

碳纳米管和二甲基亚砜对钙钛矿太阳能电池中 PEDOT:PSS 空穴传输层的协同影响

徐顺建, 肖宗湖, 罗晓瑞, 钟 炜, 罗永平, 欧 惠

(新余学院 新余新能源研究所, 新余 338004)

摘 要: 聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)是平面结构钙钛矿太阳能电池中空穴传输层的典型材料, 为了改善其导电性能以及促进后续钙钛矿层的生长, 本文将碳纳米管(CNTs)和二甲基亚砜(DMSO)同时引入 PEDOT:PSS 进行共修饰。结果表明: CNTs 和 DMSO 在 CNT-DMSO-PEDOT:PSS 共修饰膜中展现了优异的协同效应。均匀贯穿于基体且几近网格状的 CNTs 具有促进后续钙钛矿层生长及降低共修饰膜方块电阻的功能; DMSO 扮演着加强共修饰膜的导电能力及控制 CNTs 流失的角色。因此, 与单修饰膜相比, 共修饰膜不仅能更有效地传输电荷, 而且其表面生长的钙钛矿层晶粒尺寸更大, 覆盖率更高。此外, 共修饰膜在可见光范围内仍然保持优异的透光率, 550 nm 波长处的透光率为 88.8%。组装成器件后, 共修饰膜的光电转换效率(PCE)为 5.75%, 远高于 CNTs 和 DMSO 单修饰膜及纯 PEDOT:PSS 膜, 后三者的 PCE 分别为 3.01%、2.03%和 1.30%。

关 键 词: 碳纳米管; 二甲基亚砜; PEDOT:PSS; 空穴传输层; 钙钛矿太阳能电池

中图分类号: TM914 文献标识码: A

Cooperative Effect of Carbon Nanotubes and Dimethyl Sulfoxide on PEDOT:PSS Hole Transport Layer in Planar Perovskite Solar cells

XU Shun-Jian, XIAO Zong-Hu, LUO Xiao-Rui, ZHONG Wei, LOU Yong-Ping, OU Hui

(Xinyu Institute of New Energy, Xinyu University, Xinyu 338004, China)

Abstract: Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) film is commonly used as hole transport layer in planar perovskite solar cells (PSCs). To further strengthen the charge transport within PEDOT:PSS film and boost the growth of the perovskite crystal on PEDOT:PSS film, carbon nanotubes (CNTs) and dimethyl sulfoxide (DMSO) were simultaneously used as additives to prepare the co-modified film of CNT-DMSO-PEDOT:PSS. Results demonstrate an advantageous cooperative effect of CNTs and DMSO on the co-modified film. The dispersed CNTs with a grid-like structure throughout PEDOT:PSS matrix plays dual roles: to promote the perovskite crystal growth on co-modified surface and to reduce the sheet resistance of the co-modified film, while DMSO improves the conductivity of the co-modified film and controls the loss of CNTs from the co-modified film. Due to the cooperative effect, co-modified film is significantly more capable to collect, transport charges and enhance the perovskite layer growth with larger grains on its surface than that with pristine PEDOT:PSS film or PEDOT:PSS films modified by a single additive of CNT or DMSO, CNT-PEDOT:PSS or

收稿日期: 2017-08-07; 收到修改稿日期: 2017-11-24

基金项目: 国家自然科学基金(51462035); 江西省青年科学家培养对象计划(20133BCB23035); 江西省自然科学基金(20161BAB206106); 江西省高等学校科技落地计划(KJLD13100); 江西省教育厅科技项目(GJJ171060) National Natural Science Foundation of China (51462035); Training Programme Foundation for Young Scientist of Jiangxi, China (20133BCB23035); Natural Science Foundation of Jiangxi (20161BAB206106); Educational Commission of Jiangxi, China (KJLD13100); Educational Commission of Jiangxi, China (GJJ171060)

作者简介: 徐顺建(1978-), 男, 博士, 副教授. E-mail: xushunjian@126.com

DMSO-PEDOT:PSS. Meanwhile, the co-modified film maintains high transparency with a transmittance of 88.8% at 550 nm. As a result, the PSCs of co-modified film has a high power conversion efficiency of 5.75% in contrast to the devices based on the CNT-PEDOT:PSS (3.01%), DMSO-PEDOT:PSS (2.03%) and pristine PEDOT:PSS (1.30%) films.

Key words: carbon nanotubes; dimethyl sulfoxide; PEDOT:PSS; hole transport layer; perovskite solar cells

近年来,全固态的钙钛矿太阳能电池(Perovskite Solar Cells, PSCs)备受关注,迅速成为新能源领域的研究热点^[1-2]。由于钙钛矿材料性能优异,例如禁带宽度(~ 1.55 eV)合适以及光吸收系数($\sim 10^5$ mol/cm)高,促使器件的光电转换效率(PCE)突破了 20%^[3-4]。以钙钛矿材料为核心,已形成了多种器件结构,主要分为介观结构和平面结构两大类。其中,具有 p-i-n 结的平面结构在器件柔性化和避免 $J-V$ 滞后等方面具有优势,相应空穴传输层(HTL)和电子传输层(ETL)的典型材料分别为聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)和[6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯(PCBM)^[5]。

