论文

基于NiO空穴传输层的CH₃NH₃PbI₃钙钛矿太阳能电池的光伏特性

翟文静, 邢玉陟, 张叶, 王颖玥, 李鲁涛, 魏明龙, 江雪, 邱晓燕*

西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

*联系人, E-mail: qxy2001@swu.edu.cn

收稿日期: 2018-06-06; 接受日期: 2018-08-16; 网络出版日期: 2018-10-17

国家自然科学基金(编号: 11274257)、中央高校基本科研业务费专项资金(编号: XDJK2018B034)和西南大学国家级大学生创新创业训练计划(编号: 201710635067)资助项目

摘要 从2009年至今, 基于卤族元素的有机-无机杂化钙钛矿薄膜太阳能电池由于简单的制备工艺和优良的光电转化效率, 成为有望替代传统硅基太阳能电池的一种新型太阳能电池, 由于其通常采用价格昂贵的有机空穴/电子传输层材料, 所以虽然可获得较高的光电转化效率, 但生产成本较高. 本文选用价格低廉性质稳定的NiO为空穴传输层材料, 利用旋涂热解法在导电ITO玻璃上制备平整致密的NiO薄膜, 然后采用两步溶液法, 在其上制备平均粒径约为150 nm的CH₃NH₃PbI₃吸光层, 最后组装成ITO/NiO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Ag平面倒置异质结型电池单元. 本文对比研究了不同退火温度制备NiO薄膜的表面形貌和晶体结构, 以及制备的电池单元的光伏性能. 本文对比实验结果表明, 500°C退火处理的NiO薄膜最平整致密, 以其为空穴传输层的未封装电池单元在大气环境中进行模拟太阳光辐照测试, 可获得7.63%的光电转化效率和>1 V的开路电压, 优于类似条件下制备的以NiO为空穴传输层的有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池.

关键词 有机-无机杂化钙钛矿薄膜, NiO空穴传输层, 光伏特性**PACS:** 84.60.Jt, 61.66.Hq, 73.50.Pz

从2009年至今, 有机-无机杂化金属卤化物钙钛矿(AMX₃, 其中A为有机官能团CH₃NH₃⁺, M为金属离子Sn²⁺或Pb²⁺, X为卤素阴离子Cl⁻, Br⁻或I⁻)太阳能电池因其简单的制备工艺和增长速度惊人的光电转化效率(PCE)备受关注. 2011年之前, 其光电转化效率均低于10%^[1,2]. 2011年后, 由于采用了新的器件结构和新材料, 其PCE增长速度节节攀升. 2014年Mei等人^[3]报道

了一种高稳定性的无空穴传输层的钙钛矿太阳能电池, 其PCE可达12.8%. 2016年, Park等人^[4]利用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为模板剂精确控制钙钛矿薄膜晶粒的成核和生长, 电池的PCE突破20%. 2018年, Ren等人^[5]制备出叠型钙钛矿太阳能电池, PCE达到了22.4%, 已接近传统硅基太阳能电池的PCE. 在进一步改进器件稳定性的基础上, 有机-无机杂化钙钛矿太阳

引用格式: 翟文静, 邢玉陟, 张叶, 等. 基于NiO空穴传输层的CH₃NH₃PbI₃钙钛矿太阳能电池的光伏特性. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2019, 49: 017001
Zhai W J, Xing Y Z, Zhang Y, et al. Photovoltaic characteristics of organic-inorganic hybrid perovskite CH₃NH₃PbI₃ solar cells with NiO hole transport layer (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2019, 49: 017001, doi: 10.1360/SSPMA2018-00214

能电池成为可替代硅基太阳能电池的新一代太阳能电池.

平面异质结是有机-无机杂化钙钛矿薄膜太阳能电池的一种常见结构, 主要由透明底电极(BE)、空穴传输层(HTL)、吸光层(EL)、电子传输层(ETL)和金属上电极(TE)组成, 早期有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池通常采用昂贵的有机HTL材料(如2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene, Spiro-MeOTAD^[1,6,7])和有机ETL材料(如[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester, PCBM^[8-10]), 虽然能获得较高的PCE, 但是生产成本较高, 不利于未来大规模工业化应用. 因此, 人们开始寻找化学性质稳定, 价格低廉的无机氧化物为HTL/ETL传输层材料. NiO^[11-14]因具有与有机-无机杂化钙钛矿材料相匹配的能带结构, 稳定的物化性质和低廉的价格成为HTL候选材料之一.

