

DOI: 10.13208/j.electrochem.160141

Artical ID:1006-3471(2016)04-0382-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(4): 382-389

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 基于 $\text{WO}_x/\text{PEDOT:PSS}$ 复合空穴传输层的高效稳定平面异质结钙钛矿太阳电池

乔文远, 郭 强, 李 聪, 马 爽, 王福芝, 戴松元\*, 谭占鳌\*

(华北电力大学新型薄膜太阳电池北京市重点实验室, 北京 102206)

**摘要:** 在基于钙钛矿/富勒烯平面异质结的钙钛矿太阳电池中, PEDOT:PSS是最常使用的空穴传输材料. 但PEDOT:PSS呈酸性, 会腐蚀金属氧化物透明电极, 使器件的电极界面稳定性欠佳. 本文将高功函的氧化钨( $\text{WO}_x$ )插入到PEDOT:PSS和FTO之间, 形成 $\text{WO}_x/\text{PEDOT:PSS}$ 复合空穴传输层, 这样既可以避免PEDOT:PSS与FTO直接接触, 提高器件的稳定性, 又可以进一步降低电极界面的接触势垒, 从而提升器件的性能. 作者研究了复合传输层对透光率、钙钛矿形貌、钙钛矿结晶、光伏性能及器件稳定性的影响. 基于 $\text{WO}_x/\text{PEDOT:PSS}$ 复合空穴传输层的电池效率可以达到12.96%, 比单纯的PEDOT:PSS的电池效率(10.56%)提升了22.7%, 同时器件的稳定性也得到大幅改善.

**关键词:** 平面异质结; 钙钛矿太阳电池; 空穴传输层; 氧化钨; 稳定性

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

有机-无机金属卤化物钙钛矿材料 (如 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$ ) 具有高的载流子迁移率、宽的吸收光谱、高光吸收系数和简易的制备方法, 是一种优异的太阳光吸收转换材料<sup>[1-2]</sup>. 近年来, 基于这类材料的钙钛矿太阳电池以其迅速提升的效率、简单的器件结构、较低的成本等优点引起了国际社会的广泛关注<sup>[3]</sup>. 2009 年首次报道钙钛矿太阳电池时, 其光电转化效率不足 4%<sup>[4]</sup>, 仅 6 年时间, 现效率已提高到 21.0%<sup>[5]</sup>. 近年来, 大多数科研工作者都主要将精力投入到了如何提高钙钛矿太阳电池的效率的工作中, 而稳定性则通常被放在次要的位置. 因此, 在美国可再生能源实验室 (NREL) 发布的效率图表中, 钙钛矿太阳电池的效率值均有“未稳定 (Not Stabilized)”的标注. 要想让高效的钙钛矿太阳电池得到广泛的实际应用, 其光稳定性和热稳定性方面的问题必须得到解决. 在稳定性研究方面, 很多研究团队做出了出色的贡献. 清华大学王立铎课题组总结了钙钛矿太阳电池所处的环境 (氧气、水、紫外线、温度) 对其稳定性所造成的影响<sup>[6]</sup>. 新加坡南洋理工大学范红金课题组讨论了提高钙钛矿太阳电池稳定性的常用

方法<sup>[7]</sup>, 如调控钙钛矿材料中各组分的计量比, 在空穴传输材料中加入添加剂, 使用聚合物或者无机材料作为传输材料等. 华中科技大学韩宏伟课题组使用碳电极制备的可印刷无空穴传输材料的介孔结构太阳电池, 在取得 15.57% 的光电转换效率同时, 在光照 1000 h 以上仍表现出良好的稳定性<sup>[8]</sup>. 日本国立材料研究所韩礼元课题组制备出面积大于  $1\text{ cm}^2$ , 光电转化效率超过 15% 的钙钛矿太阳电池, 并且在光照 1000 h 以上仍然保持着 90% 以上的效率<sup>[9]</sup>. 美国加州大学洛杉矶分校的杨阳课题组利用无机电子传输层和无机空穴传输层钙钛矿太阳电池, 在高效的同时还表现出优异的稳定性<sup>[10]</sup>.

在基于钙钛矿/富勒烯平面异质结的钙钛矿太阳电池中, 聚(3,4-乙炔基二氧噻吩) 掺杂聚苯乙烯磺酸 (PEDOT:PSS) 是最常使用的空穴传输材料. PEDOT:PSS 是一种透明导电聚合物, 在聚合物太阳电池中被用来作为阳极修饰层修饰金属氧化物透明电极. 目前, PEDOT:PSS 已被成功地移植到钙钛矿太阳电池中作为空穴传输层, 但 PEDOT:PSS 本身的性质会对电池光电转换效率和稳定性带来

收稿日期: 2016-01-26, 修订日期: 2015-03-01 \* 通讯作者, Tel: (86-10)61772186, E-mail: tanzhanhao@ncepu.edu.cn, sydai@ncepu.edu.cn