PEDOT:PSS HTL 在器件中主要起着收集和传输来自钙钛矿光吸收层的空穴的作用^[6]。尽管 PEDOT:PSS HTL 具有透光率优异和制备工艺简单等优点,但是依然存在两个关键问题^[7-11]有待进一步解决。其一, PEDOT:PSS HTL 的导电性能相对较弱,在其内部电荷无法高效地传输,导致 HTL 和钙钛矿层界面处出现电荷累积,加大了器件的漏电流^[7];其二, PEDOT:PSS HTL 表面缺少钙钛矿形核和生长的有利位置以及存在钙钛矿溶液的润湿性问题,较难获得晶粒尺寸大且覆盖率高的钙钛矿层^[8,11]。为此,研究人员尝试引入添加剂对 PEDOT:PSS HTL 进行修饰。目前已有少量的添加剂用于 PEDOT:PSS HTL,如二甲基亚砜(DMSO)^[7]、聚氧化乙烯(PEO)^[9]、甲磺酸(MSA)^[10]和氧化石墨(GO)^[11],这些添加剂解决上述两个问题的侧重点有所不同。例如, DMSO 主要是提升 PEDOT:PSS HTL 的导电性能,其原因在于 DMSO 能弱化 PEDOT 分子链和 PSS 分子链之间的交互作用,进而促使 PEDOT 富集相的形成; GO 主要是通过改善钙钛矿溶液在 PEDOT:PSS HTL 表面的润湿性,达到降低钙钛矿非均匀形核能的目的。然而,目前鲜有同时将两种不同功能的添加剂用于修饰 PEDOT:PSS HTL 的报道。此外,超级电容器和导电薄膜等领域的研究表明,具有独特电学和机械性能的碳纳米管(CNTs)能改进 PEDOT:PSS 膜的导电性能^[12-13]。同样值得借鉴的是 Zhang 等^[14]的研究工作,他们发现将 CNTs 掺入钙钛矿层能促进晶粒的生长。由此推测,以 CNTs 修饰的 PEDOT:PSS 膜作

为 PSCs 的 HTL 时,暴露的 CNTs 极有可能同样具备促进钙钛矿层生长的功能,值得探讨。

本文同时将 CNTs 和 DMSO 两种不同功能的添加剂掺入 PEDOT:PSS 膜,并将获得的共修饰膜作为 HTL 构筑出平面结构的 PSCs,着重考察共修饰膜中两种添加剂的协同效应,即改善导电性能和促进钙钛矿层生长的能力。

1 实验方法

1.1 PEDOT:PSS 修饰膜的制备

首先将重量比为 1:11 的 DMSO(Alfa, 99.9%)和 PEDOT:PSS 水溶液(Aldrich, 1.3wt%)搅拌均匀,配成混合溶液。随后将 0.5wt%的 CNTs(Alfa, 多壁,管长为 0.5~2 μm)加入到混合溶液中,并超声 2 h。然后将获得的悬浊液进行离心处理以移除 CNTs 团聚物,转数和时间分别为 8000 r/min 和 30 min。重复二次超声和离心后,取 300 μL 悬浊液旋涂在 ITO 表面,转数和时间分别为 2000 r/min 和 40 s。最后经 150 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 获得 CNT-DMSO-PEDOT:PSS 共修饰膜。作为对比,采用相同的工艺合成了 DMSO-PEDOT:PSS 和 CNT-PEDOT:PSS 两种悬浊液以及相应的单修饰膜。

1.2 器件组装

PSCs 由 ITO/PEDOT:PSS/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PCBM/Ag 五层构成。首先在 ITO 表面涂覆 PEDOT:PSS HTL。随后采用两步溶液法将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层沉积在 HTL 表面。然后将 20 mg/mL PCBM 的氯苯溶液旋涂(转数和时间分别为 2000 r/min 和 30 s)在钙钛矿层表面,从而形成 PCBM ETL。最终采用磁控溅射(3.0×10^{-3} Pa)在 ETL 表面沉积 Ag 背电极。制备钙钛矿层的两步溶液法简介如下:首先将碘化铅(PbI_2)的 N,N' -二甲基甲酰胺(DMF)和 DMSO 的混合溶液旋涂在 HTL 表面;随后将甲基碘化铵($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$)的异丙醇溶液旋涂在 PbI_2 层表面;最后经 80 $^{\circ}\text{C}$ 晶化处理 20 min 完成钙钛矿层的沉积。

1.3 表征与测试

用普析 TU-1901 型紫外可见光光度计(UV-Vis)分析 PEDOT:PSS 膜的透光率;用 Nicolet 6700 型傅立叶红外光谱仪(FT-IR)检测 PEDOT:PSS 膜的官能团

分布和键合情况;用 RTS-8 型四探针电阻测试仪测得 PEDOT:PSS 膜的方块电阻(R_{\square}),取样数为 5 个;用 JEOL JSM 6701F 型场发射扫描电镜(SEM)和 Shimadzu SPM-9600 型原子力显微镜(AFM)观察 PEDOT:PSS 膜和钙钛矿层的表面形貌;基于 AFM 形貌图,采用图像处理软件统计出钙钛矿层的晶粒尺寸;用 VG Scienta R4000 型紫外光电子能谱仪(UPS)分析 PEDOT:PSS 膜的功函数;器件的光电性能测试采用 CHF-XM500 型平行光氙灯光源为模拟光源,光强度为 100 mW/cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 PEDOT:PSS 修饰膜的形貌与透光率

