

无机材料在有机太阳能电池中的应用

车广波^a 袁晶^b 苏斌^a 刘春波^{b*} 赵静^b 李丽丽^b

(^a吉林师范大学环境科学与工程学院 四平 136000; ^b吉林师范大学化学学院 四平 136000)

摘 要 无机材料电子迁移率高、光谱响应范围与太阳光谱匹配,而有机材料价格低廉、合成方法简单、容易制作在基底上,因此在太阳能电池中具有更广阔的应用前景。目前,阻碍有机太阳能电池发展的主要原因是材料的载流子迁移率低、器件稳定性差、吸收光谱与太阳光谱不匹配,导致光电转换效率较低。若能将有机、无机材料二者的优点相结合,将可提高有机太阳能电池的能量转换效率。目前的研究已经取得了一定进展,无机材料在受体层、阴极缓冲层、阳极缓冲层中的应用均不同程度地提高了有机太阳能电池的能量转换效率。本文综述了目前该领域的研究现状,并对今后的研究提出了展望。

关键词 有机太阳能电池,杂化体系,无机材料,有机材料,能量转换效率

中图分类号:O644

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)09-0977-09

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20596

太阳在几分钟内射向地球的能量就相当于人类一年所耗用的能量,因此太阳能已成为新一代最具开发潜力的能源^[1-4]。早在1954年贝尔等^[5]成功研制出了硅太阳能电池。因无机材料具有载流子迁移率高、能隙随颗粒大小可调节、光谱响应范围与太阳光谱匹配等优点,而减少了电子-空穴对在输运过程中的损失,提高了器件的效率及其稳定性^[6]。虽然目前由无机材料组成的太阳能电池已经在生产和应用,但是高昂的材料成本、复杂的制造工艺使之不能得到大面积的推广。

有机材料因合成方法简单、价格低廉、成膜性好、柔韧性强、结构与功能容易调制而备受关注^[6]。1986年,Tang等^[7]制造了双层异质结有机太阳能电池(Organic solar cells, OSCs),其能量转换效率(Energy conversion efficiency, PCE)近于1%。2011年,He等^[8]研发的基于聚合物聚苯并二噻吩(PTB7)的OSCs光电转换效率达到8.37%,为至今已发表的最高效率;而在有机小分子OSCs中以C₆₀的衍生物苯基C₇₁-丁酸甲酯(PC₇₀BM)为电子受体的能量转换效率为6.7%^[9]。但是有机材料电子迁移率较低,容易在电子输运过程中与空穴复合,并且稳定性比无机太阳能电池差,目前很难实现OSCs的工业化生产。通过优化器件结构,将无机材料应用到OSCs中,既可获得无机材料的高电子迁移率,又可实现有机材料廉价、柔性及可大面积制造优点的太阳能电池^[10-11]。

本文总结了无机材料在OSCs中对PCE、稳定性及寿命等的提高中所起的作用及其研究进展,并对未来的研究方向进行了展望。

1 基本原理

1.1 工作原理

OSCs的工作原理是利用有机材料产生光生伏特效应实现光-电能量的转换。其过程为:当光照射到OSCs后,具有能量大于有机材料能隙的光子被活性材料吸收并产生激子(即束缚的电子空穴对),激子在浓度梯度的作用下扩散到异质结处,在界面处形成孪生的电子空穴对。由于激子不能自动解离,所以需要2种具有不同最高已占轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)和最低未占轨道(Lower

2012-12-21 收稿,2013-02-25 修回

国家自然科学基金资助项目(60978059, 60205040);教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-10-0176);吉林省科技厅项目(20101543, 20100549, 201215219);吉林省创新团队项目(20130521019JH);四平市科技局项目(2011029)

通讯联系人:刘春波,教授;Tel/Fax:0434-3295955;E-mail:oledpvjlnu@yahoo.cn;研究方向:光电材料与器件

Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) 的材料相连,在给受体 LUMO 的能级差值(Offset)的作用下解离成自由移动的电子和空穴,即带电载流子。随后由阴阳两极存在的功函差,使电子和空穴在内建电场的作用下分别移向各自的电极形成光电流^[12-14]。

1.2 性能参数

如图 1 所示, OSCs 有 5 个重要的性能参数,分别是:

1) 短路电流密度(Short-circuit current density, J_{sc}):

OSCs 在短路条件下的工作电流,即外电路电压 $\rightarrow 0$ 时,光伏器件两端输出的电流(A);

