

学校编码：10384  
学号：33520141152426

分类号\_密级  
UDC

厦门大学

硕士学位论文

**基于 Ta 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米棒的高电流大面积钙  
钛矿太阳能电池**

**Large Area Perovskite Solar Cells with High Short-circuit  
Current Density Based on Tantalum-Doped TiO<sub>2</sub> Nanorods**

崔千

指导教师姓名：李鑫

专业名称：光伏工程

论文提交日期：2017 年 月

论文答辩日期：2017 年 月

学位授予日期：2017 年 月

答辩委员会主席：

评阅人：

2017 年 月

厦门大学博硕士论文摘要库

基于 Ta掺杂  $TiO_2$  纳米棒的高电流大面积钙钛矿太阳能电池

崔千

指导老师：李鑫 副教授 厦门大学

厦门大学博硕士论文摘要库

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下, 独立完成的研究成果。  
本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果, 均在文中以适当方式明确标明, 并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外, 该学位论文为( )课题(组)的研究成果, 获得( )课题(组)经费或实验室的资助, 在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称, 未有此项声明内容的, 可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- ( ) 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。  
( ) 2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

## 摘要

本组前期工作实现了目前基于二氧化钛纳米棒钙钛矿太阳能电池的最高效率。本文基于该电池结构，对二氧化钛纳米棒进行掺杂改性，进一步提高了电池的短路电流；并将钙钛矿层的制备方式由一步旋涂法变为两步旋涂法，提高了钙钛矿成膜的均一性；最后将其应用  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  的大面积太阳能电池中，取得了最高为 13.11% 的电池效率。

首先完成了对二氧化钛纳米棒的 Ta 掺杂，并探讨了 Ta 掺杂对二氧化钛能级位置的影响。由于二氧化钛纳米棒的形貌会对电池效率产生影响，通过调控 Ta 掺杂浓度，及不同掺杂浓度相应的水热反应时间，确保了掺杂前后二氧化钛纳米棒的形貌一致性。研究结果表明在  $\text{Ta}^{5+}$  5d 轨道与氧空位的协同作用下，随着掺杂浓度的增加，导带位置呈现先下降后升高的趋势。

其次探讨了钙钛矿层两步法旋涂工艺，通过调节碘化铅薄膜的放置时间，甲胺/甲脒盐的溶液浓度及旋涂转速，制备了无碘化铅杂相、均一性良好的钙钛矿薄膜。

最后进行了钙钛矿太阳能电池的制备和探讨。研究结果表明，当 Ta 掺杂浓度小于 0.1% 时，电池的短路电流逐渐增大，开路电压逐渐减小；当 Ta 掺杂浓度大于 0.1% 时，电池的短路电流逐渐减小，开路电压逐渐增大；最后在 0.1% Ta 掺杂时，电池效率达到最大值 13.11%。并且掺杂也改善了器件的稳定性，0.1% Ta 掺杂器件在大气储存 1000 h 后效率仍保持在初始值的 92% 以上。

关键词： $\text{TiO}_2$  纳米棒；Ta 掺杂；钙钛矿；太阳能电池

## Abstract

Our group has reported the highest efficiency of perovskite solar cells based on TiO<sub>2</sub> nanorods. In this paper, based on this structure, we modified TiO<sub>2</sub> nanorods by doping Ta to improve the short current of solar cells, and we also changed the preparation method of perovskite from one-step spin coating to two-step spin coating, and achieved the best efficiency of 13.11% in 1x1 cm<sup>2</sup> active area.

Fistly, we successfully prepared the Ta doped TiO<sub>2</sub> nanotubes, and discussed the effect of Ta doping on the energy level of TiO<sub>2</sub> nanotubes. As the morphology of TiO<sub>2</sub> nanorods will affect the efficiency of cells and the Ta doping can change the morphology of TiO<sub>2</sub> nanorods, we controlled the concentration of Ta and the reaction time to ensure similar morphology before and after doping. Under the synergistic effect of Ta<sup>5+</sup> 5d orbit and oxygen vacancy, the conduction band position tended to decrease first and then increase with the increase of doping concentration.