制备有机-无机杂化钙钛矿薄膜吸光层的常见方法主要有气相辅助沉积法^[15]、双源共蒸发法^[16,17]和溶液法^[18-24]等. 其中溶液法因操作简单, 设备要求低, 且可制备出高质量的钙钛矿薄膜等特点被广泛运用. 溶液法又分为一步法^[18-22]和两步法^[23,24]. 一步法虽然相对二步法更简单, 但是由于钙钛矿材料在基片表面附着性较差, 所以晶粒粒径的均匀性和薄膜的平整性均稍逊于两步法制备的钙钛矿薄膜.

本文选用无机氧化物NiO为HTL材料, 在镀氧化铟锡(ITO)玻璃衬底上采用旋涂热解法^[25]制备NiO薄膜, 研究了不同退火温度对NiO薄膜表面形貌和晶体结构的影响. 由于ITO层维持稳定性状能承受的最高退火温度为500°C, 因此本文最高退火温度为500°C. 接下来我们利用两步溶液法制备CH₃NH₃PbI₃吸光层, 研究了PbI₂纯度对CH₃NH₃PbI₃薄膜表面形貌的影响; 最后选用PCBM为ETL材料在优化制备条件下组装成ITO/NiO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Ag电池单元, 对比研究了以不同温度退火处理NiO薄膜为HTL的电池单元在大气环境中的光伏特性.

1 实验和方法

1.1 衬底的清洗

选用表面覆盖厚约120 nm的ITO导电层的玻璃基片(15 mm×15 mm×0.7 mm)为衬底, 先依次用去离子

水、无水乙醇(重庆川东化工, 纯度99.7%)和无水丙酮(重庆川东化工, 纯度>95%)超声清洗15 min后, 再用去离子水冲洗去除表面残留的有机溶剂, 最后紫外臭氧处理15 min.

1.2 NiO空穴传输层的制备

根据化学计量比, 称量186.63 mg的四水合乙酸镍(阿拉丁, 纯度99.9%)溶解于1 mL的乙二醇甲醚(阿拉丁, ACS纯度)中, 然后在溶液中滴加45 μL的乙醇胺(简称MEA, 阿拉丁, 纯度>99.0%)配置成浓度为0.75 mol/L的溶液, 接下来将其置于60°C的恒温加热搅拌台上以1000 r/min转速恒温搅拌1 h, 最后利用孔径为0.22 μm的尼龙滤膜过滤获得深绿色的NiO前驱体溶液. 将清洗好的ITO导电玻璃基片置于以4000 r/min转速高速旋转的匀胶机上, 吸取100 μL前驱体溶液快速滴在其中心并保持旋转状态50 s. 然后将旋涂有前驱体溶液的基片转移到恒温加热台上, 先在150°C下干燥15 min, 然后在350°C下加热45 min, 发生如下化学方程式所示的热解反应^[26]:

最后将薄膜样品放入GSL-1500X-RTP50型快速升温炉中, 分别在350°C, 400°C和500°C下退火30 min, 待自然冷却后即可得到平整致密的NiO薄膜.

1.3 CH₃NH₃PbI₃钙钛矿薄膜吸光层的制备

在制备好的NiO空穴传输层上, 采用两步溶液法在氮气氛围手套箱中制备CH₃NH₃PbI₃钙钛矿薄膜吸光层. 首先, 分别将纯度为95%和99.99%的PbI₂加入N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 阿拉丁, 纯度99.9%)溶剂中, 配制成浓度为460 mg/mL的PbI₂溶液, 然后置于磁力搅拌加热台上在70°C温度下以1000 r/min转速恒温搅拌12 h, 用孔径为0.22 μm的尼龙滤膜过滤获得黄色的PbI₂前驱体溶液. 取80 μL搅拌均匀的PbI₂溶液, 利用匀胶机在6000 r/min转速下动态旋涂至NiO空穴传输层上并保持旋转状态50 s, 然后再将PbI₂薄膜样品在70°C下干燥30 min. 将干燥后的PbI₂薄膜样品浸入以异丙醇(阿拉丁, 纯度99.5%)为溶剂, 浓度为10 mg/mL的甲基碘化胺(MAI, 西安宝莱特, 纯度>99.5%)溶液中反应60 s, 最后用1 mL异丙醇冲洗样品表面后, 在70°C下干

燥30 min, 即可得到棕黑色的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜.

