

十二烷二酸修饰 TiO₂ 电子传输层改善钙钛矿太阳电池的电流特性

杜相 陈思 林东旭 谢方艳 陈建 谢伟广 刘彭义

Improvement of current characteristic of perovskite solar cells using dodecanedioic acid modified TiO₂ electron transporting layer

Du Xiang Chen Si Lin Dong-Xu Xie Fang-Yan Chen Jian Xie Wei-Guang Liu Peng-Yi

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 098801 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172779

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172779>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I9>

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>

[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](#)

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

物理学报.2017, 66(11): 118801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.118801>

[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>

[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>

[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>

十二烷二酸修饰TiO₂电子传输层改善钙钛矿太阳能电池的电流特性*

杜相¹⁾ 陈思²⁾ 林东旭¹⁾ 谢方艳²⁾ 陈建²⁾ 谢伟广^{1)†} 刘彭义^{1)‡}

1)(暨南大学物理学系, 广州市真空薄膜技术与新能源材料重点实验室, 思源实验室, 广州 510632)

2)(中山大学测试中心, 广州 510275)

(2017年12月31日收到; 2018年2月19日收到修改稿)

在经典的平面异质结钙钛矿太阳能电池中, TiO₂致密层的电子传输性能一直是获得优异光伏性能的决定性因素之一. 相较于 spiro-OMeTAD 等常见的空穴传输材料优异的空穴传输能力, 作为电子传输材料的 TiO₂ 的导电性较弱, 无法形成良好的电荷匹配. 为了解决这个问题, 我们使用自组装的十二烷二酸 (DDDA) 单分子层来修饰 TiO₂ 致密层的表面, TiO₂ 致密层的导电性能得到大幅提升, 并且其能带结构得到优化, 促进了电子传输, 降低了电子积聚和载流子复合, 使得电池的短路电流密度 (J_{SC}) 从修饰前的 $20.34 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 提升至修饰后的 $23.28 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 进而使得电池在标准测量条件下的光电能量转换效率从 14.17% 提升至 15.92%. 同时还发现, 通过 DDDA 修饰 TiO₂ 致密层, 所制备的器件的光稳定性显著提升, 器件未封装暴露在 AM 1.5 光强 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的模拟太阳光下超过 720 min, 保持初始效率的 71% 以上且趋于稳定.

关键词: 钙钛矿材料, 太阳能电池, 平面异质结, 电子传输

PACS: 88.40.H-, 79.60.Jv, 88.40.hj, 73.40.-c

DOI: 10.7498/aps.67.20172779

1 引言

有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池 (perovskite solar cells, PSCs) 凭借其极具潜力的高光电能量转换效率 (power conversion efficiency, PCE), 从诞生起就吸引了众多科研工作者的目光. PSCs 自从 2009 年首次被报道以来发展迅速, 短短几年其 PCE 从 3.8% 提升到了目前已获认证的 22.7% [1-9]. PSCs 有两种主流的器件结构: 1) 介孔结构; 2) 平面异质结结构. 平面异质结 PSCs 由于其具备更简单的器件结构和更低的制备成本而广受关注 [10,11].

在平面异质结 PSCs 中, 钙钛矿薄膜作为光敏层材料拥有出色的光电性能, 比如: 长的电子和空穴扩散长度、适宜的禁带宽度、高的结晶度

等 [12-15]. 掺杂后的小分子或聚合物比如 2, 2', 7, 7'-tetrakis (N, N-di-p-methoxyphenylamine)-9, 9'-spirobifluorene (spiro-OMeTAD) 由于有着很高的空穴迁移率而被用作空穴传输材料 [3,16,17], 同时, 一些金属氧化物 (TiO₂, ZnO)、富勒烯及其衍生物被用作电子传输材料 [18-23]. 为了能高效地提取并传输电荷载流子, 电荷传输材料都需要优良的电荷选择能力和传输能力. 由于锂离子掺杂的 spiro-OMeTAD 具有与钙钛矿材料相匹配的价带和较高的可以阻隔电子传输的导带, 被认为是最佳的空穴提取和传输材料. 而 TiO₂ 则因为具有与钙钛矿材料相匹配的导带和较深的可以阻隔空穴传输的价带被认为是最佳的电子提取和传输材料之一 [24].

然而, TiO₂ 的电子迁移率较低、导电性能

* 国家自然科学基金 (批准号: 61674070, 11574119, 21576301, 51303217, 51373205) 和广州市科技计划 (批准号: 201605030008) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wgxie@email.jnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: tlp@jnu.edu.cn

较差,限制了器件的短路电流密度(J_{SC}),因此提升它的性能成为平面异质结PSCs光电性能的关键性挑战. 高温烧结制备的TiO₂致密层的电导率为 $0.11 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,其电子迁移率小于 $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [25–29]. 相比之下,掺杂tert-butylpyridine (TBP) 和Lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (LiTFSI) 的spiro-OMeTAD 的电导率可以达到 $1\text{--}2 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [30],其空穴迁移率则可以达到 $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [31]. 因此,在很长的一段时间里,以TiO₂致密层为电子传输层的平面异质结PSCs的光电性能,特别是 J_{SC} 一直没有显著提升.

为了解决这个问题,科研工作者们尝试了多种方法. Li等[10]引入了一种富勒烯的衍生物triblock fullerene derivative (PCBB-2CN-2C8)来修饰TiO₂的界面,使得电荷从钙钛矿层提取至TiO₂层的效率显著提升并减少了载流子复合损耗. 文献[32–34]分别使用自组装的富勒烯单分子层(C₆₀-SAM)来修饰TiO₂致密层的表面,改善了TiO₂致密层和钙钛矿层的接触,减少了电荷复合,提升了电子传输,进而提升了电池的光电性能. 还有科研工作者使用TiCl₄和紫外线-臭氧光解氧化技术(UV/O₃)分别对TiO₂致密层进行表面处理[35,36],有效地改善了界面能级的匹配,使电池的PCE得到显著提升,但是仍然未能有效提升PSCs的 J_{SC} . Wojciechowski等[25]将直径不超过5 nm的TiO₂纳米颗粒分散到titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate) (TiAcAc)的乙醇溶液中,通过旋涂法制备得到电导率达到 $8.32 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的TiO₂致密层. 该方法成功地提高了TiO₂致密层的导电性使之与空穴传输层相匹配,但其成本较高、工艺复杂. 如何通过低成本、简单工艺制备高导电性的TiO₂致密层依然是获得优异光电性能的平面异质结PSCs的关键所在.

