

doi:10.3788/gzxb20174602.0223003

阳极界面修饰对钙钛矿太阳能电池性能的影响

刘大超, 崔运超, 李光, 李晓苇, 杨少鹏

(河北大学 物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

摘 要: 采用在聚(3,4-乙撑二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸(Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS)阳极界面层上直接旋涂二甲亚砜(Dimethyl Sulfoxide, DMSO)的方法,对 PEDOT:PSS 薄膜进行修饰,以提高所制得的钙钛矿太阳能电池器件性能.在 5000 rpm 转速条件下旋涂 DMSO 后,器件的能量转换效率达到 11.43%,与 PEDOT:PSS 阳极界面层未做任何修饰的器件相比,效率提高了 29.15%.测试表征了修饰前后 PEDOT:PSS 薄膜的透光性、表面形貌、电导率、器件的外量子效率曲线以及器件在光照和暗态下的 $J-V$ 特性曲线,分析了器件性能提高的原因.结果表明:经过修饰的 PEDOT:PSS 薄膜导电性显著增强,从而更加有利于器件阳极对空穴的抽取和收集;较未修饰时,器件的短路电流密度得到了大幅度提升,进而使得器件获得更高的能量转换效率.

关键词: 钙钛矿太阳能电池; PEDOT:PSS; 阳极界面层; 电导率; 能量转换效率

中图分类号: TM914.4

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2017)02-0223003-8

Influence of Anode Interface Modification on the Performance of Perovskite Solar Cells

LIU Da-chao, CUI Yun-chao, LI Guang, LI Xiao-wei, YANG Shao-peng

(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract: The Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) films modified by the method of Dimethyl Sulfoxide (DMSO) was directly spin-coated on the PEDOT:PSS anode interface layer, which made the performance of perovskite solar cells device has been greatly improved. Under the DMSO spin-coating speed of 5000 rpm, the power conversion efficiency of the device has reached up to 11.43%, which increases 29.15% compared with the device with an unmodified PEDOT:PSS anode interface layer. The transmission spectra, surface morphology, conductivity of the PEDOT:PSS films before and after modification were tested, and the external quantum efficiency curve and the $J-V$ characteristic curve under illumination and dark were also tested to reveal the origin of the improvement of the device performance. The results show that, the conductivity of the modified PEDOT:PSS film has been improved significantly, and thus the anode of the device can more efficiently extract and collect the charge carriers of holes. Compared with the device with unmodified PEDOT:PSS, the short circuit current density of the modified device has been enlarged significantly that accounts for the higher power conversion efficiency.

Key words: Perovskite solar cells; PEDOT:PSS; Anode interface layer; Conductivity; Power conversion efficiency

OCIS Codes: 160.2100; 160.4890; 160.5470; 160.6000; 230.4170

基金项目:河北省自然科学基金(No. F2012201089)和河北省应用基础研究计划(No. 14964306D)资助

第一作者:刘大超(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为钙钛矿太阳能电池、光电功能材料与器件. Email: sqdcliu@163.com

通讯作者:杨少鹏(1964-),男,教授,博士,主要研究方向为钙钛矿太阳能电池、有机光伏材料与器件的基础研究和产业化新技术. Email: spyang@hbu.edu.cn

收稿日期:2016-09-18; 录用日期:2016-11-24

<http://www.photon.ac.cn>

0 引言

清洁无污染的新能源开发已成为解决当今社会能源需求的重大课题之一. 太阳能作为一种清洁、无污染的可再生能源,吸引了众多研究人员的目光,太阳能光伏发电成为了一种最为有效的洁净能源的利用方式. 传统的晶硅太阳能电池发展较为成熟,但由于其制造成本较高,大大地限制了其应用的广泛性^[1]. 为此,研究者们逐渐将目光转移到了高效率、低成本的新型太阳能电池上. 近年来,基于有机无机杂化钙钛矿材料制备的太阳能电池,由于其具有丰富的原料来源、低廉的生产成本和较高的转换效率等优点^[2-5],受到了众多研究者的青睐,其研发已获得了飞跃式的发展. 对于钙钛矿太阳能电池而言,钙钛矿光吸收层生长的好坏、器件阴阳电极两端分别对电子和空穴的收集效率,决定了整个器件光电性能的优劣.

