

退火温度对电子束蒸发沉积  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜性能的影响

李海涛 江亚晓 涂丽敏 李少华 潘玲 李文标 杨仕娥 陈永生

Influence of annealing temperature on properties of  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films deposited by electron beam evaporation

Li Hai-Tao Jiang Ya-Xiao Tu Li-Min Li Shao-Hua Pan Ling Li Wen-Biao Yang Shi-E Chen Yong-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 053301 (2018) DOI: 10.7498/aps.20172463

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.20172463>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I5>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[无铅和少铅的有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池研究进展](#)

Progress in Pb-free and less-Pb organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报.2018, 67(2): 028801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171956>

[新型碳材料在钙钛矿太阳能电池中的应用研究进展](#)

Progress of new carbon material research in perovskite solar cells

物理学报.2016, 65(5): 058801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.058801>

[新型空穴传输材料在钙钛矿太阳能电池中的研究进展](#)

Progress of research on new hole transporting materials used in perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 033301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.033301>

[钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展](#)

progress in electron-transport materials in application of perovskite solar cells

物理学报.2015, 64(3): 038802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038802>

[铁电半导体耦合光伏器件的历史与最新进展](#)

History and latest development of ferroelectric-semiconductor coupled photovoltaic devices

物理学报.2015, 64(3): 038807 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038807>

# 退火温度对电子束蒸发沉积Cu<sub>2</sub>O 薄膜性能的影响\*

李海涛 江亚晓 涂丽敏 李少华 潘玲 李文标 杨仕娥 陈永生†

(郑州大学物理工程学院, 教育部材料物理重点实验室, 郑州 450052)

(2017年11月16日收到; 2017年12月13日收到修改稿)

近年来, 钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 得到了迅猛发展, 而无机空穴传输材料 (HTMs) 的使用可进一步降低电池的成本, 提高电池的稳定性. 本文通过电子束蒸发制备了 Cu<sub>2</sub>O 薄膜, 研究了空气中退火温度及时间对薄膜组成、结构及光电性能的影响, 并构筑了 p-i-n 反型平面异质结钙钛矿太阳能电池. 研究发现: 由于热解作用, 直接通过电子束蒸发制备的薄膜为 Cu<sub>2</sub>O 和 Cu 的混合物; 而在空气中经过退火后, 由于氧化作用, 随着退火温度的升高, 薄膜的组分由混合物转变为纯的 Cu<sub>2</sub>O, 再转变成纯的 CuO. 通过控制退火温度制备的 Cu<sub>2</sub>O 薄膜的光学带隙约为 2.5 eV, 载流子迁移率约为 30 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>. 应用于 PSCs, 薄膜的最佳厚度为 40 nm, 但电池性能低于 PEDOT:PSS 基的 PSCs. 这主要是由于钙钛矿前驱液在 Cu<sub>2</sub>O 薄膜的润湿性较差, 吸收层中有大量微孔洞存在, 致使漏电流增强, 电池的性能降低. 然而, 当采用 Cu<sub>2</sub>O/PEDOT:PSS 双 HTMs 设计时, 由于 PEDOT:PSS 对 Cu<sub>2</sub>O 具有较强的腐蚀作用, 使电池性能恶化.

**关键词:** Cu<sub>2</sub>O 薄膜, 电子束蒸发, 钙钛矿太阳能电池, 空穴传输材料

**PACS:** 33.15.-e, 88.40.H-, 81.15.-z

**DOI:** 10.7498/aps.67.20172463

## 1 引言

自 2009 年以来, 钙钛矿太阳能电池 (PSCs) 得到了迅猛发展, 其转换效率从最初的 3.8% [1] 提升至当前的 22.1% [2], 与传统的 CIGS, CdTe 薄膜太阳能电池的最高效率相当. 作为其重要组成部分之一的空穴传输材料 (HTMs) 可以对钙钛矿内产生的光生空穴进行有效收集. HTMs 可分为无机材料 (IHTMs, 如 NiO, CuSCN, CuI, Cu<sub>x</sub>O 等) 和有机材料 (OHTMs, 如 spiro-MeoTAD(2, 2', 7, 7'-tetrakis(N, N-di-p methoxyphenylamine)-9, 9'-spirobifluorene), PEDOT:PSS(poly(3, 4 ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate), P3HT(poly(3-hexylthiophene-2, 5-diy)) 等) [3-5]. 与 OHTMs 相比, IHTMs 对降低器件成本及提高器

件稳定性具有重要意义 [6,7], 其中, Cu<sub>2</sub>O 具有储量丰富、载流子迁移率高 (256 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>) [8]、少数载流子扩散长度高 [9]、直接带隙 (2.1—2.6 eV) [10]、价带较低等优点 [11,12]. 理论模拟显示, Cu<sub>2</sub>O 作为 HTMs 的 PSCs 的转换效率 (PCE) 可以达到 24.4% [3], 高于目前报道的实验最高 PCE. Nejjand 等 [13] 采用磁控溅射的方法在 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> 上沉积 Cu<sub>2</sub>O 层, 制备出 PCE 约为 8.93% 的 PSCs. Yu 等 [14] 采用先溅射铜, 后热氧化的方法得到超薄 Cu<sub>2</sub>O 层 (5 nm), 用于反型 PSCs 的 PCE 可以达到 11.03%. Zuo 等 [15] 通过先旋涂 CuI 薄膜, 再把薄膜浸泡在 NaOH 溶液中一段时间后, 在氮气氛围下 100 °C 干燥 10 min, 获得的 Cu<sub>2</sub>O 薄膜用于 PSCs, PCE 可达到 13.35%. Sun 等 [16] 利用乙酰丙酮酸铜的二氯苯溶液为前驱液, 通过溶液旋涂法制备了 CuO<sub>x</sub> 薄膜, 构筑的反型平面

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61574129) 和河南省基础与前沿计划 (批准号: 152300410035) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chysh2003@zzu.edu.cn

PSCs的PCE高达17.1%;对钙钛矿吸收层进行Cl掺杂( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ )后,PCE进一步提高到了19%<sup>[17]</sup>.以上结果充分说明 $\text{Cu}_2\text{O}$ 的性质对器件性能有直接影响.本文采用电子束蒸发和低温热退火的方法成功制备出纯 $\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜,并构筑了反型平面结构PSCs.与其他电阻蒸发法相比,该方法具有污染小、结构简单、操作方便、沉积速率高、热利用率高等优点.

## 2 实验方法与表征

### 2.1 $\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜的制备

将衬底(载玻片、铟锡氧化物半导体(ITO)玻璃)先用洗洁精清洗,再分别用去离子水、丙酮、酒精、异丙醇各超声清洗10 min,随后自然晾干,最后经过紫外灯处理10 min后放入电子束蒸发镀膜仪(DZS500)内沉积薄膜.靶材为 $\text{CuO}$ 颗粒(99.99%,尺寸在1—3 mm),沉积温度为室温,电子束蒸发电源电压为6 kV,灯丝电压和电流分别为120 V和0.6 A,沉积时间为5—120 min.薄膜沉积结束后,在空气中进行退火,温度为75—300 °C,时间为30—120 min.

### 2.2 PSCs的制备

$\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜:以ITO玻璃为衬底,通过电子束蒸发镀膜仪制备 $\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜,沉积时间分别为5, 10, 15, 20, 25 min,薄膜厚度约为10, 20, 30, 40和50 nm,随后将得到的薄膜在空气中15 °C退火30 min.

PEDOT:PSS薄膜:将PEDOT:PSS(4083)溶液(西安宝莱特公司)通过旋涂法沉积在衬底上(4000 rpm (1 rpm = 1 r/min)旋涂30 s),随后在空气中120 °C退火15 min.

钙钛矿层:首先将 $\text{PbI}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 按照摩尔比为1:1溶解在二甲基亚砜(DMSO)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的混合溶剂中(DMSO:DMF = 3:7),得到浓度为1.25 mol/L的前驱液.为确保 $\text{PbI}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 完全溶解,将配好的前驱液在65 °C加热搅拌12 h后待用.随后通过一步旋涂法制备钙钛矿层(先低速700 rpm旋涂15 s,后高速3000 rpm旋涂25 s,低速到高速过程连续),在高速(3000 rpm)旋涂第20 s时滴加反溶剂氯苯,最后将

制备的薄膜经过100 °C退火(采用分步升温的方法在60 °C保温3 min,80 °C保温5 min,100 °C保温10 min).

