

在空穴传输层聚(3-己基噻吩)中添加1, 8-二碘辛烷改善碳基钙钛矿太阳能电池的性能

李家森 梁春军 姬超 宫宏康 宋奇 张慧敏 刘宁

Improvement in performance of carbon-based perovskite solar cells by adding 1, 8-diiodooctane into hole transport layer 3-hexylthiophene

Li Jia-Sen Liang Chun-Jun Ji Chao Gong Hong-Kang Song Qi Zhang Hui-Min Liu Ning

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 198403 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210586

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210586>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

扭曲二维结构钝化的钙钛矿太阳能电池

Perovskite solar cells passivated by distorted two-dimensional structure

物理学报. 2019, 68(15): 158802 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190306>

喷墨打印钙钛矿太阳能电池研究进展与展望

Inkjet printed perovskite solar cells: progress and prospects

物理学报. 2019, 68(15): 158807 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190302>

溶液法制备全无机钙钛矿太阳能电池的研究进展

Research progress of solution processed all-inorganic perovskite solar cell

物理学报. 2019, 68(15): 158806 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190355>

高效无空穴传输层碳基钙钛矿太阳能电池的制备与性能研究

Preparation and performance of high-efficient hole-transport-material-free carbon based perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(22): 228801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181457>

有机金属卤化物钙钛矿中的离子迁移现象及其研究进展

Recent progress of ion migration in organometal halide perovskite

物理学报. 2019, 68(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190853>

锡基钙钛矿太阳能电池载流子传输层的探讨

Carrier transport layers of tin-based perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(3): 038801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201219>

在空穴传输层聚(3-己基噻吩)中添加1,8-二碘辛烷改善碳基钙钛矿太阳能电池的性能*

李家森 梁春军[†] 姬超 官宏康 宋奇 张慧敏 刘宁

(北京交通大学, 发光与光信息教育部重点实验室, 北京 100044)

(2021年3月29日收到; 2021年4月28日收到修改稿)

无空穴传输层的碳基钙钛矿太阳能(PSCs)电池拥有成本低、制备步骤简单、稳定性高的优点,应用前景广阔.但是碳电极与活性层的直接接触,导致器件的光电转换效率普遍低于其他金属电极的钙钛矿太阳能电池.本文使用聚(3-己基噻吩)(P3HT)作为器件的空穴传输层,相比传统的有机空穴传输层材料Spiro-OMeTAD,具有低成本和易于制造的优点,并通过在P3HT中掺杂1,8-二碘辛烷(DIO)的方法优化其光电性能,提升了载流子的迁移率,阻挡电子的运输,降低界面复合,改善了碳电极与器件的界面接触,提高了短路电流 J_{sc} 和填充因子FF,使器件的初始光电转换效率从14.06%提升至15.11%.器件在氮气环境下测试稳定性,连续光照1000 h后器件的转换效率仍保持在98%以上.

关键词: 钙钛矿, 太阳能电池, 聚(3-己基噻吩), 1,8-二碘辛烷**PACS:** 84.60.Jt, 88.40.H-, 88.40.hj**DOI:** 10.7498/aps.70.20210586

1 引言

钙钛矿太阳能电池作为第三代太阳能电池^[1,2],其原料丰富、种类繁多,并具有可调节带隙、光吸收系数高和载流子扩散长度长的特点,是目前太阳能电池领域的研究热点.目前,钙钛矿太阳能电池得到了快速的发展,由最初的光电转换效率(PCE)3.8%提升至25.5%^[2-5].大多数钙钛矿太阳能电池的电极普遍使用的是Au^[6-8]和Ag^[9,10]等贵金属材料,虽然其表现的性能优异,但是存在许多不利于商业化的弊端,其采用真空蒸镀^[11]或溅射^[12]的工艺沉积金属,成本过于昂贵,制备过程也相对繁琐;其次金属电极会渗入到钙钛矿中导致活性层的分解,从而降低器件的稳定性,所以寻找一种价格低、结构稳定、制备工艺简单的材料代替贵金属作为太阳能电池的电极是商业化的必经之路.碳基钙

钛矿太阳能电池的发展完美解决了这些弊端^[13-15].碳材料作为最常见的材料之一,其种类丰富,具有良好的导电性、结构稳定性、成本低、制备工艺简单等优点,是替代贵金属材料作为钙钛矿太阳能电池电极的最佳选择^[16,17].

碳材料的功函数(-5.0 eV)与Au的功函数(-5.1 eV)相近^[18],种类丰富的碳材料(碳纳米管、炭黑、碳纤维、石墨烯、富勒烯等)以不同的形态存在,例如管状、片状、球状等,把不同的碳材料按不同的比例混合可以达到不同的效果.碳材料除了储量多、价格低、化学性质稳定、导电性好之外,还具有提取空穴的能力^[19].2013年,Han研究组^[20]制作了基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 为吸光层的碳基无空穴钙钛矿太阳能电池,器件的光电转换效率为6.64%.这种器件中没有类似于Spiro-OMeTAD^[21,22]和Au等昂贵的材料,可降低生产成本,简化工艺难度,为后面的研究提供了很好的思路.无空穴的碳基钙

* 国家自然科学基金(批准号:61874008)和北京市科委项目(批准号:Z181100004718004)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: chjliang@bjtu.edu.cn

钛矿太阳能电池虽然获得了较好的稳定性^[23,24],但是在光电转换效率上与金属电极的钙钛矿太阳能电池依然有很大的差距^[18,25,26],碳电极结构疏松、孔隙多,与钙钛矿层直接接触会导致器件的串联电阻过大,并且碳电极无法阻挡电子的传输,导致电子和空穴的界面复合严重.因此,选择合适的空穴传输层来提高器件的性能尤为重要.