PEDOT:PSS是一种高分子聚合物的水溶液,PEDOT是EDOT(3,4-乙撑二氧噻吩单体)的聚合物,PSS是聚苯乙烯磺酸盐.这两种物质在一起极大地提高了PEDOT的溶解性,其具有功函数高(5.2 eV)、制备成膜质量好、可用于制备弯曲的大面积柔性光电器件等优势,因此,在有机太阳能电池研究领域,PEDOT:PSS常被用作器件的阳极界面层材料^[6-9].但是PEDOT:PSS薄膜的电导率通常比较低,这将会增大器件内部的串联电阻,对器件的光电性能造成了不利影响^[10-11].对此,有研究人员通过对PEDOT:PSS薄膜进行掺杂优化^[12-17],发现向PEDOT:PSS中掺杂多元醇类,如乙二醇、甘油、山梨糖醇、聚乙二醇等,或者高沸点极性有机溶剂,如N,N-二甲基甲酰胺(N,N-Dimethylformamide, DMF)、DMSO、四氢呋喃、N-甲基吡咯烷酮等,可以使其电导率提高2~3个数量级,进而提高器件阳极对空穴的收集效率,达到提升器件性能的目的.

通常对PEDOT:PSS薄膜进行掺杂优化多见于传统的效率较低的有机太阳能电池中,且一般采用直接将修饰材料掺杂到PEDOT:PSS阳极界面层中的方法,而在高效率的有机无机杂化钙钛矿太阳能电池中却应用较少,本文则在制备高效率的钙钛矿太阳能电池器件中,采用在器件的PEDOT:PSS阳极界面层上直接旋涂高沸点的极性有机溶剂二甲基亚砜(Dimethyl Sulfoxide, DMSO)的方法,研究了经DMSO修饰前后,阳极界面层PEDOT:PSS薄膜透光性、表面形貌及其电导率的变化,并分析讨论了修饰前后钙钛矿太阳能电池光电性能的变化趋势,得出修饰后器件可以获得更优光电性能的结论,达到了提升器件光电性能的目的.

1 实验

1.1 药品与试剂

实验所使用到的材料均是从生产厂家处直接购买,未做进一步处理. 铟锡氧化物(Indium Tin Oxides, ITO)导电玻璃(方块电阻为 $10\ \Omega$,中国深圳南玻集团),PEDOT:PSS水溶液(Clevios P VP, AI 4083), PbI_2 、DMF、DMSO(美国Sigma-Aldrich公司), $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (大连七色光太阳能科技开发有限公司), PC_{61}BM (朔纶有机光电科技有限公司).

1.2 钙钛矿前驱体溶液配制

通过高精度电子天平准确称取一定量 PbI_2 溶于DMF溶剂中,在加热台上 $70\ ^\circ\text{C}$ 加热搅拌形成浓度为 $462\ \text{mg/mL}$ 的 PbI_2 (DMF)溶液,待 PbI_2 充分溶于DMF后,利用 $0.45\ \mu\text{m}$ 过滤器过滤处理,置于 $70\ ^\circ\text{C}$ 加热台上备用;称取一定量 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶于异丙醇中,配制成浓度为 $45\ \text{mg/mL}$ 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 异丙醇溶液;称取一定量 PC_{61}BM 溶于氯苯中,配制成浓度为 $20\ \text{mg/mL}$ 的 PC_{61}BM 氯苯溶液.

1.3 器件制备过程

器件结构:ITO/PEDOT:PSS/DMSO($x\ \text{rpm}$)/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PC₆₁BM/Ag,如图1.实验采用薄膜表面方块电阻为 $10\ \Omega$ 的ITO为阳极,金属电极Ag为阴极,对此本文多次重复做了5组对比性实验,并对重复实验得出的实验数据取平均值.具体实验过程:首先将蚀刻好的ITO玻璃基片用洗涤剂擦洗,接着用去离子水、丙酮、异丙醇、无水乙醇依次超声清洗10 min,然后用氮气枪吹干,接着将其放置于紫外臭氧处理机中处理20 min.采用匀胶机在处理好的ITO玻璃基片上面以转速 $3\ 500\ \text{rpm}$ 旋涂PEDOT:PSS水溶液, $130\ ^\circ\text{C}$ 退火处理10 min得到厚度约30 nm的PEDOT:PSS薄膜;该组样品标记为A.另外