PCBM/Ag层:将 $\text{PC}_{61}\text{BM}$ 粉体(西安宝莱特公司)溶解在氯苯中,浓度为20 mg/mL,将PCBM溶液通过旋涂法沉积在钙钛矿层表面作为电子传输层(2000 rpm旋涂30 s).最后,通过热蒸发制备银电极.

### 2.3 测试及表征

使用台阶仪XP-200对薄膜的平均厚度进行了测试;室温下使用X'pert Prover X射线衍射仪得到X射线衍射(XRD)图谱,射线源采用Al靶;室温下使用型号为LabRAM HR Evolution的高分辨显微拉曼光谱仪得到拉曼(Raman)图谱;使用X射线光电子能谱仪(XPS)得到XPS图谱和紫外光电子能谱(UPS);通过型号为JEOL-JSM-6700F的扫描电子显微镜(SEM)和型号为NT-MDT SLOVER NEXT的原子力显微镜(AFM)获得薄膜形貌照片;通过型号为HITACHI-UH4150的紫外/可见/近红外分光光度计和型号为ET~9000的霍尔效应测量系统对薄膜的光电性能进行测试;使用FluoroMax-4荧光光谱仪(PL)得到PL谱;使用Keithley 2400系列测试仪得到*J-V*特性曲线,使用AM 1.5G滤光片作为太阳光模拟器,钙钛矿电池的标准面积为0.06 cm<sup>2</sup>.

## 3 结果与分析

图1(a)是经不同温度退火后薄膜的XRD谱.从图中可以看出,通过电子束蒸发直接沉积的薄膜在36.5°和43.5°处有两个微弱的衍射峰,分别对应 $\text{Cu}_2\text{O}$ 的(111)和Cu的(111)晶面<sup>[15]</sup>. $\text{Cu}_2\text{O}$ 和CuO的相平衡温度约为1000 °C,当温度高于此值时,CuO可还原为 $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>[18]</sup>.因此,在电子束蒸发制备薄膜时,由于蒸发温度较高,且处于高真空环境,CuO靶材受热发生热解反应: $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ .所以沉积的薄膜为 $\text{Cu}_2\text{O}$ 和Cu混合物,且随着沉积时间的延长,靶材温度持续升高,热解作用增强,Cu(111)晶面的衍射峰强度得到提高(见图1(b)).因此,要制备纯 $\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜需要经过退火处理.在空气中退火时,随着退火温度的增加,热氧化作用增强,Cu逐步氧化为 $\text{Cu}_2\text{O}$ ,其

对应的(111)晶面的衍射峰增强。当退火温度在100—150 °C范围内时, 仅在36.5°和42.4°出现两个衍射峰<sup>[15,19,20]</sup>, 薄膜为纯的Cu<sub>2</sub>O。当退火温度达到175 °C后, Cu<sub>2</sub>O(111)晶面的衍射峰变宽, 说明此时薄膜的成分发生变化, 并在200 °C退火后分裂为两个弱峰。当退火温度达到300 °C时, 薄膜在

35.5°和38.9°出现两个强的衍射峰, 分别对应CuO的(-111)和(111)晶面<sup>[15,21]</sup>。图1(c)为在150 °C退火不同时间的薄膜XRD谱图。随着退火时间的延长, Cu<sub>2</sub>O(111)晶面的衍射峰强度略有增强, 但无CuO的衍射峰出现, 说明CuO和Cu<sub>2</sub>O间的相变主要受温度控制, 相变温度点为175 °C。

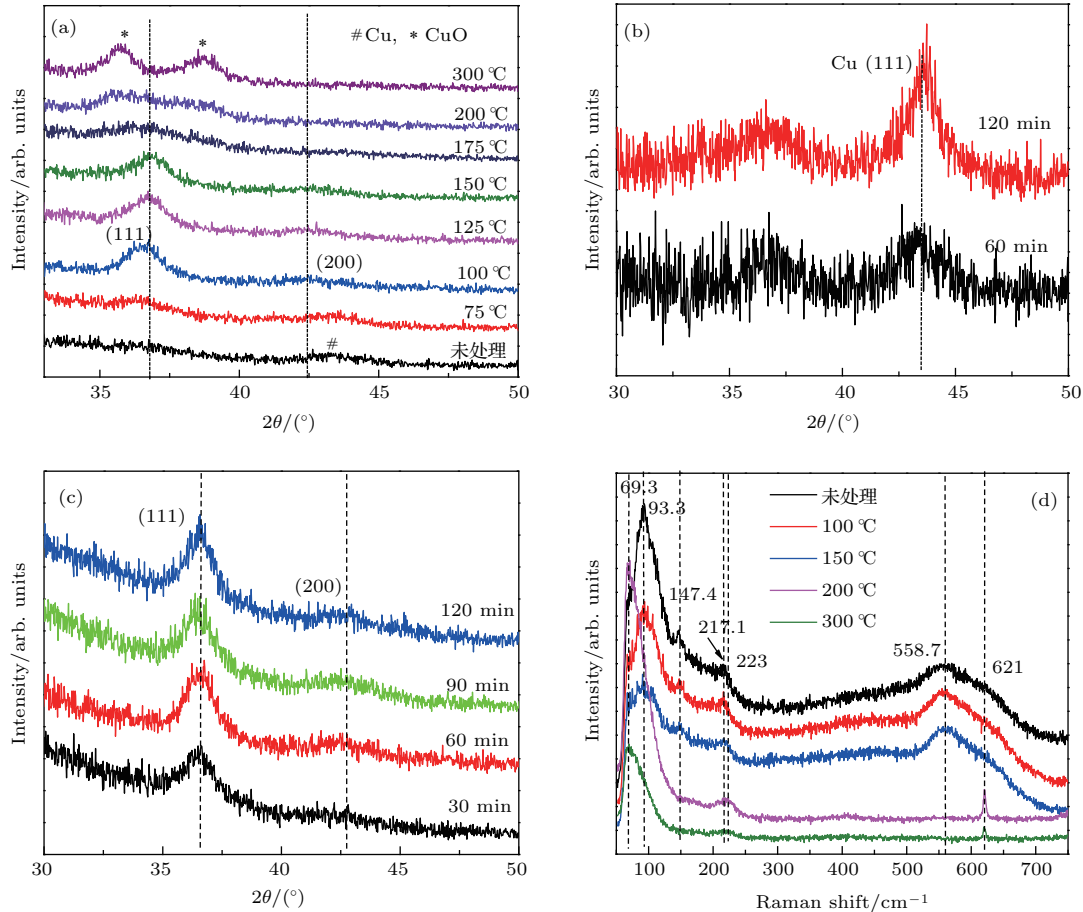


图1 (a)不同温度退火、(b)不同沉积时间和(c)经150 °C退火不同时间制备的薄膜的XRD谱; (d)经不同温度退火后薄膜的拉曼谱

Fig. 1. XRD spectra of films with different annealing temperature (a), deposition time (b) and films annealed at 150 °C for different time (c); (d) Raman spectra of films at different annealing temperature.