聚(3-己基噻吩)(P3HT)具有优异的光电性能^[27]的特点,被视为钙钛矿太阳能电池合适的空穴传输材料之一.然而目前使用P3HT作为空穴传输层的器件中,由于P3HT薄膜表面形貌和分子排序的特点,薄膜本身的离子迁移率较低^[27],导致器件性能不理想.研究表明,可以通过掺杂的方法改变P3HT薄膜的表面形貌和分子排列方式,加快离子在薄膜内部的迁移速率,从而提高太阳能电池的光电性能. Almohammedi 等^[28]在P3HT中加入PbI₂,制备了P3HT/PbI₂杂化薄膜,改变了原P3HT薄膜的形貌特征,大大提高了载流子迁移率.除此之外, Park 研究组^[27]通过正己基三甲基溴化铵在钙钛矿表面的原位反应,在窄带隙吸光层的顶部形成一薄层宽带隙卤化钙钛矿,改变P3HT的形貌特征,获得22.7%的PCE.虽然P3HT在钙钛矿太阳能电池中作为空穴传输层的研究不断刷新记录,但是其在碳基钙钛矿太阳能电池中的应用与研究并不多见.二碘辛烷(DIO)作为一种添加剂,被广泛应用于有机太阳能电池中,将之混合于P3HT中改善了P3HT的分子排序^[29,30].本文中使用的P3HT作为器件的空穴传输层,制备结构为C/SnO₂/Cs_{0.05}FA_{0.87}MA_{0.08}Pb(Br_{0.12}I_{0.88})₃/P3HT/C的PSC,并提出在P3HT中掺杂DIO,提高了P3HT的空穴迁移率,降低钙钛矿薄膜的粗糙度,使薄膜与碳电极和钙钛矿层的接触更好,提高了器件的填充因子,从而提高了光电转换效率.在氮气环境中测试稳定性为光照1000 h,效率保持98%以上.

2 器件的制备

2.1 材料

氧化锡胶体分散液(水溶液质量分数为15%)购买于Alfa Aesar. PbI₂(纯度为99.99%)和CH₃NH₃(MAI, 纯度为98%)购买于TCL. P3HT和碳膏购买于上海迈特威新材料科技有限公司. 二甲基亚砜(DMSO, 纯度为99.8%)、N, N-二甲基酰胺

(DMF, 纯度为99.8%)、氯苯(纯度为99.8%)购买于Sigma-Aldrich公司.

2.2 工艺流程

1) 制备SnO₂前驱体溶液: 将质量分数为15%的SnO₂纳米颗粒胶体分散体与去离子水2:6.5稀释得到2.67%的SnO₂前驱体溶液. Cs_{0.05}FA_{0.87}MA_{0.08}Pb(Br_{0.12}I_{0.88})₃前驱体溶液: 将486.8 mg的PbI₂与52.8 mg的PbBr₂溶于800 μL DMF和200 μL DMSO中加热60°搅拌1 h, 之后加入180.3 mg的FAI, 14.5 mg的MAI, 15.6 mg的CsI继续加热搅拌6 h制备得到1 mL的Cs_{0.05}FA_{0.87}MA_{0.08}Pb(Br_{0.12}I_{0.88})₃前驱体溶液. P3HT前驱体溶液: 将10 mg P3HT溶于1 mL CB中, 加入10 μL DIO, 得到10 mg/mL的P3HT前驱体溶液.

2) 清洗衬底: 将镀有ITO的玻璃基底先用洗涤剂超声清洗1 h, 再用去离子水超声清洗1 h, 最后使用酒精超声清洗15 min, 吹干备用.

3) 将备用的玻璃基底在紫外臭氧环境中处理20 min. 然后以3000 r/min的转速旋涂SnO₂溶液, 在空气中150 °C退火20 min形成电子传输层.

4) 退火完成后移入手套箱中, 以1500 r/min (10 s)和4500 r/min (30 s)的转速在SnO₂电子传输层上旋涂钙钛矿前驱体溶液, 并在最后5 s时使用150 μL的CB冲洗, 旋涂结束后放在加热平台上100 °C退火30 min.

5) 以4000 r/min(30 s)的转速在钙钛矿薄膜上旋涂P3HT溶液, 100 °C退火5 min.

6) 最后, 使用印刷的方法将碳膏印刷在P3HT薄膜上, 在空气中100 °C退火15 min.

3 结果与讨论

3.1 薄膜的形貌与光电特性

本文制备的碳基钙钛矿太阳能电池的结构如图1所示, 自下而上依次是镀有ITO透明导电层的玻璃衬底、二氧化锡(SnO₂)电子传输层、钙钛矿吸光层、P3HT空穴传输层、碳电极. 本器件使用的钙钛矿层的材料组分为Cs_{0.05}FA_{0.87}MA_{0.08}Pb(Br_{0.12}I_{0.88})₃, 其最高已占据分子轨道(HOMO)能级为-4.08 eV, 最低未占据分子轨道(LUMO)为-5.66 eV, 产生的电子可以有效地被P3HT阻挡, 从而减少界面复合.