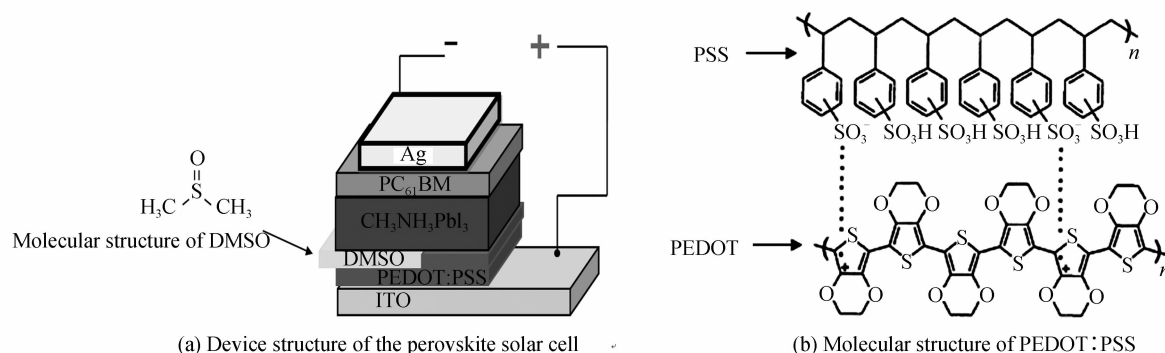


图1 钙钛矿太阳能电池器件结构和 PEDOT : PSS 分子结构式

Fig.1 Device structure of the perovskite solar cell and molecular structure of PEDOT : PSS

四组样品 B、C、D、E 则以样品 A 同样条件旋涂好 PEDOT : PSS 水溶液,接着以不同转速旋涂一层 DMSO (x rpm), $x=1\ 000、3\ 000、5\ 000、7\ 000$,之后同样 $130\ ^\circ\text{C}$ 退火处理 $10\ \text{min}$,分别对应 B、C、D、E 四组样品.之后 5 组样品过程一样,分别将经过以上过程处理的基片移到充满 N_2 的手套箱 ($\text{H}_2\text{O}<10\ \text{ppm}$, $\text{O}_2<10\ \text{ppm}$)中备用,在手套箱中,对 5 组样品,先以 $2000\ \text{rpm}$ 依次旋涂 PbI_2 (DMF)溶液,将旋涂完成的基片置于热台上以 $70\ ^\circ\text{C}$ 退火处理 $30\ \text{min}$,然后以 $2000\ \text{rpm}$ 分别旋涂浓度为 $45\ \text{mg/ml}$ 的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 异丙醇溶液,并置于热台上以 $70\ ^\circ\text{C}$ 退火处理 $40\ \text{min}$,此时可以得到厚度约 $350\ \text{nm}$ 的钙钛矿光吸收层;最后,在 5 组样品上以 $1\ 500\ \text{rpm}$ 依次旋涂质量分数为 2% 的 PC_{61}BM 氯苯溶液,形成厚度约为 $40\ \text{nm}$ 的电子传输层,接下来,将 5 组样品经过渡舱移入真空镀膜腔室中,在真空度 $1.5\times 10^{-4}\ \text{Pa}$ 条件下蒸镀厚度约 $100\ \text{nm}$ 的 Ag 作为器件阴极.至此,钙钛矿型太阳能电池器件制备基本完成,器件的有效面积为 $0.12\ \text{cm}^2$.

1.4 测试表征手段

实验中,薄膜厚度利用探针轮廓仪 (Veeco Dektak 150) 测出;薄膜透射光谱利用紫外可见分光光度计 (Japan, Hitachi, U-3900/3900H) 测出;薄膜电导率利用 SX1944 型数字式四探针测试仪测量,并经计算得出;薄膜表面形貌由原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 测得,型号为 DP-AFM;在无光照和 AM 1.5 G (太阳能模拟器,型号为 Japan, SAN-EI, ELS 155 (XE))、 $100\ \text{mW/cm}^2$ 光照下,器件的 $J-V$ 特性曲线通过数字源表 (型号为 Keithley 2400) 测得.

2 结果与讨论

2.1 PEDOT : PSS 薄膜透光性

首先对不同修饰条件下 PEDOT : PSS 薄膜按 A~E 顺序标记为 5 组样品,然后在实验中通过紫外可见分光光度计分别测量这 5 组样品在 $350\sim 800\ \text{nm}$ 范围内的透射光谱,测量结果如图 2.可知经 DMSO 修饰后的 PEDOT : PSS 薄膜在 $350\sim 800\ \text{nm}$ 左右波段透光率强度有所提升,尤其在 $350\sim 600\ \text{nm}$ 波谱范围内提升更为明显.原因可能为 PEDOT : PSS 薄膜经过修饰后增大了阳极界面层和钙钛矿光吸收层的接触面