图 1 为 PEDOT:PSS 修饰膜的 SEM 和 AFM 照片。DMSO-PEDOT:PSS 单修饰膜具有均匀且相对光滑的表面。DMSO 的掺入还促使单修饰膜的表面出现大量分布均匀的细小纳米点(灰白相),如图 1(a)所示。这些纳米点为 PEDOT 富集相,有助于改善薄膜的导电性能^[15]。对于掺有 CNTs 的 CNT-DMSO-PEDOT:PSS 共修饰膜和 CNT-PEDOT:PSS 单修饰膜,SEM 和 AFM 照片均表明,CNTs 的分散性较高,均匀地贯穿于 PEDOT:PSS 基体,且部分暴露在基体表面,如图 1(b)、(c)、(e)和(f)所示。CNTs 的长度从几百纳米到几微米不等。含有 CNTs 的单修饰膜和共修饰膜的

形貌稍有不同。进一步掺入 DMSO 减少了 CNTs 在薄膜旋涂时的流失,具体体现在共修饰膜含有的 CNTs 多于单修饰膜,这些 CNTs 相互交织在一起,几近网格状。更高含量的 CNTs 意味着共修饰膜能提供更多潜在位置以促进后续钙钛矿生长,同时 CNTs 分布几近网格状,更有利于提升共修饰膜的导电性能。

对于平面结构的器件,光源在被钙钛矿层吸收之前须依次穿越 ITO 和 HTL,因此 PEDOT:PSS 膜的透光率影响着器件的光电性能。图 2 为 PEDOT:PSS 修饰膜及纯 PEDOT:PSS 膜的 UV-Vis 光谱。仅掺入 DMSO 时,获得的 DMSO-PEDOT:PSS 单修饰膜在可见光范围内(400~700 nm)的透光率稍有加强,550 nm 波长处的透光率从未掺杂的 90.6%上升到掺杂后的 93.2%,该现象与 Huang 等^[7]的报道相一致。当进一步将 CNTs 掺入 DMSO-PEDOT:PSS 单修饰膜时,获得的 CNT-DMSO-PEDOT:PSS 共修饰膜的透光率并未大幅度弱化,即在可见光范围内依然保持着优异的透光率,550 nm 波长处的透光率为 88.8%。此外,CNT-PEDOT:PSS 单修饰膜在 550 nm 波长处的透光率为 89.7%,与共修饰膜十分接近,说明共修饰膜中含量更多的 CNTs 抵消了 DMSO 对透光率的改善。

2.2 PEDOT:PSS 修饰膜的导电性能

图 3 为 PEDOT:PSS 修饰膜及纯 PEDOT:PSS 膜的方块电阻。图 3 证实了单独引入 CNTs 和 DMSO

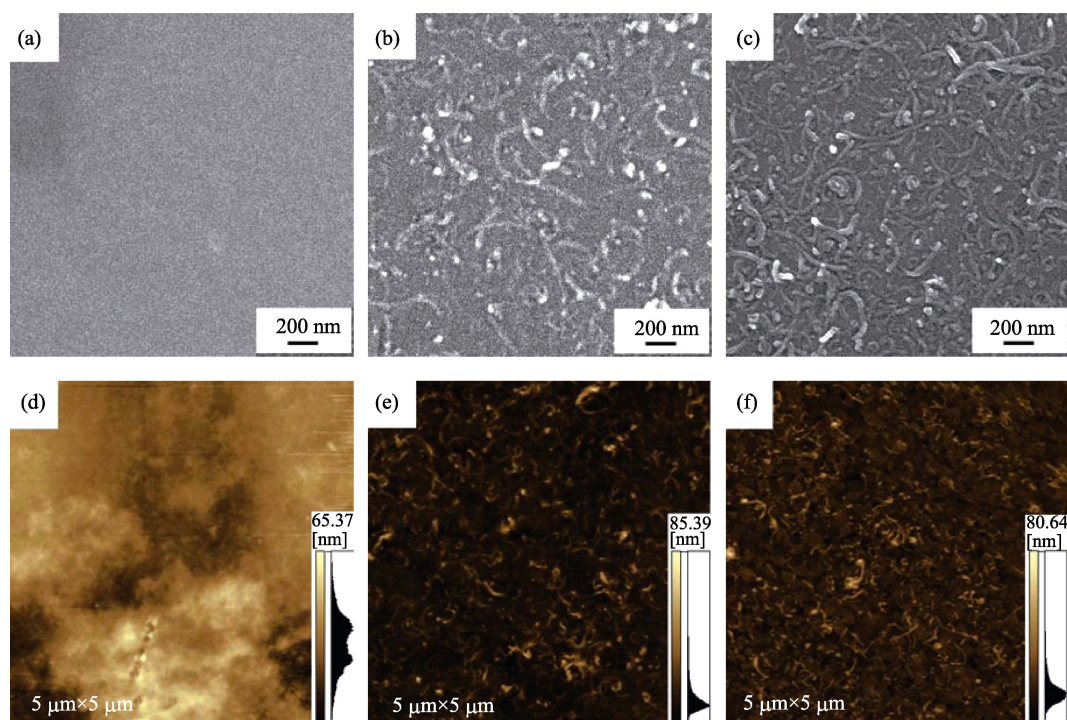


图 1 PEDOT:PSS 修饰膜的 SEM 和 AFM 照片

Fig. 1 SEM and AFM images of different PEDOT:PSS films.
(a, d) DMSO-PEDOT:PSS; (b, e) CNT-PEDOT:PSS; (c, f) CNT-DMSO-PEDOT:PSS