江苏省科技支撑项目 (No. BE2014147-4) 和北京市科技计划项目 (No. Z141100003314003) 资助

一些不利的影响. PEDOT:PSS 的酸性( $\text{pH} = 1 \sim 2$ )会腐蚀 FTO, 增加 FTO 电阻, 影响电极界面的稳定性. 同时, 作为空穴传输层, PEDOT:PSS 的电子阻挡性能也不够理想<sup>[11-13]</sup>. 近年来, 一些金属氧化物(例如 MoO<sub>3</sub><sup>[14]</sup>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[14]</sup>、IrO<sub>x</sub><sup>[15]</sup>、NiO<sub>x</sub><sup>[16]</sup>、WO<sub>x</sub>)由于其优良的空穴提取性能已被广泛地用作阳极修饰层应用于各类太阳能电池中. 其中, WO<sub>x</sub> 作为空穴注入层被应用于有机发光二极管(OLED)中以减少聚合物和电极界面的势垒, 从而提升了器件效率<sup>[17-18]</sup>. 另外, WO<sub>x</sub> 作为阳极修饰层应用于有机聚合物太阳能电池中, 可以降低串联电阻, 进而提高电池的短路电流密度和填充因子<sup>[19]</sup>.

本文中, 作者将异丙醇钨的异丙醇溶液通过旋涂法, 在空气中 150 °C 下热退火制备一层 WO<sub>x</sub> 薄膜插入到 FTO 和 PEDOT:PSS 之间, 形成 WO<sub>x</sub>/PEDOT:PSS 复合空穴传输层, 避免导电玻璃与 PEDOT:PSS 直接接触, 从而提高器件的稳定性, 同时进一步降低电极界面的接触势垒, 提升了器件的性能. 经过测试, 加入 WO<sub>x</sub>/PEDOT:PSS 复合空穴传输层的钙钛矿太阳能电池在 AM 1.5G、100 mW·cm<sup>-2</sup> 光照的条件下, 效率可以达到 12.96%, 比单纯的 PEDOT:PSS 作为空穴传输层的电池效率(10.56%)提升了 22.7%.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

掺氟的氧化锡导电玻璃(FTO)购于武汉格奥公司. 异丙醇钨溶液(溶于异丙醇, 5%,  $w \cdot V^{-1}$ ), N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和碘化铅(99.999%)购于 Alfa Aesar. 聚(3,4-乙炔基二氧噻吩)掺杂聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS, Clevious P VP AI 4083)购于 H. C. Stark. 甲胺溶液(33%, by mass, 无水乙醇溶液)、氢碘酸(57%, by mass, 水溶液)和异丙醇(99.8%)购于 Acros. 富勒烯衍生物(PC<sub>60</sub>BM)购置于 Solarmer. 这些材料均直接使用, 未进行进一步提纯处理.

器件的电流密度-电压( $J-V$ )曲线是在手套箱内氮气氛围下测试的. 测量仪器型号为 Keithley 2400, 由计算机通过 Lab view 软件控制测量方法和过程. 用 500W 氙灯与 AM1.5 的滤光片组合作为模拟太阳光的白光光源(日本 San-Ei XES-70S1. AAA, 光斑尺寸 70 mm × 70 mm), 光强为 100 mW·cm<sup>-2</sup>. 电池的外量子效率(EQE)是利用台湾光焱科技股份有限公司生产的 QE-R 型太阳能

电池全方位量子效率测量仪在计算机控制下进行自动进行测量, 每一波段处的光强由标准硅电池进行标定, EQE 在室温大气环境下进行测试. 薄膜的表面形貌使用美国安捷伦科技有限公司生产的 5500 型原子力显微镜的轻敲模式在大气环境中测量, 薄膜的表面和截面形貌通过扫描电子显微镜(日本日立公司, SU8010)进行进一步测量. 薄膜的光透射率使用日本岛津公司生产的 UV-2450 型紫外-可见光分光光谱仪(加上 XRD 和膜厚的测试仪器)测量.

### 1.2 甲基碘氨的合成

甲基碘氨(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I)是根据已发表的文献所述方法来合成的<sup>[20]</sup>. 将 34 mL 甲胺的无水乙醇溶液(33%, by mass)与 38 mL 氢碘酸水溶液(57%, by mass)在氮气氛围下混合, 然后在 0 °C 下搅拌 2 h. 使用旋转蒸发器将混合溶液在 50 °C 下蒸发 1 h, 回收白色沉淀物. 将产物用乙醚洗涤 3 次, 最后在真空烘箱中 60 °C 干燥 24 h 后即得白色 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I 粉末.