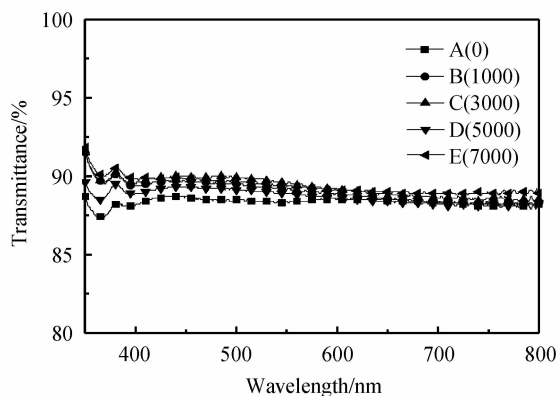


图2 不同修饰条件下 PEDOT : PSS 薄膜的透射光谱

Fig.2 Transmission spectra of PEDOT : PSS films under different modification conditions

积,钙钛矿光吸收层和界面层形成了良好的贯穿网络,促使了 PEDOT : PSS 薄膜透光强度的提高,使得更多的光子被钙钛矿光吸收层所吸收,进而有利于增加向 ITO 阳极移动的光生空穴载流子数量.

2.2 PEDOT : PSS 薄膜电导率

首先利用四探针测量仪对不同修饰条件下 PEDOT : PSS 薄膜进行薄膜表面方块电阻的测定,同时利用台阶仪测出 PEDOT : PSS 薄膜的厚度.之后由电导率计算公式 $\sigma=1/Rh$ (R 为 PEDOT : PSS 薄膜表面方块电阻; h 为 PEDOT : PSS 薄膜厚度)分别计算出不同修饰条件下 PEDOT : PSS 薄膜的电导率.图 3 即为 DMSO 修饰前后 PEDOT : PSS 薄膜电导率的变化趋势,可知经 DMSO 修饰后,PEDOT : PSS 薄膜的电导率得到了明显提高,未修饰前的电导率为 0.002 S/cm,修饰后薄膜电导率的最大值达到了 27.9 S/cm,且电导率随着 DMSO 旋涂速率的增大呈先升高后降低的趋势,修饰总体效果较原始 PEDOT : PSS 薄膜电导率提高了 3 个数量级.

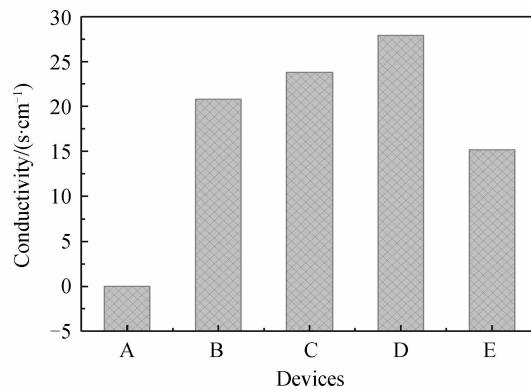


图 3 不同修饰条件下 PEDOT : PSS 薄膜的电导率

Fig. 3 Conductivity of PEDOT : PSS films with different modification conditions

2.3 PEDOT : PSS 薄膜表面形貌

实验采用原子力显微镜(AFM)在 5 μm 尺度上测量了不同修饰条件下 PEDOT : PSS 薄膜的表面形貌图,并经 AFM 分析软件计算出表面形貌粗糙度数值,图 4 即为测试的 5 组样品的 PEDOT : PSS 薄膜表面形貌,其中图 4(a)为原始 PEDOT : PSS 薄膜表面形貌,图 4(b)、(c)、(d)、(e)则为经 DMSO 修饰后的 PEDOT : PSS 薄膜表面形貌.由图 4 可知,经 DMSO 修饰后的 PEDOT : PSS 薄膜表面形貌较原始的变化

