

双添加剂处理电子传输层富勒烯衍生物 [6,6]-苯基-C61 丁酸甲酯对钙钛矿太阳能电池性能的影响

刘毅 徐征 赵谔玲 乔泊 李杨 秦梓伦 朱友勤

Influence of phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) electron transport layer treated by two additives on perovskite solar cell performance

Liu Yi Xu Zheng Zhao Su-Ling Qiao Bo Li Yang Qin Zi-Lun Zhu You-Qin

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 66, 118801 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.118801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.118801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

平面型钙钛矿太阳能电池温度相关的光伏性能时间响应特性

Temperature-dependent time response characteristic of photovoltaic performance in planar heterojunction perovskite solar cell

物理学报.2016, 65(18): 188801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.188801>

二硒化铁/还原氧化石墨烯的制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用

Preparation of iron diselenide/reduced graphene oxide composite and its application in dyesensitized solar cells

物理学报.2016, 65(11): 118802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.118802>

新型碳材料在钙钛矿太阳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>

后退火增强氢化非晶硅钝化效果的研究

Investigation of post-annealing enhancement effect of passivation quality of hydrogenated amorphous silicon

物理学报.2015, 64(19): 198801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.198801>

Bathocuproine/Ag 复合电极对于聚合物光伏器件效率和稳定性的影响

Effects of bathocuproine/Ag composite anode on the performances of stability polymer photovoltaic devices

物理学报.2015, 64(10): 108801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108801>

双添加剂处理电子传输层富勒烯衍生物[6,6]-苯基-C61丁酸甲酯对钙钛矿太阳能电池性能的影响*

刘毅 徐征† 赵谕玲 乔泊 李杨 秦梓伦 朱友勤

(北京交通大学, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

(北京交通大学光电子技术研究所, 北京 100044)

(2016年10月8日收到; 2017年3月13日收到修改稿)

有机无机复合钙钛矿材料被证明是非常出色的光伏材料, 目前主要通过优化钙钛矿材料的结晶和形貌来提高钙钛矿太阳能电池的效率. 而对于电荷传输层, 特别是p-i-n结构中电子传输层的研究相对较少. 因此, 本文制备了结构为ITO/PEDOT: PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Al的钙钛矿太阳能电池通过在电子传输层富勒烯衍生物[6, 6]-苯基-C61丁酸甲酯(PCBM)中添加聚苯乙烯(PS)和1, 8-二碘辛烷(DIO)使得钙钛矿太阳能电池的光电转换效率从10.8%提升到了12.5%. 分析了性能提高的原因主要是: 1) 添加剂PS的加入提升了PCBM的黏度, 从而形成了质量更高、更平滑的膜层, 这有利于抑制电子和空穴在钙钛矿层和电子传输层之间的复合; 2) 添加剂DIO的加入改善了电子传输层的形貌, 有利于电荷的分离、传输和收集. 研究结果表明用成本较低的添加剂处理可以改善电子传输层的形貌和膜层的质量达到了改善电荷传输特性的效果提升了钙钛矿太阳能电池的效率为提升钙钛矿太阳能电池性能提供了一条可行的路径.

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 电子传输层, 添加剂, 电荷传输特性

PACS: 88.40.H-, 73.50.Pz, 72.80.Rj, 73.40.-c

DOI: 10.7498/aps.66.118801

1 引言

有机无机复合金属卤化物钙钛矿材料因其优越的光学和电学特性, 如高吸收系数^[1]、高载流子迁移率^[2]、长的载流子复合寿命^[3]、合适的禁带宽度^[4]、容易制备等, 近些年来受到越来越多的关注^[5-7]. 受益于这些优良的特性, 钙钛矿光伏器件的光电转换效率(PCE)在不到五年的发展时间里从3.8%^[8]大幅度提升到22.1%^[9], 具有很大的商业化潜力. 常规的钙钛矿太阳能电池是钙钛矿吸收层在电子传输层和空穴传输层之间的一种, 三明治形式的平面异质结结构的电池^[10,11]. 为了提高钙钛矿吸收层的性能, 科学家们合成了很多新的钙钛矿材料, 并广泛应用了不同的沉积方法, 也应

用了如热退火、溶剂退火、溶剂选择等技术和参数来改善钙钛矿层的形貌^[12-14]. 除了钙钛矿层, 电子传输层如应用非常广泛的富勒烯衍生物[6, 6]-苯基-C61丁酸甲酯(PCBM)层的形貌也起着非常重要的作用, 因为其与电荷解离和电子传输有紧密的关系^[15,16], 而当前钙钛矿光伏器件中对电子传输层PCBM的研究较少, 一般只有热退火、溶剂退火、单添加剂处理^[17,18]的报道. 在使用溶剂退火方法的参考文献中, 对PCBM层进行热退火过程中加入邻二氯苯(DCB)的溶剂氛围, 使得PCBM分子排列得更加有序, 得到了较好改善电子传输层的效果, 并且电池性能得到了提升. 在使用添加剂处理方法的参考文献中, 通过在电子传输层PCBM中加入单添加剂1, 8-二碘辛烷(DIO), 提高膜层质量和形貌来改善电子传输层, 也得到了一定的效果.