Secondly, a two-step spin-coating process was carried out on the perovskite layer. The placement time of the lead iodide film, the concentration of the methylamine salt and the spin-coating speed were adjusted to form homogeneous perovskite film without iodide lead phase.

Finally, we fabricated the solar cells based on Ta doped TiO<sub>2</sub> nanorods. The J-V showed that when the Ta concentration was less than 0.1%, the J<sub>sc</sub> gradually increased and the V<sub>oc</sub> gradually reduced. When the Ta doping concentration was greater than 0.1%, the J<sub>sc</sub> decreased, and the V<sub>oc</sub> increased. 0.1% Ta doping achieved the highest efficiency of 13.11% in 1x1 cm<sup>2</sup> active area. The Ta doping also could improve the stability of device, the device PCE remained at 92% of the initial value after 1000 h of atmospheric storage.

Key words: TiO<sub>2</sub> nanorods; Ta doped; perovskite; solar cells

## 目录

<b>摘要</b>	I
<b>Abstract</b>	II
<b>目录</b>	III
<b>第一章 绪论</b>	III
1.1 背景介绍	1
1.2 钙钛矿太阳能电池	2
1.2.1 钙钛矿材料简介	2
1.2.2 钙钛矿太阳能电池的原理和结构	4
1.2.3 钙钛矿太阳能电池的制备方法	6
1.2.4 大面积钙钛矿太阳能电池	8
1.3 电子传输层二氧化钛	9
1.3.1 二氧化钛的基本性质	9
1.3.2 二氧化钛的形貌设计	10
1.3.3 二氧化钛掺杂	11
1.4 本文的选题思路和主要内容	13
<b>第二章 实验部分</b>	15
2.1 实验所需原料	15
2.2 实验仪器设备	16
2.3 测试和表征方法	16
2.3.1 材料性质的表征	16
2.3.2 器件光电性质的测试	19
<b>第三章 Ta掺杂TiO<sub>2</sub>纳米棒的制备与表征</b>	22
3.1 背景介绍	22
3.2 未掺杂与Ta掺杂TiO <sub>2</sub> 纳米棒的制备	22
3.2.1 掺杂浓度的讨论	23

---

3.2.2 水热反应时间的讨论.....	24
<b>3.3 TiO<sub>2</sub> 纳米棒的表征.....</b>	<b>24</b>
3.3.1 SEM 分析 .....	24
3.3.2 XRD 分析 .....	25
3.3.3 TEM 分析 .....	26
3.3.4 紫外可见测试分析.....	30
3.3.5 莫特肖特基测试分析.....	31
3.3.6 XPS 分析 .....	32
<b>3.4 本章小结 .....</b>	<b>36</b>
<b>第四章 两步旋涂法钙钛矿薄膜的制备与表征.....</b>	<b>38</b>
<b>4.1 两步旋涂法钙钛矿层的制备 .....</b>	<b>38</b>
4.1.1 碘化铅薄膜放置时间的讨论.....	39
4.1.2 甲胺/甲脒盐浓度的讨论 .....	41
4.1.3 甲胺/甲脒盐旋涂转速的讨论 .....	42
<b>4.2 两步法旋涂钙钛矿层的表征 .....</b>	<b>43</b>
4.2.1 XRD 分析 .....	43
4.2.2 SEM 分析 .....	44
<b>4.3 本章小结 .....</b>	<b>45</b>
<b>第五章 基于 Ta 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米棒钙钛矿太阳能电池的制备与表征</b>	<b>46</b>
<b>5.1 基于 Ta 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米棒钙钛矿太阳能电池的制备 .....</b>	<b>46</b>
<b>5.2 基于 Ta 掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米棒钙钛矿太阳能电池的表征 .....</b>	<b>46</b>
5.2.1 SEM 分析 .....	46
5.2.2 J-V 曲线分析.....	47
5.2.3 稳态电流分析.....	49
5.2.4 IPCE 分析 .....	50
5.2.5 光致发光 PL 分析.....	51
5.2.6 IMPS 与 IMVS 分析 .....	52
5.2.7 器件的稳定性分析.....	54