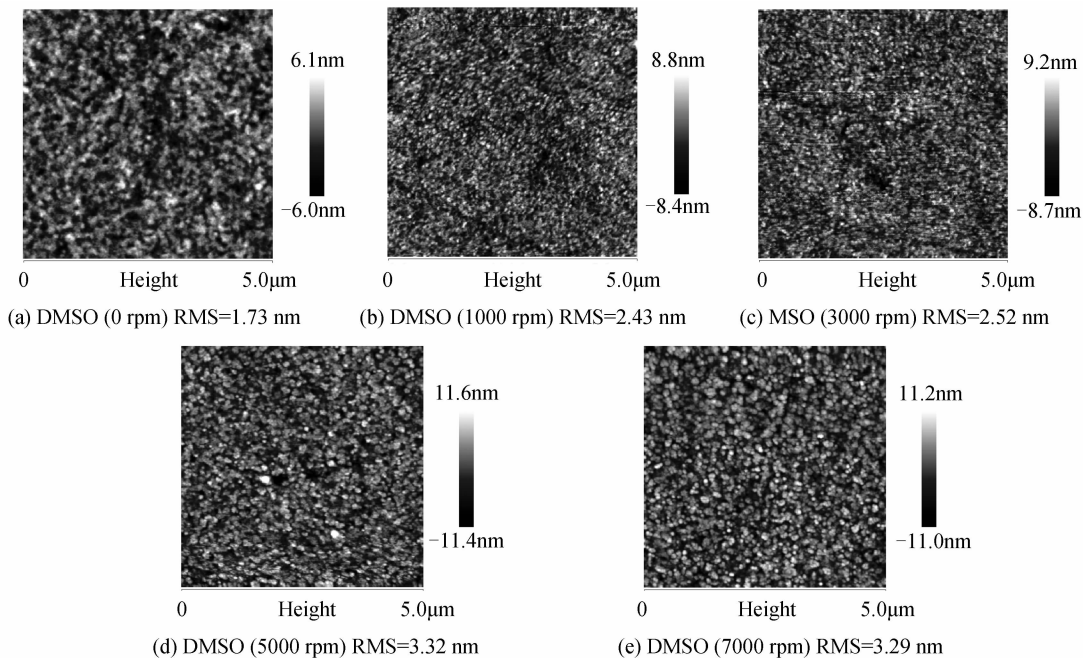


图 4 不同修饰条件下 PEDOT : PSS 薄膜的表面形貌

Fig. 4 Surface morphology of PEDOT : PSS films under different modification conditions

较大,表面粗糙度数值随着 DMSO 旋涂速率的增大呈先升高后降低的趋势,且均高于原始 PEDOT:PSS 表面粗糙度数值. PEDOT:PSS 薄膜表面粗糙度增加是由于当高沸点极性溶剂 DMSO 对 PEDOT:PSS 修饰后,基片在退火处理过程中,首先蒸发掉水分子, PEDOT:PSS 薄膜表面胶体颗粒将会分布在剩下的高沸点极性溶剂 DMSO 中,在这个过程中,随着退火时间的推移,高沸点极性溶剂 DMSO 逐渐蒸发, PEDOT:PSS 薄膜表面胶体颗粒开始发生团聚,使得薄膜表面粗糙度增加, PEDOT 富集区和 PSS 富集区相分离程度变小, PEDOT:PSS 薄膜表面胶体颗粒明显变小且薄膜表面将会变得愈加均匀、平整^[18],另外 PEDOT:PSS 薄膜表面胶体颗粒团聚会降低 PEDOT/PSS 之间的库仑力作用,使得 PEDOT/PSS 两相区势垒有所降低^[19],这将会更加有利于光生空穴载流子的传输,进而提高了 PEDOT:PSS 薄膜的电导率(图 3 即反映了 PEDOT:PSS 薄膜电导率的变化趋势). 当 DMSO 旋涂转速较低或较高时, PEDOT:PSS 胶体颗粒将不能较均匀的分布,且会使 PEDOT/PSS 两相区形成大的势垒,使得薄膜导电性下降,以致空穴载流子的迁移率降低,从而引起器件短路电流密度下降,不利于器件能量转换效率的提高. 薄膜表面粗糙度能够很好地反映薄膜旋涂过程中, PEDOT:PSS 成膜的自组装有序性. 而 PEDOT:PSS 薄膜表面形貌粗糙度较低,将会使得阳极界面层与钙钛矿光吸收层的接触界面处缺陷增多,造成电子空穴对在界面处复合,不利于电荷向器件两极传输,也将会造成器件短路电流密度的降低,使得器件的能量转换效率不高.

图 4(d)反映了经 5000 rpm 旋涂 DMSO 修饰阳极界面层 PEDOT:PSS 时,薄膜的表面形貌状况,此时,薄膜有着最高的表面粗糙度数值和电导率,薄膜表面形貌达到了最佳条件. 可见当以适当转速旋涂 DMSO 修饰阳极界面层 PEDOT:PSS 时,既可以显著增强薄膜电导率,又可以维持薄膜较平整的表面形貌,才能使得 PEDOT:PSS 薄膜表面粗糙度较大且薄膜均匀性较好,导电性较强,同时又可以和钙钛矿光吸收层形成很好的界面接触,减少电子空穴对在界面处的复合,有利于在阳极界面层中形成很好的贯穿网络促进空穴载流子向器件阳极传输,降低了界面接触处的串联电阻,大幅度地提高了器件的短路电流密度,进而可以有效地提升器件的整体性能.