为进一步研究退火温度对薄膜结构和组分的影响, 对样品进行拉曼光谱分析, 如图1(d)所示。Cu<sub>2</sub>O晶体结构为简单立方晶格, 属于 $O_h^4(Pn-3m)$ 空间群。在一个完美的Cu<sub>2</sub>O晶格中, 只能观察到 $^3T_{25}^+$ (拉曼活性)和 $^2^3T_{15}^-$ (红外活性)两个本征拉曼峰<sup>[18]</sup>。但是, 由于缺陷的存在, 本征拉曼峰很可能被掩盖, 非拉曼活性的振动模式被激发。直接蒸发沉积和分别经过100 °C, 150 °C退火处理的薄膜的拉曼谱相近, 均呈现4个拉曼峰。在93.3 cm<sup>-1</sup>的拉曼峰为 $\Gamma_{25}$ 振动模式<sup>[22]</sup>, 147.4 cm<sup>-1</sup>处的振动是红外活性模式<sup>[23]</sup>, 217.1 cm<sup>-1</sup>的拉曼峰应属于拉曼

和红外光谱边缘区域的光子激活<sup>[23]</sup>, 558.7 cm<sup>-1</sup>处的振动接近双声子模式<sup>[24,25]</sup>, 且随着退火温度的升高, 93.3 cm<sup>-1</sup>处的拉曼峰减弱。结合图1(a)的XRD结果, 说明电子束蒸发直接沉积的薄膜为CuO和Cu的混合物, 经100 °C或150 °C退火的薄膜为Cu<sub>2</sub>O。当退火温度达到200 °C时, Cu<sub>2</sub>O的拉曼峰消失, 在69.3 cm<sup>-1</sup>, 223 cm<sup>-1</sup>和621 cm<sup>-1</sup>出现新的峰, 为CuO的拉曼峰。

对不同温度退火后的薄膜进行XPS测试(图2(a)), 分析薄膜组分的化合价结构及原子数百分含量比(表1)。从表1中可以看出, 随着退火

温度的升高, 薄膜中Cu和O的原子数百分含量比减小, 这是空气中的热氧化所致; 当退火温度为200 °C时, Cu和O的原子数百分含量比增大, 这可能是随着退火温度的升高, Cu<sub>2</sub>O向CuO转变, 薄膜的表面粗糙度变大、晶粒尺寸增大所致. 图2(b)为不同温度退火后薄膜XPS谱中的Cu 2p窄谱. 从中可以看出直接蒸发沉积和分别经过100 °C或150 °C退火处理的薄膜的Cu 2p窄谱非常接近, 主峰Cu 2p<sub>3/2</sub>的结合能都在932.2 eV左右, 仅差0.1—0.2 eV, 且在938—948 eV之间存在较弱的卫星峰, 这些卫星峰可以证明Cu<sub>2</sub>O的存在, 但是不能确定Cu的存在[26,27]. 而经过200 °C退火处理的主峰Cu 2p<sub>3/2</sub>的结合能为935.5 eV, 这充分证明了CuO的存在[28]. 在俄歇谱中, Cu, Cu<sub>2</sub>O,

CuO的化学位移相差较大, 且Cu<sub>2</sub>O > CuO > Cu[26]. 因此, 可以通过俄歇谱(图2(c))对成分进行进一步分析. 可以看到经过100 °C或150 °C退火后薄膜的俄歇峰结合能在569.9 eV左右, 薄膜为Cu<sub>2</sub>O; 而经过200 °C退火后薄膜的俄歇峰结合能在568.6 eV左右, 薄膜为CuO. 直接蒸发沉积的薄膜俄歇谱的拟合结果如图2(d)所示, 可以看到在568 eV附近存在一个微弱的峰, 这充分证明了Cu组分的存在.

表1 经不同温度退火后薄膜Cu/O原子数百分比  
Table 1. Content ratio of Cu/O after annealed at different temperature.

	未处理	100 °C	150 °C	200 °C
Cu/O	0.60	0.58	0.44	0.51

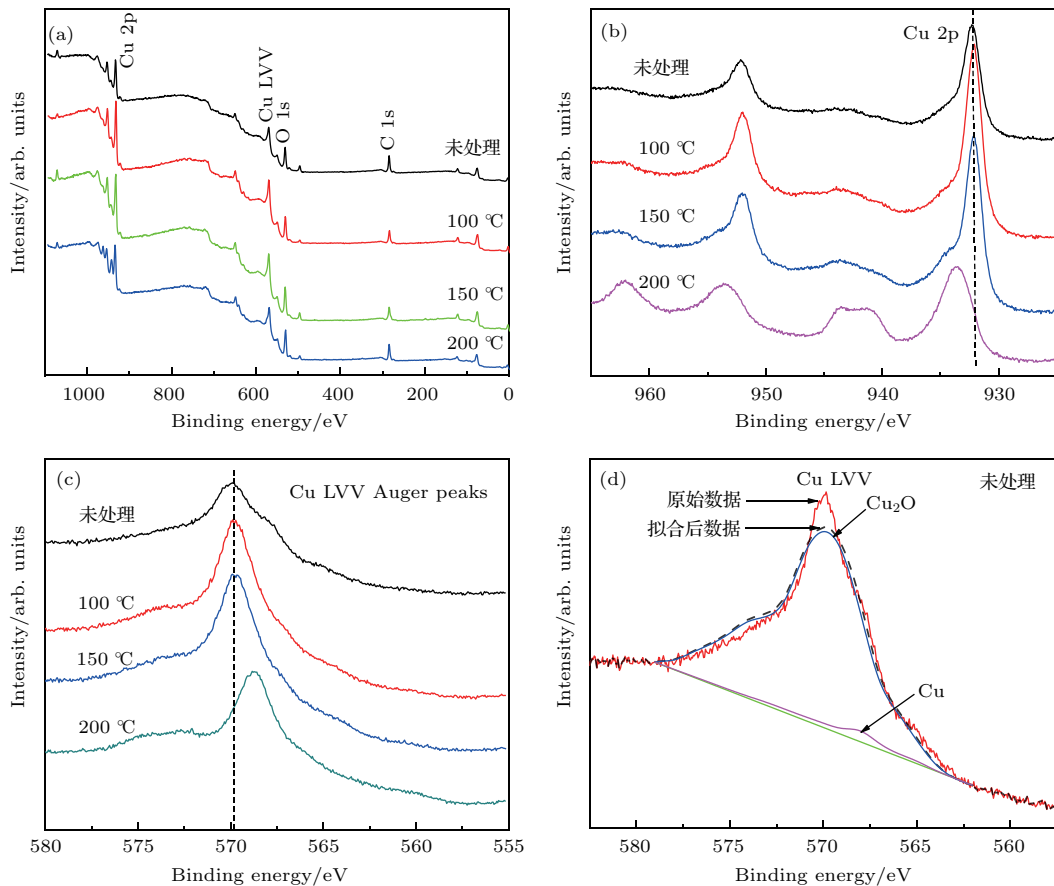


图2 (a) 经不同温度退火后薄膜的XPS谱; (b) Cu 2p窄谱; (c) 俄歇窄谱; (d) 未处理薄膜的俄歇谱分峰拟合图  
Fig. 2. (a) XPS spectra of the films annealed at different temperature; (b) Cu 2p narrow spectrum; (c) Auger narrow spectrum; (d) fitted diagram of Auger spectral of the untreated film.

图3和图4分别为不同温度退火后薄膜的SEM和AFM形貌图. 从图3(a)可以看出, 电子束直接蒸发沉积的薄膜表面平整、致密且颗粒尺寸较小. 但由于存在Cu<sub>2</sub>O, Cu两种组分, 颗粒大小

不一, 均方根粗糙度(RMS)最小(图4(a)); 当退火温度达到100 °C或者150 °C时, Cu氧化为Cu<sub>2</sub>O, 颗粒尺寸更加均匀、细小(图3(b)和(c)), 同时薄膜的RMS也逐步增大(图4(b)和(c)), 这说明图3(a)

中的大颗粒为Cu团簇物. 当退火温度为200 °C时, 出现了明显的大颗粒(图3(d)), 且此时薄膜的RMS最大(图4(d)), Cu<sub>2</sub>O氧化为CuO, 小颗粒

间相互合并生成大晶粒; 当退火温度为300 °C时(图3(e)), 晶粒全部合并为大晶粒, 薄膜的RMS降低(图4(e))<sup>[21]</sup>.

