 Spiro-OMeTAD 空穴传输层表面形貌的变化，采用 D-5A 型原子力显微镜(AFM)对 Spiro-OMeTAD 膜进行观察，由图 3 可知，氧化前后的 Spiro-OMeTAD 膜表面均存在针

于纯氧气中进行氧化，相对湿度约为 5% RH；C 器件：在 10% RH 的相对湿度下，在空气气氛中氧化 Spiro-OMeTAD 前驱液；D 器件：在氧气气氛中氧化 Spiro-OMeTAD 前驱液，相对湿度约为 1% RH。在氧化过程中，通过改变氧化时间参数可获得性能最佳的 Spiro-OMeTAD 膜层。

3 实验结果与分析

钙钛矿太阳能电池作为叠层薄膜器件，当入射光进入其内部后，在各膜层界面发生多次反射，经各反射波干涉叠加后，在器件内形成驻波场，如图 1(a) 所示。钙钛矿太阳能电池光电转换效率(PCE)主要取决于钙钛矿吸光层对入射光的有效吸收，而 Spiro-OMeTAD 对光的寄生吸收行为会明显降低钙钛矿吸光层对光的有效吸收。因此，首先采用 UV2100 型紫外可见分光光度计针对氧化前后的 Spiro-OMeTAD 空穴传输层(采取第 4 种氧化方式处理)进行紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)测试，测试结果如图 2(a) 所示。

孔，且氧化处理前的 Spiro-OMeTAD 膜表面针孔较多，氧化处理后的针孔面积显著减小，数量也明显减少。这表明，对 Spiro-OMeTAD 层进行氧化处理，氧气与 Li-TFSI 相互作用，易生成稳定的 Spiro-OMeTAD⁺·TFSI⁻ 均匀相，在 Spiro-OMeTAD 成膜过程中，产生的膜表面缺陷很少。针孔的存在，一方面导致水分子由 Spiro-OMeTAD 层迁移到钙钛矿层，加速器件衰减；另一方面，为钙钛矿中的碘原子向表面迁移提供通道，导致钙钛矿晶体分解，劣化了钙钛矿活性层的光电转化性能^[23]。此外，针孔还会导致钙钛矿太阳能电池器件内部短路^[24-25]。通过有效的氧化处理，可以优化 Spiro-OMeTAD 空穴传输层的表面形貌，使 Spiro-OMeTAD 层的生长更加致密。

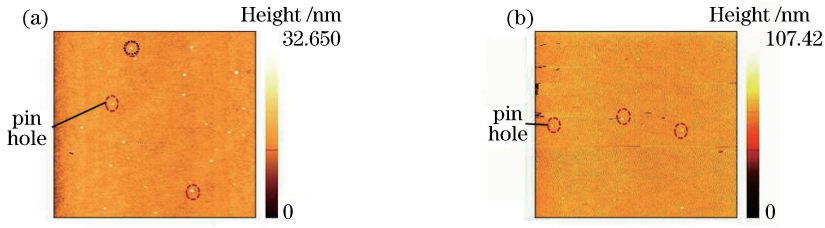


图3 Spiro-OMeTAD膜的 AFM图。(a)氧化前;(b)氧化后

Fig. 3 AFM of Spiro-OMeTAD film. (a) Before oxidation; (b) after oxidation

基于薄膜的实际测量厚度,分别将ITO、 SnO_2 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、Spiro-OMeTAD和Ag膜厚设定为160,60,430,200,90 nm,孔洞直径设定为20 nm,介质为空气,建立了有孔与无孔平面器件的物理模型,网格尺寸设定为5 nm,入射光为平面单色波,光入

射方向的边界条件为完美匹配层(PML),垂直入射方向的边界条件为周期性(Periodic)边界条件。基于时域有限差分(FDTD)法仿真得到了波长为650 nm、强度为 $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 光照下两种器件内光能流密度 $P(x, y)$ 的分布,如图4所示。