### 1.3 器件制备过程

使用浓盐酸和锌粉将 FTO( $R_s = 10 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ )刻蚀出所需的面积, 然后将刻蚀好的 FTO 基片放入超声清洗机中, 依次用洗洁精溶液、清水、去离子水、丙酮、异丙醇各超声洗涤两次, 每次 15 min. 洗涤后将基片在 150 °C 烘烤 10 min 除去表面溶剂, 然后放入紫外-臭氧(UVO)处理机中对 FTO 表面进行处理, 时间为 15 min, 去除表面有机物的同时提高功函数. 随后用匀胶机将异丙醇稀释的 1.5 mg·mL<sup>-1</sup> 异丙醇钨溶液以 4000 r·min<sup>-1</sup> 旋涂在 FTO 表面, 在空气中 150 °C 热退火 10 min. 将低温保存的 PEDOT:PSS 溶液利用搅拌机搅拌解冻, 并用 0.45 μm 的聚四氟乙烯滤头将其过滤. 用匀胶机以 3000 r·min<sup>-1</sup> 的转速旋涂 PEDOT:PSS 溶液, 在空气中 150 °C 热退火 15 min. PEDOT:PSS 的厚度为 32 nm, WO<sub>x</sub>/PEDOT:PSS 的厚度为 40 nm. 退火完成后将基片迅速移到氮气氛围的手套箱中, 防止 PEDOT:PSS 因其本身的吸湿性对器件性能造成影响. 将溶于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的 PbI<sub>2</sub> 溶液(350 mg·mL<sup>-1</sup>)以 2000 r·min<sup>-1</sup> 旋涂在基底上, 然后以 2000 r·min<sup>-1</sup> 旋涂溶于异丙醇的 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I 溶液(40 mg·mL<sup>-1</sup>), 在氮气氛围中 100 °C 热退火 1 h, 得钙钛矿薄膜. 将溶于氯苯的 PC<sub>60</sub>BM (30 mg·mL<sup>-1</sup>)以 3000 r·min<sup>-1</sup> 旋涂在钙钛矿上, 最后将基片移到真

空蒸镀室内蒸镀 100 nm Al 作为电池的负极。

## 2 结果与讨论

为确认引入的  $\text{WO}_x$  是否会与钙钛矿形成竞争吸光,作者研究了修饰前后薄膜的光透射特性.图 1 分别为 FTO 基底、FTO 上的 PEDOT:PSS 薄膜和 FTO 上的  $\text{WO}_x$ /PEDOT:PSS 双层薄膜的透射光谱曲线. FTO/ $\text{WO}_x$ /PEDOT:PSS 基底的透射率和 FTO/PEDOT:PSS 相比,在 300 nm ~ 900 nm 的波长范围内并没有明显的下降,说明增加的  $\text{WO}_x$  薄膜对于光的透射并没有造成较大的负面影响.而 FTO/PEDOT:PSS 基底相比单独的 FTO 基底,在波长 350 nm ~ 500 nm 范围内光的透射率略有增加,这可归功于 FTO 经过 PEDOT:PSS 修饰,其表面粗糙度得到了一定的降低,从而降低了光的散射<sup>[2]</sup>.

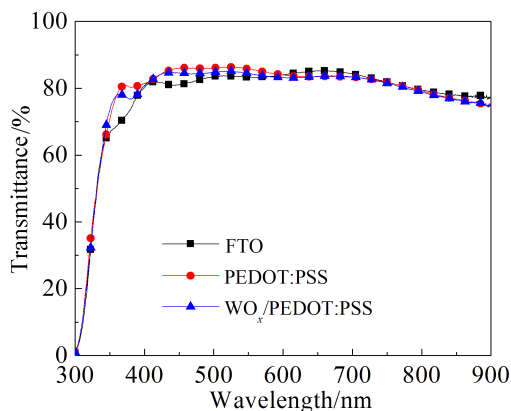


图 1 FTO 基底、FTO 上旋涂的 PEDOT:PSS 薄膜以及 FTO 上旋涂的  $\text{WO}_x$ /PEDOT:PSS 薄膜的透射光谱

Fig. 1 Optical transmission spectra of bare FTO glass, the PEDOT:PSS layer on FTO glass and  $\text{WO}_x$ /PEDOT:PSS layer on FTO glass

基底的形貌显著影响在其表面生长的钙钛矿薄膜的形貌.作者分别用原子力显微镜(AFM)和扫描电镜(SEM)研究了基底和钙钛矿薄膜的表面形貌.图 2 分别为 FTO、FTO/PEDOT:PSS、FTO/ $\text{WO}_x$ /PEDOT:PSS 薄膜表面形貌的 AFM 照片.图 2A 为 FTO 的表面形貌,其均方根粗糙度(rms)为 8.95 nm.图 2B 为 FTO 上制备的 PEDOT:PSS 薄膜的表面形貌,其 rms 为 7.72 nm,相比较于单独的 FTO 有所降低,而  $\text{WO}_x$ /PEDOT:PSS 双层薄膜(图 2C)的 rms 为 7.13 nm,得到了进一步的降低.均方根粗糙度的降低表明,使用 PEDOT:PSS 修饰 FTO 可以使表面形貌变得更加平整,而加入  $\text{WO}_x$  作为空

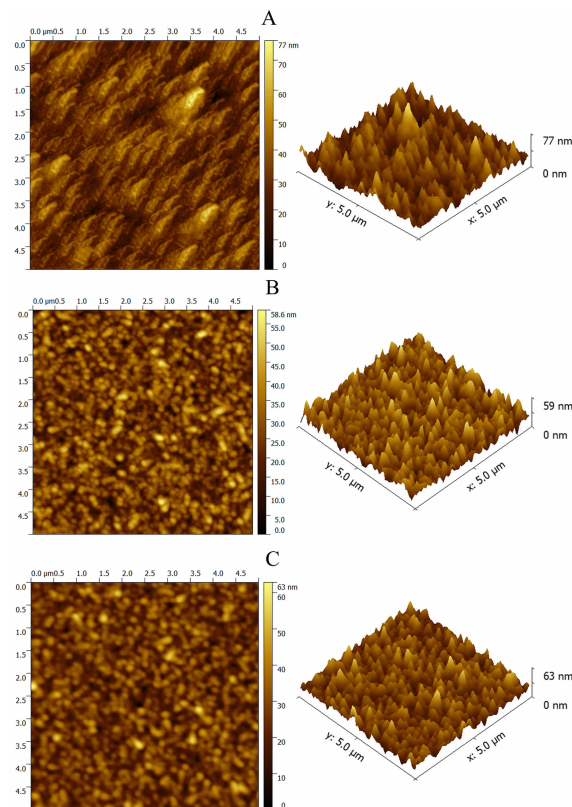


图 2 FTO 基底 (A)、PEDOT:PSS 旋涂于 FTO 基底 (B)、 $\text{WO}_x$ /PEDOT:PSS 旋涂于 FTO 基底 (C) 的表面 AFM 形貌