* 国家自然科学基金(批准号: 61575019, 51272022, 11474018)、教育部博士点基金(批准号: 20130009130001)、国家重点研发计划(批准号: 2016YFB0401302)和中央高校基本科研业务费(批准号: 2016JBM066)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhengxu@bjtu.edu.cn

提升电子传输能力是得到高性能钙钛矿太阳能电池的一个非常重要的因素, 所以本文通过改善电子传输层PCBM来提供一个简便有效的方法以补充前人的工作, 得到更好的效率.

在聚合物太阳能电池中, 聚苯乙烯(PS)和DIO常被用作溶剂添加剂来改善聚合物电池中活性层的形貌^[19], 其中PS作为添加剂可以提升PCBM溶液的黏度, 而DIO能很好地溶解PCBM并且沸点较高, 二者共同作用均有利于提升PCBM的结晶质量, 提高其电子传输性能. 本文将PS和DIO作为添加剂, 同时添加到钙钛矿电池电子传输层PCBM中. 试验结果表明, 通过双添加剂处理, 不仅提高了PCBM膜层的质量, 改善了形貌, 并且还提高了电子传输性能, 降低了电子和空穴在电子传输层中的复合, PCBM薄膜质量和电子传输性能的改善使得钙钛矿太阳能电池的光电转化效率从基础器件的10.8%提升到了12.5%. 短路电流的明显提升是提升器件效率的关键因素, 同时开路电压和填充因子也有提升.

2 实验材料与方法

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 购自西安宝莱特光电科技有限公司, PCBM购自Nano-C. 钙钛矿前驱液由 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和 PbI_2 按照1:1的摩尔比混合后溶解在 γ -丁内酯(GBL)和二甲基亚砜(DMSO)的混合溶剂中, 比如将1.2 mol $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 和1.2 mol PbI_2 混合后溶解在1 mL GBL:DMSO (7:3)的混合溶剂中. 然后60 °C搅拌12 h. PCBM溶解在氯苯(CB)中, 浓度为30 mg/mL, 常温搅拌12 h.

器件结构如图1(a)所示, 我们使用的是商用镀有铟锡氧化物半导体透明导电膜(ITO)的透明玻璃基片ITO已经刻蚀成条状导电ITO的方块电阻为10 Ω/sq . 使用前首先对ITO衬底进行清洗利用玻璃清洗液、去离子水、酒精顺序清洗ITO导电玻璃然后氮气吹干ITO导电玻璃并在紫外臭氧环境下处理7 min以清洁ITO表面残留的有机物同时提高ITO的功函数^[20]这样有利于减小ITO和有机层之间的空穴注入势垒. 然后利用匀胶凝胶机在处理后的ITO表面旋涂PEDOT:PSS, 旋涂转速为4000 r/min, 时间为40 s. 将涂有PEDOT:PSS的基片放入加热平台上在12 °C温度下退火2 min后送入手套箱备用. 钙钛矿层旋涂按照文献^[21]报道的方法, 一共旋涂80 s, 前20 s旋涂转速为1500 r/min, 后60 s旋涂转速为4000 r/min, 这两个不同转速的旋涂过程是连续的. 并使用CB作为不良溶剂进行冲洗, 旋涂后100 °C退火5 min. 然后旋涂不同的PCBM薄膜(转速2000 r/min, 时间60 s), 40 °C退火2 min后, 采用真空镀膜机蒸镀80 nm金属铝电极, 器件的有效面积为0.04 cm^2 .

光电流密度-电压(J - V)性能测试是在太阳能模拟器输出光为标准AM1.5光的光谱、光强为100 mW/cm^2 、测试环境为室温的大气环境下, 通过Keithley 4200半导体测试系统进行测量. 在扫描速度为0.1 V/s, 扫描电压范围-0.5—1.5 V的条件下, 测试 I - V 的函数关系. 由于电流和太阳能电池面积 A 成正比, 所以用电流密度 $J(J = I/A)$ 取代电流 I 来描述伏安特性. J - V 特性曲线可以直接反映器件的短路电流和开路电压, 同时可以通过计算得到器件的填充因子以及光电转换效率.