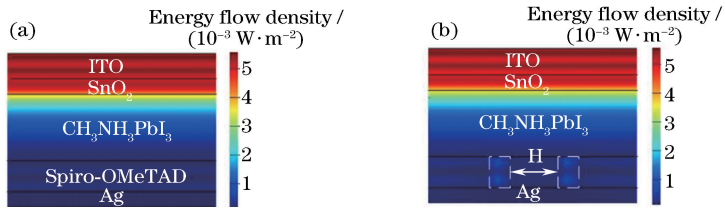


图4 器件内光电场的能流密度分布图。(a)无孔平板器件;(b)有孔器件

Fig. 4 Distribution of energy flow density inside devices. (a) Planar device without pinhole; (b) device with pinhole

图4(a)为没有孔洞的平板器件的能流密度分布图。图4(b)为Spiro-OMeTAD膜层中均匀分布间距为30 nm、直径为20 nm孔洞的有孔器件的能流密度分布图,ITO、 SnO_2 膜对波长为650 nm的入射光吸收很小,因而器件内的能流密度较大,而 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 和Spiro-OMeTAD膜对该入射光的吸收率较大,器件内的能流密度随入射光的吸收厚度增加而降低,并受反射光的干涉调制,出现能流密度分布不均匀的现象。图4(b)表明Spiro-OMeTAD膜内孔洞附近的能流密度较大。根据Pettersson等^[26]的多层膜器件等效光学矩阵理论可知,在光吸收薄膜内,能流密度较大的区域,光吸收也较大。这表明Spiro-OMeTAD膜层内的孔洞会增强膜的寄生光学吸收,从而不利于器件的有效光学吸收。

通过锂盐掺杂得到了Spiro-OMeTAD前驱液,经过氧气氧化前驱液35 s后,采用霍尔效应测试仪(Quantum Design PPMS-9)对Spiro-OMeTAD薄膜进行测试,对比了氧化处理前后薄膜的载流子迁移率与电阻率。氧化后,Spiro-OMeTAD薄膜的迁移率从氧化前的 $5.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 增大到 $7.37 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,增加了2个数量级,载流子迁移率的值与文献^[27]报道的一致;薄膜电阻

率由氧化前的 $0.776 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 减小为 $0.473 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$,约降低为初始值的1/2。以上表明,Spiro-OMeTAD薄膜经过氧化处理后,载流子迁移率提高,电阻率降低,Spiro-OMeTAD作为空穴传输层的电荷抽取效率明显改善。Spiro-OMeTAD氧化过程可大致概括为:

- 1) $\text{Spiro-OMeTAD} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Spiro-OMeTAD}^+ \cdot \text{O}_2^-$;
- 2) $\text{Spiro-OMeTAD}^+ \cdot \text{O}_2^- + \text{LiTFSI} \rightleftharpoons \text{Spiro-OMeTAD}^+ \cdot \text{TFSI}^- + \text{Li}_x\text{O}_y$ 。

首先,在氧化过程中,反应物Spiro-OMeTAD与氧化产物Spiro-OMeTAD⁺之间达到浓度平衡;其次,在Li-TFSI存在的情况下,过氧化的 O_2^- 与 Li^+ 反应生成 Li_2O 和 Li_2O_2 ,进而生成稳定的Spiro-OMeTAD⁺·TFSI⁻。Spiro-OMeTAD⁺· O_2^- 和Spiro-OMeTAD⁺·TFSI⁻的共存提高了Spiro-OMeTAD对空穴载流子的抽取效率,故而能提高薄膜的载流子迁移率,降低薄膜的电阻率。

对氧化前后的Spiro-OMeTAD薄膜进行紫外光电子能谱(UPS)测试。采用氧气氧化Spiro-OMeTAD前驱液的方式制备氧化后的Spiro-OMeTAD薄膜,用He-I α 作为激发源,将UPS曲线进行线性拟合,结果如图5所示。