1.4 ITO/NiO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/Ag电池单元的组装

依据能带匹配图(图1(a)), 我们选择PCBM为ETL材料. 先将PCBM融入氯苯(阿拉丁, 纯度99.5%)中配制成浓度为20 mg/mL的暗黑色溶液, 然后取50 μL 溶液以2000 r/min转速旋涂在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸光层上, 并保持旋转30 s后成膜, 待其在室温自然干燥30 min后即可获得致密的PCBM薄膜. 最后, 利用热蒸镀法(腔体背底真空度为 2×10^{-3} Pa, 瞬时加热电流为100 A), 在PCBM表面蒸镀厚约150 nm, 有效面积为9 mm^2 的Ag电极, 即可得到如图1(b)所示的ITO/NiO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/Ag平面倒置异质结型太阳能电池单元.

1.5 电池单元的微结构和光伏性能表征

利用JSM-7100F型热场发射电子扫描显微镜(SEM)和PANalytical x'pert型X射线衍射仪(XRD)分别观测了NiO和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的表面形貌和晶体结构. 利用Escalab-250型X射线光电子能谱仪(XPS)表征

了NiO薄膜的化学成分, 利用Netzsch-446F3型差示扫描量热-热重(DSC-TG)同步分析仪表征了NiO前驱物粉末的差热-热重曲线, 并利用岛津UV-3600型紫外-可见-近红外分光光度计(UV-vis)测量了NiO薄膜的光吸收谱. 利用NewPort模拟太阳光光源进行光辐照, 用Keithley2400通用型源表测量了电池单元在光辐照下的电流-电压(I - V)曲线.

2 结果和讨论

2.1 NiO薄膜的微结构观测分析

图2为旋涂干燥后的NiO薄膜样品分别在350°C、400°C和500°C退火处理后表面形貌的SEM照片. 由图2(a)可知, 350°C退火处理的NiO薄膜松散不致密, 膜面凹凸不平且遍布针孔. 400°C退火处理后NiO薄膜平整度明显提高(图2(b)), 但膜面出现片状龟裂现象. 而经过500°C退火处理后薄膜明显晶粒化, 平均晶粒粒径约为25 nm, 虽然仍存在少量针孔, 但薄膜平整度进一步改善, 如图2(c)所示.

为标定NiO薄膜的结晶温度, 我们制备干燥了

图1 (网络版彩图)ITO/NiO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/Ag平面倒置异质结型电池单元的(a)能级匹配图和(b)结构示意图

Figure 1 (Color online) (a) Energy band alignment and (b) schematic diagram of planar inverted heterojunction perovskite solar cells based on ITO/NiO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/Ag stacks.

图2 分别在(a) 350°C, (b) 400°C和(c) 500°C退火处理30 min后NiO薄膜表面的SEM照片

Figure 2 SEM images of NiO films annealed at (a) 350°C, (b) 400°C and (c) 500°C for 30 min, respectively.

20 mg NiO前驱物粉末, 在氮气氛围中以 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行差示扫描量热-热重同步分析, 所测得的DSC-TG曲线如图3(a)所示. 升温到 100°C 处时, 首次观测到一个微弱的吸热峰(P0)并伴随~5%的质量损失, 这是前驱物粉末表面吸附水吸热蒸发所致. 接下来在 281°C 附近, 出现了第一个放热峰(P1)同时伴随~10%的质量损失, 这是四水合乙酸镍中的结晶水发生方程(1)所示的脱水过程. 随着温度进一步升高, 在 336°C 附近出现较强的第二个放热峰(P2), 同时TG曲线陡降, 再次损失约42%的质量, 这表明乙酸镍开始发生方程(2)所示的热解反应生成NiO. 当温度继续升高到 401°C , 出现强度最强的第三个放热峰(P3), 并进一步损失~20%的质量, 对应于乙酸镍完全热解反应生成NiO^[27]. 当温度高于 401°C 以后, TG曲线变化重归平缓, 但DSC曲线在继P3放热峰后呈现一个平缓的放热包并延续到 500°C , 这对应NiO的成核结晶过程. 综合分析DSC-

TG曲线并结合化学反应方程式(1)和(2), 我们可以得出以下结论: 336°C 时, 乙酸镍开始热解反应生成NiO并开始逐步结晶, 401°C 热解反应全部完成, 500°C 后NiO完全结晶. 这一结论也被不同温度退火NiO薄膜的XRD谱图测试分析所证实. 如图3(b)所示, 除去用星号(*)标注的属于ITO衬底的衍射峰外, 350°C 退火处理薄膜样品呈现微弱的NiO(111)和(200)晶面衍射峰, 随着退火温度升高到 500°C , (111)衍射峰变得更尖锐, 表明薄膜的结晶性进一步增强, 该结论也与图2所示的SEM照片观测结果相一致.