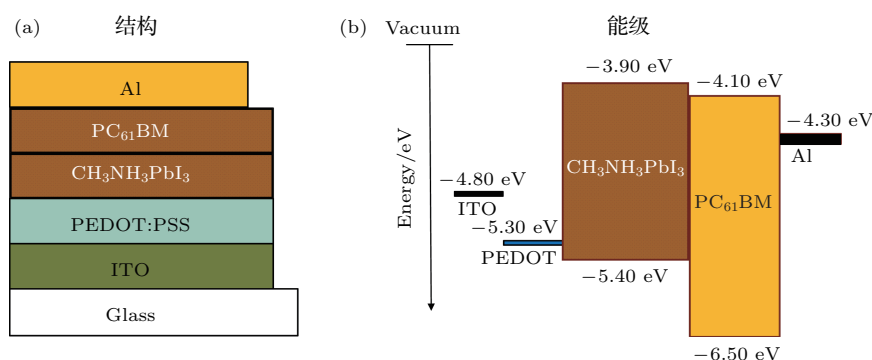


图1 (a) ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/Al 钙钛矿太阳能电池器件结构图; (b) 对应每层的相关能级图
Fig. 1. (a) Device schematic of the typical perovskite solar cell with ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/Al structure; (b) related energy levels of each layer.

3 实验结果与分析

从图 1(b) 能级图中可以看出, 钙钛矿层的导带底和 PCBM 层的最低未占有分子轨道 (LUMO) 之间只有很小的能级差, PEDOT:PSS 的功函数和钙钛矿层 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的价带顶也非常接近, 空穴传输层与电子传输层的能级和钙钛矿层的能级相当匹配, 这对减少开路电压的损失是很重要的, 并且加入添加剂的 PCBM 层的能级不会发生变化 [22].

器件的 J - V 性能测试是在 AM1.5 光照下进行的, 图 2(a) 为测试的钙钛矿 J - V 图, 表 1 为器件的详细参数, 样本数为 8 个. 基于无添加剂处理

PCBM 的基础器件只能得到 10.83% 光电转换效率, 短路电流密度 (J_{sc}) 为 $15.41 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 开路电压 (V_{oc}) 为 0.97 V, 填充因子 (FF) 为 0.72, 串联电阻 (R_s) 为 $3.617 \Omega \cdot \text{cm}^2$. 单独加入 PS 后, 开路电压提高到 1.01 V, 短路电流基本没有变化, 串联电阻减小为 $2.883 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 单独加入 DIO 后, 开路电压提高到 1.01 V, 短路电流提高到 $16.32 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 串联电阻减小为 $2.883 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 当加入双添加剂 PS 和 DIO 之后, 相比于没有掺杂的器件, 开路电压提高到 1.00 V, 短路电流提升到 $16.39 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 同时 FF 提升到 0.77, 串联电阻减小为 $2.025 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 比单添加剂表现出更好的效果, 效率的提升主要归功于 J_{sc} 和 FF 的增加, 外量子效率 (EQE) 如图 2(b) 所示, 添加剂处理之后也有明显的提升.

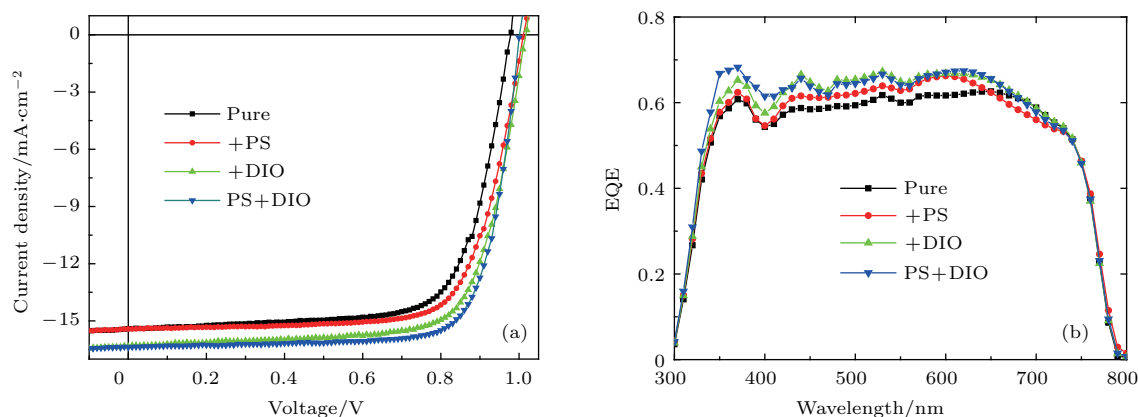


图 2 (网刊彩色) (a) 不同 PCBM 层的 J - V 图; (b) EQE 图

Fig. 2. (color online) (a) Current density-voltage curves and (b) external quantum efficiency (EQE) spectra of the devices processed from PCBM solutions with different additives.

表 1 器件参数

Table 1. Parameters for devices processed from PCBM solutions without and with different additives.