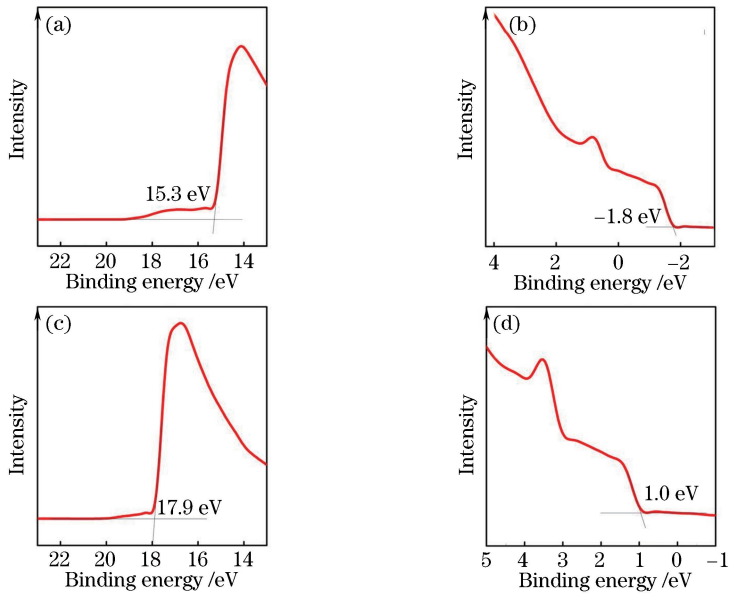


图 5 氧化前后的 Spiro-OMeTAD 薄膜的 UPS 图。(a)氧化前的功函数图;(b)氧化前的价带图;
(c)氧化后的功函数图;(d)氧化后的价带图

Fig. 5 UPS spectra of Spiro-OMeTAD film before and after oxidation. (a) Spectrum of work function before oxidation;
(b) spectrum of valence band after oxidation; (c) spectrum of work function after oxidation; (d) spectrum of
valence band after oxidation

由图 5 可知:氧化前 Spiro-OMeTAD 薄膜的功函数为 5.02 eV,氧化后的功函数为 5.22 eV。氧化后 Spiro-OMeTAD 薄膜的功函数明显增加,这有利于钙钛矿层的空穴通过 Spiro-OMeTAD 薄膜向 Ag 电极转移,提升器件的性能。可见,经氧化处理的 Spiro-OMeTAD 可使钙钛矿太阳能电池的光电转换性能进一步增强。基于一步溶液沉积工艺制备了结构为 ITO/SnO₂/CH₃NH₃PbI₃/Spiro-OMeTAD/Ag 的钙钛矿太阳能电池,并采用 SU8020 型扫描电子显微镜(SEM)测试了器件的截面图,如图 6 所示。可知:ITO、SnO₂、CH₃NH₃PbI₃、Spiro-OMeTAD 和 Ag 膜的厚度分别为 160,60,430,200,90 nm。

使用 CHI600E 型电化学工作站测试了器件氧

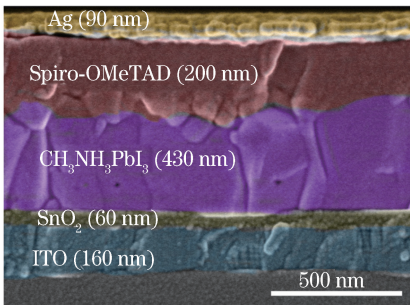


图 6 钙钛矿太阳能电池截面的 SEM 图

Fig. 6 Cross-sectional SEM image of perovskite solar cell

化前后的电化学阻抗谱(EIS)。将器件置于暗态条件下,偏压设为 0.4 V,测试频率为 0.1 Hz 到 1000000 Hz,测试结果如图 7 所示。图中, Z_{re} 代表阻抗值的实数部分, Z_{in} 代表阻抗值的虚数部分。在钙钛矿器件的阻抗谱中,低频区的弧形扰动反映了电池内部界面复合电阻的大小,而高频区的弧形扰动则反映的是电池内部的接触电阻。由图 7 可知,图形右边没有明显的半圆而是直线,即反向电阻非常大。可知氧化后器件的复合电阻明显增大,钙钛矿层与空穴层间的载流子提取效率增大,有利于器件填充因子(FF)的提高。