Fig. 2 AFM images of bare FTO glass without the buffer layer (A), the PEDOT:PSS layer on FTO glass (B) and  $\text{WO}_x$ /PEDOT:PSS layer on FTO glass (C)

穴传输层后的薄膜表面形貌的平整度获得进一步的改善,这有助于减少器件产生的漏电流。

图 3 给出了 FTO 基底以及在基底上制备的钙钛矿薄膜的表面扫描电子显微镜 (SEM) 照片.图 3A、3B 分别为 FTO 和 FTO/ $\text{WO}_x$  表面的 SEM 照片,可以看出二者表面导电性有明显不同,证明了 FTO 表面存在  $\text{WO}_x$ .图 3C、3D 分别为 FTO/PEDOT:PSS/Perovskite、FTO/ $\text{WO}_x$ /PEDOT:PSS/Perovskite 表面的 SEM 照片,相似的图像表明将  $\text{WO}_x$  插入到 PEDOT:PSS 和 FTO 之间对于钙钛矿的结晶未产生负面影响。

薄膜结晶质量的优劣对于电池的光电性能至关重要.图 4A 为  $\text{WO}_x$  在 FTO 基底上的 XRD 谱图,在  $26.8^\circ(110)$ 、 $34.1^\circ(101)$ 、 $38.1^\circ(200)$ 、 $51.8^\circ(211)$  是 FTO 的特征峰<sup>[2]</sup>.图 4A、4B 拥有几乎相同的特征峰,说明低温处理的  $\text{WO}_x$  薄膜并没有明显的结晶.图 4C、4D 是钙钛矿在两种不同基底上的



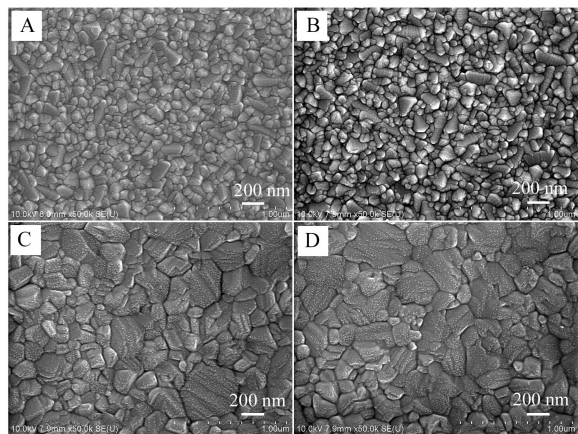


图 3 FTO(A)、FTO/WO<sub>x</sub>(B)、FTO/PEDOT:PSS/Perovskite(C)、FTO/WO<sub>x</sub>/PEDOT:PSS/Perovskite(D)表面的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of bare FTO glass without the buffer layer (A), the WO<sub>x</sub>/PEDOT:PSS layer on FTO glass (B), Perovskite layer on PEDOT:PSS modified FTO glass (C), Perovskite layer on WO<sub>x</sub>/PEDOT:PSS modified FTO glass (D)

XRD 衍射谱图. 在 14.3°(110)、28.6°(220)、32.1°(312)和 40.9°(224)是 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 型钙钛矿晶体的特征峰<sup>[23-24]</sup>,而在图 4C、4D 中并没有出现 PbI<sub>2</sub> 的特征峰<sup>[25-26]</sup>,说明 PbI<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>I 已经完全反应形成了 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> 钙钛矿晶体.

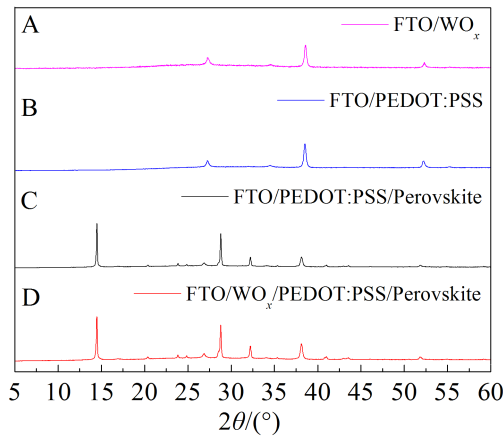


图 4 FTO/WO<sub>x</sub>(A)、FTO/PEDOT:PSS(B)、FTO/PEDOT:PSS/Perovskite(C)、FTO/WO<sub>x</sub>/PEDOT:PSS/Perovskite(D)的 X-射线衍射谱图