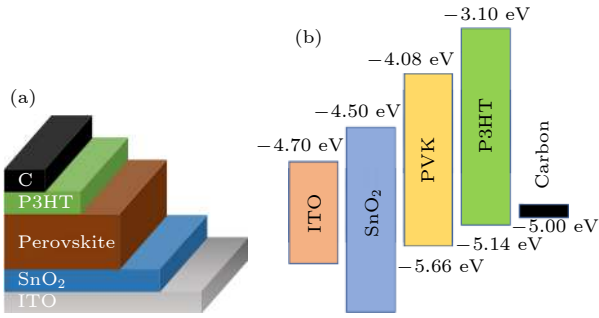


图 1 钙钛矿太阳能电池器件结构与能级结构 (a) 为有空穴传输层并且基于碳电极的 n-i-p 结构的钙钛矿太阳能电池结构; (b) 此器件结构中的各个薄膜材料的能级结构
Fig. 1. PSCs device structure and energy level diagram: (a) Carbon-based n-i-p PSCs; (b) Energy level diagram.

无空穴传输层的碳基钙钛矿太阳能电池具有成本低、工艺简单、器件稳定性好的特点, 但是其光电转换效率与主流的钙钛矿太阳能电池有较大的差距. 一个重要的原因是, 薄膜与碳电极的接触性较差导致串联电阻 (R_s) 过大, 填充因子 (FF) 低, 导致 PCE 较低 [31]. P3HT 作为空穴传输层, 除了有阻挡电子的作用, 可以有效地改善界面接触. 图 2(a)、图 2(b) 和图 2(c) 分别给出了钙钛矿薄膜 (HTL-free)、旋涂了空穴传输层 P3HT 的钙钛矿薄

膜, 以及旋涂了添加 DIO 的空穴传输层 P3HT 的钙钛矿薄膜原子力显微镜 (AFM) 形貌图. 图 2(a) 中可以明显观察到钙钛矿薄膜晶粒, 表面较为粗糙. 在钙钛矿薄膜上旋涂一层 P3HT 薄膜后, 图 2(b) 薄膜的表面形貌变得光滑, 表面粗糙度从纯钙钛矿薄膜的粗糙度 26.34 nm 降低为 22.91 nm, 但是依然可以清晰的看到晶粒轮廓. 在 P3HT 的前驱体溶液中加入 DIO, 改变了 P3HT 的形貌, 如图 2(c) 所示, 观察薄膜的表面发现晶粒轮廓模糊, 突起减少, 薄膜表面形貌最为光滑, 表面粗糙度降为 11.12 nm. 我们还通过扫描电子显微镜 (SEM) 进一步观察了薄膜的表面形貌特征, 如图 2(e)–(f) 所示. 通过对比可以看出, 相比较图 2(d), 图 2(e) 和图 2(f) 中钙钛矿晶粒变得模糊, 也是因为钙钛矿薄膜上旋涂一层 P3HT 薄膜的原因.

$\text{Cs}_{0.05}\text{FA}_{0.87}\text{MA}_{0.08}\text{Pb}(\text{Br}_{0.12}\text{I}_{0.88})_3$ 钙钛矿晶体结构的 5 个晶面: (100), (110), (111), (200) 和 (210) 的衍射峰. 不同样品中这 5 个特征峰的位置相同, 没有发生偏移, 说明加入 DIO 之后的 P3HT 薄膜没有对钙钛矿的结构和组分产生影响.