2007年,Lao等[37]研究发现,十二烷二酸(DDDA)可以在ZnO纳米片上自组装形成单分子层,该单分子层可以对ZnO表面能级进行修饰,结果使ZnO的导电性提升了6个数量级. 由于TiO₂与ZnO具有相似性,本文尝试通过自组装DDDA单分子层来修饰TiO₂致密层的表面. 通过实验发现DDDA修饰TiO₂表面可以有效提升TiO₂致密层的导电性,并且显著地提升了平面异质

结PSCs的性能.

2 实验

2.1 材料准备

TiO₂前驱液的准备过程为:将钛酸异丙酯(Titanium (IV) isopropoxide,美国Sigma-Aldrich公司,纯度99.99%)以0.254 : 1的摩尔比溶解在无水乙醇中,并在5 mL的该溶液中加入30 μL 的0.02 mol/L浓度盐酸,充分混合后静置待用.

本实验中采用的钙钛矿材料为最常见的CH₃NH₃PbI₃,其前驱液的准备过程为:将1 : 1摩尔比的甲基碘化铵(CH₃NH₃I,日本TCI公司,纯度98%)和碘化铅(PbI₂,美国Sigma-Aldrich公司,纯度99%)以1.16 mol/L浓度溶解在体积比为7 : 3的GBL(日本TCI公司,纯度99%)和DMSO(美国Sigma-Aldrich公司,纯度99.8%)的混合溶液中,并在60 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌12 h.

DDDA溶液的制备过程如下:将DDDA(C₁₂H₂₂O₄,美国Sigma-Aldrich公司,纯度99%)以5 mmol/L浓度溶解在无水乙醇中,充分溶解后静置待用.

Spiro-OMeTAD(德国Merck公司,纯度99%)以80 mg·mL⁻¹浓度溶解在氯苯(美国Sigma-Aldrich公司,纯度99.8%)中,并附加了17.5 μL 的锂盐Li-TFSI(美国Sigma-Aldrich公司,纯度99.95%)的乙腈溶液(美国Sigma-Aldrich公司,纯度99%,浓度为520 mg·mL⁻¹)和28.5 μL 的TBP(美国Sigma-Aldrich公司,纯度96%).

2.2 器件制备

掺杂氟的SnO₂透明导电玻璃(FTO)按顺序经过洗洁精溶液、去离子水、丙酮、异丙醇4个步骤的超声振荡清洗,每个步骤持续15 min. 将异丙醇超声振荡清洗后的玻璃片放入真空干燥箱中烘干,然后放入等离子清洗机进行15 min的氧等离子清洗. 再用旋涂法将提前配制的TiO₂前驱液以5000 r/min的转速持续30 s旋涂在清洗后的FTO导电玻璃上. 旋涂后的基片放入马弗炉退火,先200 $^{\circ}\text{C}$ 退火10 min,再500 $^{\circ}\text{C}$ 退火30 min. 退火后的基片在炉内自然降温到60 $^{\circ}\text{C}$,马上浸入到提前配制的DDDA溶液中,分别浸泡0.5, 2.5, 4.5, 22 h,浸泡后的基片用乙醇冲洗表面,清除物理附

着的多余溶质,防止非自然组装的溶质凝结,清洗后放入60 °C的真空干燥箱烘干.作为控制变量的参照实验,部分基片在炉内自然降温到60 °C后不经任何处理立刻放入氮气手套箱保存.烘干后的基片与未处理的基片一起在手套箱内进行钙钛矿的制备:将提前配制的钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 前驱液先以慢速1000 r/min持续15 s,再以快速4000 r/min持续45 s旋涂在基片上,并在旋涂过程的最后25 s时,在旋转中的基片表面滴加100 μL 氯苯作为反溶剂加速钙钛矿结晶成膜.随后,基片被放在热台上100 °C退火10 min.退火后的基片放在手套箱内自然冷却到室温.然后,在基片上以5000 r/min持续30 s旋涂空穴传输材料spiro-OMeTAD.旋涂完spiro-OMeTAD的基片被放在湿度为10%的防潮箱中自然氧化21 h.最后,将完成spiro-OMeTAD氧化的基片放入热蒸发真空镀膜机,在 1×10^{-7} Torr (1 Torr = 1.33322×10^2 Pa)的压强下,蒸镀80 nm厚的金电极,电极形状及大小由掩模板控制.器件有效面积为 0.16 cm^2 .

2.3 测 试

PSCs的 J - V 特性曲线在AM 1.5光照强度为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的模拟太阳光下测试,太阳光模拟器的型号为中国Zolix公司的Sirius-SS150A,测试仪器为Keithley 2400数字源表.每次测试前均使用美国国家标准技术研究所认证的标准硅基太阳能电池对太阳光模拟器氙灯的光照强度进行校准.器件未封装,测试环境为室温氮气氛围.

TiO_2 致密层的 I - V 特性曲线由Keithley 2612A数字源表测试,测试偏压为-2 V到2 V.扫描电子显微镜(SEM)图片由德国ZEISS公司型号为Ultra 55的SEM测得.X射线光电子能谱(XPS)和紫外光电子能谱(UPS)分析采用美国Thermo Fisher型号为ESCALAB 250能谱仪.分析室真空度为 5×10^{-10} mbar (1 bar = 10^5 Pa),XPS测试采用单色器Al K_α 为射线源($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$),功率为15 kV,束斑直径为500 μm .UPS测试采用He I射线源($h\nu = 21.22 \text{ eV}$),为了让更有效地收集二次电子,测试时加了-5 V的偏压,测试时分析室的压强为 5×10^{-8} mbar.UPS测试中,样品用镀金铜夹固定在样品台上保持良好的电接触.