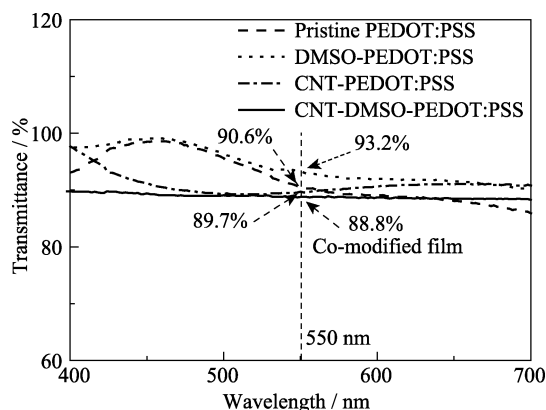


图 2 PEDOT:PSS 修饰膜在可见光范围内的 UV-Vis 光谱图
Fig. 2 UV-Vis spectra of different PEDOT:PSS films in the visible range

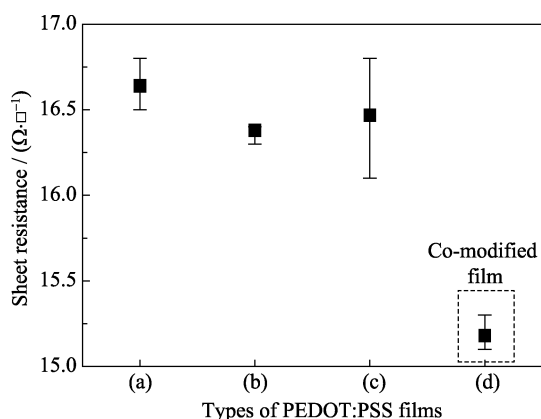


图 3 PEDOT:PSS 薄膜的方块电阻
Fig. 3 Sheet resistances of (a) pristine PEDOT:PSS, (b) DMSO-PEDOT:PSS, (c) CNT-PEDOT:PSS, and (d) CNT-DMSO-PEDOT:PSS films on ITO substrates

均可以改善薄膜的导电性能, R_{\square} 从纯 PEDOT:PSS 膜的 $16.64 \Omega/\square$ 分别下降到 CNT-PEDOT:PSS 单修饰膜的 $16.54 \Omega/\square$ 和 DMSO-PEDOT:PSS 单修饰膜的 $16.38 \Omega/\square$ 。当同时将 CNTs 和 DMSO 掺入后, 获得的 CNT-DMSO-PEDOT:PSS 共修饰膜的 R_{\square} 值为 $15.18 \Omega/\square$, 明显低于相应的单修饰膜, 意味着共修饰膜具有更强的电荷传输能力。此外, 共修饰膜 5 个样本的 R_{\square} 偏差位于两种单修饰膜之间, 与纯 PEDOT:PSS 膜大致相当, 说明该薄膜均匀性较好。

可由 FT-IR 谱图进一步揭示 CNT-DMSO-PEDOT:PSS 共修饰膜的导电性能改善的根源。图 4 列出了共修饰膜和纯 PEDOT:PSS 膜的 FT-IR 谱图。共修饰膜具有与纯 PEDOT:PSS 膜相似的吸收峰。其中, 1629 cm^{-1} 处的吸收峰归属于苯侧基和醌式结构 EDOT 中 C=C 伸缩^[16]; 1519 cm^{-1} (C=C)、 1295 cm^{-1} (C-C) 和 827 cm^{-1} (C-S) 三处的吸收峰源于 PEDOT 中的噻吩环^[17-18]; 2925 cm^{-1} 处的吸收峰起因于 C=O 官能团。值得关注的是掺入 CNTs 和 DMSO 引起了 PSS

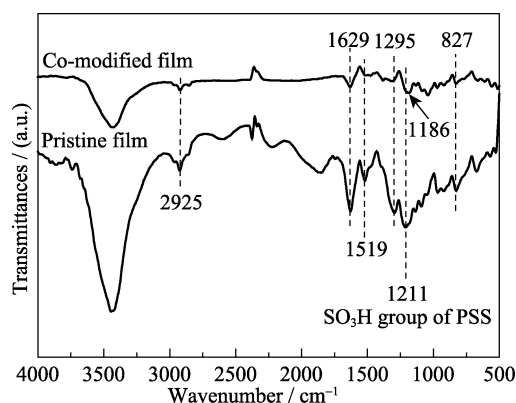


图 4 共修饰膜和纯 PEDOT:PSS 膜的 FT-IR 谱图
Fig. 4 FT-IR spectra of CNT-DMSO-PEDOT:PSS co-modified film and pristine PEDOT:PSS film