器件	V_{oc}/V	$J_{\text{sc}}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	FF/%	PCE/%	Average PCE/%	$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$
PurePCBM	0.97	15.406	72	10.83	10.77 ± 0.24	3.617
PCBM+PS	1.01	15.423	73	11.35	11.38 ± 0.12	2.883
PCBM+DIO	1.01	16.328	73	12.06	12.04 ± 0.15	2.655
PCBM+DIO+PS	1.00	16.389	77	12.56	12.53 ± 0.15	2.025

由前人的工作可知, PS 作为添加剂可以提升 PCBM 溶液的黏度, 可以改善膜层质量, 而高质量的电子传输层可以减少由于缺陷所引起的电荷复合, 这将有利于提升电池器件的开路电压. DIO 是最常见的添加剂, 能很好地溶解 PCBM, 另外 DIO 的沸点为 333°C , 高于主体溶剂氯苯的沸点 132°C , 所以在 PCBM 结晶过程中挥发的缓慢, 有

利于提升 PCBM 的结晶质量, 形成质量更高、表面更平滑的膜层, 进而提高其电子传输性能. 为了证明器件性能的提升是由于 PCBM 电子传输层性能的改善, 我们进行了以下系列实验. 首先测试了基于不同 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PCBM}$ (不同添加剂处理) 层的吸收光谱, 如图 3(a) 所示. 可以看出, PCBM 中加入添加剂对膜层的光吸收几乎没有影响, 由此可

知, 器件性能的提升或者EQE的提升不是因为器件对光吸收的增强, 可能是因为通过添加剂处理改善了PCBM薄膜质量, 提升了PCBM层的电子传输性能, 增强了电子从钙钛矿层到PCBM层的注入能力. 这需要进一步验证.

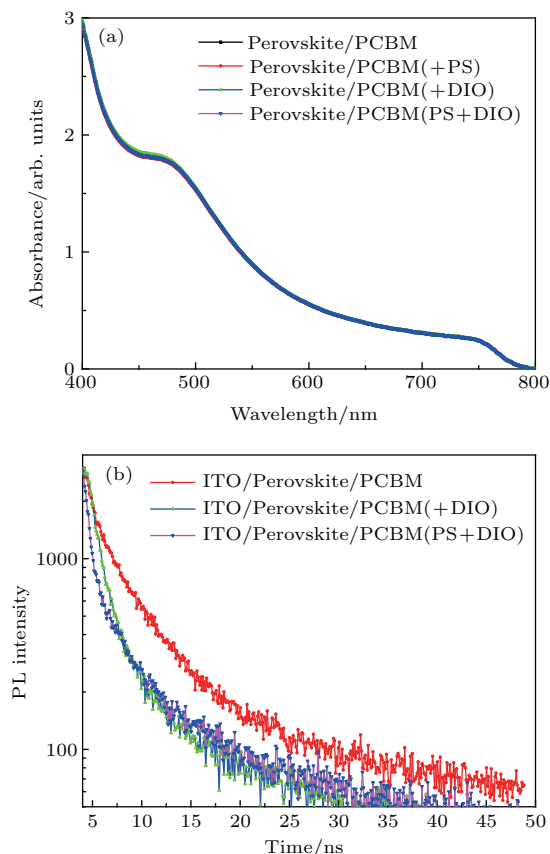


图3 (网刊彩色) (a) 基于不同PCBM层(加入不同添加剂)的薄膜吸收光谱图; (b) 基于ITO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM(不同添加剂处理)的时间分辨发光衰减曲线
Fig. 3. (color online) (a) UV-vis spectra of the CH₃NH₃PbI₃/PCBM layers, the PCBM layers were processed from PCBM without and with different additives; (b) time-resolved photoluminescent decay curves of ITO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM (with different additives).

表2 基于ITO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM(不同添加剂处理)的时间分辨发光衰减测试结果参数

Table 2. Parameters for time-resolved photoluminescent decay curves of ITO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM (with different additives).

器件	B_1	τ_1/ns	B_2	τ_2/ns	B_3	τ_3/ns
PurePCBM	0.1748	0.401	0.0372	3.945	0.0042	19.089
PCBM+DIO	0.1577	0.671	0.0175	2.832	0.0031	16.18
PCBM+DIO+PS	0.1676	0.551	0.0247	1.906	0.0034	15.329

为了对比不同器件中自由电荷的传输性能, 我们测试了在PCBM中加入不同添加剂后的ITO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM薄膜的发光衰减曲线(荧光寿命), 如图3(b)所示, 激发波长为480 nm, 探测波长为760 nm, 对应钙钛矿层的发光. 对发光衰减曲线(荧光寿命)采用三指数拟合, 拟合计算公式为:

$$I = I_0 + B_1 \exp(-t/\tau_1) + B_2 \exp(-t/\tau_2) + B_3 \exp(-t/\tau_3), \quad (1)$$