为了测试 DIO 对 P3HT 薄膜迁移率的影响, 把聚 (3, 4-乙撑二氧噻吩) (PEDOT) 旋涂在 ITO 衬

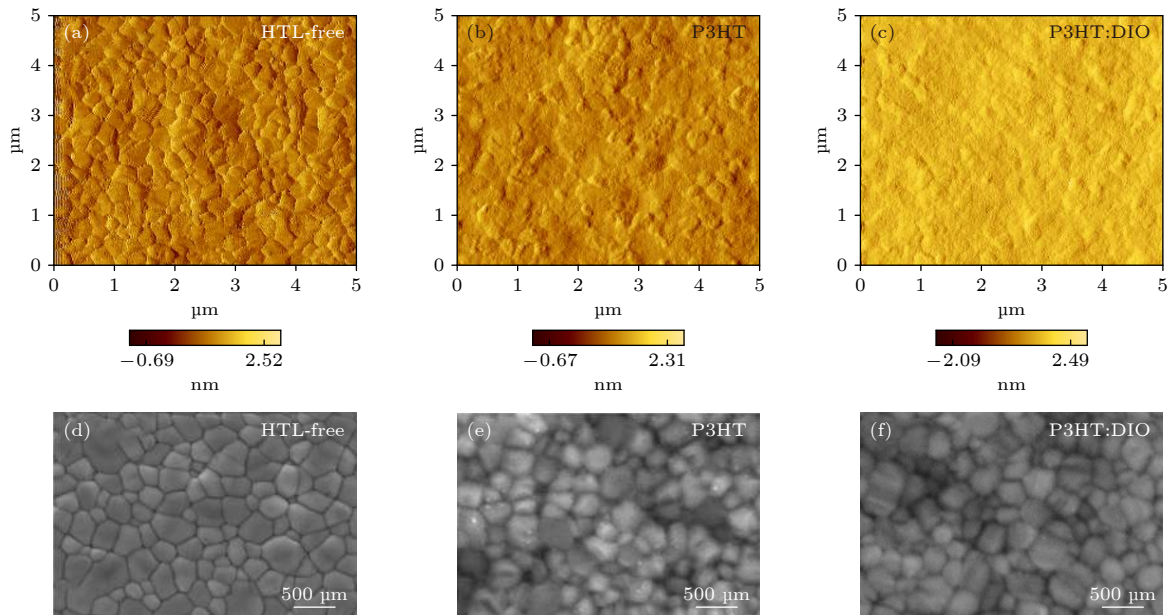


图 2 钙钛矿薄膜表面形貌 (a), (b), (c) 原子力显微镜 (AFM) 表征钙钛矿薄膜 (HTL-free) (a), 旋涂了空穴传输层 P3HT 的钙钛矿薄膜 (P3HT) (b), 旋涂了添加 DIO 的空穴传输层 P3HT 的钙钛矿薄膜 (P3HT: DIO) (c) 的表面形貌图; (d), (e), (f) 扫描电子显微镜表征钙钛矿薄膜 (e), 旋涂了空穴传输层 P3HT 的钙钛矿薄膜 (d), 旋涂了添加 DIO 的空穴传输层 P3HT 的钙钛矿薄膜 (f) 的表面形貌图

Fig. 2. Surface morphology of the perovskite films: (a), (b), (c) Atomic force microscopy (AFM) characterization of perovskite film (HTL-free) (a), perovskite film with P3HT (b), perovskite film with P3HT: DIO (c); (d), (e), (f) scanning electron microscopy characterization of perovskite film (HTL-free) (d), perovskite film with P3HT (e), perovskite film with P3HT: DIO (f).

底上形成薄膜, 阻挡电子的传输, 将 P3HT 和 P3HT: DIO 旋涂 PEDOT 薄膜上, 最后再沉积一层金电极, 制备了一个只有空穴传输层的单载流子器件. 在暗光条件下测试得到 $J-V$ 曲线, 对曲线进行拟合得到双对数坐标曲线, 如图 3(b), 可知公式^[32]:

$$J = \frac{9}{8} \frac{\mu \varepsilon \varepsilon_0}{L^3}. \quad (1)$$

去双对数后, $\ln(J)$ 与 $\ln(V)$ 为典型的线性关系, 斜率为 2, 如图 5(d) 所示直线, 设直线在 Y 轴截距为 A , 则得

$$\ln(J) = 2\ln(V) + \ln\left(\frac{9}{8} \frac{\mu \varepsilon \varepsilon_0}{L^3}\right), \quad (2)$$

$$A = \ln\left(\frac{9}{8} \frac{\mu \varepsilon \varepsilon_0}{L^3}\right). \quad (3)$$

得迁移率:

$$\mu = \frac{9 \exp(A) L^3}{8 \varepsilon \varepsilon_0}. \quad (4)$$

图 3(b) 的结果表明: P3HT 中加入 DIO 之后, 改变了薄膜形貌, 使迁移率由 $1.4310^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 提升至 $2.6110^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$, 因此, 掺有 DIO 的 P3HT

种空穴传输性能得到了加强, 有利于减少载流子在钙钛矿与空穴传输层之间界面的复合.

为了探讨 P3HT: DIO 薄膜对钙钛矿层内部载流子传输的影响, 分别对 HTL-free, 覆盖有 P3HT, P3HT:DIO 三种钙钛矿薄膜进行了稳态光致发光 (PL) 和时间分辨光致发光 (TRPL) 的表征. 如图 3(c) 所示, 由于 P3HT 可以提取和传输空穴, 钙钛矿层上面旋涂一层 P3HT 薄膜会使空穴快速的传输到 P3HT 薄膜中, 从而减弱钙钛矿内部载流子复合, 引起 PL 发光强度明显减弱. 当 P3HT 中加入 DIO 改善薄膜形貌之后, 空穴迁移率提高, 界面接触进一步改善, 空穴可以更有效地被提取, 因此钙钛矿的 PL 强度最低. 图 3(d) 为时间分辨光致发光衰减 (TRPL) 曲线图, 通过双指数拟合公式:

$$\tau_{\text{ave}} = \frac{\sum_{i=1}^n B_i T_i^2}{\sum_{i=1}^n B_i T_i}. \quad (5)$$

计算得出平均寿命, 无空穴传输层的器件中, 钙钛矿的荧光寿命为 69.9 ns, 当钙钛矿层上旋涂空穴传输层 P3HT 和 P3HT:DIO 之后, 寿命明显缩短, 表明空穴传输层确实促进了空穴的提取和传输.