3 结果与讨论

3.1 DDDA修饰对 TiO_2 致密层性能的改变

制备的平面异质结PSCs的结构如图1(a)所示:FTO/ TiO_2 (50 nm)/DDD/CH₃NH₃PbI₃(350 nm)/spiro-OMeTAD(160 nm)/Au(80 nm).在这个结构里, TiO_2 致密层和spiro-OMeTAD分别作为电子传输层和空穴传输层.钙钛矿材料CH₃NH₃PbI₃通过旋涂法制备在 TiO_2 致密层上,其晶体结构如图1(b)所示.图1(c)为DDD的分子结构,可以看到,两端分别有一个羧基(-COOH).DDD一端的羧基能非常容易地与 TiO_2 致密层表层的 Ti^{4+} 结合,DDD通过自组装

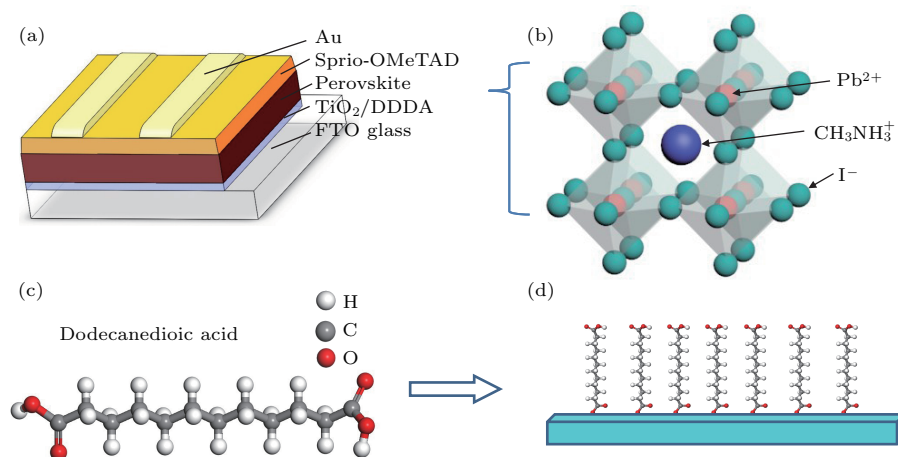


图1 器件及所有材料结构 (a) PSCs的器件结构; (b) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的晶体结构; (c) DDDA的分子结构; (d) DDDA自组装在 TiO_2 表面的模型图

Fig. 1. Structures of devices and materials: (a) Device structure of PSCs; (b) crystal structure of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$; (c) molecular structure of DDDA; (d) schematic model of DDDA-modified TiO_2 .

在TiO₂致密层表面形成DDDA单分子层,如图1(d)所示. DDDA另一端的羧基具有亲水性,能有效减少TiO₂致密层的表面接触角^[37],这有利于在其上旋涂溶剂为DMSO/GBL的钙钛矿前驱液,促进了钙钛矿的结晶,使得制备的钙钛矿层致密、平整. 同时,DDDA单分子层改善了TiO₂的电学特性,从而对以此为基础制备的PSCs产生了积极作用.

为了证明DDDA单分子层有效自组装在TiO₂致密层表面,同时探究其对于TiO₂的影响,对引入与未引入DDDA修饰的TiO₂致密层都进行了XPS和UPS表征. 图2(a)为XPS表征的C 1s高分辨谱图,使用DDDA对TiO₂致密层修饰后,C 1s的峰明显提升,这表明其C元素的含量大幅升高,证明DDDA有效组装在TiO₂致密层表面. 图2(b)和图2(c)分别为UPS表征的TiO₂致密层修饰前后的二次电子截止边($E_{SE-cutoff}$)和价带开启边($E_{V-onset}$). 图2(b)的 $E_{SE-cutoff}$ 给出TiO₂致密层的功函数从未修饰时的3.91 eV变为修饰后的3.98 eV,表明DDDA修饰TiO₂致密层后,其费米

能级(E_F)由-3.91 eV降低为-3.98 eV. 由图2(c)所示修饰前后TiO₂致密层的 $E_{V-onset}$ 均为3.34 eV,根据半导体能级的关系可得价带顶能量(E_{VBM}):

$$E_{VBM} = E_F - E_{V-onset}, \quad (1)$$

DDDA修饰前后TiO₂的 E_{VBM} 分别为-7.25 eV和-7.32 eV. 再查得TiO₂禁带宽度为3.2 eV^[38],可以算出DDDA修饰前后TiO₂的导带底能量(E_{CBM})分别为-4.05 eV和-4.12 eV. 图2(d)给出了未修饰的TiO₂参照组、DDDA修饰后的TiO₂、钙钛矿材料以及FTO的能带结构图(其能级由UPS测量结果获得),表明DDDA修饰能有效降低TiO₂致密层的导带和价带. 更低的导带能增加电子从钙钛矿导带注入到TiO₂导带的驱动力,使得电子注入更加顺利;而更低的价带能更好地阻挡空穴的注入,有效抑制电荷复合. 同时,根据图2(b)所示,DDDA修饰后TiO₂的能谱曲线的峰相较于未修饰的参照组有显著提高,初步说明DDDA修饰可能提高了TiO₂致密层的导电性. 下面继续通过电学测试进行验证.