在 1000 W · m⁻² 的标准太阳光照下,用 B1500A 型半导体参数分析仪对钙钛矿太阳能电池

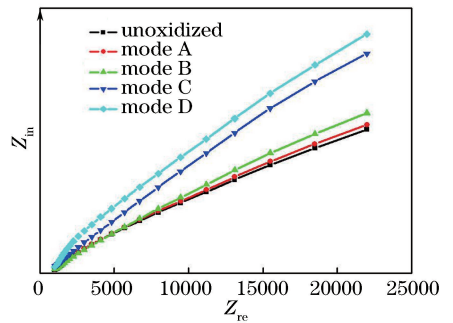
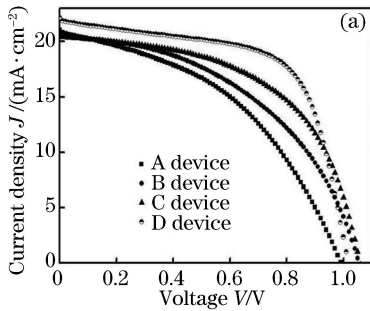


图 7 0.4 V 偏压和暗态条件下 4 种器件的 EIS

Fig. 7 EIS of four devices in dark state
at 0.4-V bias voltage

器件的 J - V 性能进行测试。设置为正扫模式,扫描范围设为 $0 \sim 1.2$ V,中等扫速,电压采样间隔为 10 mV。A、B、C、D 氧化方式得到的最佳器件的 J - V 曲线如图 8(a) 所示,对应的电池性能参数如表 1



所示。采用 QTEST-1000 外量子效率测试系统测试不同氧化方式下得到的最佳器件的入射光子转化效率(EQE),光谱范围设为 $300 \sim 850$ nm,测试结果如图 8(b) 所示。

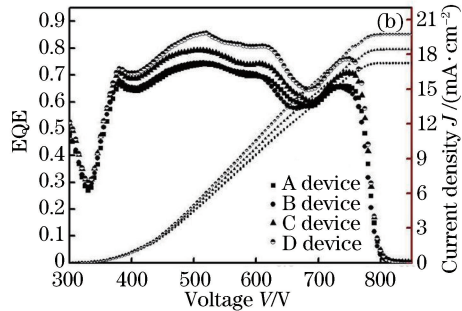


图 8 4 种氧化方式处理得到的器件的 J - V 曲线和 EQE 曲线。(a) J - V 曲线图;(b) EQE 曲线图

Fig. 8 Devices obtained by four oxidation modes. (a) J - V curves; (b) EQE curves

表 1 不同器件对应的性能参数

Table 1 Performance parameters corresponding to different devices

Device	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF	PCE /%
A	21.04	0.99	0.43	9.06
B	20.65	1.05	0.47	10.13
C	20.52	1.06	0.54	11.78
D	22.15	1.02	0.63	14.19

为方便叙述,将 A~D 器件采用的氧化方式分别记为 A~D 方式。A、B、C、D 氧化方式对 Spiro-OMeTAD 空穴传输层进行氧化处理的最佳时间分别为 22 h、 130 min、 150 s、 30 s。由表 1 可知,对于不同氧化方式得到的器件,其开路电压 V_{oc} 无明显变化,而短路电流密度 J_{sc} 、填充因子 FF 和 PCE 均明显不同,比如,D 器件相比于 A 器件,FF 增加了近 50% ,PCE 由 9.06% 增加至 14.19% 。由图 8(b) 中的 EQE 数据可计算得到 A、B、C、D 器件的 J_{sc} 分别为 $17.27, 17.21, 18.43, 19.71$ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在 $390 \sim 780$ nm 的光谱区间内,D 器件的 EQE 均高于其他 3 种器件,且其在 500 nm 附近的单色光谱转化效率可高达 0.85 。由此可见,采用氧气直接氧化 Spiro-OMeTAD 前驱体溶液的方式能够获得 Spiro-OMeTAD 膜层最优的氧化效果,器件的 PCE 明显增强。这归因于氧气与前驱体溶液的直接接触,通气体时,增大了气体分子对溶液物理的剪切作用,有利于反应生成物的扩散,进而增大了氧气对 Spiro-OMeTAD 分子的有效碰撞截面,从而促进前驱体溶液中 Spiro-OMeTAD⁺ · O²⁻ 和 Spiro-OMeTAD⁺ · TFSI⁻ 混合相的生成。一方面,这有利于提升钙钛矿太阳能电池器件中空穴传输层