2.4 器件外量子效率曲线

实验过程中,利用 QE-ICPE3000 仪器对 5 组样品的外量子效率进行了测试. 取其中比较典型的两组样品的外量子效率曲线进行对比,如图 5. 两组样品分别为原始参比样品 A 和经 5 000 rpm 旋涂 DMSO 修饰阳极界面层 PEDOT:PSS 的样品 D. 从图中可知,在 300~800 nm 范围之内,样品 D 的外量子效率相对于样品 A 而言,有了较为明显的提高,并且在 550 nm 处样品 D 的外量子效率达到了最大值. 对比器件的 $J-V$ 特性曲线,发现它们的升降趋势一致,阐明了样品 D 的短路电流密度相对于样品 A 得到了大幅度提高.

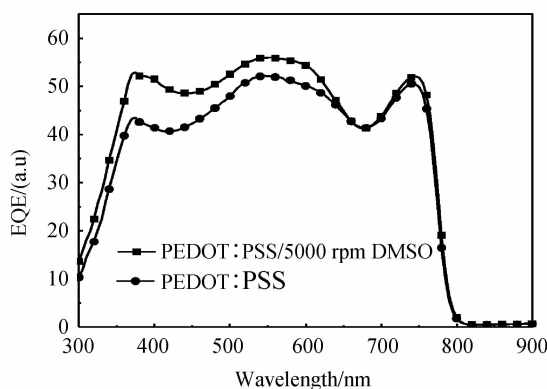


图 5 器件的外量子效率光谱图

Fig. 5 External quantum efficiency spectra of the device

2.5 器件在光照和暗态下的 $J-V$ 特性曲线

器件在暗态下的 $J-V$ 特性曲线可以表征器件串并联电阻的变化趋势,对此本文测试了 5 组样品在暗态下的 $J-V$ 特性曲线,如图 6. 每个器件的暗态曲线通常分为正向偏压和负向偏压二部分^[20],它们又各有三部分组成,在正向偏压低压区,电流曲线变化趋势同负向偏压低压区近乎对称,此时仅有很小的漏电流在器件中存在,它的大小由器件内部的并联电阻 R_{sh} 决定,由图 6 可知, DMSO 修饰阳极界面层 PEDOT:PSS 后,器件并联电阻 R_{sh} 随着漏电流的增大而减小. 随着正向偏压的增大,电流会以指数的形式增长,说明器件具备

了二极管的整流特性. 当正向偏压持续增大(>1.5 V), 由于隧道效应和空间电荷运输受限^[21]的存在, 电流的增长幅度逐渐趋于平缓, 电流将会由器件内部的串联电阻 R_s 决定, 由图 6 可知, DMSO 修饰阳极界面层 PEDOT : PSS 后, 器件串联电阻 R_s 的变化趋势随着电流的增大而明显减小.

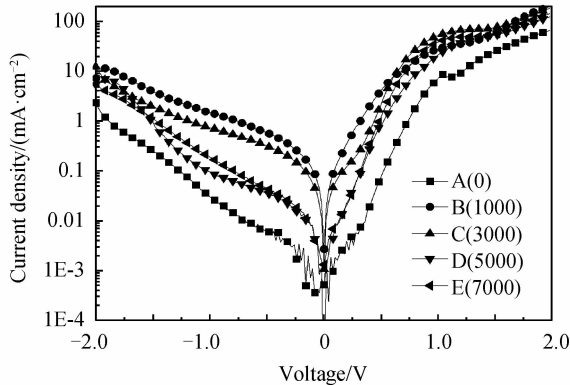


图 6 5 组样品在暗态下的 J - V 特性曲线

Fig. 6 Under dark state of J - V characteristic curve of the five groups of samples

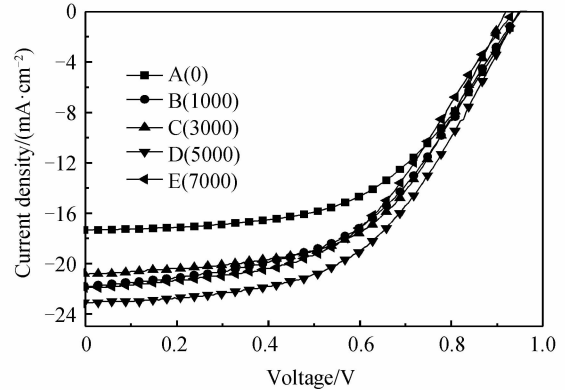


图 7 5 组样品在 AM 1.5 G、100 mW/cm² 光照下 J - V 特性曲线

Fig. 7 Under AM 1.5 G, 100 mW/cm² illumination state of J - V characteristic curve of the five groups of samples