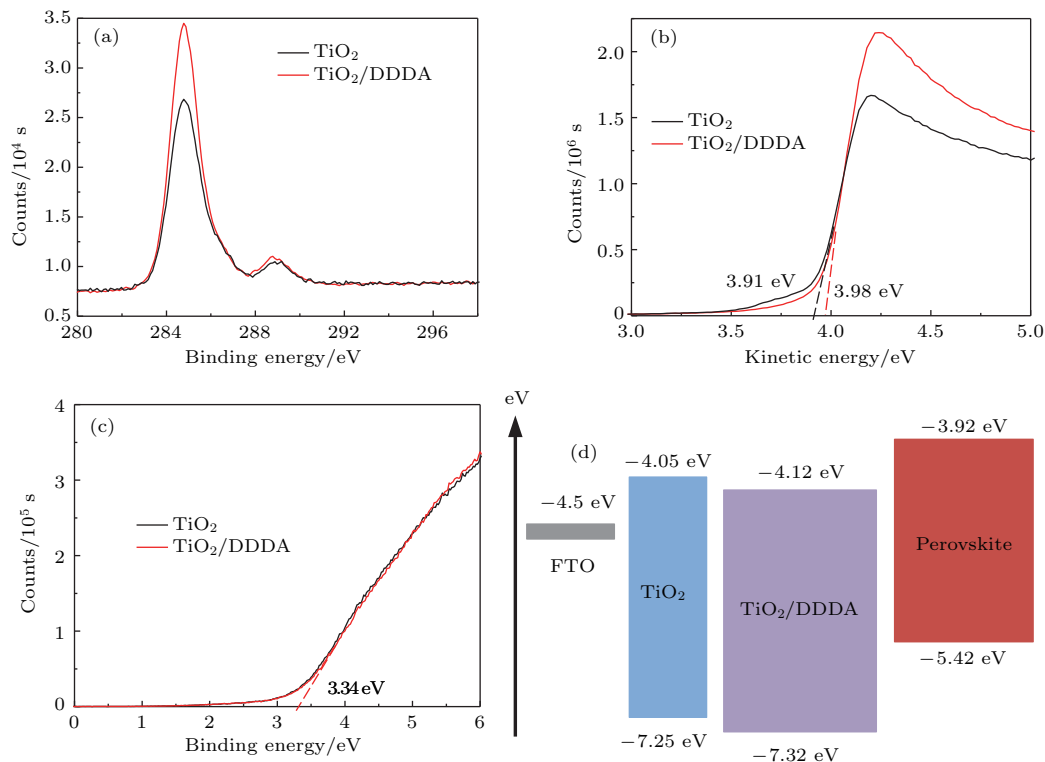


图2 DDDA修饰对TiO₂能级的影响 (a) C 1s 芯能级XPS图; (b) 二次电子截止边UPS图; (c) 价带开启边UPS图; (d) 引入与未引入DDDA修饰PSCs的能级结构变化图

Fig. 2. Influence of DDDA modification on energy-level of TiO₂: (a) C 1s core-level XPS spectrum of TiO₂ with or without DDDA modification; (b) the secondary electron cutoff of UPS spectrum; (c) the valence band onset of UPS spectrum; (d) energy-level diagram of PSCs with or without DDDA modification.

为了进一步验证DDDA修饰能有效提高TiO₂致密层的导电性,我们设计了两种FTO/TiO₂/Au的测试结构,如图3所示.图3(a)结构中,金电极分别镀在TiO₂致密层上方和FTO的上方,该结构电荷传输方向与太阳能电池器件一致,用来测试DDDA修饰前后TiO₂致密层的纵向导电性.由图3(b)可见,没有DDDA修饰的TiO₂致密层的*I-V*曲线并非直线,意味着TiO₂与Au不是欧姆接触,而是

形成了肖特基结,*I-V*曲线表现出整流特性.从图3(b)还可以看到,DDDA修饰后曲线呈直线状,且平均斜率比修饰前的明显增大,说明DDDA修饰后TiO₂与Au之间的肖特基结消失,形成欧姆接触,而且DDDA修饰后TiO₂致密层的纵向导电性得到显著提升.根据图2(d)所示,DDDA修饰后TiO₂表面能级下降,因此导致表面电子浓度增加,降低了接触电阻.

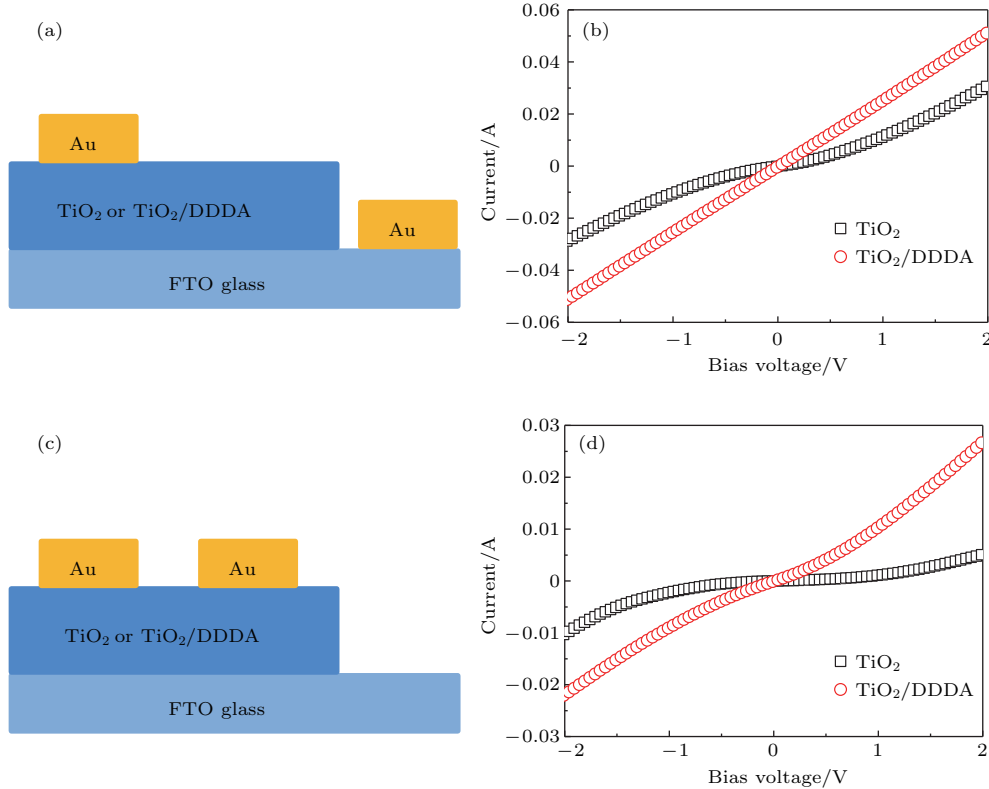


图3 DDDA修饰对TiO₂导电性能的影响 (a) TiO₂纵向导电性测试的器件结构; (b) 引入与未引入DDDA修饰TiO₂的纵向测试*I-V*曲线; (c) TiO₂横向导电性测试的器件结构; (d) 引入与未引入DDDA修饰TiO₂的横向测试*I-V*曲线
Fig. 3. Conductivity evolution of TiO₂ with DDDA modification: (a) Device structure of TiO₂ vertical conductivity measurement; (b) vertical *I-V* curve of TiO₂ with or without DDDA modification; (c) device structure of TiO₂ horizontal conductivity measurement; (d) horizontal *I-V* curve of TiO₂ with or without DDDA modification.