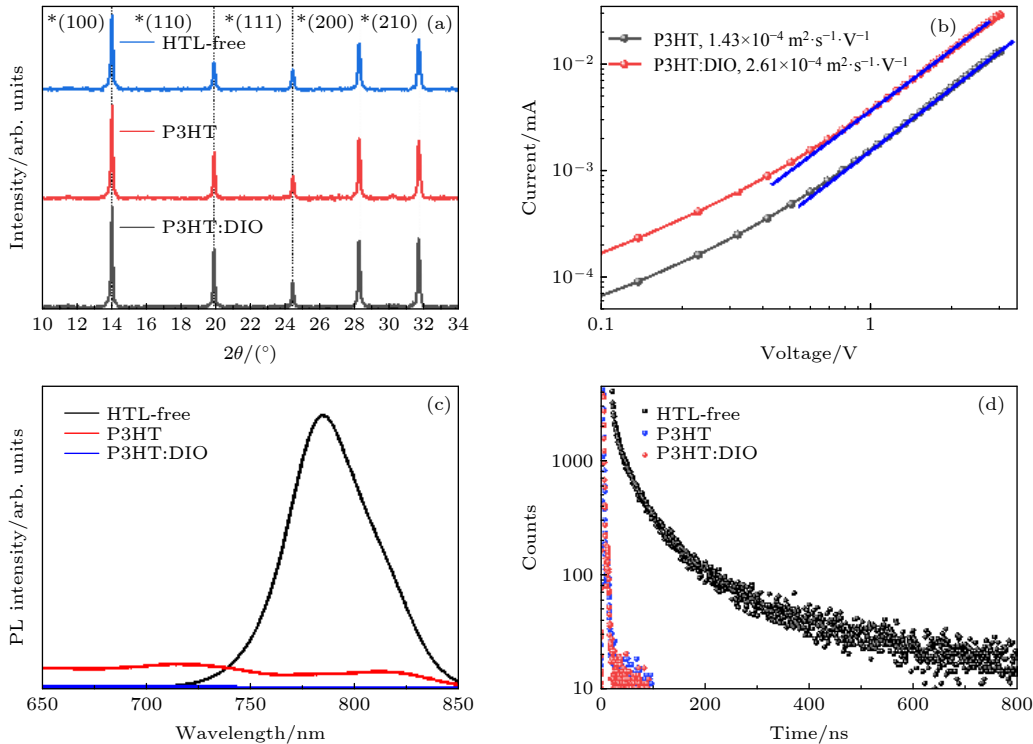


图 3 钙钛矿薄膜、旋涂空穴传输层 P3HT 的钙钛矿薄膜与旋涂空穴传输层中添加了 DIO 的 P3HT 薄膜的光电性能测试 (a) X 射线衍射图谱; (b) 通过 ITO/PEDT/P3HT 结构器件测得的 P3HT 材料的载流子迁移率曲线; (c) 稳态光致发光曲线; (d) 时间分辨光致发光衰减曲线

Fig. 3. Photoelectric performance test of perovskite film, perovskite film with P3HT and perovskite with P3HT: DIO: (a) X-ray diffraction pattern; (b) carrier mobility fitting of the hole-transport layer; (c) steady-state photoluminescence; (d) time-resolved photoluminescence.

3.2 器件性能测试

在模拟太阳光下, 测试了器件的光电性能, 图 4(a) 为不同空穴传输层的钙钛矿太阳能的 $J-V$ 曲线. 无空穴传输层的钙钛矿太阳能电池的 PCE 为 13.48%, 加入空穴传输层之后 PCE 提升至 14.06%, 主要是短路电流 (J_{SC}) 的提高, 由 21.07 mA/cm^2 提升至 22.15 mA/cm^2 (见表 1). P3HT 中加入 DIO 之后, 器件的 PCE 提升为 15.11%. 短路电流和开路电压 (V_{OC}) 均有微弱改进, 但主要是填充因子 (FF) 提升较大, 由 71.32% 提升至 74.86%. 进一步分析表明填充因子的提高与串联电阻的减小和并联电阻的提高都有关系.

图 4(b) 为器件的外量子效率图, 测试波长范围为 300—850 nm. P3HT 中加入 DIO 之后, 积分电流由 21.01 mA/cm^2 微弱地提升至 21.32 mA/cm^2 , 进一步说明加入 DIO 之后, P3HT 表面形貌的改变促进了对载流子的提取, 改善了 FF, J_{SC} , 使器件的光电性能有所提升.

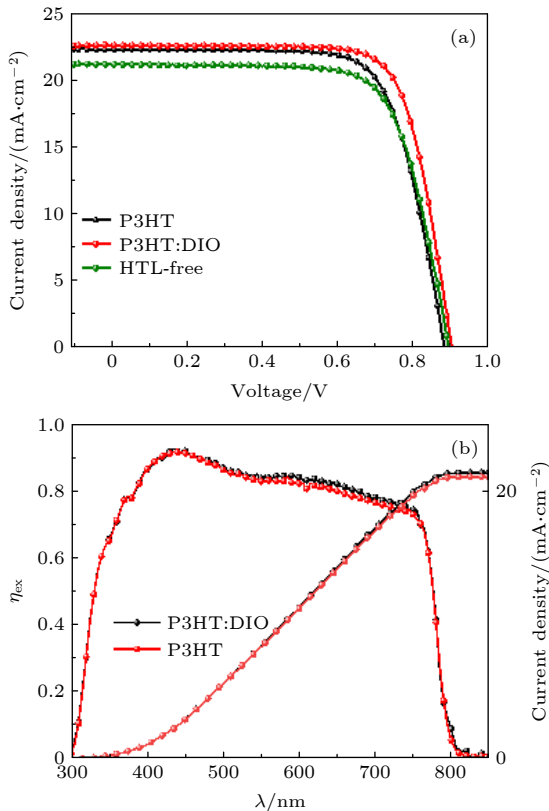


图 4 钙钛矿太阳能电池器件性能测试曲线 (a) 钙钛矿太阳能电池的 $J-V$ 曲线; (b) 外量子效率曲线图

Fig. 4. Performance of perovskite solar cell devices: (a) $J-V$ curves of perovskite solar cells; (b) EQE spectra of the perovskite solar cells.