从表 1 (V_{oc} 为开路电压, J_{sc} 为短路电流密度, FF 为填充因子, η 为能量转换效率) 和图 7 中可知, 通过 DMSO 修饰阳极界面层 PEDOT : PSS 后, 器件的开路电压变化不大, 填充因子略有降低, 短路电流密度则得到了明显的提高. 在钙钛矿太阳能电池中, 其开路电压主要由钙钛矿光吸收层的最高占有分子轨道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) 能级和最低未占有分子轨道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) 能级以及电子和空穴的费米能级共同决定^[5, 22], 而在实验过程中, 这些均无变化, 故器件的开路电压相差不大. 由于 FF 主要受串并联电阻的影响, 较小的串联电阻和较大的并联电阻能够提高器件的 FF , 但由表 1 可知, 经 DMSO 修饰后的 PEDOT : PSS 薄膜在垂直方向上影响器件串联电阻, 使其随着 DMSO 旋涂速率的增大呈先减小后增大的趋势, 不过总体仍小于未修饰器件串联电阻, 而在横向方面影响器件并联电阻, 使其变化趋势和垂直方向上一致, 因此, 器件 FF 降低可能与器件内部串、并联电阻的共同减小有关^[12-13]. 对于器件短路电流密度的大幅度提升, 一方面是由于 PEDOT : PSS 薄膜经 DMSO 修饰后, 薄膜透光率有所提高, 会使得更多的光子被钙钛矿光吸收层吸收, 从而有利于增加 ITO 阳极收集到的光生空穴载流子数量. 另一方面则是由于 PEDOT : PSS 薄膜经 DMSO 修饰后, 薄膜电导率得到了显著增强, 薄膜表面形貌得到了大幅度优化, 将会更加有利于器件阳极对空穴的抽取和收集, 可以有效地降低器件的串联电阻, 进而大幅度地提升了器件的短路电流密度. 综上, 当以 5000 rpm 旋涂 DMSO 修饰阳极界面层 PEDOT : PSS 时, 器件的短路电流密度达到最大值 23.37 mA/cm², 较未修饰时器件的短路电流密度 17.34 mA/cm² 提高了 34.8%, 此时获得了器件的最高能量转换效率 11.43%.

表 1 5 组样品的各项性能参量表

Table 1 Various performance parameters of the five groups of samples

Devices	PEDOT : PSS thickness/nm	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA/cm^2)$	$FF/\%$	$\eta/\%$	$R_s/(\Omega \cdot cm^2)$	$R_{sh}/(\Omega \cdot cm^2)$
A(0)	29 \pm 1	0.95	17.34	53.66	8.85	223	5 890
B(1000)	30 \pm 1	0.95	21.78	50.19	10.31	179	4 065
C(3000)	29 \pm 1	0.94	21.11	52.80	10.51	133	3 345
D(5000)	28 \pm 1	0.94	23.37	51.96	11.43	119	2 544
E(7000)	28 \pm 1	0.94	21.23	50.87	10.17	161	4 507

3 结论

制备了高效率的钙钛矿太阳能电池器件, 研究了在器件的 PEDOT : PSS 阳极界面层上直接旋涂高沸点极性有机溶剂二甲基亚砜 (DMSO) 对器件性能的影响. 结果表明, 经 DMSO 修饰后, 阳极界面层 PEDOT : PSS 薄膜透光率有所增强, 电导率提高了 3 个数量级以上, 表面形貌得到了大幅度优化. 在将修饰过的

PEDOT:PSS 薄膜应用到钙钛矿太阳能电池器件中,可以降低界面接触处的串联电阻,大幅度地提高了器件的短路电流密度. 当在阳极界面层 PEDOT:PSS 上以 5 000 rpm 旋涂 DMSO 时,器件获得了最优的性能,短路电流密度达到最大值 23.37 mA/cm²,此时获得了器件的最高能量转换效率 11.43%,与未修饰器件相比,能量转换效率提高了 29.2%. 因此,阳极界面修饰是提高光伏器件性能的一种简单而有效的方法,对其进行进一步研究将会极大地促进太阳能电池的发展.