由于TiO₂致密层只有50—100 nm厚度,因此表面能级的弯曲可能扩展进入薄膜内部,导致纳米薄膜导电性的提高.为了进一步说明表面修饰可以改变薄膜电阻,将金电极全部镀在TiO₂致密层上方(图3(c)),电极间沟道宽度2 mm,用于测量横向薄膜电阻.如图3(d)所示,DDDA修饰前横向电阻相比于垂直结构有大幅度的下降,说明沟道薄膜电阻的贡献比例增大,此结构可以更好地反映薄膜电阻的变化.DDDA修饰后TiO₂致密层横向测试的*I-V*曲线由非直线变为近似直线,电流幅度大幅度增加,但是小于处理后的垂直结构的电流,说明此

时除了接触特性改善外,更主要的是来自沟道的薄膜电阻降低了.因此,上述实验表明DDDA修饰从接触电阻和薄膜电阻两个方面显著提高TiO₂致密层的导电性.

3.2 DDDA修饰对PSCs性能的改善

图4(a)是引入DDDA修饰的PSCs器件截面的SEM图,可以看到,在DDDA修饰后的TiO₂上连接着35 nm厚的致密CH₃NH₃PbI₃层和160 nm厚的spiro-OMeTAD层.由图4(a)可见致密TiO₂

与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 与spiro-OMeTAD之间呈紧密接触,这有利于电荷提取和传输,减少电荷复合.图4(b)为引入与未引入DDDA修饰PSCs最优器件的 J - V 特性曲线,其中,反扫测试下,引入与未引入DDDA修饰的器件各项性能参数如表1所列.由表1可以看到,未修饰的器件其开路电压(V_{OC})为1.01 V, J_{SC} 为 $2.34 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,填充因子(FF)为68.85%,PCE为14.17%.相比之下,DDDA修饰后的器件的 V_{OC} 和FF分别为1.02 V和67.21%,变化不大,而 J_{SC} 提升至 $23.28 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,PCE达到15.92%,得到明显改善.理论上, J_{SC} 是由钙钛矿层的光吸收效

率、电荷扩散长度和单色入射光光电转换效率(IPCE)决定的,还受到两种电荷传输层的导电性和电荷迁移率等因素制约[4,39].因此,当电子传输层 TiO_2 致密层经过DDDA修饰后,其导电性得到提高,也就改善了限制器件 J_{SC} 的关键因素之一.同时,由于在DDDA修饰后的 TiO_2 上结晶出致密的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层且 TiO_2 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 接触紧密,进一步提升了电荷提取和传输效率,减少电荷复合.最终,器件的 J_{SC} 得到显著提升,进而在 V_{OC} 和FF无明显变化的情况下有效促进了PCE的提高.

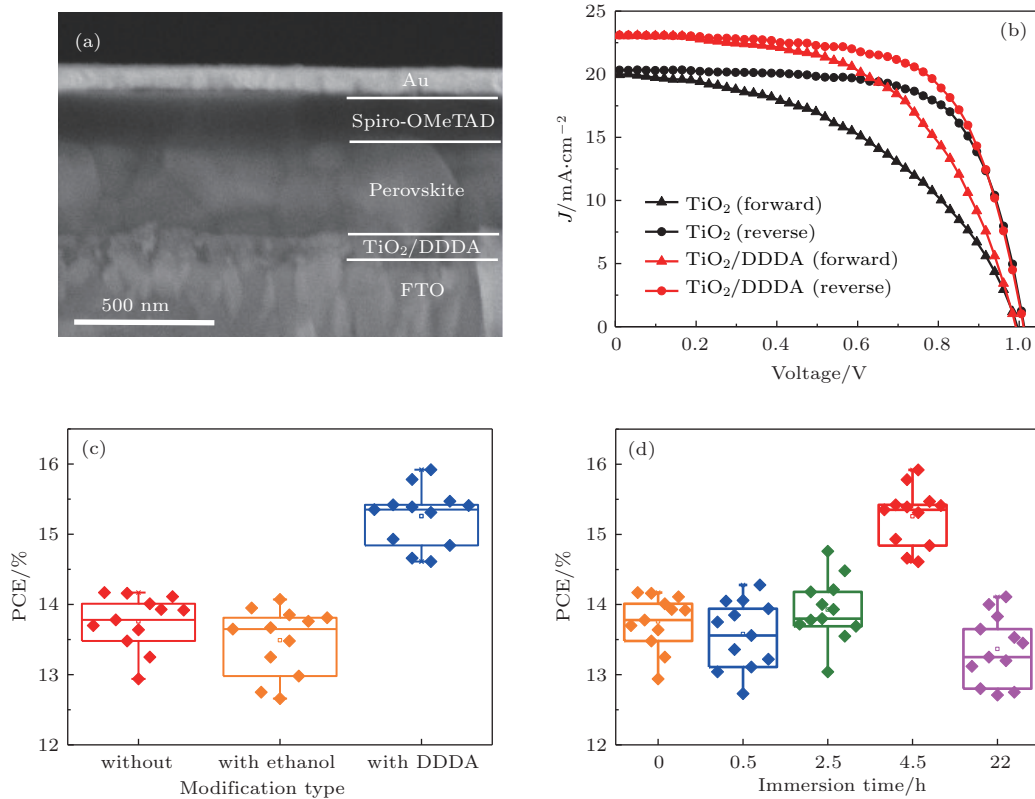


图4 DDDA修饰对PSCs性能的影响 (a) DDDA修饰PSCs器件的SEM图; (b) 引入与未引入DDDA修饰PSCs的 J - V 特性曲线; (c) 无修饰、乙醇修饰、DDDA修饰PSCs的PCE分布箱形图; (d) DDDA自组装时间分布为0, 0.5, 2.5, 4.5, 22 h的PSCs器件PCE箱形图

Fig. 4. Influences of DDDA modification on properties of PSCs: (a) Cross-section SEM image of PSCs with DDDA modification; (b) J - V curve of PSCs with or without DDDA modification; (c) PCE box-plot of PSCs with ethanol treatment or DDDA modification or without any treatment; (d) PCE box-plot of PSCs with DDDA modification for 0, 0.5, 2.5, 4.5 and 22 h, respectively.