为确认制备的NiO薄膜是否残留杂质, 我们还利用XPS探测分析了 350°C , 400°C 和 500°C 退火处理后NiO薄膜的化学成分. 由图4(a)可知, 不同温度退火处理后NiO薄膜的Ni $2p_{3/2}$ 能级结合能值都固定在 853.1 eV , 与NiO中Ni-O键的 Ni^{2+} 结合能一致^[28,29], 这表明 350°C 退火处理即可确保乙酸镍热解生成完全化学

图 3 (网络版彩图) (a) NiO前驱物粉末的DSC-TG曲线和(b)不同温度退火处理NiO薄膜的XRD谱图

Figure 3 (Color online) (a) DSC-TG curves for NiO precursor powders and (b) XRD spectra of NiO films annealed at different temperatures.

图 4 (网络版彩图)不同温度退火处理NiO薄膜的(a) Ni 2p和(b) O 1s能级的XPS谱图

Figure 4 (Color online) XPS spectra of (a) Ni 2p and (b) O 1s core levels for NiO films annealed at different temperatures.

配比的NiO. 另一方面, 由O 1s能级的XPS谱图(图4(b))可知, 350°C退火处理NiO薄膜位于528.6 eV的结合能峰在400°C退火处理后向高结合能方向蓝移到528.8 eV, 对应于NiO中Ni-O键的O²⁻结合能. 此外, 位于530.5 eV的肩峰则来自薄膜中残留的羟基-OH^[30], 随着退火温度的升高, -OH峰强度明显降低, 这表明加热退火处理可有效去除反应过程中残留的有机官能团. 综合以上分析, 500°C退火处理的NiO薄膜为完全化学配比的NiO多晶薄膜, 基本无反应残留物. 因此, 500°C退火处理为制备NiO薄膜的最佳退火温度.

接下来, 我们利用紫外-可见光分光光度计测量了500°C退火处理NiO薄膜的UV-Vis吸收谱. 如图5(a)所示, 薄膜样品在360 nm附近有一个明显的吸收边. 将图5(a)在坐标系 $(ah\nu)^2-h\nu$ 中重新绘制得到图5(b), 根据线性直线部分的切线在横坐标上的截距可推算出NiO薄膜的光学带隙(Optical Band Gap)约为3.19 eV, 这与文献报道的NiO薄膜光学带隙值(3.14–4.0 eV)相吻合^[31].

2.2 PbI₂薄膜和CH₃NH₃PbI₃薄膜的微结构分析

我们首先对比研究了不同纯度PbI₂粉末旋涂制备的PbI₂薄膜及后续反应生成的CH₃NH₃PbI₃薄膜的表面形貌. 我们分别选用纯度为95%和99.99%的PbI₂粉末在相同的制备工艺下配制成旋涂溶液, 然后旋涂成膜. 薄膜表面形貌的SEM照片分别如图6(a)和(b)所示: 95%纯度PbI₂旋涂而成的薄膜表面呈片状堆积, 膜面高低起伏较大, 不能完全覆盖NiO空穴传输层; 而99.99%纯度的PbI₂旋涂而成的薄膜由细片密排而成, 完全覆盖了底部的NiO空穴传输层. 造成这一明显差异的原因是低纯度PbI₂粉末通常含有不溶于DMF的Pb(OH)I

杂质^[32], 因此其在DMF中的溶解度和分散性都相对较差. 相比95%纯度的PbI₂粉末, 99.99%纯度的PbI₂粉末不仅更易溶于DMF, 而且溶液长时间静置后也不会出现分层或沉淀现象, 因此旋涂制备的PbI₂薄膜更均匀, 微粒粒径更小, 比表面积更大, 更有利于后续与MAI反应生成CH₃NH₃PbI₃薄膜.