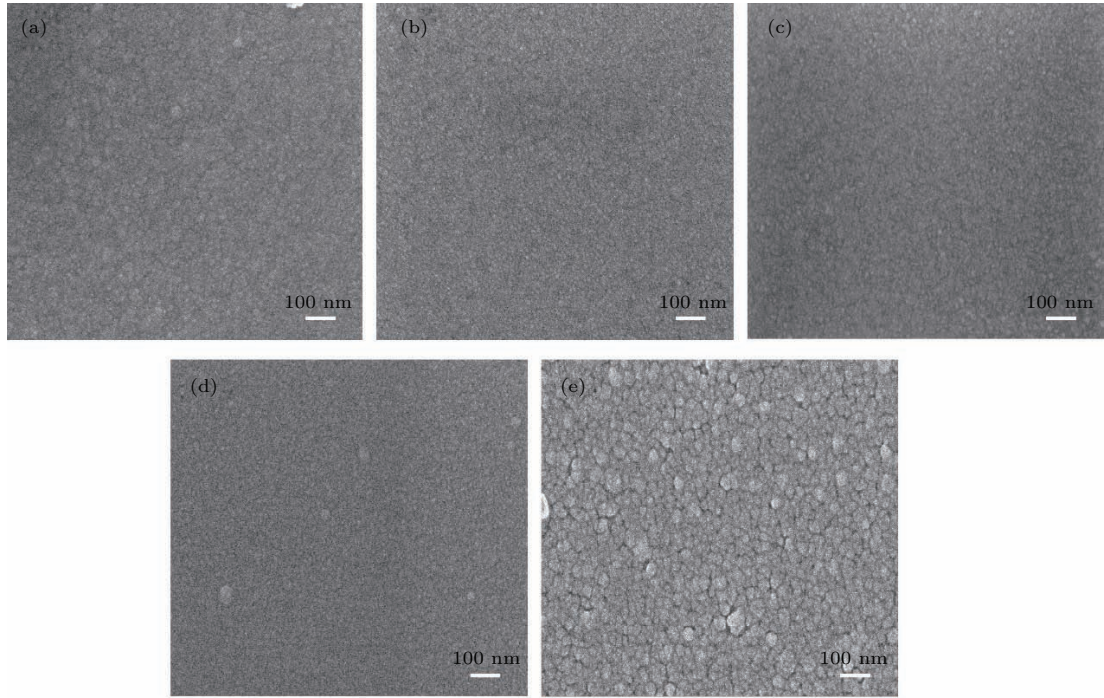


图3 不同温度退火后薄膜的SEM照片 (a) 未处理; (b) 100 °C; (c) 150 °C; (d) 200 °C; (e) 300 °C

Fig. 3. SEM images of the films after different temperature annealing: (a) As-deposited; (b) 100 °C; (c) 150 °C; (d) 200 °C; (e) 300 °C.

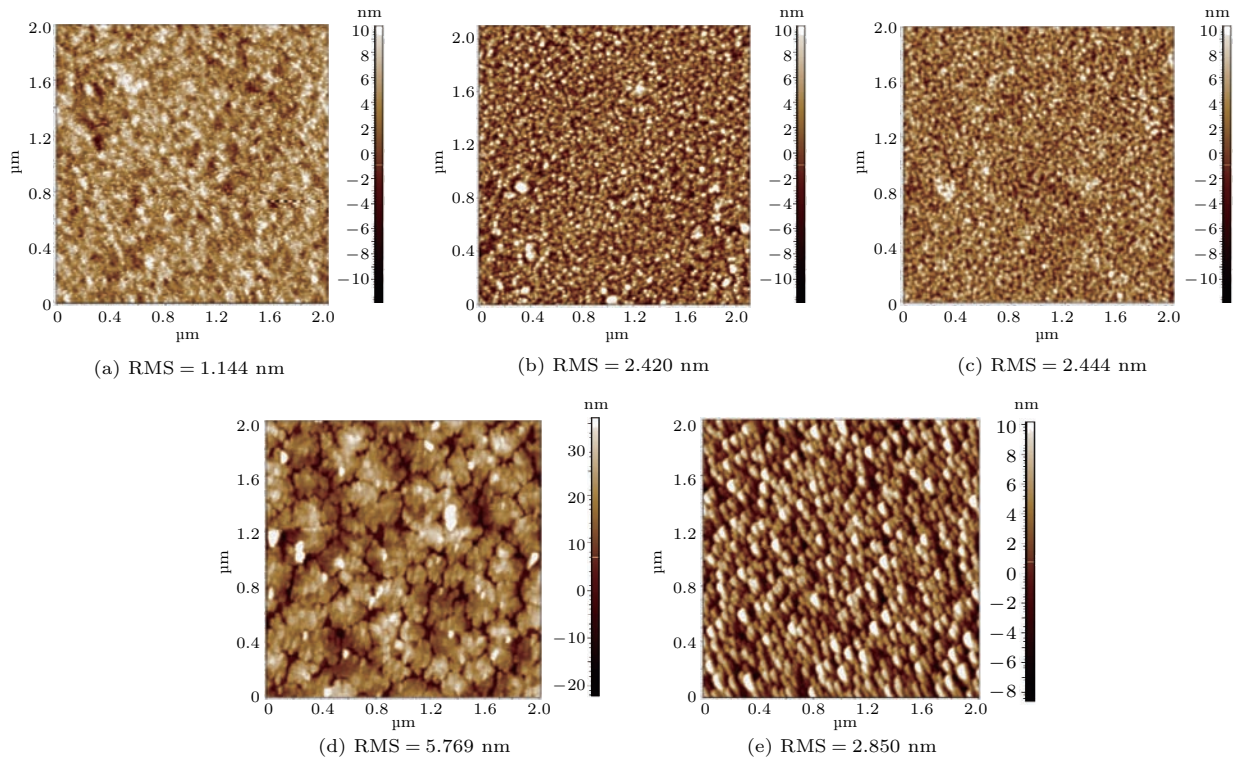


图4 经不同温度退火后薄膜的AFM照片 (a) 未处理; (b) 100 °C; (c) 150 °C; (d) 200 °C; (e) 300 °C

Fig. 4. AFM images of the films after different temperature annealing: (a) As-deposited; (b) 100 °C; (c) 150 °C; (d) 200 °C; (e) 300 °C.

图 5(a) 是电子束蒸发沉积的薄膜及经不同温度退火后的照片. 直接沉积的薄膜为砖红色; 经过 100 °C 或 150 °C 退火处理后的薄膜颜色变为浅黄色; 当退火温度为 200 °C 时, 薄膜颜色为黄棕色; 当退火温度为 300 °C 时, 薄膜颜色为红棕色, 这与文献 [27] 的结果一致. 根据薄膜颜色的变化, 可以推断出随着退火温度的升高, 薄膜的带隙发生变化. 图 5(b) 为经不同温度退火后薄膜的透射光谱. 直接蒸发沉积的薄膜在短波范围内, 随着波长的增加薄膜的透过率增加. 当波长大于 600 nm 时, 随着波长的增加透过率下降, 即薄膜对长波光的吸收增强, 表现出明显的金属特性, 这再次证明薄膜中 Cu 组分的存在. 当退火温度为 100 °C 时, 薄膜

的平均透过率最高, 随着退火温度的继续升高, 透光率降低. 通过 Tauc 公式 [29] 推导出的  $h\nu-(\alpha h\nu)^2$  的关系图如图 5(c) 所示, 其中  $h$  为普朗克常数,  $\nu$  为频率,  $\alpha$  为吸光系数. 直接蒸发沉积的薄膜为混合膜, 光学带隙为 1.94 eV; 随着退火温度的升高, 薄膜的带隙先变大后变小, 当退火温度为 100 °C 或 150 °C 时, 薄膜为  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 光学带隙分别为 2.48 和 2.47 eV, 比常见的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的光学带隙偏大, 这是纳米结构  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的小尺寸效应所致; 当退火温度为 200 和 300 °C 时, 薄膜氧化为  $\text{CuO}$ , 光学带隙分别为 2.4 和 2.09 eV, 这与已有文献 [30, 31] 的结果相符合.