为了进一步确认处理效果,排除DDDA溶剂乙醇的影响,我们进行了对照实验.图4(c)为对 TiO_2 进行乙醇处理、DDDA修饰和不做任何处理后PSCs器件PCE分布的箱形图.从图4(c)可以发现,在对 TiO_2 进行乙醇处理后,器件PCE没有

提升反而有些微下降,这可以排除DDDA的溶剂乙醇对于器件PCE的积极影响.比较对 TiO_2 进行DDDA修饰和未进行处理的器件的PCE,在对大量器件(每组超过12个)进行统计后,可以看到DDDA修饰后器件的PCE均有显著提升.

由于DDDA在TiO₂表面自组装的时间长短对器件性能有直接影响,我们对其进行了优化.图4(d)为0, 0.5, 2.5, 4.5, 22 h五个不同DDDA自组装时间下PSCs器件PCE分布的箱形图.从图4(d)可以发现,当DDDA在TiO₂表面自组装的时间为4.5 h时,器件的PCE提升最为显著,平均PCE可达15.35%,最优器件PCE达15.92%.

表1 引入与未引入DDDA的PSCs性能参数(反扫)
Table 1. Characteristic parameters of PSCs with and without DDDA (RS).

| Device treatment | $J_{SC}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ | V_{OC}/V | FF/% | PCE/% | Hysteresis index |
|------------------|---------------------------------------|-------------------|-------|-------|------------------|
| Without DDDA | 20.34 | 1.01 | 68.85 | 14.17 | 0.4288 |
| With DDDA | 23.28 | 1.02 | 67.21 | 15.92 | 0.2430 |

由图4(b)还可以观察到器件的迟滞现象有明显改善. PSCs的*J-V*特性曲线经常会伴随迟滞现象,即同一器件正向扫描测试和反向扫描测试得到的*J-V*曲线不重合(通常反扫得到的各项参数会优于正扫)^[40-42].对钙钛矿电池器件而言,迟

滞现象在平面异质结PSCs中尤为普遍,哪怕是以非常慢的扫速进行测试,依然无法有效消除^[40,43].图4(b)可以看到,经过DDDA修饰后的PSCs的迟滞现象得到显著削弱,具体的迟滞系数如表1所列,迟滞系数从未修饰时的0.4288大幅减少为0.2430.

3.3 DDDA修饰对PSCs光稳定性的改善

尽管DDDA修饰使得PSCs器件性能显著提升,但是器件的稳定性依然是需要重视的关键性问题^[44,45].因此,我们持续监测了引入与未引入DDDA修饰的PSCs的各项性能参数的光稳定性,结果如图5所示.图5(a)–(d)分别为引入与未引入DDDA修饰的PSCs在未封装状态下,28 °C氮气氛围中,受到AM 1.5光强100 mW·cm⁻²的模拟太阳光持续不断直接照射下的PCE, V_{OC} , J_{SC} , FF变化曲线.可以看到,在持续不断的模拟太阳光照射下,未引入DDDA修饰的PSCs各项性能参数在整个测试周期中都显示持续衰退的趋势,特别是PCE衰退明显.相比之下,引入DDDA修饰的PSCs各项性能参数在前200 min有较明显的下降

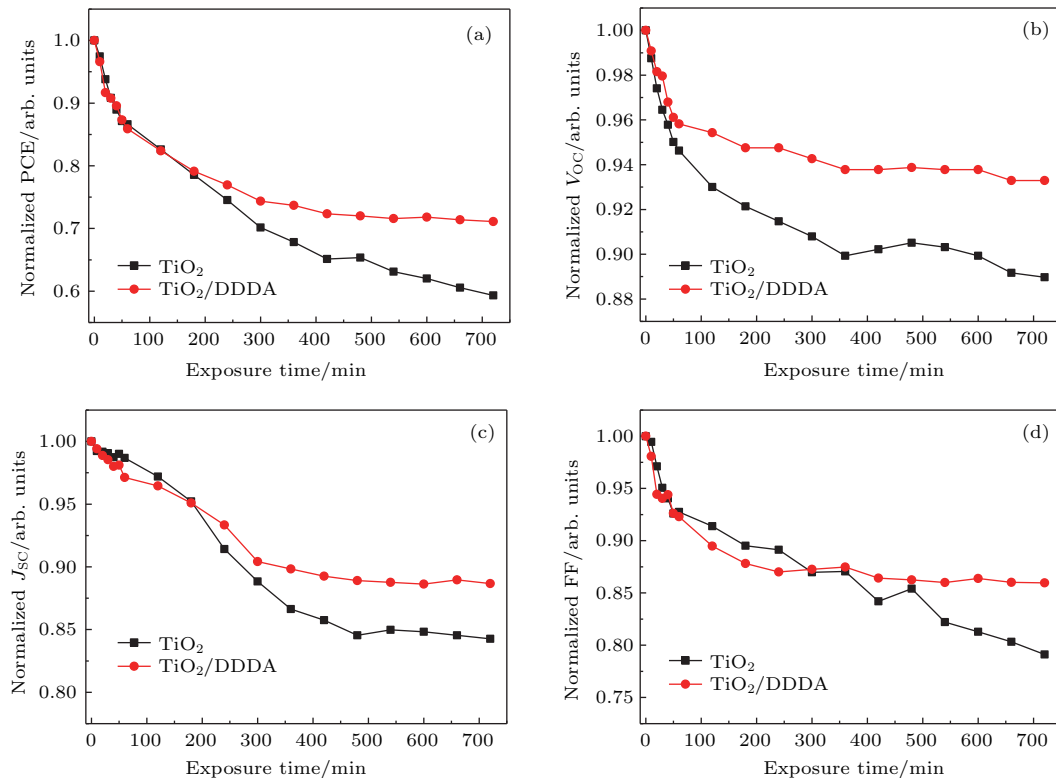


图5 引入与未引入DDDA修饰的未封装PSCs器件的光稳定性测试 (a) PCE随暴露时间的变化; (b) V_{OC} 随暴露时间的变化; (c) J_{SC} 随暴露时间的变化; (d) FF随暴露时间的变化

Fig. 5. Light stability measurement of unencapsulated PSCs with or without DDDA modification: (a) PCE evolution of the devices; (b) V_{OC} evolution of the devices; (c) J_{SC} evolution of the devices; (d) FF evolution of the devices.