将以上两种旋涂而成的PbI₂薄膜分别浸入预先配制好的MAI溶液中均可反应生成CH₃NH₃PbI₃薄膜, 但95%纯度PbI₂薄膜反应生成的CH₃NH₃PbI₃薄膜表面凹凸不平(图6(c)); 而99.99%纯度PbI₂薄膜反应生成的CH₃NH₃PbI₃薄膜更为平整致密(图6(d)), 平均晶粒粒径约150 nm. 我们的文献调研结果表明, 当利用旋涂法制备CH₃NH₃PbI₃薄膜时, 用于配置前驱体溶液的PbI₂粉末纯度会直接影响CH₃NH₃PbI₃薄膜的结晶程度、晶粒尺寸以及晶界的多少, 从而最终影响器件的光伏性能. Chang等人^[33]和Yao等人^[34]研究发现: 低纯度PbI₂富含的金属杂质(Sn, In, Fe等)不仅会成为光散射中心, 降低钙钛矿薄膜的光吸收率, 还会成为载流子俘获中心, 缩短光生载流子的寿命同时增大非辐射性电子-空穴复合几率, 从而降低器件的光电转换效率. 而高纯度PbI₂不仅杂质含量低, 而且制备出的钙钛矿薄膜结晶性更好, 晶粒尺寸更大, 能有效降低薄膜中晶界的体积比, 从而显著提升器件的光伏性能. 综合上述表面形貌分析结果, 本文后续实验中只选用99.99%纯度PbI₂粉末旋涂制备钙钛矿薄膜. 图7为优化条件下制备的CH₃NH₃PbI₃薄膜的XRD图谱, 除了ITO衬底的衍射峰(星号*标注)外, 薄膜各晶面衍射峰的角度与四方晶系CH₃NH₃PbI₃的标准图谱^[35]一致, 这表明我们选用99.99%纯度PbI₂粉末经两步溶液反应法成功制备出了平整致密、完全化学配比的CH₃NH₃PbI₃结

图 5 (网络版彩图)500°C退火处理的NiO薄膜的(a)紫外-可见光吸收谱和(b)在 $(ah\nu)^2-h\nu$ 坐标系中绘制的谱图
Figure 5 (Color online) (a) UV-Vis absorption spectrum and (b) $(ah\nu)^2-h\nu$ plot for the 500°C-annealed NiO film.

图 6 纯度分别为95%和99.99%的 PbI_2 粉末配置溶液旋涂而成的 PbI_2 薄膜((a), (b))以及后续反应生成的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜((c), (d))的SEM照片

Figure 6 SEM images of PbI_2 films ((a), (b)) and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films ((c), (d)) fabricated with PbI_2 powders with a purity of 95% and 99.99%, respectively.

晶薄膜.

2.3 电池单元微结构和光伏性能表征

在优化条件下制备的厚约250 nm的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸光层上旋涂厚约50 nm的PCBM电子传输层, 再利用热蒸镀法沉积制备厚约150 nm的Ag电极, 即可得到有效面积为 9 mm^2 的ITO/ NiO / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/Ag平面倒置异质结型电池单元. 图8(a)展示的是电池单元横截面的SEM照片, 可以清楚地看到, 结晶良好的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸光层与 NiO 空穴传输层和PCBM电子传输层紧密接触, 界面平整清晰. 我们分别选择 350°C , 400°C

图 7 (网络版彩图)优化条件下制备的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的XRD图谱(*星号代表来至ITO玻璃衬底的衍射峰)

Figure 7 (Color online) XRD spectrum of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film fabricated with optimized condition (* represents diffraction peaks of ITO glass).

和 500°C 退火处理 NiO 薄膜为HTL制备成电池单元, 在大气氛围中模拟太阳光源辐照下测试所得的电流-电压(I - V)曲线如图8(b)所示. 对比研究发现, 电池单元的PCE随着退火温度升高而增加: 350°C 退火处理 NiO 薄膜制备器件的PCE仅有4.08%, 400°C 退火处理 NiO 薄膜制备器件的PCE提高到4.62%, 而 500°C 退火处理 NiO 薄膜制备器件的PCE则提高到了7.63%, 如表1所示. 这是因为高温退火不仅有效去除了 NiO 薄膜中残留的有机杂质, 而且使得薄膜更平整致密, 结晶度更高, 从而增强了其电荷传输能力, 使得器件性能显著提升. 值得注意的是, 500°C 退火处理 NiO 薄膜制备电

图 8 (网络版彩图) (a) ITO/ NiO / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/Ag电池单元横截面SEM照片和(b)不同温度退火 NiO 薄膜为HTL的电池单元的 I - V 曲线图

Figure 8 (Color online) (a) Cross-section SEM image of the ITO/ NiO / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/Ag solar cell and (b) I - V curves for solar cells with NiO -HTL annealed at different temperatures.