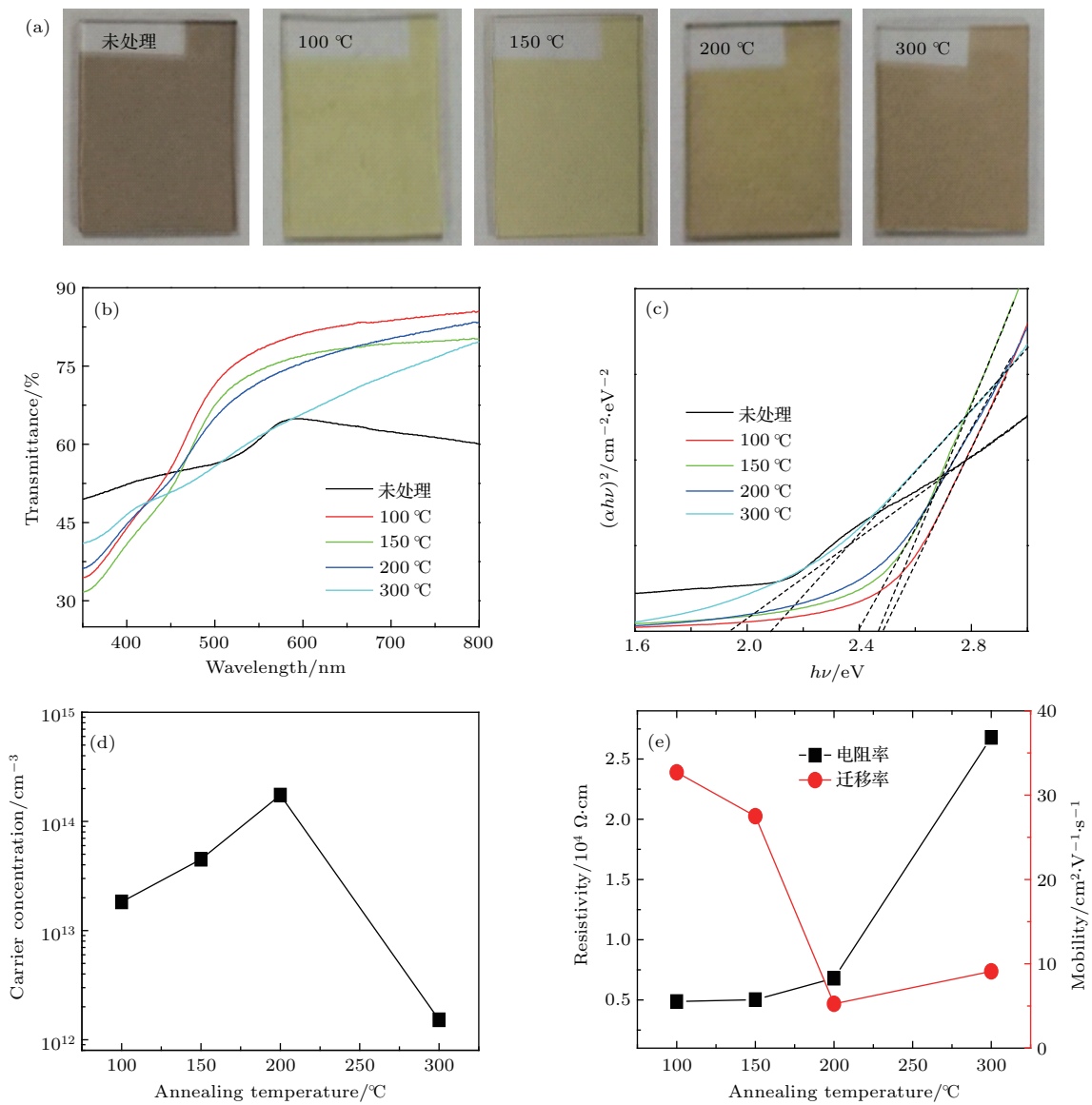


图 5 经不同温度退火后薄膜的 (a) 实物照片, (b) 透射谱, (c) 拟合的  $h\nu-(\alpha h\nu)^2$  曲线, (d) 载流子浓度, (e) 电阻率和载流子迁移率

Fig. 5. (a) Photos, (b) transmission spectrum, (c) the fitted the  $h\nu-(\alpha h\nu)^2$  curve, (d) carrier concentrations, (e) carrier resistivities and mobilities of films annealed at different temperature.

经不同温度退火后薄膜的电学性能通过霍尔测量系统进行测试, 结果如图 5(d) 和 (e) 所示. 薄膜经过 100 °C 或 150 °C 退火后, 成分为  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 电阻率分别为  $4.87 \times 10^3$ ,  $5.02 \times 10^3 \Omega\cdot\text{cm}$ , 载流子迁移率分别为 34, 27  $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , 载流子浓度在  $10^{13}$ — $10^{14} \text{cm}^{-3}$  的范围内, 这与已报道的结果相一致 [32,33]. 当退火温度为 200 °C 或 300 °C 时, 薄膜成分为  $\text{CuO}$ , 电阻率增加, 载流子迁移率降低. 结合以上薄膜的光电特性,  $\text{Cu}_2\text{O}$  的性能优于  $\text{CuO}$ , 适合作为 HTMs 用于钙钛矿太阳能电池.


200 °C 和 300 °C 时薄膜的光学带隙、载流子浓度、电阻率及载流子迁移率相差较大. 这是因为 200 °C 正处于  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜向  $\text{CuO}$  转变的中间态, 退火温度为 200 °C 与 300 °C 相比薄膜结晶性较差(图 1(a)), 薄膜的晶粒尺寸相差较大(图 3(d) 和 (e)), 薄膜的颗粒尺寸增大, 比表面积减小, 薄膜所造成的散射减小、透过率增强, 对应的光学带隙减小; 当退火温度为 300 °C 时, 薄膜已完全转变为  $\text{CuO}$ , 颗粒明显增大, 而大颗粒有利于载流子迁移率的提升, 此时载流子浓度降低, 薄膜电阻率增大.

在平面异质结 PSCs 中, 载流子沿 HTMs 层的法线方向进行传输, 其厚度对电池的性能有显著影响 [34]. 当 HTMs 层比较薄时, 不足以覆盖整个 ITO 表面, 造成 ITO 和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  间的直接接触, 载流子的复合增强; 当 HTMs 层过厚时, 造成 HTMs 的串联电阻和光吸收增强, 电池的短路电流 ( $J_{\text{sc}}$ ) 和填充因子 (FF) 降低. 图 6(a) 和表 2 为  $\text{Cu}_2\text{O}$  不同厚度的 PSCs 的  $J$ - $V$  曲线及各项参数, 具体的电池性能归一化对比结果见图 6(b)—图 6(e).  $\text{Cu}_2\text{O}$  的厚度为 40 nm 时电池效率最高, 此时为  $\text{Cu}_2\text{O}$  作为 HTMs 的最佳厚度. 但是, 电池的性能总体上要低于采用 PEDOT:PSS 为 HTMs. 进一步分析其原因, 对  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的价带进行了 UPS 测试(图 7(a)), 得到  $\text{Cu}_2\text{O}$  的最高占据分子轨道 (HOMO) 能级的位置为 -5.32 eV. 图 7(b) 为  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、PEDOT:PSS 为 HTMs 时 PSCs 的能带图, 可以看出  $\text{Cu}_2\text{O}$  的价带与钙钛矿的价带更加匹配, 有利于空穴的收集. 这也可以从 PL 发光强度上得到验证, 如图 7(c) 所示. 采用  $\text{Cu}_2\text{O}$  为 HTMs 时, 钙钛矿薄膜具有更低的 PL 发光强度, 说明光激发的空穴注入了 HTMs 层, 降低了载流子间的复合强度. 另外,  $\text{Cu}_2\text{O}$  或 PEDOT:PSS 上沉积钙钛矿的吸收图谱基本重合(图 7(d)). 这些结果都证明

$\text{Cu}_2\text{O}$  比 PEDOT:PSS 更有作为 HTMs 的潜力, 所以  $\text{Cu}_2\text{O}$  作为 HTMs 的电池效率低的惟一可能原因是钙钛矿薄膜的形貌间的差别. 图 7(e) 和 (f) 为水在  $\text{Cu}_2\text{O}$  和 PEDOT:PSS 薄膜表面的接触角测试照片. 可以看出水在  $\text{Cu}_2\text{O}$  表面的接触角远远高于 PEDOT:PSS, 表明薄膜前驱液在  $\text{Cu}_2\text{O}$  表面的润湿性差, 不利于致密的钙钛矿薄膜的形成. 图 7(g) 和 (h) 分别为在  $\text{Cu}_2\text{O}$  和 PEDOT:PSS 上沉积的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜的 SEM 形貌图, 从中可以看出在  $\text{Cu}_2\text{O}$  上沉积的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜有许多微孔洞, 这会造成电子和空穴的复合增强, 导致低的 PCE. 而在 PEDOT:PSS 上沉积的钙钛矿薄膜更平整致密, 这也与实验结果相符合.

表 2 不同 HTMs 的 PSCs 的各项参数  
Table 2. Parameters of PSCs with different HTMs.