趋势,而在200 min后基本维持了较稳定的水平。在经过模拟太阳光持续不断72 min照射后,其PCE, V_{OC} , J_{SC} , FF依然分别保持初始值的71%, 93%, 88%, 86%,并趋于稳定;而未引入DDDA修饰的PSCs的PCE, V_{OC} , J_{SC} , FF则已分别衰退为初始值的59%, 89%, 84%, 79%,且呈现持续衰退的趋势。根据文献解释,这种衰退现象很有可能是因为TiO₂在光照下会对其上的钙钛矿薄膜产生光催化降解作用^[46,47],该作用是由TiO₂在紫外光激发下表面生成高度密集的深缺陷态引起的^[48,49]。我们推测自组装的DDDA单分子层可以有效钝化TiO₂表面的缺陷态,从而减少TiO₂对钙钛矿薄膜产生的光催化降解作用,最终使得PSCs的光稳定性得到显著提高。

4 结 论

在PSCs的TiO₂致密层中引入自组装的DDDA单分子层修饰后,TiO₂致密层的导电性显著提升,PSCs器件的 J_{SC} 从20.34 mA·cm⁻²上升至23.28 mA·cm⁻²,PCE从14.17%上升至15.92%。同时,器件的光稳定性大幅提高,未封装状态直接暴露在AM 1.5光强100 mW·cm⁻²的模拟太阳光照射下持续720 min,PCE保持初始值71%以上且趋于稳定。这个研究结果显示在PSCs中引入自组装的DDDA单分子层修饰TiO₂致密层对于获得高效、稳定的平面异质结PSCs有重要应用价值。

参考文献

- [1] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T J 2009 *Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [2] Lee M M, Teuscher J, Miyasaka T, Murakami T N, Snaith H J 2012 *Science* **338** 643
- [3] Kim H S, Lee C R, Im J H, Lee K B, Moehl T, Marchioro A, Moon S J, Humphry-Baker R, Yum J H, Moser J E, Grätzel M, Park N G 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [4] Liu M Z, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [5] Lee J W, Seol D J, Cho A N, Park N G 2014 *Adv. Mater.* **26** 4991
- [6] Zhou H P, Chen Q, Li G, Luo S, Song T B, Duan H S, Hong Z R, You J B, Liu Y S, Yang Y 2014 *Science* **345** 542
- [7] Yang W S, Noh J H, Jeon N J, Kim Y C, Ryu S, Seo J, Seok S I 2015 *Science* **348** 1234
- [8] Saliba M, Matsui T, Domanski K, Seo J Y, Ummadisingu A, Zakeeruddin S M, Correa-Baena J P, Tress W R, Abate A, Hagfeldt A, Grätzel M 2016 *Science* **354** 206
- [9] 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 I 2017 *Science* **356** 1376
- [10] Li Y W, Zhao Y, Chen Q, Yang Y, Liu Y S, Hong Z R, Liu Z H, Hsieh Y T, Meng L, Li Y F, Yang Y 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 15540
- [11] Wang F Z, Tan Z A, Dai S Y, Li Y F 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038401 (in Chinese) [王福芝, 谭占鳌, 戴松元, 李永舫 2015 物理学报 **64** 038401]
- [12] Stranks S D, Eperon G E, Grancini G, Menelaou C, Alcocer M J P, Leijtens T, Herz L M, Petrozza A, Snaith H J 2013 *Science* **342** 341
- [13] Zhao Y X, Nardes A M, Zhu K 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 490
- [14] Xing G C, Mathews N, Sun S, Lim S S, Lam Y M, Grätzel M, Mhaisalkar S, Sum T C 2013 *Science* **342** 344
- [15] Yao X, Ding Y L, Zhang X D, Zhao Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038805 (in Chinese) [姚鑫, 丁艳丽, 张晓丹, 赵颖 2015 物理学报 **64** 038805]
- [16] Song Z H, Wang S R, Xiao Y, Li X G 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 033301 (in Chinese) [宋志浩, 王世荣, 肖殷, 李祥高 2015 物理学报 **64** 033301]
- [17] Liu P, Yang B C, Liu G, Wu R S, Zhang C J, Wan F, Li Y G, Yang J L, Gao Y L, Zhou C H 2017 *Chin. Phys. B* **26** 058401
- [18] Shi J J, Xu X, Li D M, Meng Q B 2015 *Small* **11** 2472
- [19] Kumar M H, Yantara N, Dharani S, Graetzel M, Mhaisalkar S, Boix P P, Mathews N 2013 *Chem. Commun.* **49** 11089
- [20] Zhang Q F, Dandeneau C S, Zhou X Y, Cao G Z 2009 *Adv. Mater.* **21** 4087
- [21] Ariyanto N P, Abdullah H, Syarif J, Yulianto B, Shaari S 2010 *Funct. Mater. Lett.* **3** 303
- [22] Goncalves A S, Góes M S, Fabregat-Santiago F, Moehl T, Davolos M R, Bisquert J, Yanagida S, Nogueira A F, Bueno P R 2011 *Electrochim. Acta* **56** 6503
- [23] Liu Y, Xu Z, Zhao S L, Qiao B, Li Y, Qin Z L, Zhu Y Q 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 118801 (in Chinese) [刘毅, 徐征, 赵谡玲, 乔泊, 李杨, 秦梓伦, 朱友勤 2017 物理学报 **66** 118801]
- [24] Ding X J, Ni L, Ma S B, Ma Y Z, Xiao L X, Chen Z J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 038802 (in Chinese) [丁雄傑, 倪露, 马圣博, 马英壮, 肖立新, 陈志坚 2015 物理学报 **64** 038802]
- [25] Wojciechowski K, Saliba M, Leijtens T, Abate A, Snaith H J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1142
- [26] Hendry E, Koeberg M, O'Regan B, Bonn M 2006 *Nano Lett.* **6** 755
- [27] Savenije T J, Huijser A, Vermeulen M J W, Katoh R 2008 *Chem. Phys. Lett.* **461** 93
- [28] Fravventura M C, Deligiannis D, Schins J M, Siebbeles L D A, Savenije T J 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 8032