Spiro-OMeTAD 对空穴载流子的运输效率;另一方面,由图 3 可知,有效的氧化方式减少了 Spiro-OMeTAD 膜表面的针孔分布,从而避免了器件的内部短路,这同样可以提高钙钛矿太阳能电池的 FF。进一步,对每一种氧化方式下所得的 20 个器件的效率进行统计,结果如图 9 所示,可见:在不同氧化方式下所得的器件的效率分布有所区别,A、B、C、D 氧化方式得到的器件的效率分别稳定分布 $6\%、7\%、9\%、12\%$ 。说明 C、D 氧化方式较之于 A、B 氧化方式所得器件的性能更佳,氧化方式更加有效。

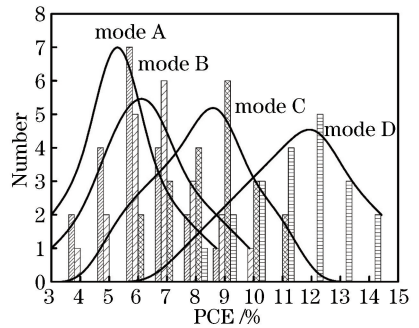


图 9 4 种氧化方式所得器件的光电转换效率分布统计图

Fig. 9 Statistical chart of PCE distributions of devices obtained by four oxidation modes

4 结 论

对氧化前后的 Spiro-OMeTAD 膜的紫外-可见吸收光谱、原子力显微形貌、载流子迁移率、UPS 曲线等进行测试,测试结果表明氧化工艺有助于改善 Spiro-OMeTAD 膜层的微结构,提高空穴抽取效率,减少膜表面的孔洞,降低寄生光学吸收。之后进

一步优化 Spiro-OMeTAD 膜的氧化工艺,获得了空气氧化器件、氧气氧化器件、空气氧化 Spiro-OMeTAD 前驱液以及氧气氧化 Spiro-OMeTAD 前驱液这 4 种氧化方式,获得了不同氧化方式处理得到的 Spiro-OMeTAD 空穴传输层,比较了相应钙钛矿太阳能电池的光电性能差异。研究结果表明:氧气氧化 Spiro-OMeTAD 前驱液过程中,通气体时增大了气体分子对溶液的物理剪切作用,有利于反应生成物的扩散,增大了 Spiro-OMeTAD 分子与氧气的有效碰撞截面,改善了膜层的表面形貌。由氧气氧化 Spiro-OMeTAD 前驱液方式得到的钙钛矿太阳能电池的光电性能最佳,FF 和 PCE 分别为 0.63 和 14.17%。