不同 HTM	$V_{\text{oc}}/\text{V}$	$J_{\text{sc}}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	FF/%	PCE/%
PEDOT:PSS	0.94	19.7	51	8.25
$\text{Cu}_2\text{O}$ (10 nm)	0.75	13.1	28	2.74
$\text{Cu}_2\text{O}$ (20 nm)	0.78	13.1	35	3.59
$\text{Cu}_2\text{O}$ (30 nm)	0.81	12	44	4.19
$\text{Cu}_2\text{O}$ (40 nm)	0.82	16.2	53	6.84
$\text{Cu}_2\text{O}$ (50 nm)	0.69	5	36	1.19
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{PEDOT:PSS}$	0.88	12.2	38	4.10

为改善  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的润湿特性, 对  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜进行了紫外灯处理, 结果发现: 薄膜经过紫外灯处理后, 由于氧化作用的增强, 薄膜的物质结构更容易发生转变. 从图 8(a) 可以看出, 薄膜经过紫外灯处理后更容易向  $\text{CuO}$  转变, 并且在经过紫外灯处理得到的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜上沉积钙钛矿薄膜会产生孔洞和裂纹(图 8(b)), 孔洞和裂纹的存在不仅会使复合增强, 还会造成器件的短路. 为改善钙钛矿层的形貌, 在  $\text{Cu}_2\text{O}$  和钙钛矿层之间插入一层 PEDOT:PSS, 结果发现电池的 PCE 更低. 其可能是酸性的 PEDOT:PSS 对  $\text{Cu}_2\text{O}$  产生腐蚀所致. 为证实该猜想, 对在  $\text{Cu}_2\text{O}$  上 PEDOT:PSS 沉积前后的样品进行了 XRD(图 8(c)) 和透射谱(图 8(d)) 测试. 当 PEDOT:PSS 沉积在  $\text{Cu}_2\text{O}$  上时,  $\text{Cu}_2\text{O}$ (111) 晶面的衍射峰消失, 且薄膜的平均透过率也发生了明显的变化. 这说明  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜由于 PEDOT:PSS 的腐蚀作用而遭到了破坏. PEDOT:PSS 不仅可以腐蚀  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 还可以腐蚀  $\text{CuO}$  颗粒 (Video ), 反应放出的热量使溶液蒸发产生气泡. 因此, 要获得高效率的基于  $\text{Cu}_2\text{O}$  为 HTMs 的 PSCs, 需要选择更加温和的 P 型有机或无机材料进行界面修饰.



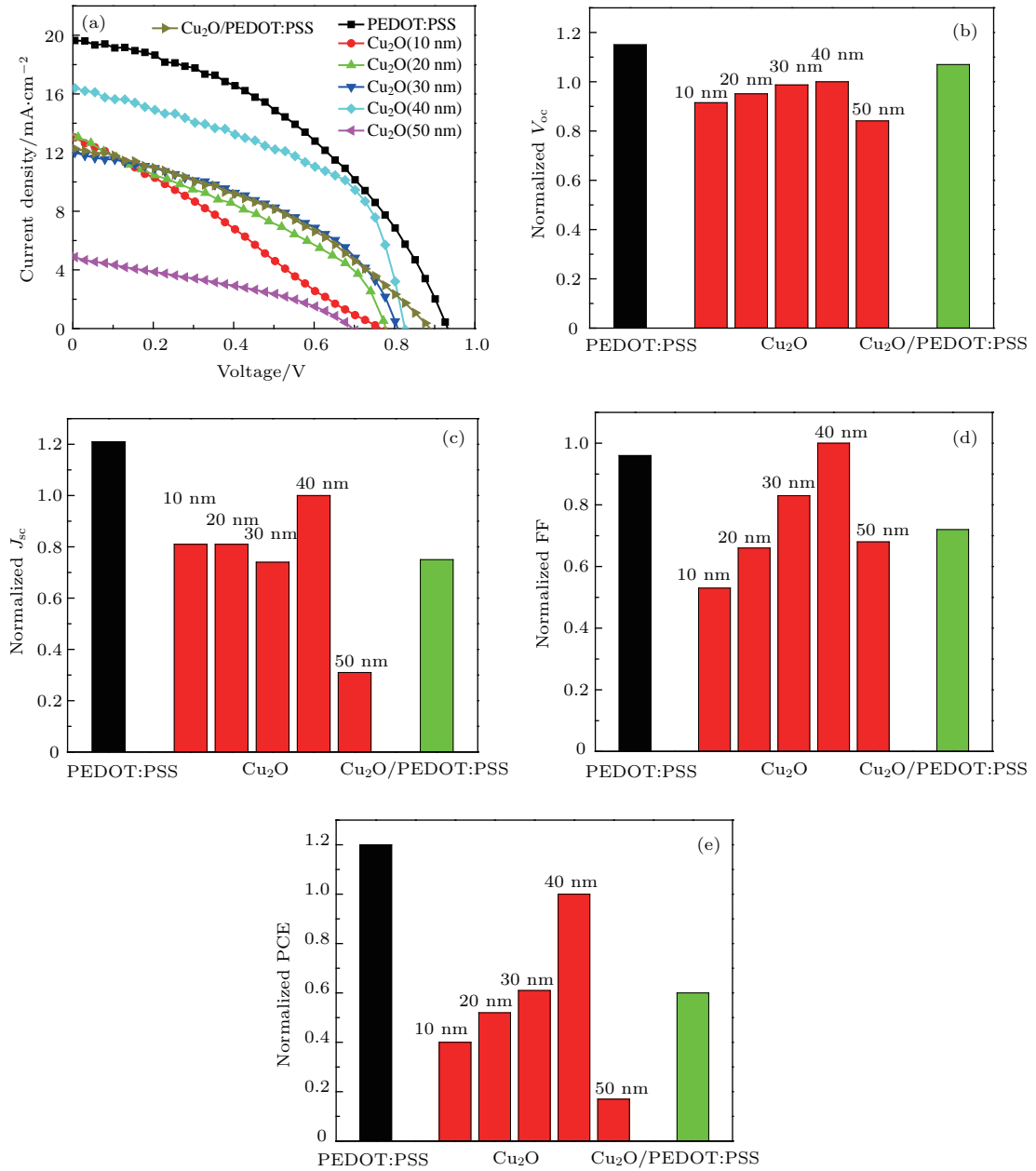


图6 (a)不同HTMs的PSCs的*J-V*曲线; (b)归一化参数  $V_{oc}$ ; (c)归一化参数  $J_{sc}$ ; (d)归一化参数 FF; (e)归一化参数 PCE

Fig. 6. (a) *J-V* curves of PSCs with different HTMs; (b)normalized  $V_{oc}$ ; (c)normalized  $J_{sc}$ ; (d) normalized FF; (e)normalized PCE.

## 4 结 论

采用CuO粉体为靶材,通过电子束蒸发和在空气低温热处理(100—150 °C)相结合的方法得到了纯的Cu<sub>2</sub>O薄膜.该方法与已有Cu<sub>2</sub>O薄膜的制备方法相比具有污染小、结构简单、操作方便、沉积速率高等优点,且制备的薄膜平整、均匀致密、无孔洞,平均透过率达70%,光学带隙

约为2.5 eV, HOMO能级的位置为-5.32 eV.此外,Cu<sub>2</sub>O薄膜的电阻率约为 $5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ,霍尔迁移率约 $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .相比传统的OHTMs, IHTMs通常具有较好的化学稳定性、较高的空穴迁移率、较低的生产成本.通过该方法制备的Cu<sub>2</sub>O薄膜作为HTMs应用于PSCs中,最佳厚度约为40 nm.但是器件的PCE低于PEDOT:PSS作为HTMs的器件,这是由于该方法制备的Cu<sub>2</sub>O薄膜与钙钛矿之间的接触性较差,沉积在Cu<sub>2</sub>O上面的钙钛矿层