- [29] Chen J Q, Yang D H, Jiang J H, Ma A B, Song D, Ni C Y, Hu M Z 2015 *Mater Rev.: Rev.* **29** 1 (in Chinese) [陈建清, 杨东辉, 江静华, 马爱斌, 宋丹, Ni Chaoying, Hu Michael Z 2015 材料导报: 综述篇 **29** 1]
- [30] Abate A, Leijtens T, Pathak S, Teuscher J, Avolio R, Errico M E, Kirkpatrick J, Ball J M, Docampo P, McPherson I, Snaith H J 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 2572
- [31] Poplavskyy D, Nelson J 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 341
- [32] Abrusci A, Stranks S D, Docampo P, Yip H L, Jen A K Y, Snaith H J 2013 *Nano Lett.* **13** 3124
- [33] 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
- [34] Wang J X, Bi Z N, Liang Z R, Xu X Q 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 058801 (in Chinese) [王军霞, 毕卓能, 梁柱荣, 徐雪青 2016 物理学报 **65** 058801]
- [35] Burschka J, Pellet N, Moon S J, Baker R H, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2013 *Nature* **499** 316
- [36] Cojocar L, Uchida S, Sanehira Y, Nakazaki J, Kubo T, Segawa H 2015 *Chem. Lett.* **44** 674
- [37] Lao C S, Li Y, Wong C P, Wang Z L 2007 *Nano Lett.* **7** 1323
- [38] Xu L, Tang C Q, Qian J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2721 (in Chinese) [徐凌, 唐超群, 钱俊 2010 物理学报 **59** 2721]
- [39] Park N G 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 2423
- [40] Snaith H J, Abate A, Ball J M, Eperon G E, Leijtens T, Noel N K, Stranks S D, Wang J T, Wojciechowski K, Zhang W 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1511
- [41] Yella A, Heiniger L P, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2014 *Nano Lett.* **14** 2591
- [42] Jeon N J, Noh J H, Kim Y C, Yang W S, Ryu S, Seok S I 2014 *Nat. Mater.* **13** 897
- [43] Dualah A, Moehl T, Tetreault N, Teuscher J, Gao P, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2014 *ACS Nano* **8** 362
- [44] Mei A Y, Li X, Liu L F, Ku Z L, Liu T F, Rong Y G, Xu M, Hu M, Chen J Z, Yang Y, Grätzel M, Han H W 2014 *Science* **345** 295
- [45] Bai Y B, Wang Q Y, Lü R T, Zhu H W, Kang F Y 2016 *Chin. Sci. Bull.* **61** 489 (in Chinese) [白宇冰, 王秋莹, 吕瑞涛, 朱宏伟, 康飞宇 2016 科学通报 **61** 489]
- [46] Ito S, Tanaka S, Manabe K, Nishino H 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 16995
- [47] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A 2000 *J. Photochem. Photobiol. C* **1** 1
- [48] Leijtens T, Eperon G E, Pathak S, Abate A, Lee M M, Snaith H J 2013 *Nat. Commun.* **4** 2885
- [49] Guo X D, Niu G D, Wang L D 2015 *Acta Chim. Sin.* **73** 211 (in Chinese) [郭旭东, 牛广达, 王立铎 2015 化学学报 **73** 211]

Improvement of current characteristic of perovskite solar cells using dodecanedioic acid modified TiO₂ electron transporting layer*

Du Xiang¹⁾ Chen Si²⁾ Lin Dong-Xu¹⁾ Xie Fang-Yan²⁾ Chen Jian²⁾
Xie Wei-Guang^{1)†} Liu Peng-Yi^{1)‡}

1) (Siyuan Laboratory, Guangzhou Key Laboratory of Vacuum Coating Technologies and New Energy Materials, Department of Physics, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

2) (Instrumental Analysis and Research Center, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

(Received 31 December 2017; revised manuscript received 19 February 2018)

Abstract

In the classical planar heterojunction perovskite solar cells (PSCs), the electron conducting TiO₂ layer shows lower conductivity than the hole transporting materials such as spiro-OMeTAD, which becomes one of the key problems in improving the power conversion efficiency (PCE) of PSCs. In this study, the surface of compact TiO₂ layer is modified by a thin self-assembled dodecanedioic acid (DDDA) molecular layer. The TiO₂ substrates are immersed into the DDDA solution for 0.5, 2.5, 4.5, 22 h, respectively. It is found that the PCE of PSCs is improved when using the DDDA modified TiO₂, showing optimized PCE of $15.35\% \pm 0.75\%$ under AM 1.5G illumination at $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ after 4.5 h modification. The short current density (J_{SC}) of the best device is improved from $20.34 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ to $23.28 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, with the PCE increasing from 14.17% to 15.92%. And it is found that the hysteresis of the PSC is also reduced remarkably with hysteresis index decreasing from 0.4288 to 0.2430. In the meantime, the device with DDDA modification shows a significant improvement in light stability, keeping 71% of its initial PCE value after 720 min exposure under AM 1.5G illumination at $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ without encapsulation. As a contrast, the device without DDDA modification keeps 59% of its initial PCE value under the same condition. To reveal the mechanism, we investigate the surface energy level change using ultraviolet photoemission spectroscopy. It is found that after DDDA modification, the valence-band maximum energy (E_{VBM}) of TiO₂ decreases from -7.25 eV to -7.32 eV , and the conduction-band minimum energy (E_{CBM}) of TiO₂ from -4.05 eV to -4.12 eV . The shifting of energy level optimizes the energy level alignment at the interface between the TiO₂ and perovskite. It promotes the transport of electrons from perovskite layer to compact TiO₂ layer and obstructs the transport of holes from perovskite layer to compact TiO₂ layer more effectively. In addition, the decrease of E_{CBM} implies the increase of conductivity of TiO₂. We further design a series of electrical experiments, and confirm that the modification improves the conductivity of TiO₂ obviously with both contact resistance and thin-film resistance decreasing. In summary, our results indicate the enormous potential of the compact TiO₂ layer with a thin self-assembled DDDA molecular layer modification to construct efficient and stable planar heterojunction PSCs for practical applications.

Keywords: perovskite material, solar cells, planar heterojunction, electron transport

PACS: 88.40.H-, 79.60.Jv, 88.40.hj, 73.40.-c

DOI: 10.7498/aps.67.20172779

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61674070, 11574119, 21576301, 51303217, 51373205) and the Science and Technology Planning Project of Guangzhou, China (Grant No. 201605030008).

† Corresponding author. E-mail: wgxie@email.jnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: tlpy@jnu.edu.cn