参考文献

- [1] DALE M, BENSON S M. Energy balance of the global photovoltaic (PV) industry-is the PV industry a net electricity producer? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(7): 3482-3489.
- [2] IM J H, LEE C R, LEE J W, *et al.* Efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell[J]. *Nanoscale*, 2011, **3**(10): 4088-4093.
- [3] LIU M, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition[J]. *Nature*, 2013, **501**(7467): 395-398.
- [4] XING G, MATHEWS N, SUN S, *et al.* Long-range balanced electron and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃[J]. *Science*, 2013, **342**(6156): 344-347.
- [5] ZHOU H, CHEN Q, LI G, *et al.* Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells[J]. *Science*, 2014, **345**(6196): 542-546.
- [6] PARK S, TARK S J, KIM D. Effect of sorbitol doping in PEDOT:PSS on the electrical performance of organic photovoltaic devices[J]. *Current Applied Physics*, 2011, **11**(6): 1299-1301.
- [7] BROWN T M, KIM J S, FRIEND R H, *et al.* Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) hole injection layer[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, **75**(12): 1679-1681.
- [8] BOUCLE J, CHYLA S, SHAFFER M S P, *et al.* Hybrid solar cells from a blend of poly(3-hexylthiophene) and ligand-capped TiO₂ nanorods[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, **18**(18): 622-633.
- [9] STEIRER K X, REESE M O, RUPERT B L, *et al.* Ultrasonic spray deposition for production of organic solar cells[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, **93**(4): 447-453.
- [10] JONSSON S K M, BIRGERSON J, CRISPIN X, *et al.* The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid(PEDOT-PSS)films[J]. *Synthetic Metals*, 2003, **139**(1): 1-10.
- [11] KANG K S, CHEN Y, LIM H K, *et al.* Performance enhancement of polymer Schottky diode by doping pentacene[J]. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(21): 6096-6099.
- [12] HU Xue-hua, LI Fu-shan, XU Sheng, *et al.* Effect of solvent dilution on preparation of PEDOT:PSS transparent conductive films and device performance of organic solar cells[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2014, **35**(3): 322-326.
胡雪花, 李福山, 徐胜, 等. 稀释溶剂对 PEDOT:PSS 薄膜和有机太阳能电池性能的影响[J]. *发光学报*, 2014, **35**(3): 322-326.
- [13] LI Xiong, XU Deng-hui, ZHAO Jia, *et al.* Effect of anode buffer layer modification on the performance of polymer solar cells[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, **37**(3): 321-326.
李熊, 徐登辉, 赵佳, 等. 阳极缓冲层修饰对聚合物太阳能电池性能的影响[J]. *发光学报*, 2016, **37**(3): 321-326.
- [14] KO C J, LIN Y K, CHEN F C, *et al.* Modified buffer layers for polymer photovoltaic devices[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(6): 063509-063509-3.
- [15] HU Z, ZHANG J, HAO Z, *et al.* Influence of doped PEDOT:PSS on performance of polymer solar cells[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, **95**(10): 2763-2767.
- [16] CRISPIN X, JAKOBSSON F L E, CRISPIN A, *et al.* The origin of the high conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)(PEDOT-PSS) plastic electrodes[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, **18**(18): 4354-4360.
- [17] KIM G H, SHAO L, ZHANG K, *et al.* Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency[J]. *Nature Material*, 2013, **12**(8): 719-723.
- [18] SNAITH H J, KENRICK H, CHIESA M, *et al.* Morphological and electronic consequences of modifications to the polymer anode 'PEDOT:PSS'[J]. *Polymer*, 2005, **46**(8): 2573-2578.
- [19] KIM J Y, JUNG J H, LEE D E, *et al.* Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents[J]. *Synthetic Metals*, 2002, **126**(2-3): 311-316.
- [20] YU Huang-zhong, PENG Jun-biao, ZHOU Xiao-ming. The performance of solar cell based on blends of MEH-PPV and PCBM of various compositions[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(6): 3898-3904.
於黄忠, 彭俊彪, 周晓明. 不同比例的 MEH-PPV 与 PCBM 共混体系光电池性能研究[J]. *物理学报*, 2008, **57**(6): 3898-3904.

- [21] BRAUN D, HEEGER A J, KROEMER H. Improved efficiency in semiconducting polymer light-emitting diodes[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1991, **20**(11): 945-948.
- [22] LEE M M, TEUSCHER J, MIYASAKA T, *et al.* Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites[J]. *Science*, 2012, **338**(6107): 643-647.

Foundation item: The Natural Science Foundation of Hebei Province, China (No. F2012201089) and the Applied Basic Research Program of Hebei Province, China (No. 14964306D)