表 1 不同温度退火处理NiO层为HTL的电池单元主要光伏特性参数**Table 1** Performance of solar cells with NiO-HTL annealed at different temperatures (T_a)

T_a (°C)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
350	7.29	0.93	40.09	4.08
400	9.37	0.88	33.85	4.62
500	9.09	1.04	50.06	7.63

池单元的开路电压 V_{oc} 高达1.04 V, 明显优于类似制备条件下以NiO为空穴传输层的有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的 V_{oc} (约0.6–0.998 V)^[35–37], 但遗憾的是电池单元的短路电流 J_{sc} 仅为9.09 mA/cm², 电池填充因子FF也相对较低(50.06%), 所以计算出的有效PCE仅为7.63%.

本文制备电池单元性能不高的主要原因有以下两点: 一是500°C退火处理NiO薄膜依然未能很好地覆盖基板, 存在不少“针孔”(图2(c)). 而Chen等人^[38]的实验结果已经证明NiO薄膜表面的针孔是导致器件FF与 J_{sc} 不高的主要原因. 在以后的工作中, 我们将进一步提高NiO薄膜的致密性. 第二个主要原因是CH₃NH₃PbI₃吸光层中存在较多的点缺陷. 理论计算表明, 常见的碘离子I⁻和碘空位V_I缺陷都具有较低的形成能(0.1–0.6 eV)^[39,40], 因此会在CH₃NH₃PbI₃的导带底和价带顶产生一些浅层缺陷能级^[41]. 如图9所示, 这些缺陷能级会捕获部分光生载流子, 缩短光生载流子的寿命与扩散长度, 从而降低电池输出光电流的大小. 因此, 减少CH₃NH₃PbI₃吸光层内部可能存在的点缺陷和杂质, 提高薄膜结晶度, 增大晶粒粒径从而减少晶粒之间可能存在的界面缺陷可以有效地提高电池输出的光电流, 从而提高电池转化效率^[42].

图 9 (网络版彩图)钙钛矿太阳能电池工作原理示意图**Figure 9** (Color online) Schematic diagram of working principle for perovskite solar cells.

3 结论

本文对比研究了退火处理对旋涂制备NiO薄膜表面形貌的影响, 然后在优化制备条件下(前驱体溶液浓度0.75 mol/L, 500°C退火)制备出平整致密均匀的NiO多晶薄膜为空穴传输层. 然后对比研究了PbI₂粉末纯度对两步溶液反应法生成的CH₃NH₃PbI₃薄膜平整致密度和晶粒粒径的影响, 在优化制备条件(99.99%纯度)下获得平整致密, 平均粒径约150 nm的完全化学配比的CH₃NH₃PbI₃吸光层. 最后组装成的ITO/NiO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Ag平面倒置异质结电池单元在大气环境中测试的光电转化效率可达7.63%, 开路电压 V_{oc} 高达1.04 V. 虽然其光电转化效率还有待于进一步提高, 但是其大于1 V的开路电压明显优于类似方法制备的其他以NiO为空穴传输层的有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池.

参考文献

- 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
- Im J H, Lee C R, Lee J W, et al. 6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell. *Nanoscale*, 2011, 3: 4088–4093
- Mei A, Li X, Liu L, et al. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Science*, 2014, 345: 295–298
- Park N G, Grätzel M, Miyasaka T, et al. Towards stable and commercially available perovskite solar cells. *Nat Energy*, 2016, 1: 16152
- Ren Z, Zhou J, Zhang Y, et al. Strategies for high performance perovskite/crystalline silicon four-terminal tandem solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2018, 179: 36–44