2) 开路电压(Open-circuit voltage, V_{oc}):

OSCs 在开路条件下的输出电压,即外电路电压 $\rightarrow \infty$ 时,光伏器件两端输出的电压(V);

3) 填充因子(Fill Factor, FF):

光伏器件最大输出功 P_m 与 J_{sc} 和 V_{oc} 乘积的比值:

$$FF = \frac{P_m}{J_{sc} \times V_{oc}}$$

4) 光电转换效率 PCE:

指输出的电能与输入的光能的比值:

$$PCE = \frac{P_m}{P_{in} \times L} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in} \times L}$$

式中, P_{in} 为单位面积入射光功率(W), L 为光伏器件有效面积(m^2);

5) 外量子效率(External quantum efficiency, EQE):

指在短路条件下,在固定波长中外电路电子数与入射光子数的比值:

$$EQE = \frac{J_{sc}(\lambda)/e}{P_{in}(\lambda)/(hc/\lambda)} = \frac{J_{sc}(\lambda)hc}{P_{in}(\lambda)e\lambda}$$

式中, λ 为波长(nm), e 为元电荷(eV), h 为普朗克常数(eV·s), c 为在真空中光速(m/s)。

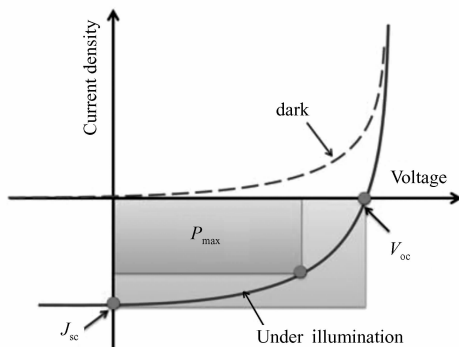


图 1 OSCs 在无光照和光照下的 I - V 曲线^[12]

Fig. 1 Current density-voltage(I - V) characteristic of a typical solar cell in the dark and under illumination^[12]

2 无机材料在 OSCs 中的应用

2.1 作为受体活性层的无机材料

2.1.1 铬基化合物 CdSe、CdS 和 CdTe 等无机纳米材料常用作受体,与有机给体材料结合制作 OSCs。Greenham 等^[15]首先报道了将球形的 CdSe 量子点与聚(2-甲氧基,5(2'-乙基己氧基)-1,4-苯撑乙烯撑)(MEH-PPV)结合的器件结构。当 CdSe 质量分数到达 90% 时, EQE 为 12%, 表明在 MEH-PPV 与 CdSe 界面处存在着有效的激子解离。但 CdSe 表层的绝缘配体限制了电荷的传输,使效率只达到 0.1%。为此在合成 CdSe 的形态结构上做了大量工作。如 Huynh 等^[16]制作了结构为氧化锡铟(indium-tin oxide, ITO)/聚 3-乙基噻吩(P3HT):CdSe/Al 的器件。被拉长的 CdSe 纳米棒提供了持续有效的电子传输通道,提高了电子传输性能。另外, P3HT 比 MEH-PPV 具有更高的空穴迁移率和更宽的吸收波长范围,因

此该器件的 EQE 超过 54%,效率达到 1.7%。尔后 Wu 等^[17]以 P3HT 和 CdSe 分别作为给体和受体制作了 OSCs,其 PCE 达到了 2.65%。Dayal 等^[18]在聚[2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基[4,4-双(2-乙基己基)-4*H*-环戊并[2,1-*B*:3,4-*B'*]二噻吩-2,6-二基]](PCPDTBT):CdSe 的体系中,证明了 34% 的光吸收来自 CdSe,从而增加了器件的光电流,使 PCE 达到 3.19%。Celik 等^[19]制作的结构为 ITO/PEDOT:PSS/PCPDTBT:CdSe/Al 器件中对 CdSe 进行后合成表面处理,减少了 CdSe 表面的绝缘配体,增大了激子的解离,提高了器件的稳定性,PCE 达到 3.5%。Jeltsch 等^[20]同样在 PCPDTBT 为给体、CdSe 为受体的体系中,通过 210 ℃ 高温退火处理,并将球形 CdSe 量子点与长条形 CdSe 纳米棒混合在一起,增加了电子在有机层中的传输,使 PCE 达到了 3.64%。