式中 I 为荧光强度, I_0 为初始荧光强度, B_i 为前指数因子, τ_i 为特性寿命, 拟合计算结果如表2所列. 对于具有多个指数项的模型, 定义了平均寿命 τ ^[23], 不同的样品用平均寿命来进行对比更加科学. 计算平均寿命^[23]的公式为

$$\langle \tau \rangle = \frac{B_1 \tau_1^2 + B_2 \tau_2^2 + B_3 \tau_3^2}{B_1 \tau_1 + B_2 \tau_2 + B_3 \tau_3}. \quad (2)$$

计算得ITO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM (pure), ITO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM (with DIO) 和 ITO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM (with PS & DIO)的平均荧光寿命分别约为5.13, 4.45和3.19 ns. 可见荧光寿命越来越短, 这说明光照形成的激子在钙钛矿层和PCBM层之间解离得越来越快, 解离后的电子和空穴能很快分离, 并且电子没有在二者界面上累积. 这说明电子传输层传输电子的性能随着添加剂的加入变好, 尤其是双添加剂处理后的样品, 性能最佳, 表明双添加剂处理PCBM会提升器件的电子传输性能.

加入添加剂后, PCBM膜层的表面形貌也得到了改善, 图4所示为旋涂到CH₃NH₃PbI₃上不同PCBM膜层的10 μm $\times$ 10 μm 原子力显微镜(AFM)形貌图. 通过对比发现, 无添加剂处理的PCBM膜层粗糙度为1.270 nm, 添加剂PS处理的PCBM膜层粗糙度为0.975 nm, 添加剂DIO处理的PCBM膜层粗糙度为0.990 nm, 双添加剂处理的PCBM膜层粗糙度为0.806 nm. 由此可得出结论, 双添加剂处理的PCBM膜层表现出了最小的粗糙度, 膜层质量最好. 加入添加剂PS后之所以可以提升PCBM膜层质量是因为大分子量的PS提升了PCBM的黏度, 从而形成了更高质量、更平滑的膜层. DIO的沸点(333 $^{\circ}\text{C}$)比溶剂CB的沸点(132 $^{\circ}\text{C}$)要高得多, 在溶剂挥发的过程中挥发得更加缓慢, 使得PCBM结晶得更加缓慢, 有利于结晶.