中磺酸基(SO_3H)向低波数偏移, 即从纯 PEDOT:PSS 膜的 1211 cm^{-1} 移动到共修饰膜的 1186 cm^{-1} , 这是由于 CNTs 和 DMSO 有效地打断了 SO_3H 分子链和绝缘的 PSS 分子链之间的结合键^[19]。结合键断裂使 PEDOT 和 PSS 分子链之间的相互作用减弱, 进而提升了共修饰膜的导电性能。此外, 共修饰膜的 FT-IR 谱图中各吸收峰的强度要弱于纯 PEDOT:PSS 膜, 说明 CNTs 和 PEDOT:PSS 之间存在较强的分子间作用力(π - π 相互作用), 同样有利于加强共修饰膜的导电性能^[20]。结合图 1 可知, 共修饰膜导电性能的改善源于 PEDOT 与 PSS 分子链之间相互作用的弱化、CNTs 和 PEDOT:PSS 之间较强的结合以及 CNTs 提供的几近网格状导电通道的协同作用。

2.3 钙钛矿光吸收层的形貌

图 5 为生长在 PEDOT:PSS 修饰膜表面的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿层的 AFM 形貌和晶粒尺寸分布图。从 DMSO-PEDOT:PSS 单修饰膜到 CNT-PEDOT:PSS 单修饰膜, 再到 CNT-DMSO-PEDOT:PSS 共修饰膜, 钙钛矿层的晶粒尺寸逐渐增大, 尺寸分布范围依次为 $0.27\sim 0.88 \mu\text{m}$ 、 $0.27\sim 1.02 \mu\text{m}$ 和 $0.53\sim 2.05 \mu\text{m}$ 。上述结果揭示了暴露于 PEDOT:PSS 基体的 CNTs 具备促进钙钛矿层生长的能力, 特别是以 CNTs 含量更高的共修饰膜为生长衬底时, 大量的钙钛矿晶粒达到了微米尺度。晶粒越大意味着钙钛矿层中的晶界越少、缺陷密度越低, 从而更有效地减缓器件内部的电荷复合^[21]。此外, 从 DMSO-PEDOT:PSS 单修饰膜到 CNT-PEDOT:PSS 单修饰膜, 位于钙钛矿晶粒之间的宏观针孔缺陷(黑色相)的数量大幅度减少, 钙钛矿层在修饰膜表面的覆盖率增加; 再到共修饰膜时, 几乎观察不到明显的针孔缺陷, 钙钛矿层的覆盖率接近 100%。已有研究表明, 针孔缺陷减少及钙钛矿层覆盖率提高能降低器件内部的电荷复合^[14]。

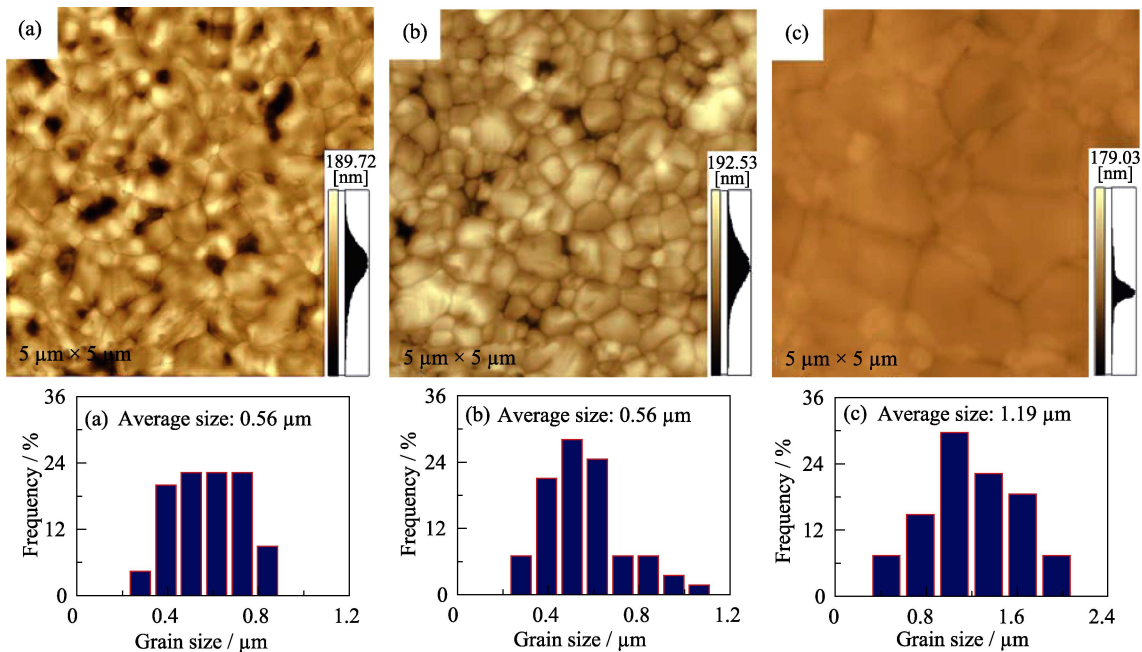


图 5 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿层的 AFM 照片和晶粒尺寸分布图

Fig. 5 AFM images and grain size distributions of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite layers deposited on different PEDOT:PSS films (a) DMSO-PEDOT:PSS; (b) CNT-PEDOT:PSS; (c) CNT-DMSO-PEDOT:PSS