Fig. 4 X-ray diffraction (XRD) patterns of FTO/WO<sub>x</sub> substrate (A), FTO/PEDOT:PSS substrate (B), FTO/PEDOT:PSS/Perovskite (C) and FTO/WO<sub>x</sub>/PEDOT:PSS/Perovskite (D)

为研究 WO<sub>x</sub> 空穴传输层对钙钛矿太阳能电池性能的影响,作者制备了结构如图 5A 所示的平面异质结钙钛矿太阳能电池,依次为 FTO/WO<sub>x</sub>/PEDOT:PSS/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/PCBM/Al. 电池的截面 SEM 照片如图 5B 所示,各层界面清晰. 图 5C 给出了太阳能电池中所使用的各种材料的能级示意图. WO<sub>x</sub><sup>[19]</sup>、PEDOT:PSS<sup>[27]</sup>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub><sup>[27]</sup>、PC<sub>60</sub>BM<sup>[28]</sup>的 LUMO 能级和 HOMO 能级均从相关的参考文献中所获得. WO<sub>x</sub> 的 HOMO 能级和 LUMO 能级分别为 7.0 eV 和 4.4 eV,高功函的 WO<sub>x</sub> 作为空穴传输层有利于阳极界面的空穴传输,同时可以产生一个较高的内建电场,从而有利于激子分离后所产生的载流子的传输,因而 WO<sub>x</sub> 作为空穴传输层可以表现出较高的空穴收集率<sup>[19]</sup>.

为详细研究使用 WO<sub>x</sub>/PEDOT:PSS 双层空穴传输层的钙钛矿太阳能电池的光电性能,作者设计了没有 WO<sub>x</sub> 的对比器件,其结构为 FTO/PEDOT:PSS/Perovskite/PC<sub>60</sub>BM/Al. 图 6A 是在黑暗中测试的电流-电压(*J-V*)曲线,没有 WO<sub>x</sub> 的对比器件在±1.5 V 的整流比为 2.3 × 10<sup>4</sup>. 加入 WO<sub>x</sub> 后,器件的整流比提高到 3.6 × 10<sup>4</sup>. 加入 WO<sub>x</sub> 作为空穴传输层的器件整流比获得提升,从而在正电压下可以获得更高的注入电流,而在负电压下漏电流会变得更小. 图 6B 表示在 AM 1.5G、100 mW·cm<sup>-2</sup> 光照的条件下所测试的有无 WO<sub>x</sub> 器件的 *J-V* 曲线. 未使用 WO<sub>x</sub> 作为空穴传输层的器件光电转换效率(PCE)为 10.56%,短路电流密度(*J<sub>sc</sub>*)为 17.85 mA·cm<sup>-2</sup>,开路电压(*V<sub>oc</sub>*)为 0.90 V,填充因子(FF)为 65.04%. 而加入了 WO<sub>x</sub> 作为空穴传输层的器件,各项参数得到同时提升,光电转换效率为 12.96%,短路电流密度为 18.81 mA·cm<sup>-2</sup>,开路电压为 0.91 V,填充因子为 75.24%. 两者相比较而言,使用 WO<sub>x</sub>/PEDOT:PSS 复合空穴传输层的器件效率提升了 22.7%. 器件性能的提升主要归因于填充因子的增加. 这主要是因为 WO<sub>x</sub> 作为阳极修饰层所具有的较高的功函数,这提升了 WO<sub>x</sub> 和 PEDOT:PSS 界面的空穴传输和收集效率. 图 6C 表示有无 WO<sub>x</sub> 传输层器件的外量子效率(EQE). 外量子效率表示电池所收集到的电子数与入射光子数之比. 由图可知,有无 WO<sub>x</sub> 传输层器件的 EQE 曲线形状相似,在波长 350 nm ~ 500 nm 及 700 nm ~ 750 nm 的范围内,有 WO<sub>x</sub> 传输层器件的外量子效率相较于无 WO<sub>x</sub> 器件获得了一定的提升. 两种器件的 EQE

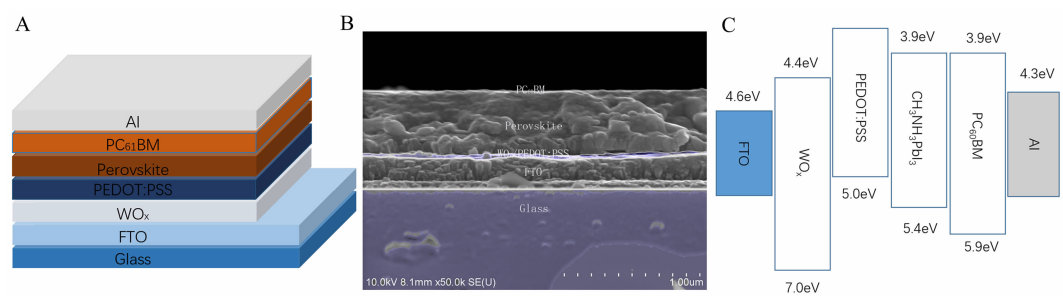


图 5 A. 器件结构;B. 器件横截面扫描电子显微镜(SEM)图像;C. 相关材料的能级示意图  
Fig. 5 A. Device structure; B. A high resolution cross-sectional SEM image of a solar cell; C. The energy levels of the corresponding materials