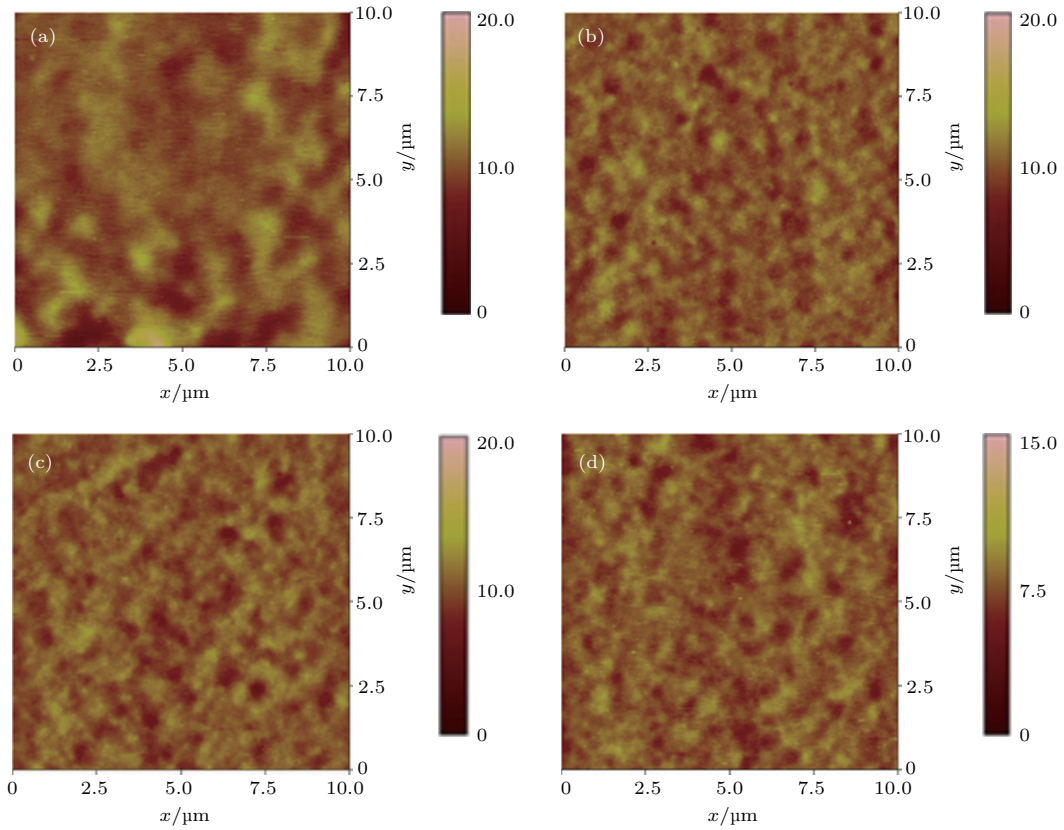


图4 (网刊彩色) 不同添加剂处理的器件AFM高度图 (a) 无添加剂处理; (b) 添加剂PS处理; (c) 添加剂DIO处理; (d) 添加PS和DIO

Fig. 4. (color online) AFM height images of PCBM layers were processed from PCBM: (a) Without additives; (b) with PS; (c) with DIO; (d) with PS and DIO.

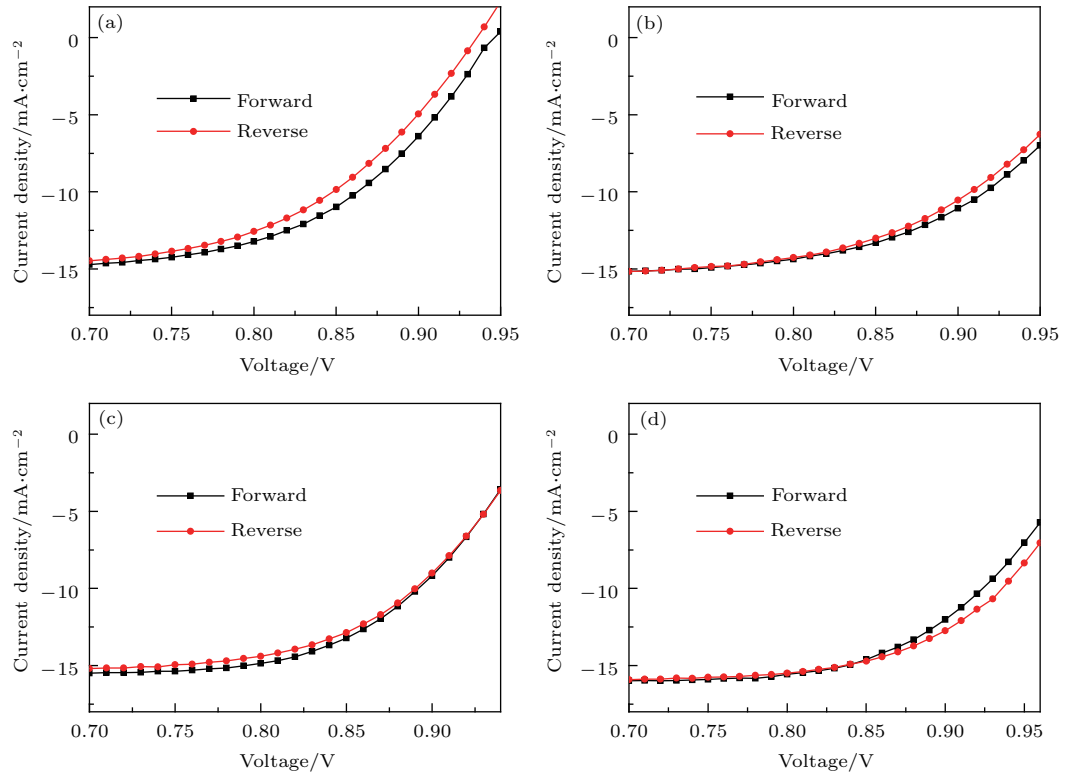


图5 (网刊彩色) 器件的正扫反扫 J - V 曲线图 (a) 无添加剂处理; (b) 添加剂PS处理; (c) 添加剂DIO处理; (d) 添加PS和DIO

Fig. 5. (color online) J - V curves of devices measured by forward (from short circuit to open circuit) and reverse (from open circuit to short circuit) scans: (a) Without additives; (b) with PS; (c) with DIO; (d) with PS and DIO.

双添加剂处理综合了两者的优点,可以得到最好的膜层质量. 粗糙度的降低能够很好地证明PCBM层的形貌得到了很好的改善. 另外,由于PCBM膜层的表面更光滑,使得PCBM层与钙钛矿层和铝电极的接触更加良好^[16]. 由表1可见串联电阻 R_s 越来越小,而这对电荷的分离和收集是非常有利的,此即为EQE(或者 J_{sc})提升的主要原因. PCBM膜层形貌的改善和降低串联电阻 R_s 是正相关的,反过来会提升FF^[24].