共修饰膜表面长成的大尺寸晶粒且高覆盖率的钙钛矿层与 CNTs 为钙钛矿形核和生长所提供的大量有利位置息息相关, 即在形核阶段增加了形核密度以及在生长阶段提供了生长台阶等优先生长位置^[14, 22]。

2.4 器件的光电性能

图 1~图 5 分析表明, CNTs 和 DMSO 在 CNT-DMSO-PEDOT:PSS 共修饰膜中展现了优异的协同效应:均匀贯穿于 PEDOT:PSS 基体几近网格状的 CNTs 具有促进钙钛矿层生长及降低共修饰膜方块电阻的双重功能; DMSO 扮演着提升共修饰膜导电性能以及控制 CNTs 流失的双重角色。因此, 与 CNTs 和 DMSO 单修饰的薄膜相比, 共修饰膜不仅能更有效地传输电荷, 而且其表面生长的钙钛矿层具有更大尺寸的晶粒和更高的覆盖率, 同时意味着 CNTs 和 DMSO 共修饰技术是协同解决 PEDOT:PSS HTL 存在的两个主要问题的有效途径。此外, 共修饰膜在 550 nm 波长处的透光率为 88.8%, 可见光范围内依然保持着优异的透光率。

图 6 为 PEDOT:PSS 修饰膜和纯 PEDOT:PSS 膜组装的最优器件的 J - V 曲线, 相应的四个光电性能参数列于表 1 中。作为器件的 HTL, CNT-DMSO-PEDOT:PSS 共修饰膜展现了最佳的光电性能, 相应的 PCE 为 5.75%, 而 CNT-PEDOT:PSS 单修饰膜、DMSO-PEDOT:PSS 单修饰膜和纯 PEDOT:PSS 膜的 PCE 依次为 3.01%、2.03%和 1.30%, 前者更高的效率得益于其他三个光电性能参数的同时提升。共修

饰膜组装的器件的短路电流(J_{sc})、开路电压(V_{oc})和填充因子(FF)分别为 15.63 mA/cm^2 、 0.77 V 和 0.48 , 而两种单修饰膜和纯 PEDOT:PSS 膜组装的器件的 J_{sc} 、 V_{oc} 和 FF 分别位于 $6.67\sim14.71 \text{ mA/cm}^2$ 、 $0.51\sim0.61 \text{ V}$ 和 $0.30\sim0.34$ 范围内。用每种 PEDOT:PSS 修饰膜

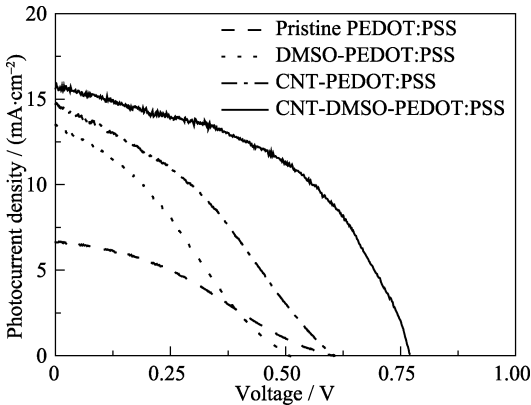


图 6 PEDOT:PSS 修饰膜组装的最优器件的 J - V 曲线

Fig. 6 J - V curves of best PSCs consisting of different PEDOT:PSS films as hole transport layers

表 1 PEDOT:PSS 修饰膜组装的器件的最佳光电性能

Table 1 Best photovoltaic performances of PSCs employing various PEDOT:PSS films as hole transport layers

HTL	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF	PCE/%
Pristine PEDOT:PSS	6.67	0.60	0.32	1.30
DMSO-PEDOT:PSS	13.49	0.51	0.30	2.03
CNT-PEDOT:PSS	14.71	0.61	0.34	3.01
Co-modified film	15.63	0.77	0.48	5.75

和纯 PEDOT:PSS 膜各组装 12 个器件, 它们的平均 PCE 参见图 7。平均 PCE 随 HTL 类型的变化规律与表 1 中最佳 PCE 保持一致, 即共修饰膜最高, 单修饰膜次之, 纯 PEDOT:PSS 膜最低。共修饰膜、CNT-PEDOT:PSS 单修饰膜、DMSO-PEDOT:PSS 单修饰膜和纯 PEDOT:PSS 膜组装的器件的平均 PCE 依次为 4.04%、1.57%、1.19% 和 0.96%。

在采用 CNT-DMSO-PEDOT:PSS 共修饰膜的器件中, 钙钛矿层的晶粒尺寸更大、覆盖率更高, 弱化了电荷复合, 加之共修饰膜的电荷传输更有效, 最终赋予了器件更高的光电流^[21, 23-24]。FF 改善则主要归功于器件中 HTL(即共修饰膜)导电性能^[25]的增强。现有研究表明, 器件的 V_{oc} 主要由两个因素决定, 即钙钛矿光吸收层两侧的功函数和光吸收层内部的缺陷密度^[7,8,26]。图 8 为 CNT-DMSO-PEDOT:PSS 共修饰膜的 UPS 谱图及其器件的能级分布。然而, 相对于已有报道的纯 PEDOT:PSS 膜的功函数 (~ 5.1 eV),