表 1 基于不同空穴传输材料的钙钛矿太阳能电池性能参数

Table 1. Photovoltaic parameters of perovskite solar cell based on different HTLs.

HTM	$J_{SC}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{OC}/V	FF/%	PCE/%
P3HT:DIO	22.39	0.90	74.86	15.11
P3HT	22.15	0.89	71.32	14.06
无	21.07	0.89	71.94	13.48

为了进一步深入理解掺有 DIO 的 P3HT 层对器件性能的影响, 我们测试并分析了这些太阳能电池在暗态情况下的 $J-V$ 特性. 考虑到串联和并联电阻后, 二极管的 $J-V$ 曲线可以由如下公式给出:

$$J = -J_0 \left(e^{\frac{q(V+JR_s)}{nk_B T}} - 1 \right) - \frac{V + JR_s}{R_{sh}}, \quad (6)$$

其中 J_0 为反向饱和电流; n 为二极管的理想因子; k_B 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度; R_s 为串联电阻; R_{sh} 为并联电阻.

由 (6) 式, 考虑在大电压情况 ($V > 0.8 \text{ V}$) 下, 忽略掉“1”以及漏电流项 (第二项), 可得

$$\frac{dV}{dJ} = \frac{nk_B T}{q} (J)^{-1} + R_s, \quad (7)$$

由 (6) 式, 考虑在小电压情况 ($V < 0.4 \text{ V}$) 下, 忽略掉二极管电流项 (第一项), 并且一般情况下由于 $R_{sh} \gg R_s$, 因此:

$$J = \frac{V}{R_{sh} + R_s} \approx \frac{V}{R_{sh}}. \quad (8)$$

如图 5(a) 和图 5(b) 所示, 采用 (7) 式对暗电流进行拟合, 可得到串联电阻 R_s , 结果显示, P3HT 作为空穴传输层的器件中, DIO 加入 P3HT 中使得器件串联电阻减小. 采用 (8) 式对暗电流曲线进行拟合, 可以得到 R_{sh} .

采用 P3HT 作为空穴传输层的器件中, $R_{sh} = 2.0 \times 10^3 \Omega$. 而以 P3HT:DIO 作为空穴传输层的器件中, $R_{sh} = 6.1 \times 10^3 \Omega$. 可见, DIO 加入 P3HT 中使得器件并联电阻变大. 增大的并联电阻和降低的串联电阻, 共同导致了较高的填充因子, 进而使得器件的光电转换效率得到明显的改善.

在暗光下、频率范围为 10^{-1} — 10^7 Hz , 偏压为 0.75 V 的参数条件下, 测试了器件的电化学阻抗谱, 如图 5(d) 所示. 无空穴传输层时, 器件的复合电阻 R 为 $200 \text{ k}\Omega$, 此时复合电阻相对较小, 表明器件内部载流子复合较严重. 当 P3HT 作为空穴

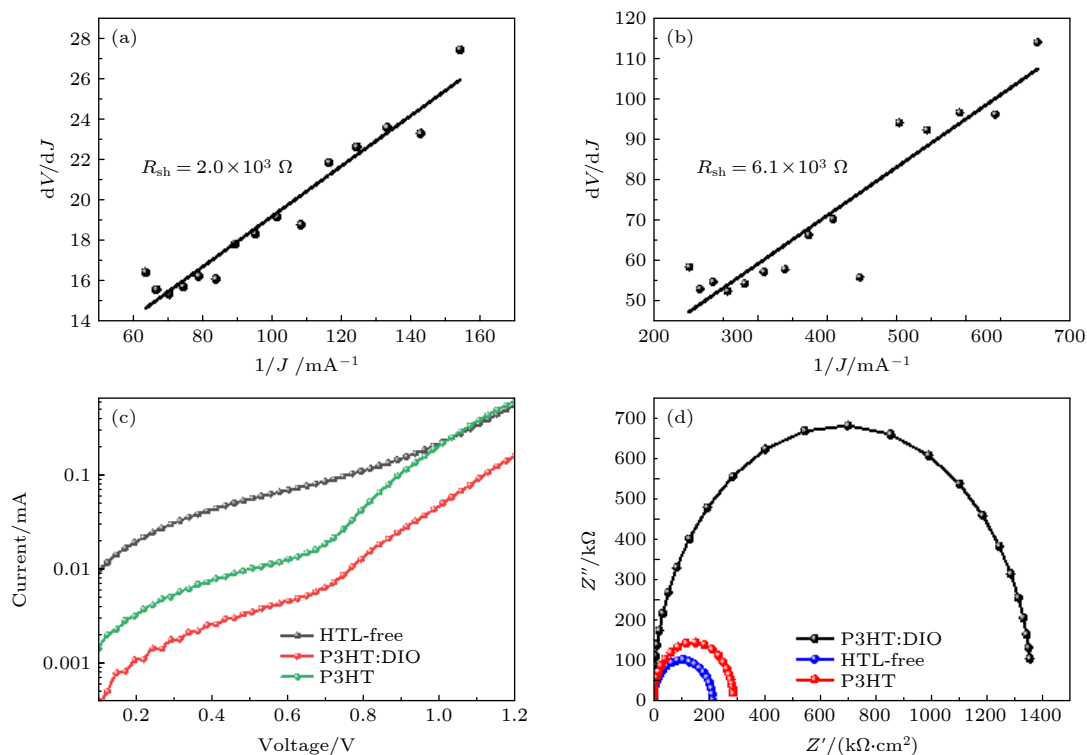


图 5 (a), (b) 旋涂 P3HT 和 P3HT: DIO 器件的暗电流测试曲线; (c) 无空穴传输层器件、旋涂 P3HT 和 P3HT: DIO 器件的暗电流测试曲线; (d) 无空穴传输层器件、旋涂 P3HT 和 P3HT: DIO 器件结构的电化学阻抗谱