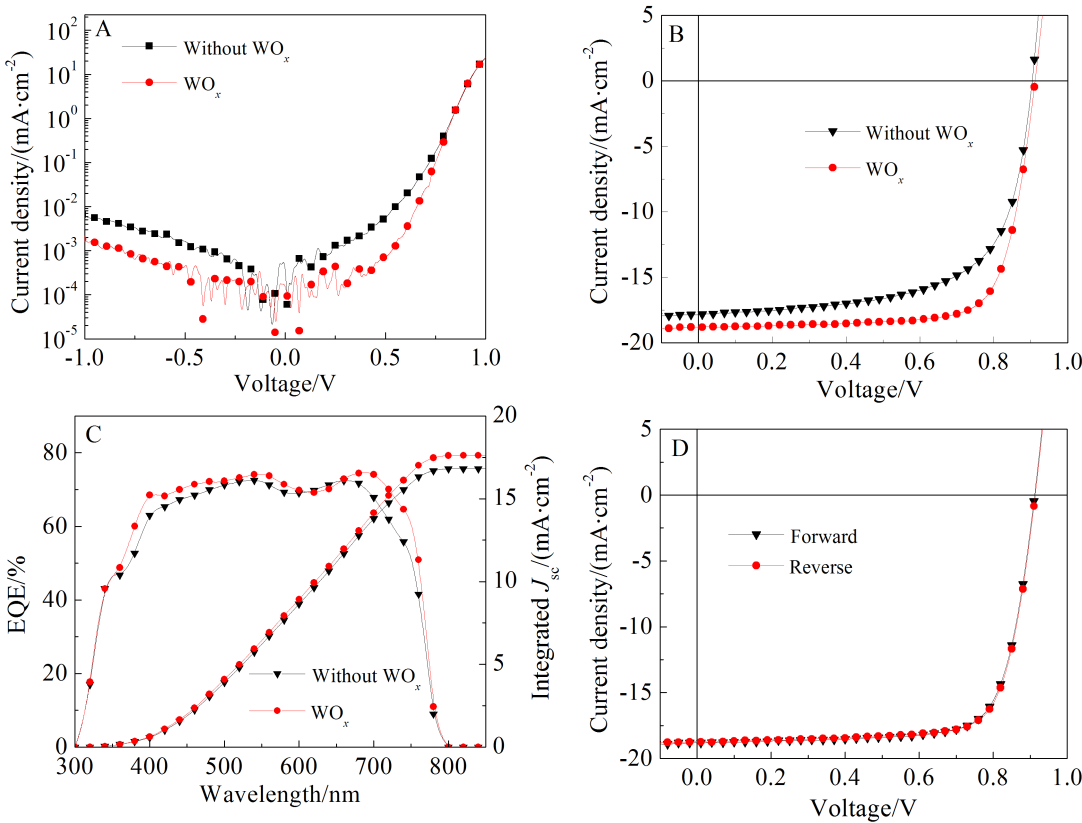


图 6 A. 器件在黑暗中的半对数  $J$ - $V$  曲线;B. 器件在 AM1.5G,  $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  光照下的  $J$ - $V$  曲线;C. 器件的 EQE;D. 器件的正反扫  $J$ - $V$  曲线  
Fig. 6 Photovoltaic performance of the devices. A. Semilogarithmic  $J$ - $V$  curves under the dark; B.  $J$ - $V$  curves under the illumination of AM 1.5G,  $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; C. External quantum efficiency (EQE) spectra; D.  $J$ - $V$  curves measured by forward and reverse scans

积分电流分别为 16.81 mA 和 17.6 mA, 这与  $J$ - $V$  测试得到的短路电流较为吻合. 有  $\text{WO}_x$  传输层的器件拥有更高的积分电流, 可归因于  $\text{WO}_x$  空穴传输层的引入提升了  $\text{WO}_x$  和 PEDOT:PSS 薄膜界面的空穴传输, 有效地抑制了电极界面处载流子的复合, 从而增大了电流的有效收集. 图 6D 为性能

最优的器件的正反扫  $J$ - $V$  曲线, 两条曲线几乎重合, 说明器件没有明显的迟滞现象.  
为研究引入  $\text{WO}_x$  空穴传输层对钙钛矿太阳能电池性能的影响, 作者在氮气环境下测试了有无  $\text{WO}_x$  空穴传输层的钙钛矿太阳能电池性能随时间的变化趋势, 如图 7 所示. 器件储存在黑暗常温的环