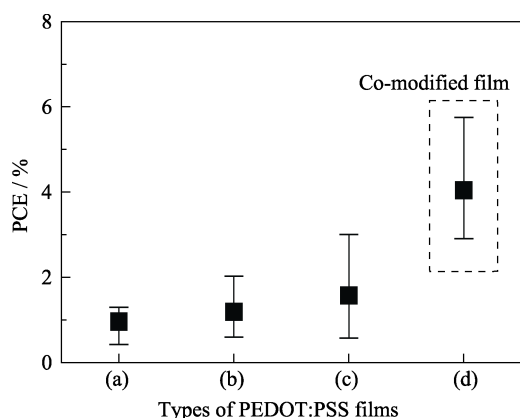


图 7 PEDOT:PSS 修饰膜组装的器件的平均光电转换效率
Fig.7 Statistic PCE of PSCs employing the hole transport layers of (a) pristine PEDOT:PSS, (b) DMSO-PEDOT:PSS, (c) CNT-PEDOT:PSS and (d) CNT-DMSO-PEDOT:PSS

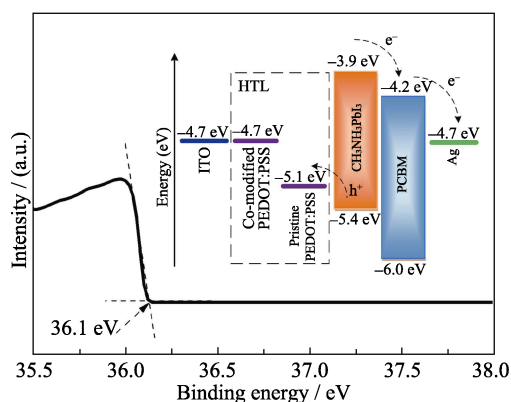


图 8 CNT-DMSO-PEDOT:PSS 共修饰膜的 UPS 谱图
Fig. 8 UPS spectrum of CNT-DMSO-PEDOT:PSS co-modified film with insert showing energy band diagram of device employing PEDOT:PSS hole transport layer

共修饰膜的功函数有所减小, 其值为 4.7 eV, 意味着功函数的变化不是 V_{oc} 增大的原因。由此可知, 对于共修饰膜组装的器件, 钙钛矿层具有的更大尺寸晶粒和更高覆盖率引起的缺陷密度减少和电荷复合是 V_{oc} 提升的主要原因^[8]。此外, 总体上偏低的 PCE 主要由于器件制作条件不完备, 通过 ETL 结构优化、各层之间的界面调控以及带隙调控等途径, 仔细控制工艺, 能进一步提升器件的 PCE^[27-28]。

3 结论

1) CNTs 和 DMSO 在 CNT-DMSO-PEDOT:PSS 共修饰膜中展现了优异的协同效应: CNTs 具有促进钙钛矿层生长及降低共修饰膜方块电阻的功能, DMSO 扮演着改善共修饰膜的导电性能及控制 CNTs 流失的角色。

2) 与 CNTs 和 DMSO 单修饰的薄膜相比, 共修饰膜不仅能更有效地传输电荷, 而且其表面生长的钙钛矿层晶粒尺寸更大、覆盖率更高。

3) 作为 PSCs 的 HTL, 共修饰膜展现了最佳的 PCE(5.75%), 而 CNT 和 DMSO 的单修饰膜及纯 PEDOT:PSS 膜的 PCE 依次为 3.01%、2.03% 和 1.30%。

参考文献:

- [1] WANG WEI-QI, ZHENG HUI-FENG, LU GUAN-HONG, *et al.* Recent progress on applications of nano metal oxides in perovskite solar cells. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(9): 897-907.
- [2] AITOLA KERTTU, SVEINBJORNSSON KAN, CORREA-BAENA JUAN-PABLO, *et al.* Carbon nanotube-based hybrid hole-transporting material and selective contact for high efficiency perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 2016, **9**(2): 461-466.
- [3] YANG WOON SEOK, NOH JUN HONG, JEON NAM JOONG, *et al.* High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 2015, **348**(6240): 1234-1237.
- [4] LEE MICHAEL M, TEUSCHER JOEL, MIYASAKA TSUTOMU, *et al.* Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites. *Science*, 2012, **338**(6107): 643-647.
- [5] LIU XIAODONG, YU HAO, YAN LI, *et al.* Triple cathode buffer layers composed of PCBM, C60, and LiF for high-performance planar perovskite solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(11): 6230-6237.
- [6] ZUO CHUANTIAN, DING LIMING. Modified PEDOT layer makes a 1.52 V V_{oc} for perovskite/PCBM solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7**(2): 1601193.
- [7] HUANG DI, GOH TENGGOOI, KONG JAEMIN, *et al.* Perovskite solar cells with a DMSO-treated PEDOT:PSS hole transport layer exhibit higher photovoltaic performance and enhanced durability. *Nanoscale*, 2017, **9**(12): 4236-4243.
- [8] GIURI ANTONELLA, MASI SOFIA, COLELLA SILVIA, *et al.* Cooperative effect of GO and glucose on PEDOT:PSS for high V_{oc} and hysteresis-free solution-processed perovskite solar cells. *Ad-*