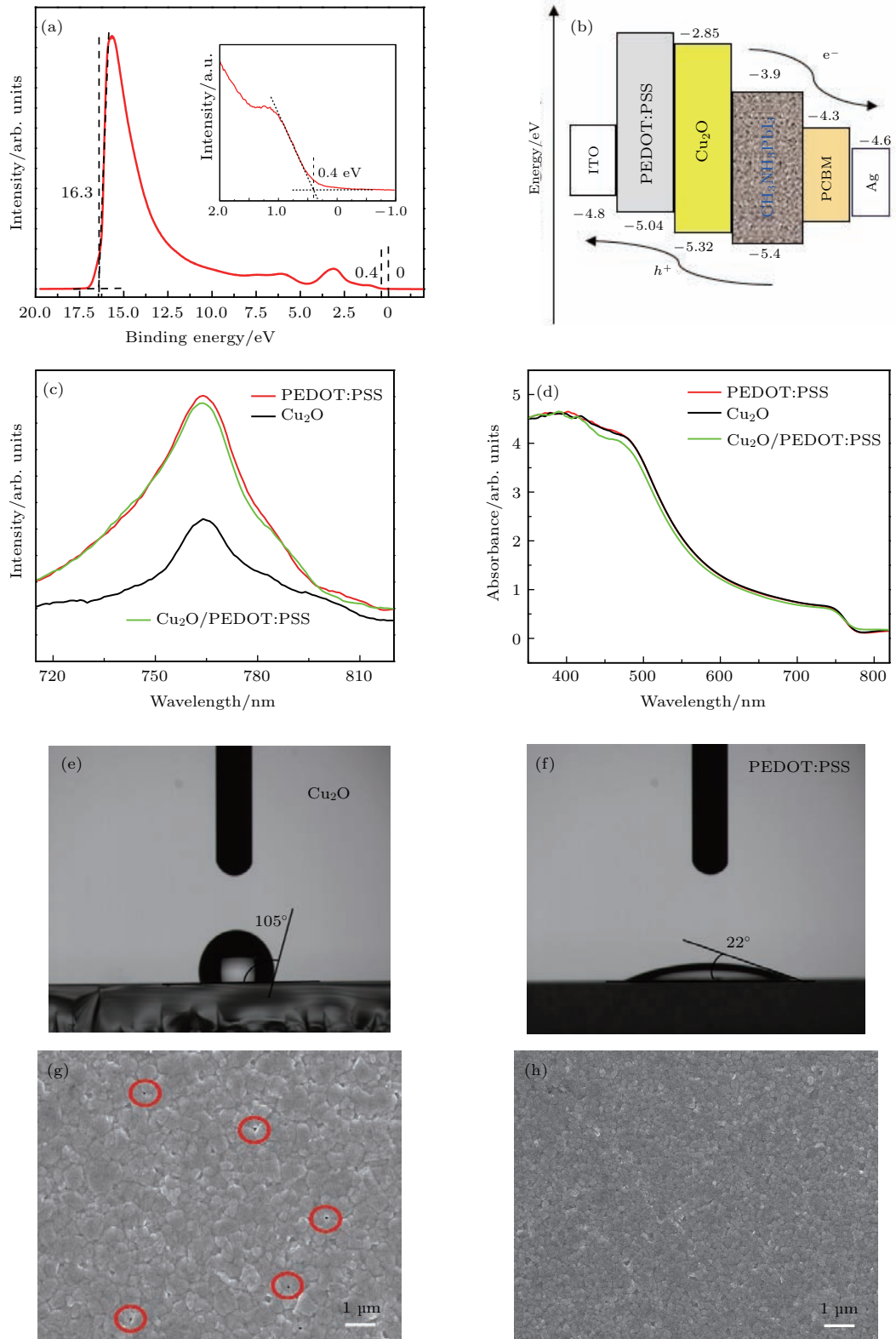


图7 (a) 经过 150 °C 退火后薄膜的 UPS 图; (b) PSCs 的能带图; 不同 HTMs 上沉积的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的荧光光谱 (c) 和吸收谱 (d); 水滴在  $\text{Cu}_2\text{O}$  (e) 和 PEDOT:PSS (f) 薄膜表面的接触角; 分别在  $\text{Cu}_2\text{O}$  (g) 和 PEDOT:PSS (h) 上沉积的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  薄膜的 SEM 形貌图

Fig. 7. (a) UPS diagram of the film annealed at 150 °C; (b) band diagram of PSCs; PL (c) and absorption (d) spectra of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  films deposited on different HTMs; contact angles of water droplets on the surface of  $\text{Cu}_2\text{O}$  (e) and PEDOT:PSS (f) films; SEM image of the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  deposited on  $\text{Cu}_2\text{O}$  (g) and PEDOT:PSS (h) films.

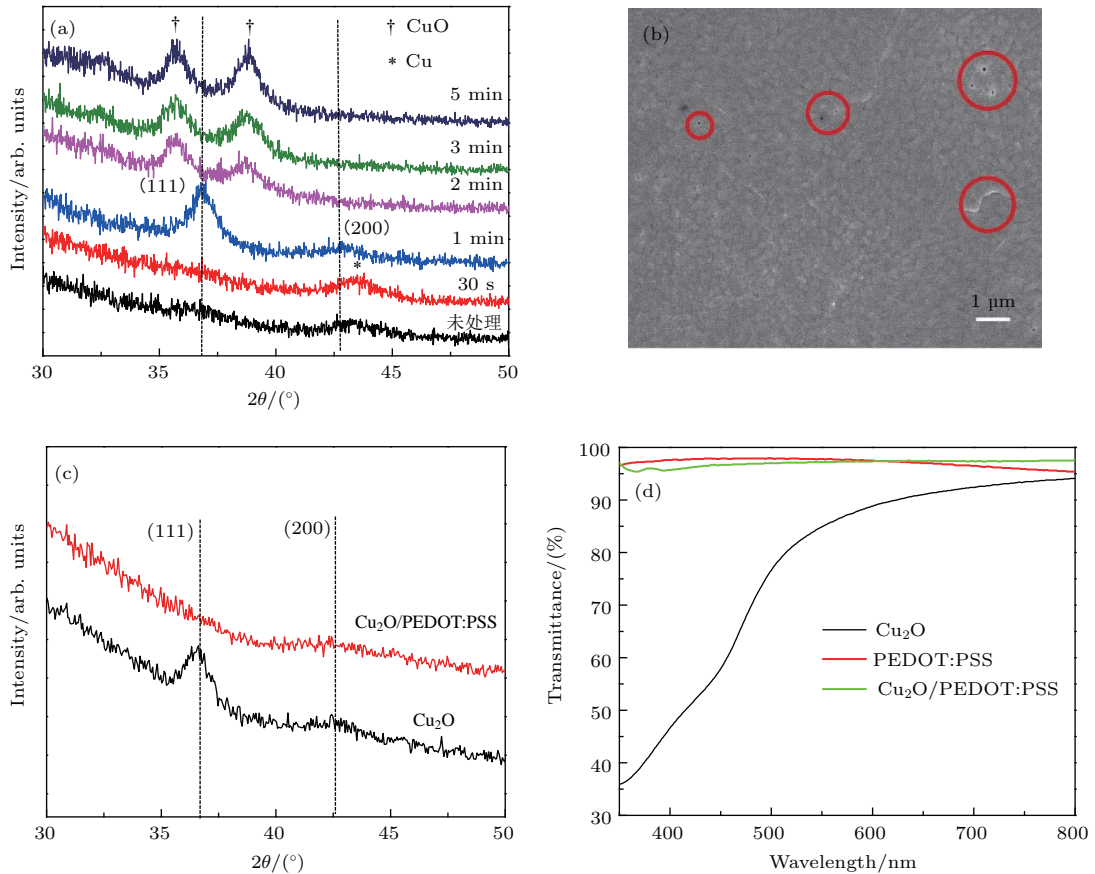


图8 (a) 经紫外灯处理不同时间薄膜的 XRD 谱; (b) 在紫外灯处理后的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜上沉积的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的 SEM 形貌图; 在  $\text{Cu}_2\text{O}$  上沉积 PEDOT:PSS 前后的 XRD 谱 (c) 和透射谱 (d)

Fig. 8. (a) XRD spectra of the films treated under ultraviolet lamp for different time; (b) SEM images of the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  deposited on  $\text{Cu}_2\text{O}$  film treated with ultraviolet lamp; XRD (c) and transmission spectrum (d) of  $\text{Cu}_2\text{O}$  with and without PEDOT:PSS deposition.