溶剂和 CdS 的浓度对器件有很大的影响。如 Wang 等^[21]制作的结构为 ITO/MEH-PPV/CdS/Al 的器件。以噻啉为溶剂,可增加 CdS 在溶液和 MEH-PPV 层中的分散和溶解,使无机材料与有机材料之间的界面重组,加大了电荷的分离和收集效率,使 J_{sc} 增加,PCE 达 1.17%。Thanachayanont 等^[22]制作的结构为 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:CdS/Al 的器件,MEH-PPV 与 CdS 混合层中 CdS 浓度对器件性能有影响。当 CdS 质量浓度为 2 g/L 时,可使有机层的表面变得平整并且增加了 CdS 与有机层的接触面积,加速了激子的解离。Jiang 等^[23]用垂直的 CdS 列阵为受体,探讨了 MEH-PPV 沉积在 CdS 上的 2 种不同方法及退火处理对器件性能的影响。如图 2 所示。采用浸涂和旋涂法分别使 PCE 提高了 4 倍和 2 倍。

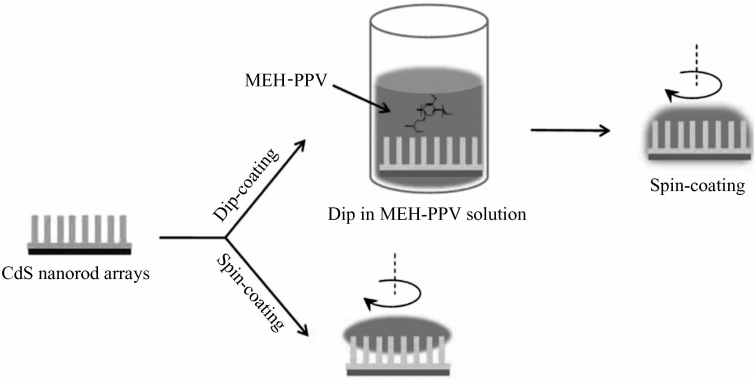


图 2 CdS 纳米棒沉积在混合材料上的 2 种方式:浸涂和旋涂^[20]

Fig. 2 CdS nanorod arrays via dip- and spin-coating deposition methods^[20]

2.1.2 窄带隙纳米粒子 有机材料光谱响应与太阳光谱匹配程度较低,因此 J_{sc} 较小。为提高 OSC 的 PCE,可将有机给体材料与一种窄带隙但在较长波长吸收的无机受体材料相结合。如 Cui 等^[24]制作的结构为 ITO/聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)/P3HT:PbSe/Al 的器件,其吸收既在可见光又在近红外光区域内。当波长为 805 nm 时,入射光生电流效率可达 1.3%,虽然 PCE 只有 0.14%,但其中有 33% 的光子来自于近红外区的吸收。Tan 等^[25]将上述器件中的 PEDOT:PSS 与混合层之间增加了 P3HT 作为光吸收层,保证了高效的光吸收,减少了载流子在活性区的复合数量,增加了 J_{sc} ,同时并联电阻的增大也导致 V_{oc} 和 FF 的提高。改进后的器件 V_{oc} 为 0.38 V, J_{sc} 为 $1.73 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, FF 为 0.4, PCE 达到 0.26%。

2.1.3 金属氧化物纳米颗粒 TiO_2 具有有序的纳米结构,可与有机材料在异质结处形成大的接触面积,并提供持续的电荷传输通道,提升电荷的收集效率。Kwong 等^[26]制作了结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT: TiO_2 /Al 的器件。用二甲苯为溶剂,当 TiO_2 纳米颗粒的质量分数为 60% 时得到的 PCE 为 0.42%, EQE 可达到 15%。若 $w(\text{TiO}_2)$ 过低和过高均降低器件性能。Wang 等^[27]在器件 ITO/MEH-PPV/ TiO_2 /Au 制备过程中,用 PS-*b*-PEO 共聚物作为合成中介,通过控制 TTIP 产生的数量来改变 TiO_2 纳米孔隙的大小,以提升器件性能,这种合成方法简单高效。 TiO_2 纳米孔隙的扩大增加了光吸收及载流子收集,使 J_{sc} 达到 $3.25 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, EQE 达到 34%。Shan 等^[28]制作了结构为 ITO/ TiO_2 (致密)/ TiO_2 (纳米孔)/CuPc: C_{60} /CuPc/PEDOT:PSS/Au 的倒置器件。纳米孔 TiO_2 扩大了与有机层的接触面积,加大了激子的解离;致密的 TiO_2 作为阻挡层防止了有机物渗入 ITO 造成不良接触,器件的 J_{sc} 和稳定性均得到了提高。