Fig. 5. (a), (b) The dark current test curves of spin-coated P3HT and P3HT: DIO devices; (c) dark current test curves for holeless transport layer devices, spin-coated P3HT and P3HT: DIO devices.; (d) electrochemical impedance spectra of hole-free transport layer devices, spin-coated P3HT and P3HT:DIO device structures.

传输层时, 复合电阻 R 增大至 300 k Ω , 而以 P3HT: DIO 作为空穴传输层时, 复合电阻 R 增大至 1400 k Ω , 表明载流子复合减弱. 可见, DIO 改变 P3HT 形貌, 使薄膜更平滑、致密, 从而使器件的钙钛矿层与空穴传输层、空穴传输层与碳电极之间的接触更好, 加快了载流子的传输, 降低了器件内部的非辐射复合和界面复合.

我们还测试了器件的工作稳定性. 如图 6 所

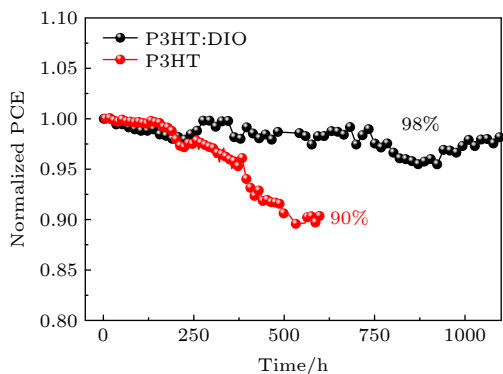


图 6 钙钛矿太阳能电池连续光照条件下测试稳定性

Fig. 6. The stability of perovskite solar cells under continuous light illumination.

示, 在连续光照的情况下, 使用实验室内部组装的太阳能电池稳定性测试系统连续测试 500 h, P3HT 作为空穴传输层的太阳能电池稳定性保留为 90%, 而 P3HT: DIO 作为器件的空穴传输层时, 器件测试 1000 h 之后, 性能保留为 98%, 明显提高了碳基钙钛矿太阳能电池的稳定性, 这源于平滑的薄膜和良好的界面接触, 空气中的水分子不易入侵, 有利于器件稳定性的改善.

4 结 论

本文使用廉价的碳材料作为钙钛矿太阳能电池的电极, 聚合物 P3HT 作为空穴传输层, 制备了碳基钙钛矿太阳能电池. 在 P3HT 溶液中加入添加剂 DIO, 形成的薄膜更加平滑、致密, 导致 P3HT 薄膜的迁移率提升. 由于薄膜形貌的改变, 使载流子迁移率提升, 界面处载流子复合减弱, 从而使器件性能提高. 具体表现为串联电阻更小, 并联电阻更大. FF 由 71.32% 提高至 74.86%, PCE 由 14.06% 提升到 15.11%. 连续光照 1000 h 后, 添加 DIO 修

饰 P3HT 的器件的 PCE 保持在 98% 以上, 明显提高了电池的光照稳定性. 由于此结构的电池成本低、制备工艺简单、制备环境要求非真空, 且稳定性良好, 有利于推进了碳基钙钛矿太阳能电池的商业化进程.