有微孔洞存在, 使电子和空穴的复合增强, 导致器件的 PCE 较低。同时, 该方法制备的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜经过紫外灯处理, 由于氧化作用的增强会使薄膜的物质结构及组成成分更容易发生变化, 且在经过紫外灯处理的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜上沉积钙钛矿层会出现孔洞和裂纹。因此, 为实现更高的 PCE, 需要找到一种合适的界面修饰材料来改善  $\text{Cu}_2\text{O}$  与钙钛矿之间的接触特性。

### 参考文献

[1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050  
 [2] Yang W S, Park B W, Jung E H, Jeon N J, Kim Y C, Lee D U, Shin S S, Seo J, Kim E K, Noh J H, Seok S 2017 *Science* **356** 1376  
 [3] Li M H, Yum J H, Moon S J, Chen P 2016 *Energies* **9** 331  
 [4] Cai Q, Li H, Jiang Y, Tu L, Ma L, Wu X, Yang S, Shi Z, Zang J, Chen Y 2018 *Sol. Energy* **159** 786

[5] Bakr Z H, Wali Q, Fakharuddin A, Schmidt-Mende L, Browne T M, Jose R 2017 *Nano Energy* **34** 271  
 [6] You J B, Meng L, Song T B, et al. 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 75  
 [7] Brinkmann K O, Zhao J, Pourdavoud N, Becker T, Hu T, Olthof S, Meerholz K, Hoffmann L, Gahlmann T, Heiderhoff R, Oszajca M F, Luechinger N A, Rogalla D, Chen Y, Cheng B, Riedl T 2017 *Nat. Commun.* **8** 13938  
 [8] Li B S, Akimoto K, Shen A 2009 *J. Cryst. Growth* **311** 1102  
 [9] Xu Y, Jiao X, Chen D 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 16769  
 [10] Malerba C, Biccari F, Ricardo C L A, D'Incau M, Scardi P, Mittiga A 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 2848  
 [11] Guo Y, Lei H, Xiong L, Li B, Chen Z, Wen J, Yang G, Li G, Fang G 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 11055  
 [12] Hossain M I, Alharbi F H, Tabet N 2015 *Sol. Energy* **120** 370  
 [13] Nejand B A, Ahmadi V, Gharibzadeh S, Shahverdi H R 2016 *ChemSuschem* **9** 302  
 [14] Yu W, Li F, Wang H, Alarousu E, Chen Y, Lin B, Wang L, Hedhili M N, Li Y, Wu K, Wang X, Mohammed O F, Wu T 2016 *Nanoscale* **8** 6173  
 [15] Zuo C, Ding L 2015 *Small* **11** 5528

- [16] Sun W, Li Y, Ye S, Rao H, Yan W, Peng H, Li Y, Liu Z, Wang S, Chen Z, Xiao L, Bian Z, Huang C 2016 *Nanoscale* **8** 10806
- [17] Rao H, Ye S, Sun W, Yan W, Li Y, Peng H, Liu Z, Bian Z, Li Y, Huang C 2016 *Nano Energy* **27** 51
- [18] Moghtaderi B 2010 *Energy Fuels* **24** 190
- [19] Gan J, Venkatachalapathy V, Svensson B G, Monakhov E V 2015 *Thin Solid Films* **594** 250
- [20] Shang Y, Shao Y M, Zhang D F, Guo L 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 11514
- [21] Liu A, Liu G, Zhu C, Zhu H, Fortunato E, Martins R, Shan F 2016 *Adv. Electron. Mater.* **2** 1600140
- [22] Zhang H, Zhang D, Guo L, Zhang R, Yin P, Wang R 2008 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8** 6332
- [23] Li C, Li Y, Delaunay J J 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 480
- [24] Reydillet J, Balkanski M, Trivich D 1972 *Phys. Stat. Sol.* **52** 175
- [25] Balamurugan B, Mehta B R, Avasthi D K, Singh F, Arora A K, Rajalakshmi M, Raghavan G, Tyagi A K, Shivaprasad S M 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 3304
- [26] Martin L, Martinez H, Poinot D, Pecquenard B, Cras F L 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 4421
- [27] Niveditha C V, Fatima M J J, Sindhu S 2016 *J. Electrochem. Soc.* **163** H426
- [28] Nikesha V V, Mandaleb A B, Patilb K R, Mahamuni S 2005 *Mater. Res. Bull.* **40** 694
- [29] Visalakshi S, Kannan R, Valanarasu S, Kim H S, Kathalingam A, Chandramohan R 2015 *Appl. Phys. A* **120** 1105
- [30] Hu F, Chan K C, Yue T M, Surya C 2014 *Thin Solid Films* **550** 17
- [31] Khan M A, Mahmood H, Ahmed R N, Khan A A, Mahboobullah, Iqbal T, Ishaque A, Mofeed R 2016 *J. Nano Res.* **40** 1
- [32] Hsu C C, Wu C H, Wang S Y 2016 *J. Alloys Compd.* **663** 262
- [33] Dolai S, Das S, Hussain S, Bhar R, Pal A K 2017 *Vacuum* **141** 296
- [34] Nejand B A, Ahmadi V, Shahverdi H R 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 21807

# Influence of annealing temperature on properties of Cu<sub>2</sub>O thin films deposited by electron beam evaporation\*

Li Hai-Tao Jiang Ya-Xiao Tu Li-Min Li Shao-Hua Pan Ling Li Wen-Biao  
Yang Shi-E Chen Yong-Sheng<sup>†</sup>

(Key Laboratory of Material Physics of the Ministry of Education, College of Physics Engineering, Zhengzhou University,  
Zhengzhou 450052, China)

( Received 16 November 2017; revised manuscript received 13 December 2017 )

## Abstract

Inorganic-organic metal halide perovskite solar cells (PSCs) have drawn tremendous attention as a promising next-generation solar-cell technology because of their high efficiencies and low production cost. Since the first report in 2009, the recorded power conversion efficiency (PCE) of PSCs has rapidly risen to 22.1% by using 2, 2', 7, 7'-tetrakis (N,N-di-p-methoxyphenyl-amine) 9,9-spirobifluorene (spiro-MeoTAD) as hole transport material (HTM), with the efforts devoted to the device architecture optimization, material compositional engineer and interface engineering. Nevertheless, the synthesis and cost of the organic HTM (OHTM) become a major challenging issue and therefore alternative materials are required. In the past few years, the applications of inorganic HTMs (IHTMs) in PSCs have shown large improvement in PCE and stability. For example, PSCs with CuO<sub>x</sub> as IHTM reached a PCE of 19.0% with better stability. Even more exciting, the theoretical PCE of PSC based on Cu<sub>2</sub>O HTM reaches 24.4%. So, Cu<sub>2</sub>O is a promising IHTM for future optimized PSC and the large area uniform preparation is very important. In this paper, Cu<sub>2</sub>O films have been successfully prepared using electron beam evaporation followed by air annealing. The influences of annealing temperature and time on the composition, structure, and photoelectric characteristics of film are investigated in detail. It is found that the as-deposited film is a mixture of Cu<sub>2</sub>O and Cu. With the increase of annealing temperature, material composition is transformed from mixture to pure Cu<sub>2</sub>O phase, and then to CuO, due to the oxidation in air. In an annealing temperature between 100 °C to 150 °C, pure Cu<sub>2</sub>O film can be obtained with an average transmission rate over 70%, optical band-gap of ~2.5 eV, HOMO level of -5.32 eV, and a carrier mobility of ~30 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>. When the film is treated with a UV lamp, the structure and composition of the film can be changed more easily because of the enhancement of oxidation. Finally, reverted planar PSCs with the structure of Ag/PCBM/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/HTMs/ITO are constructed and compared carefully based on HTMs of Cu<sub>2</sub>O, with poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS), and Cu<sub>2</sub>O/PEDOT:PSS layers, respectively. An optimum thickness of 40 nm of Cu<sub>2</sub>O HTM is achieved with high carrier extraction rate. However, the performances of all of the PSCs are inferior to those of PEDOT:PSS-based devices, due to the formation of pinholes in absorber layer resulting from the strong hydrophobicity of Cu<sub>2</sub>O film. However, the efficiency of PSC based on Cu<sub>2</sub>O/PEDOT:PSS double-HTM is deteriorated because of the chemical interaction between PEDOT:PSS and Cu<sub>2</sub>O. These findings provide some important guidelines for the design of HTMs.

**Keywords:** Cu<sub>2</sub>O film, electron beam evaporation, perovskite solar cells, hole transporting materials

**PACS:** 33.15.-e, 88.40.H-, 81.15.-z

**DOI:** 10.7498/aps.67.20172463

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61574129) and the Basic and Frontier Project of Henan Province in China (Grant No. 152300410035).

† Corresponding author. E-mail: [chysh2003@zzu.edu.cn](mailto:chysh2003@zzu.edu.cn)