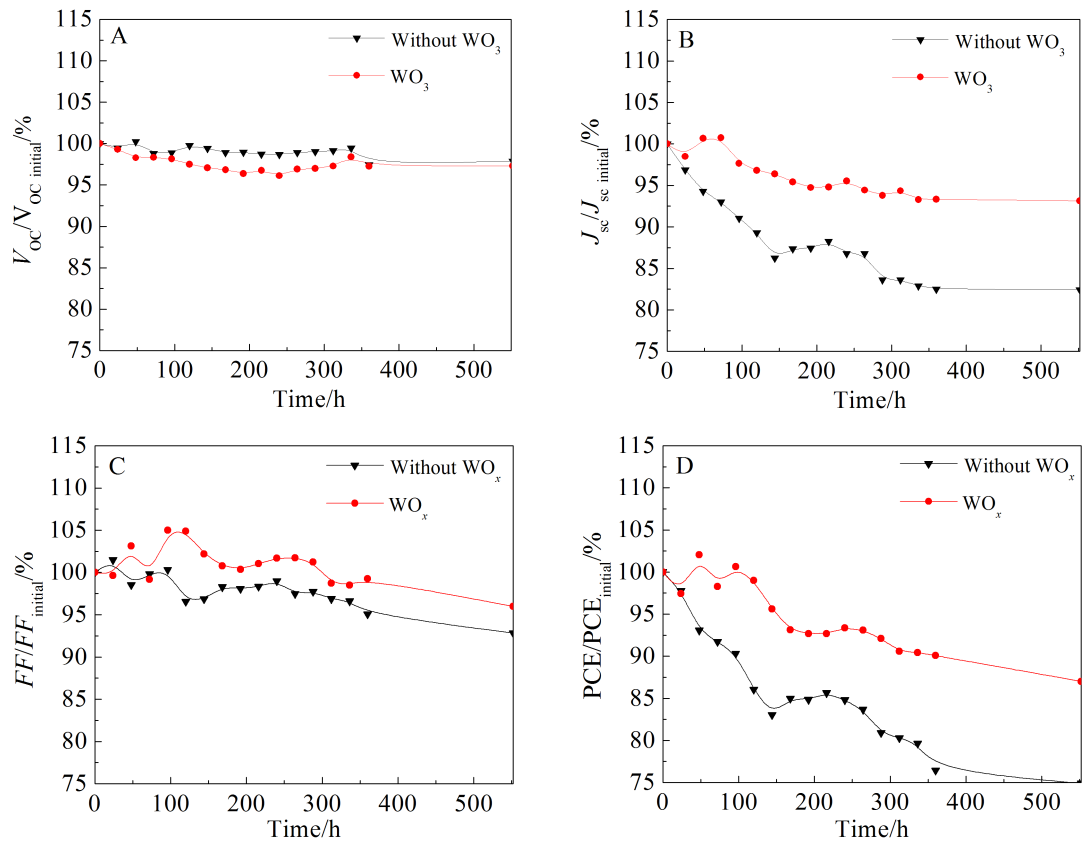


图 7 器件各参数的稳定性 A.  $V_{oc}$ ; B.  $J_{sc}$ ; C. FF; D. PCE  
Fig. 7 Long-term stability of the devices A.  $V_{oc}$ ; B.  $J_{sc}$ ; C. FF; D. PCE

境下,并定期在 AM 1.5G、100 mW·cm<sup>-2</sup> 光照的条件下测试器件的光电性能参数 ( $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、FF、PCE)。552 h(23 天)后,单独采用 PEDOT:PSS 作为空穴传输层的器件光电转换效率仅为初始值的 83.9%,而采用 WO<sub>x</sub>/PEDOT:PSS 复合空穴传输层的器件光电转换效率仍然保持初始值的 92.7%。器件效率的下降可主要归因于短路电流密度和填充因子的下降,而开路电压则基本没有改变。采用 WO<sub>x</sub>/PEDOT:PSS 复合空穴传输层,解决了 PEDOT:PSS 本身的酸性所导致的腐蚀 FTO 基底的问题,从而提升了器件的稳定性,同时可以进一步降低电极界面的接触势垒,提高器件的性能。

3 结 论

本文通过将高功函的氧化钨 (WO<sub>x</sub>) 插入到 PEDOT:PSS 和 FTO 之间,形成 WO<sub>x</sub>/PEDOT:PSS 复合空穴传输层,既避免 PEDOT:PSS 与 FTO 的直接接触,提高了器件的稳定性,又可以进一步降低电极界面的接触势垒,从而提升了器件的性能。采用 WO<sub>x</sub>/PEDOT:PSS 复合空穴传输层的平面异质结钙

钛矿太阳能电池效率可以达到 12.96%,比单纯使用 PEDOT:PSS 作为空穴传输层的电池效率(10.56%)提升了 22.7%,且 WO<sub>x</sub> 制备温度为 150 °C,不需要高温烧结,适合柔性器件的制备。实验结果表明,采用 WO<sub>x</sub>/PEDOT:PSS 复合空穴传输层对于提高钙钛矿太阳能电池的效率和稳定性是一个可行的方法。

参考文献(References):

[1] Dong Q F, Fang Y J, Shao Y C, et al. Electron-hole diffusion lengths > 175 μm in solution-grown CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> single crystals[J]. Science, 2015, 347(6225): 967-970.  
[2] Xing G C, Mathews N, Sun S Y, et al. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>[J]. Science. 2013, 342(6156): 344-347.  
[3] Hodes G. Perovskite-based solar cells[J]. Science, 2013, 342 (6156): 317-318.  
[4] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. Journal of The American Chemical Society, 131(17): 6050-6051.