钙钛矿光伏器件中的回滞现象的一个主要原因是钙钛矿层和电荷传输层之间界面处存在很强的电荷复合,而电荷复合是因为晶界和缺陷导致的,这一直是钙钛矿太阳能电池的一个主要问题^[25]. 已有很多有关PEDOT:PSS/perovskite/PCBM这种反型平面异质结结构的太阳能电池能大大减小回滞现象的报道^[26,27]. 其中能降低回滞现象的一个可行的方法是热钝化,就是钙钛矿层经过长时间高温退火,然后将小分子的PCBM旋涂到钙钛矿表面的缺陷态上消除光电流回滞现象^[4-8]. 表面钝化是另一种可以降低表面缺陷和抑制钙钛矿层的电荷复合的方式^[28,29]. 目前大部分研究主要集中在通过去除缺陷和生长更大晶粒尺寸的钙钛矿来提升钙钛矿层的膜层质量. 而本文工作通过改善电子传输层PCBM,改善了器件的回滞现象. 图5(a)—图5(d)分别为基于无添加剂、添加剂PS处理,添加剂DIO处理和双添加剂处理的PCBM层的不同钙钛矿太阳能电池的 $J-V$ 曲线图,可以看出,添加剂处理后的器件都表现出了可以忽视的回滞现象. 没有经过添加剂处理的器件正扫和反扫的光电转化效率分别为1.8%和1.3%,而经过双添加剂处理的器件,正扫和反扫的光电转化效率分别为12.59%和12.56%. 因此,我们的工作使回滞现象大大降低甚至消除. 电子和空穴传输的平衡是降低回滞现象非常重要的条件,这也进一步说明所制备的器件中添加剂对电子传输性能的改善,尤其是双添加剂处理后的电子传输层PCBM更能有效地提升器件的效率.

4 结 论

本文通过试验成功地证明了经过双添加剂PS和DIO处理电子传输层PCBM,可以明显提升钙钛矿太阳能电池的光电转化效率,从10.8%提升到了12.5%,并且大大降低了回滞现象. 器件效率的

提升主要是由于电子传输层性能和形貌的改善,使短路电流和填充因子得到了明显的提升. 通过吸收光谱的测试,发现不同器件的光谱并没有变化,这说明器件短路电流的增大不是由于吸收光的增强,并且可以得出双添加剂处理PCBM层对钙钛矿层没有产生影响的结论. 时间分辨发光衰减曲线测试结果表明,双添加剂处理后的样品荧光寿命最短,这就说明激子在钙钛矿层和PCBM层之间解离后的自由电荷没有在二者界面上累积,说明电子传输层的性能得到了很大的改善. 同时,经过双添加处理的PCBM膜层的形貌也得到了改善,这些是钙钛矿太阳能电池性能得到优化的主要原因. 同时本文提供了一个简单有效的提升器件效率并且能够抑制回滞现象的方法. 结合我们处理电子传输层的方法和最新改善钙钛矿太阳能电池其他的手段,进一步改善钙钛矿太阳能器件的性能是非常可能的.

参考文献

- [1] Xiao Z G, Dong Q F, Bi C, Shao Y C, Yuan Y B, Huang J S 2014 *Adv. Mater.* **26** 6503
- [2] Takahashi Y, Hasegawa H, Takahashi Y, Inabe T 2013 *J. Solid State Chem.* **205** 39
- [3] Wehrenfennig C, Eperon G E, Johnston M B, Snaith H J, Herz L M 2014 *Adv. Mater.* **26** 1584
- [4] Snaith H J 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 3623
- [5] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J 2014 *Nat. Photon.* **8** 506
- [6] Kazim S, Nazeeruddin M K, Gratzel M, Ahmad S 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 2812
- [7] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [8] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [9] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg [2016-9-1]
- [10] You J, Hong Z, Yang Y M, Chen Q, Cai M, Song T B, Chen C C, Lu S, Liu Y, Zhou H, Yang Y 2014 *ACS. Nano* **8** 1674
- [11] Chen Q, Zhou H, Song T B, Luo S, Hong Z, Duan H S, Dou L, Liu Y, Yang Y 2014 *Nano Lett.* **14** 4158
- [12] You J, Yang Y M, Hong Z, Song T B, Meng L, Liu Y, Jiang C, Zhou H, Chang W H, Li G, Yang Y 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 183902
- [13] Liang P W, Liao C Y, Chueh C C, Zuo F, Williams S T, Xin X K, Lin J, Jen A K 2014 *Adv. Mater.* **26** 3748
- [14] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, Yang W S, Ryu S, Seok S I 2014 *Nat. Mater.* **13** 897
- [15] Jeng J Y, Chiang Y F, Lee M H, Peng S R, Guo T F, Chen P, Wen T C 2013 *Adv. Mater.* **25** 3727