5.3 本章小结 .....	55
<b>第六章 结论与展望 .....</b>	<b>57</b>
致谢.....	59
参考文献.....	60
在校期间发表成果 .....	65

厦门大学博硕士论文摘要库

## Contents

<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Perovskite solar cells (PSC).....</b>	<b>2</b>
1.2.1 Introduction of perovskite .....	2
1.2.2 Structure and mechanism of PSC .....	4
1.2.3 Preperation methods of PSC .....	6
1.2.4 Large area PSC.....	8
<b>1.3 Electron transport layer of TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>9</b>
1.3.1 Introduction of TiO <sub>2</sub> .....	9
1.3.2 Topography Design of TiO <sub>2</sub> .....	10
1.3.3 Doping TiO <sub>2</sub> .....	11
<b>1.4 Research goal and significance .....</b>	<b>13</b>
<b>Chapter 2 Experiment materials and methods .....</b>	<b>15</b>
<b>2.1 Reagents .....</b>	<b>15</b>
<b>2.2 Equipments.....</b>	<b>16</b>
<b>2.3 Materials characterization .....</b>	<b>16</b>
2.3.1 Material characterization measurement .....	16
2.3.2 Device photoelectric properties measurement .....	19
<b>Chapter 3 Preperation and Characterization of Ta doped TiO<sub>2</sub> nanotubes .....</b>	<b>22</b>
<b>3.1 Background introduction .....</b>	<b>22</b>
<b>3.2 Preperation undoped and Ta doped TiO<sub>2</sub> nanotubes.....</b>	<b>22</b>
3.2.1 Discussion of precursor concentration.....	23
3.2.2 Discussion of reaction time.....	24
<b>3.3 Characterization of TiO<sub>2</sub> nanotubes .....</b>	<b>24</b>
3.3.1 SEM analysis .....	24
3.3.2 XRD analysis .....	25

---

3.3.2 TEM analysis .....	26
3.3.2 UV-vis analysis .....	30
3.3.2 M-S analysis.....	31
3.3.2 XPS analysis .....	32
<b>3.4 Conclusion .....</b>	<b>36</b>
<b>Chapter 4 Preperation and Characterization of two-step perovskite film.....</b>	<b>38</b>
<b>4.1 Preperationof tew-step perovskite film.....</b>	<b>39</b>
4.1.1 Discussion of PbI <sub>2</sub> palcement time .....	39
4.1.2 Discussion of MAI/FAI concentration.....	41
4.1.3 Discussion of MAI/FAI spin speed.....	42
<b>4.2 Characterization of two-step pervoskite film.....</b>	<b>43</b>
3.3.1 XRD analysis .....	43
3.3.1 SEM analysis .....	44
<b>4.5 Conclusion .....</b>	<b>45</b>
<b>Chapter 5 Preperation and Characterization of based on Ta doped TiO<sub>2</sub> nanotubes PSC .....</b>	<b>46</b>
<b>5.1 Preperation of based on Ta doped TiO<sub>2</sub> nanotubes PSC .....</b>	<b>46</b>
<b>5.2 Characterization of based on Ta doped TiO<sub>2</sub> nanotubes PSC .....</b>	<b>46</b>
5.2.1 SEM analysis .....	46
5.2.2 J-V analysis.....	47
5.2.3 Steady current analysis .....	49
5.2.4 IPCE analysis .....	50
5.2.5 PL analysis .....	51
5.2.6 IMPS and IMVS analysis .....	52
5.2.7 Stabillity analysis .....	54
<b>5.5 Conclusion .....</b>	<b>55</b>
<b>Chapter 6 Conclusion and Prospects .....</b>	<b>57</b>

厦门大学博硕士论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文全文数据库