参考文献

- [1] Chapin D M, Fuller C S, Pearson G L 1954 *J. Appl. Phys.* **25** 676
- [2] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [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, Graetzel M, Park N G 2012 *Sci. Rep.* **2** 591
- [4] Im J H, Lee C R, Lee J W, Park S W, Park N G 2011 *Nanoscale* **3** 4088
- [5] Liu M, Johnston M B, Snaith H J 2013 *Nature* **501** 395
- [6] 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 *PCCP* **15** 2572
- [7] Furube A, Katoh R, Hara K, Sato T, Murata S, Arakawa H, Tachiya M 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 16406
- [8] Abbas H A, Kottokaran R, Ganapathy B, Samiee M, Zhang L, Kitahara A, Noack M, Dalal V L 2015 *APL Mater.* **3** 506
- [9] Wang M J, Li S B, Zhang P, Wang Y F, Li H Q, Chen Z 2015 *Chem. Phys. Lett.* **639** 283
- [10] Yan W, Li Y, Ye S, Li Y, Rao H, Liu Z, Wang S, Bian Z, Huang C 2016 *Nano Res.* **9** 1600
- [11] Hauch A, Georg A 2002 *Electrochim. Acta* **46** 3457
- [12] Ikegami M, Miyoshi K, Miyasaka T, Teshima K, Wei T C, Wan C C, Wang Y Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 153122
- [13] Che M, Zhu L, Zhao Y L, Yao D S, Gu X Q, Song J, Qiang Y H 2016 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **56** 29
- [14] Mei A, Li X, Liu L, Ku Z, Liu T, Rong Y, Xu M, Hu M, Chen J, Yang Y, Graetzel M, Han H 2014 *Science* **345** 295
- [15] Liu J, Li N, Dong Q, Li J, Qin C, Wang L 2019 *Sci. China Mater.* **62** 173
- [16] Zhang H, Song K, Zhu L, Meng Q 2020 *Carbon* **168** 372
- [17] Meng F, Zhou Y, Gao L, Li Y, Liu A, Li Y, Zhang C, Fan M, Wei G, Ma T 2021 *Mater. Today Energy* **19** 100590
- [18] Chen R, Feng Y, Zhang C, Wang M, Jing L, Ma C, Bian J, Shi Y 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 9262
- [19] Etgar L, Gao P, Xue Z, Peng Q, Chandiran A K, Liu B, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 17396
- [20] Ku Z, Rong Y, Xu M, Liu T, Han H 2013 *Sci. Rep.* **3** 3132
- [21] Liu Z Y, Sun B, Shi T L, Tang Z R, Liao G L 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 10700
- [22] Ghoreishi F S, Ahmadi V, Poursalehi R, SamadPour M, Johansson M B, Boschloo G, Johansson E M J 2020 *J. Power Sources* **473** 228492
- [23] Odabasi C, Yildirim R 2020 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **205** 110284
- [24] Long C Y, Wang N, Huang K Q, Li H Y, Liu B, Yang J L 2020 *Chin. Phys. B* **29** 048801 8
- [25] Zhang F, Yang X, Cheng M, Wang W, Sun L 2016 *Nano Energy* **20** 108
- [26] Wu Z, Liu Z, Hu Z, Hawash Z, Qiu L, Jiang Y, Ono L K, Qi Y 2019 *Adv. Mater.* **31** 1804284
- [27] Jung E H, Jeon N J, Park E Y, Moon C S, Shin T J, Yang T Y, Noh J H, Seo J 2019 *Nature* **567** 511
- [28] Almohammed A, Khan M T, Benghanem M, Aboud S W, Shkir M, AlFaify S 2020 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **120** 105272
- [29] Park M S, Meresa A A, Kwon C M, Kim F S 2019 *Polymers* **11** 1682 11
- [30] Kiyamaz D, Kiyamaz A, Zafer C 2021 *Nanotechnology* **32** 105401
- [31] Su H, Xiao J Y, Li Q H, Peng C, Zhang X X, Mao C, Yao Q, Lu Y J, Ku Z L, Zhong J, Li W, Peng Y, Huang F Z, Cheng Y B 2020 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **107** 104809
- [32] Wang G M, Swensen J, Moses D, Heeger A J 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 6137

Improvement in performance of carbon-based perovskite solar cells by adding 1, 8-diiodooctane into hole transport layer 3-hexylthiophene*

Li Jia-Sen Liang Chun-Jun[†] Ji Chao Gong Hong-Kang
Song Qi Zhang Hui-Min Liu Ning

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

(Received 29 March 2021; revised manuscript received 28 April 2021)

Abstract

HTL-free carbon-based perovskite solar (PSCs) batteries have the advantages of low cost, simple preparation steps, and high stability, and have broad application prospects. However, the direct contact between the carbon electrode and the active layer causes the photoelectric conversion efficiency of the device to be generally lower than that of other metal electrode perovskite solar cells. Therefore, it is necessary to add a hole-transport layer between the perovskite layer and the electrode to improve the charge transport efficiency and optimize the performance. Poly(3-hexylthiophene) has excellent photoelectric properties and is regarded as one of the suitable hole transport materials for perovskite solar cells. In this paper, P3HT is used as the hole transport layer of the device. Compared with the traditional organic hole-transport layer Spiro-OMeTAD, the P3HT has the advantages of low cost and easy manufacture. However, in the current devices with using P3HT as the hole transport layer, due to the characteristics of the surface morphology and molecular ordering of the P3HT film, the carrier mobility in the film itself is low, resulting in unsatisfactory device performance. Studies have shown that the surface morphology and molecular arrangement of the P3HT film can be changed by doping, and the migration rate of charge-carriers inside the film can be accelerated, thereby improving the photovoltaic performance of the solar cell. In this paper, a printing process is used to print carbon paste on the hole transport layer as the electrode of the device, and spin coating is used to prepare the transport layer. And through the method of doping 1,8-diiodooctane (DIO) in P3HT to optimize the device performance, the photoelectric conversion efficiency of the carbon-based perovskite solar cell is improved, the mobility of holes is improved, and the transportation of electrons is blocked. The reduced interface recombination, the improved interface contact between the carbon electrode and the device, the increased short-circuit current J_{sc} and the fill factor FF lead the photoelectric conversion efficiency of the device to increase from 14.06% to 15.11%. We test the light stability of the device under the 1000-h continuous illumination in a nitrogen atmosphere, and the conversion efficiency of the device remains above 98%, indicating that the addition of DIO into P3HT improves not only the photoelectric conversion efficiency of the device, but also the stability.

Keywords: perovskite, solar cell, 3-hexylthiophene, 1, 8-diiodooctane

PACS: 84.60.Jt, 88.40.H-, 88.40.hj

DOI: [10.7498/aps.70.20210586](https://doi.org/10.7498/aps.70.20210586)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61874008) and the Beijing Committee of Science and Technology, China (Grant No. Z181100004718004).

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