- 6 Ananthajothi P, Venkatachalam P. Tin chloride perovskite-sensitized core/shell photoanode solar cell with Spiro-MeOTAD hole transport material for enhanced solar light harvesting. *J Solid State Electrochem*, 2016, 20: 2633–2642
- 7 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%. *Sci Rep*, 2012, 2: 591
- 8 Docampo P, Ball J M, Darwich M, et al. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates. *Nat Commun*, 2013, 4: 2761
- 9 Namkoong G, Mamun A A, Ava T T. Impact of PCBM/C60 electron transfer layer on charge transports on ordered and disordered perovskite phases and hysteresis-free perovskite solar cells. *Org Electron*, 2018, 56: 163–169
- 10 Malinkiewicz O, Yella A, Lee Y H, et al. Perovskite solar cells employing organic charge-transport layers. *Nat Photon*, 2014, 8: 128–132
- 11 Irwin M D, Buchholz D B, Hains A W, et al. P-type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells. *Proc Natl Acad Sci*, 2008, 105: 2783–2787
- 12 Li L, Gibson E A, Qin P, et al. Double-layered NiO photocathodes for p-type DSSCs with record IPCE. *Adv Mater*, 2010, 22: 1759–1762
- 13 Park J H, Seo J, Park S, et al. Efficient $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells employing nanostructured p-type NiO electrode formed by a pulsed laser deposition. *Adv Mater*, 2015, 27: 4013–4019
- 14 Jeng J Y, Chen K C, Chiang T Y, et al. Nickel oxide electrode interlayer in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite/PCBM planar-heterojunction hybrid solar cells. *Adv Mater*, 2014, 26: 4107–4113
- 15 Teraji T, Isoya J, Watanabe K, et al. Homoepitaxial diamond chemical vapor deposition for ultra-light doping. *Mater Sci Semiconductor Process*, 2017, 70: 197–202
- 16 Liu M, Johnston M B, Snaith H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature*, 2013, 501: 395–398
- 17 Wang J T W, Ball J M, Barea E M, et al. Low-Temperature processed electron collection layers of graphene/ TiO_2 nanocomposites in thin film perovskite solar cells. *Nano Lett*, 2014, 14: 724–730
- 18 Murugadoss G, Thangamuthu R, Rajesh K M, et al. Air free fast solution annealing method for perovskite solar cells. *Mater Lett*, 2017, 205: 130–133
- 19 Becker M, Wark M. Controlling the crystallization and grain size of sequentially deposited planar perovskite films via the permittivity of the conversion solution. *Org Electron*, 2017, 50: 87–93
- 20 Yin X, Guan L, Yu J, et al. One-step facile synthesis of a simple carbazole-cored hole transport material for high-performance perovskite solar cells. *Nano Energy*, 2017, 40: 163–169
- 21 Yang F, Kang D W, Kim Y S. Improved interface of $\text{ZnO}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ by a dynamic spin-coating process for efficient perovskite solar cells. *RSC Adv*, 2017, 7: 19030–19038
- 22 Seo S, Park I J, Kim M, et al. An ultra-thin, un-doped NiO hole transporting layer of highly efficient (16.4%) organic-inorganic hybrid perovskite solar cells. *Nanoscale*, 2016, 8: 11403–11412
- 23 Liang K, Mitzi D B, Prikas M T. Synthesis and characterization of organic-inorganic perovskite thin films prepared using a versatile two-step dipping technique. *Chem Mater*, 1998, 10: 403–411
- 24 Xiao G, Shi C, Li L, et al. A 200-nm length TiO_2 nanorod array with a diameter of 13 nm and areal density of $1100 \mu\text{m}^{-2}$ for efficient perovskite solar cells. *Ceramics Int*, 2017, 43: 12534–12539
- 25 Chtouki T, Soumahoro L, Kulyk B, et al. Comparison of structural, morphological, linear and nonlinear optical properties of NiO thin films elaborated by spin-coating and spray pyrolysis. *Optik-Int J Light Electron Opt*, 2017, 128: 8–13
- 26 Ukoba K O, Eloka-Eboka A C, Inambao F L. Review of nanostructured NiO thin film deposition using the spray pyrolysis technique. *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, 82: 2900–2915
- 27 Liu M, Wang Y, Li P, et al. Preparation and characterization of multilayer NiO nano-products via electrospinning. *Appl Surf Sci*, 2013, 284: 453–458
- 28 Tang L J, Chen X, Wen T Y, et al. A solution-processed transparent NiO hole-extraction layer for high-performance inverted perovskite solar cells. *Chem Eur J*, 2018, 24: 2845–2849
- 29 Zhu Z, Bai Y, Zhang T, et al. High-performance hole-extraction layer of sol-gel-processed NiO nanocrystals for inverted planar perovskite solar cells. *Angew Chem*, 2014, 126: 12779–12783
- 30 Manders J R, Tsang S W, Hartel M J, et al. Solution-processed nickel oxide hole transport layers in high efficiency polymer photovoltaic cells.