- vanced Functional Materials, 2016, **26(38)**: 6985–6994.
- [9] HUANG XU, WANG KAI, YI CHAO, *et al.* Efficient perovskite hybrid solar cells by highly electrical conductive PEDOT:PSS hole transport layer. *Advanced Energy Materials*, 2016, **6(3)**: 1501773.
- [10] SUN KUAN, LI PENGCHENG, XIA YIJIE, *et al.* Transparent conductive oxide-free perovskite solar cells with PEDOT:PSS as transparent electrode. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7(28)**: 15314–15320.
- [11] WU ZHONGWEI, BAI SAI, XIANG JIAN, *et al.* Efficient planar heterojunction perovskite solar cells employing graphene oxide as hole conductor. *Nanoscale*, 2014, **6(18)**: 10505–10510.
- [12] ANTIOHOS DENNIS, FOLKES GLENN, SHERELL PETER, *et al.* Compositional effects of PEDOT:PSS/single walled carbon nanotube films on supercapacitor device performance. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21(40)**: 15987–15994.
- [13] SHIN NA-RI, CHOI SUL-HWA, KIM JIN-YEOL. Highly conductive PEDOT:PSS electrode films hybridized with gold-nanoparticle-doped-carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 2014, **192(12)**: 23–28.
- [14] ZHANG YONG, TAN LICHENG, FU QINGXIA, *et al.* Enhancing the grain size of organic halide perovskites by sulfonate-carbon nanotube incorporation in high performance perovskite solar cells. *Chemical Communications*, 2016, **52(33)**: 5674–5677.
- [15] MA XIAOPIN, WANG XIUYU, LI MINGXIU, *et al.* A highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film with the solvent bath treatment by dimethyl sulfoxide as cathode for polymer tantalum capacitor. *Chemical Physics Letters*, 2016, **654**: 86–91.
- [16] XIONG SHANXIN, ZHANG LIYING, LU XUEHONG. Conductivities enhancement of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonate) transparent electrodes with diol additives. *Polymer Bulletin*, 2013, **70(1)**: 237–247.
- [17] YOO DOHYUK, KIM JEONGHUN, KIM JUNG HYUN. Direct synthesis of highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/graphene composites and their applications in energy harvesting systems. *Nano Research*, 2014, **7(5)**: 717–730.
- [18] JIANG QINGLIN, LIU CONGCONG, SONG HAIJUN, *et al.* Free-standing PEDOT:PSS film as electrode for the electrodeposition of bismuth telluride and its thermoelectric performance. *International Journal of Electrochemical Science*, 2014, **9(12)**: 7540–7551.
- [19] PARK JONGWOON, LEE ARI, YIM YOUNCHAN, *et al.* Electrical and thermal properties of PEDOT:PSS films doped with carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 2011, **161(5/6)**: 523–527.
- [20] RATTAN SUNITA, SINGHAL PRACHI, VERMA A L. Synthesis of PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrene sulfonate))/NGPs (nanographitic platelets) nanocomposites as chemiresistive sensors for detection of nitroaromatics. *Polymer Engineering and Science*, 2013, **53(10)**: 2045–2052.
- [21] WANG QI, DONG QINGFENG, LI TAL, *et al.* Thin insulating tunneling contacts for efficient and water-resistant perovskite solar cells. *Advanced Materials*, 2016, **28(31)**: 6734–6739.
- [22] YU YU, YANG SONGWANG, LEI LEI, *et al.* Nucleation mediated interfacial precipitation for architectural perovskite films with enhanced photovoltaic performance. *Nanoscale*, 2017, **9(7)**: 2569–2578.
- [23] HUANG XU, GUO HENG, YANG JIAN, *et al.* Moderately reduced graphene oxide/PEDOT:PSS as hole transport layer to fabricate efficient perovskite hybrid solar cells. *Organic Electronics*, 2016, **39**: 288–295.
- [24] LEE DA-YOUNG, NA SEOK-IN, KIM SEOK-SOON. Graphene oxide/PEDOT:PSS composite hole transport layer for efficient and stable planar heterojunction perovskite solar cells. *Nanoscale*, 2016, **8(3)**: 1513–1522.
- [25] LEE JIYONG, MENAMPARAMBATH MINI MOL, HWANG JAE-YEOL, *et al.* Hierarchically structured hole transport layers of spiro-OMeTAD and multiwalled carbon nanotubes for perovskite solar cells. *ChemSusChem*, 2015, **8(14)**: 2358–2362.
- [26] CHRISTIANS JEFFREY A, FUNG RAYMOND C M, KAMAT PRASHANT V. An inorganic hole conductor for organo-lead halide perovskite solar cells. improved hole conductivity with copper iodide. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136(2)**: 758–764.
- [27] KUANG CHAOYANG, TANG GANG, JIU TONGGANG, *et al.* Highly efficient electron transport obtained by doping PCBM with graphdiyne in planar-heterojunction perovskite solar cells. *Nano Letters*, 2015, **15(4)**: 2756–2762.
- [28] ZHOU HUANPING, CHEN QI, LI GANG, *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells. *Science*, 2014, **345(6196)**: 542–564.