参 考 文 献

- [1] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, *et al.* Electron-hole diffusion lengths exceeding 1 micrometer in an organometal trihalide perovskite absorber[J]. *Science*, 2013, 342(6156): 341-344.
- [2] Park N G, Grätzel M, Miyasaka T, *et al.* Towards stable and commercially available perovskite solar cells[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(11): 16152.
- [3] Wang Z P, Lin Q Q, Chmiel F P, *et al.* Efficient ambient-air-stable solar cells with 2D-3D heterostructured butylammonium-caesium-formamidinium lead halide perovskites [J]. *Nature Energy*, 2017, 2(9): 17135.
- [4] Huo C X, Wang Z M, Li X M, *et al.* Low-dimensional metal halide perovskites: a kind of microcavity laser materials [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(7): 0703008.
霍成学, 王子明, 李晓明, 等. 低维金属卤化物钙钛矿: 一种微腔激光材料[J]. *中国激光*, 2017, 44(7): 0703008.
- [5] Liu Y Z, Cui Y X. MAPbI₃ perovskite nanowire photodetectors [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(10): 102301.
刘艳珍, 崔艳霞. MAPbI₃ 钙钛矿纳米线光电探测器 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(10): 102301.
- [6] Liu Y Z, Li G H, Cui Y X, *et al.* Research progress in perovskite photodetectors [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(1): 010001.
刘艳珍, 李国辉, 崔艳霞, 等. 钙钛矿光电探测器的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(1): 010001.
- [7] Burschka J, Dualeh A, Kessler F, *et al.* Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl) pyridine) cobalt (III) as p-type dopant for organic semiconductors and its application in highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(45): 18042-18045.
- [8] Abate A, Hollman D J, Teuscher J, *et al.* Protic ionic liquids as p-dopant for organic hole transporting materials and their application in high efficiency hybrid solar cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(36): 13538-13548.
- [9] Kim H S, Lee C R, Im J H, *et al.* Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9% [J]. *Scientific Reports*, 2012, 2: 591.
- [10] Leijtens T, Lim J, Teuscher J, *et al.* Charge density dependent mobility of organic hole-transporters and mesoporous TiO₂ determined by transient mobility spectroscopy: implications to dye-sensitized and organic solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(23): 3227-3233.
- [11] Leijtens T, Eperon G E, Noel N K, *et al.* Stability of metal halide perovskite solar cells [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(20): 1500963.
- [12] Cappel U B, Daeneke T, Bach U. Oxygen-induced doping of spiro-MeOTAD in solid-state dye-sensitized solar cells and its impact on device performance [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(9): 4925-4931.
- [13] Mei A, Li X, Liu L, *et al.* A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability [J]. *Science*, 2014, 345(6194): 295-298.
- [14] Fielding A J, Kovaleva E G, Farquhar E R, *et al.* A hyperactive cobalt-substituted extradiol-cleaving catechol dioxygenase [J]. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 2011, 16(2): 341-355.
- [15] Lewandowska A, Hug G L, Hörner G, *et al.* Efficient photochemical oxidation of anisole in protic solvents: electron transfer driven by specific solvent-solute interactions [J]. *European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 2010, 11(10): 2108-2117.
- [16] Abate A, Leijtens T, Pathak S, *et al.* Lithium salts as “redox active” p-type dopants for organic semiconductors and their impact in solid-state dye-sensitized solar cells [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(7): 2572-2579.
- [17] Hawash Z, Ono L K, Raga S R, *et al.* Air-exposure induced dopant redistribution and energy level shifts in spin-coated spiro-MeOTAD films [J]. *Chemistry*

- of Materials, 2015, 27(2): 562-569.
- [18] Hawash Z, Ono L K, Qi Y B. Photovoltaics: moisture and oxygen enhance conductivity of LiTFSI-doped spiro-MeOTAD hole transport layer in perovskite solar cells [J]. Advanced Materials Interfaces, 2016, 3(13): 1600117.
- [19] Schölin R, Karlsson M H, Eriksson S K, *et al.* Energy level shifts in spiro-OMeTAD molecular thin films when adding Li-TFSI [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(50): 26300-26305.
- [20] Li X, Zhao Y H, Peng H, *et al.* Solar cells with surface modified Cs-doped ZnO nanorod array as electron transporting layer [J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(7): 0731001.
李雪, 赵宇涵, 彭辉, 等. 以表面修饰铯掺杂 ZnO 纳米柱阵列为电子传输层的太阳能电池 [J]. 光学学报, 2018, 38(7): 0731001.
- [21] Chen Q, Marco N D, Yang Y, *et al.* Under the spotlight: the organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications [J]. Nano Today, 2015, 10(3): 355-396.
- [22] Li Z C, Liu B, Zhang R, *et al.* Design and fabrication of SiO₂/Si₃N₄ dielectric distributed Bragg reflectors for ultraviolet optoelectronic applications [J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(8): 087802.
李志成, 刘斌, 张荣, 等. 紫外波段 SiO₂/Si₃N₄ 介质膜分布式布拉格反射镜的制备与研究 [J]. 物理学报, 2012, 61(8): 087802.
- [23] Calvert P. Inkjet printing for materials and devices [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(10): 3299-3305.
- [24] Veinot J G C, Marks T J. Toward the ideal organic light-emitting diode. The versatility and utility of interfacial tailoring by cross-linked siloxane interlayers [J]. ACS of Chemical Research, 2005, 36(44): 632-643.
- [25] Jolt Oostr A, Blom P W M, Michels J J. Prevention of short circuits in solution-processed OLED devices [J]. Organic Electronics, 2014, 15(6): 1166-1172.
- [26] Pettersson L A A, Roman L S, Inganäs O. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films [J]. Journal of Applied Physics, 1999, 86(1): 487-496.
- [27] Snaith H J, Grätzel M. Enhanced charge mobility in a molecular hole transporter via addition of redox inactive ionic dopant: implication to dye-sensitized solar cells [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(26): 262114.