- [16] Seo J, Park S, Kim Y C, Jeon N J, Noh J H, Yoon S C, Seok S I 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2642
- [17] Shao Y C, Yuan Y B, Huang J S 2016 *Nature Energy* **1** 15001
- [18] Liu Z H, Lee E C 2015 *Organic Electronics. Lett.* **24** 101
- [19] Huang Y, Wen W, Mukherjee S, Ade H, Kramer E J, Bazan G C 2014 *Adv. Mater.* **26** 4168
- [20] Wu C C, Wu C I, Sturm J C, Kahn A 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1348
- [21] Seo J, Park S, Kim Y C, Jeon N J, Noh J H, Yoon S C, Seok S I 2014 *Energy & Environmental Science* **7** 2642
- [22] Bai Y, Yu H, Zhu Z L, Jiang K, Zhang T, Zhao N, Yang S H, Yan H 2015 *Journal of Materials Chemistry A: Sci.* **3** 9098
- [23] Lakowicz L R 1999 *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (New York: Kluwert Academic/Plenum Publishers)
- [24] Kumar A, Li G, Hong Z, Yang Y 2009 *Nanotechnology* **20** 165202
- [25] Nie W Y, Tsai H H, Asadpour R, Blancon J C, Neukirch A J, Gupta G, Crochet J J, Chhowalla M, Tretiak S, Alam M A, Wang H L, Mohite A D 2015 *Science* **347** 522
- [26] Xie F X, Zhang D, Su H, Ren X, Wong K S, Grätzel M, Choy W C H 2015 *ACS Nano* **9** 639
- [27] Bi C, Wang Q, Shao Y C, Yuan Y B, Xiao Z G, Huang J S 2015 *Nat. Commun.* **6** 7747
- [28] Wojciechowski K, Stranks S D, Abate A, Sadoughi G, Sadhanala A, Kopidakis N, Rumbles G, Li C Z, Friend R H, Jen A K Y, Snaith H J 2014 *ACS Nano* **8** 12701
- [29] Zuo L, Gu Z, Ye T, Fu W, Wu G, Li H, Chen H 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 2674

Influence of phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) electron transport layer treated by two additives on perovskite solar cell performance*

Liu Yi Xu Zheng[†] Zhao Su-Ling Qiao Bo Li Yang
Qin Zi-Lun Zhu You-Qin

(Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Beijing Jiaotong University,
Beijing 100044, China)

(Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University Beijing 100044, China)

(Received 8 October 2016; revised manuscript received 13 March 2017)

Abstract

The organic-inorganic metal halide perovskite materials have excellent optical and electrical properties such as high absorption coefficient, high carrier mobility, long carrier lifetime, tunable bandgap, facile fabrication process, etc. Owing to the above excellent properties, the power conversion efficiency (PCE) of perovskite solar cells (PSCs) has increased significantly from 3.8% to 22.1% in the last few years. The PSCs have attracted intensive interest in recent years and show great commercial potential. Previous approaches to increasing the PCE of PSCs have focused on the optimization of the morphology of perovskite film. However, there are relatively few studies on the electron transport layer (ETL) in the typical p-i-n sandwiched structure. In this work, the PCE of PSCs with device structure of ITO/PEDTO: PSS/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/Al is improved from 10.8% to 12.5% by using polystyrene (PS) and 1,8-diiodooctane (DIO) as binary additives during the deposition of phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) layer. With the addition of PS, a highly smooth and uniform PCBM ETL is formed due to the increase of viscosity. The morphologies of the PCBM films prepared with and without PS are analyzed using an atomic force microscope in the tapping mode. The root-mean-square surface roughness decreases from 1.270 to 0.975 nm with the addition of PS increasing, which is more effective in preventing electron and hole from recombining at the interface between the perovskite layer and the top electrode. Addition of DIO improves the morphology of PCBM, which plays an important role in charge dissociation, charge transportation, and charge collection. From the time-resolved photoluminescence decay curves of ITO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM (with different additives), it is clear to conclude that the exciton dissociation between the perovskite layer and PCBM layer is faster and faster. Electrons and holes can be quickly separated, indicating that charge transport performances of electron transport layer with the addition DIO turn better. The addition of two additives is a simple and low-cost approach to improving the morphology of the electron transport layer, which provides a path-to the further improvement of the performance of p-i-n PSCs.

Keywords: perovskite solar cells, electron transport layer, additive, the properties of charge transport

PACS: 88.40.H-, 73.50.Pz, 72.80.Rj, 73.40.-c

DOI: 10.7498/aps.66.118801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61575019, 51272022, 11474018), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20130009130001), the National Key R & D Program, China (Grant No. 2016YFB0401302), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. 2016JBM066).

[†] Corresponding author. E-mail: zhengxu@bjtu.edu.cn