- [5] Smolev S, Ku Z Y, Brueck S R J, et al. Resonant coupling to a dipole absorber inside a metamaterial: Anticrossing of the negative index response[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2010, 28(6): 1071-1023.
- [6] Niu G D, Guo X D, Wang L D. Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(17): 8970-8980.
- [7] Tiep N H, Ku Z, Fan H J. Recent advances in improving the stability of perovskite solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 6(3): 1501420.
- [8] Mei A Y, Li X, Liu L F, et al. A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability[J]. *Science*, 2014, 345(6194): 295-298.
- [9] 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.
- [10] You J, Meng L, Song T B, et al. Improved air stability of perovskite solar cells via solution-processed metal oxide transport layers[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 11(1): 75-81.
- [11] Norrman K, Madsen M V, Gevorgyan S A, et al. Degradation patterns in water and oxygen of an inverted polymer solar cell[J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2010, 132(47): 16883-16892.
- [12] Kim Y H, Lee S H, Noh J, et al. Performance and stability of electroluminescent device with self-assembled layers of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) and polyelectrolytes[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 510(1/2): 305-310.
- [13] Ionescu-Zanetti C, Mechler A, Carter S A, et al. Semiconductive polymer blends: Correlating structure with transport properties at the nanoscale[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(7): 579.
- [14] Shrotriya V, Li G, Yao Y, et al. Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(7): 073508.
- [15] Jung G H, Lim K G, Lee T W, et al. Morphological and electrical effect of an ultrathin iridium oxide hole extraction layer on  $\text{P}_3\text{HT}:\text{PCBM}$  bulk-heterojunction solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(4): 1146-1150.
- [16] Jeon N J, Lee J, Noh J H, et al. Efficient inorganic organic hybrid perovskite solar cells based on pyrene arylamine derivatives as hole-transporting materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135 (51): 19087-19090.
- [17] Ryu S Y, Noh J H, Hwang B H, et al. Transparent organic light-emitting diodes consisting of a metal oxide multilayer cathode [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(2): 023306.
- [18] Li J Z, Yahiro M, Ishida K, et al. Enhanced performance of organic light emitting device by insertion of conducting/insulating  $\text{WO}_3$  anodic buffer layer[J]. *Synthetic Metals*, 2005, 151(2): 141-146.
- [19] Tan Z A, Li L J, Cui C H, et al. Solution-processed tungsten oxide as an effective anode buffer layer for high-performance polymer solar cells[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(35): 18626-18632.
- [20] Im J H, Jang I H, Pellet N, et al. Growth of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  cuboids with controlled size for high-efficiency perovskite solar cells[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(11): 927-932.
- [21] Choi G W, Lee K Y, Kim N H, et al. CMP characteristics and optical property of ITO thin film by using silica slurry with a variety of process parameters[J]. *Microelectronic Engineering*, 2006, 83(11/12): 2213-2217.
- [22] Lee K T, Lu S Y. Porous FTO thin layers created with a facile one-step  $\text{Sn}^{4+}$ -based anodic deposition process and their potential applications in ion sensing[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(32): 16259-16268.
- [23] Choi H, Mai C K, Kim H B, et al. Conjugated polyelectrolyte hole transport layer for inverted-type perovskite solar cells[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7348.
- [24] Raga S R, Jung M C, Lee M V, et al. Influence of air annealing on high efficiency planar structure perovskite solar cells[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(5): 1597-1603.
- [25] Ye S Y, Sun W H, Li Y L, et al.  $\text{CuSCN}$ -based inverted planar perovskite solar cell with an average PCE of 15.6%[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(6): 3723-3728.
- [26] Burschka J, Pellet N, Moon S J, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells[J]. *Nature*, 2013, 499(7458): 316-319.
- [27] Wang F Z(王福芝), Tan Z A(谭占鳌), Dai S Y(戴松元), et al. Recent advances in planar heterojunction organic-inorganic hybrid perovskite solar cells[J]. *Acta Physica Sinica(物理学报)*, 2015, 64(3): 038401.
- [28] He Y J, Zhao G J, Peng B, et al. High-yield synthesis and electrochemical and photovoltaic properties of indene- $\text{C}_{70}$  bisadduct[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20 (19): 3383-3389.

## WO<sub>x</sub>/PEDOT:PSS Double-Layered Hole-Transport Layers for Efficient and Stable Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells

QIAO Wen-yuan, GUO Qiang, LI Cong, MA Shuang, WANG Fu-zhi,

DAI Song-yuan\*, TAN Zhan-ao\*

*(Beijing Key Laboratory of Novel Thin Film Solar Cells, School of Renewable Energy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)*

**Abstract:** Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) is a commonly used hole-transport material in the perovskite solar cells (PerSCs) structure of perovskite/fullerene planer heterojunction, but it also has a negative effect on the stability of device because of its acidity which will corrode metal oxide transparent electrodes. In this work, a WO<sub>x</sub> hole-transport layer with high work function was inserted into the PEDOT: PSS and FTO to enhance the stability and photovoltaic performance. The inserted WO<sub>x</sub> layer not only can avoid direct contact between PEDOT:PSS and FTO, but also can further reduce the contact barrier between the electrode interface. We studied the effect of WO<sub>x</sub>/PEDOT:PSS double-layered hole transport layers on the optical transmittance, the morphology and crystals of perovskite, the photovoltaic performance and the stability of the devices. The power conversion efficiency (PCE) of PerSCs can be improved from 10.56% (with PEDOT:PSS layer) to 12.96% with WO<sub>x</sub>/PEDOT:PSS double-layered hole transport layers, and the stability of the device has also been greatly improved.

**Key words:** planar heterojunction; perovskite solar cells; hole transport layer; tungsten oxide; stability