- [Adv Funct Mater](#), 2013, 23: 2993–3001
- 31 Mahmoud S A, Alshomer S, Tarawneh M A. Structural and optical dispersion characterisation of sprayed nickel oxide thin films. [J Modern Phys](#), 2011, 02: 1178–1186
- 32 Guo N, Zhang T, Li G, et al. A simple fabrication of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite for solar cells using low-purity PbI_2 . [J Semicond](#), 2017, 38: 014004
- 33 Chang J, Zhu H, Li B, et al. Boosting the performance of planar heterojunction perovskite solar cell by controlling the precursor purity of perovskite materials. [J Mater Chem A](#), 2016, 4: 887–893
- 34 Yao J, Yang L, Cai F, et al. The impacts of PbI_2 purity on the morphology and device performance of one-step spray-coated planar heterojunction perovskite solar cells. [Sustain Energy Fuels](#), 2018, 2: 436–443
- 35 Yao Z, Jones T W, Grigore M, et al. Tunable crystallization and nucleation of planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ through solvent-modified interdiffusion. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2018, 10: 14673–14683
- 36 Yin X, Yao Z, Luo Q, et al. High efficiency inverted planar perovskite solar cells with solution-processed NiO_x hole contact. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2017, 9: 2439–2448
- 37 Icli K C, Ozenbas M. Fully metal oxide charge selective layers for n-i-p perovskite solar cells employing nickel oxide nanoparticles. [Electrochim Acta](#), 2018, 263: 338–345
- 38 Chen W, Wu Y, Yue Y, et al. Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers. [Science](#), 2015, 350: 944–948
- 39 Zhu X, Lee J, Lu W D. Iodine vacancy redistribution in organic-inorganic halide perovskite films and resistive switching effects. [Adv Mater](#), 2017, 29: 1700527
- 40 Haruyama J, Sodeyama K, Han L, et al. First-principles study of ion diffusion in perovskite solar cell sensitizers. [J Am Chem Soc](#), 2015, 137: 10048–10051
- 41 Yin W J, Shi T, Yan Y. Unusual defect physics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cell absorber. [Appl Phys Lett](#), 2014, 104: 063903
- 42 Han J, Yin X, Nan H, et al. Enhancing the performance of perovskite solar cells by hybridizing SnS quantum dots with $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. [Small](#), 2017, 13: 1700953

Photovoltaic characteristics of organic-inorganic hybrid perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ solar cells with NiO hole transport layer

ZHAI WenJing, XING YuZhi, ZHANG Ye, WANG YingYue, LI LuTao, WEI MingLong, JIANG Xue & QIU XiaoYan^{*}

School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

Since it was firstly reported in 2009, organic-inorganic hybrid perovskite solar cells based on halide elements have been one of promising new-type solar cells in replacement of traditional silicon-based solar cells due to their simple fabrication technology and high power conversion efficiency (PCE). However, in order to guarantee high PCE, they usually need expensive organic hole/electron transport materials, which is not conducive to cost reduction. In this paper, we choose NiO, one of cheap and stable inorganic oxide materials, as the hole transport material. 40 nm-thick NiO film is firstly deposited on ITO-covered glasses by using spin-coating method, then 250 nm-thick $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films with an average grain size of about 150 nm is deposited on it by using two-step solution method under optimized conditions. After covering it with a 50 nm-thick PCBM film and 150 nm-thick Ag top electrodes, an inverted-planar-structure of solar cell based on ITO/NiO/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/Ag is obtained. Surface morphology and crystal structure of NiO films annealed at different temperatures has been studied, as well as photovoltaic properties of solar cells fabricated. Comparative experimental results reveal that the 500°C-annealed NiO film is dense, and smooth with a relatively good crystallinity. Under simulated solar radiation in atmosphere condition, the unsealed solar cell with the 500°C-annealed NiO hole transport layer exhibits a PCE of ~7.63% and an open-circuit voltage V_{oc} of >1 V. This V_{oc} value is higher than that of other organic-inorganic hybrid perovskite solar cells with NiO hole transport layer fabricated under similar condition.

organic-inorganic hybrid perovskite film, NiO hole transport layer, photovoltaic characteristic

PACS: 84.60.Jt, 61.66.Hq, 73.50.Pz

doi: [10.1360/SSPMA2018-00214](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00214)