ZnO 对环境无污染,价格低廉,合成容易。具有较高的电子迁移率,是较好的电子受体。Beek 等^[29]制作了以 ZnO 为受体,MDMO-PPV 为给体的 OSCs,通过优化薄膜的形貌,PCE 达到 1.6%。激子的分离可有效的发生在有机物 MDMO-PPV 与 ZnO 的界面处,器件的 FF 和 V_{oc} 明显增加。而用 P3HT 代替 MDMO-PPV 作为电子给体,所得器件的 PCE 仅为 0.9%,各种参数均减小近 15%^[30]。这是由于 P3HT 与 ZnO 混合层粗糙的表面形态不利于激子的分离及载流子的传输,降低了器件的 PCE。Oosterhout 等^[31]通过改变混合层中 ZnO 的比率及厚度,使 P3HT 与 ZnO 混合层的表面形态得到改善,提高了器件性能,PCE 达到 2.0%。

2.1.4 硅 无机纳米材料 Si 因具有含量高、无毒、对光有强吸收、高的电子迁移率而被用作受体材料与有机给体结合制备 OSCs。Liu 等^[32]以 Si 纳米晶为受体,P3HT 为给体制作的器件中,当 Si 纳米直径为 3~5 nm,掺杂比为 35%时,PCE 最高达 1.15%。其后^[33]将 Si 的掺杂比增至 50%,并通过 150 °C 快速低温退火处理 120 min,使器件的 PCE 达到 1.47%。Huang 等^[34]用湿蚀刻法形成硅纳米线阵列,再将 Si 纳米线阵列纳入 P3HT:PCBM 混合层中。研究表明,Si 纳米线阵列加大了 OSCs 在近红外和可见光处的吸收,增大了载流子迁移率,致使 J_{sc} 明显增加,效率达到 1.93%。Pei 等^[35]将无机纳米材料 Si 作为受体串联到器件中,使内建电场加大,解决了载流子在有机-无机表面传输困难的问题,使电子和空穴更容易被电极收集,与没加无机材料 Si 器件相比,开路电压从 0.51 V 增至 0.78 V ,PCE 从 1.73% 增至 2.22%。然后,以 P3HT 为给体,Si 为受体的器件 PCE 达到 2.31%^[36]。Syu 等^[37]制作了结构为 ITO/PEDOT:PSS/*n*-Si/Ti/Ag 的器件。Si 纳米线增加了器件对光的吸收,提高了器件的寿命, V_{oc} 为 0.532 V, J_{sc} 为 $24.24 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$,PCE 为 8.4%。He^[38]用排列整齐的 Si 纳米线阵列与 Spiro-OMeTAD 制作核壳型异质结 OSCs,通过化学浸蚀技术将 Spiro-OMeTAD 旋涂在 Si 纳米线阵列上,这种方法简单高效,PCE 达到了 10.3%。

用无机纳米材料作为受体与有机给体结合制作的 OSCs PCE 仍然很低,不及单用有机材料复合或无机材料复合的太阳能电池。所以对于无机材料作为受体在 OSCs 中的应用研究在以下方面亟待加强:纳米材料形态的塑造,减少绝缘配体对电子传输的影响;调节吸收光谱,以满足活性层对太阳光的吸收;控制纳米材料粒子的表面积和体积比等,以用来强化无机材料在 OSCs 中的作用,发挥材料的优势,提高器件的 PCE。

2.2 作为阴极缓冲层的无机材料

为进一步提高器件的稳定性。经常在有机层与阴极之间加上一种既可与器件形成良好的欧姆接触,又可保护有机层不受来自金属电极中热金属原子破坏的材料,以使有机层与电极之间的界面变平整,使电子的收集更高效而提高器件的寿命。

广泛应用于电致发光中的离子化合物 LiF 也同样适用于 OSCs。因 LiF 可降低 Al 的功函数并且能有效的保护有机层,因此常被用于修饰阴极。Brabec 等^[39]首先将 LiF 用于 OSCs 中,用 LiF 修饰阴极的器件 V_{oc} 和 FF 大幅提高,PCE 增加至 3.3%。这表明 LiF 形成的有序偶极层可导致有机层与 Al 之间的真空能级偏移,使电子收集效率增加。Ahlswede 等^[40]对碱金属氟化物 NaF、KF 及 LiF 的电极修饰性能的比较研究表明,碱金属氟化物使 PCE 的增加不仅是由于界面处偶极子的形成,还因为其扩散进有机层,起到了修饰有机层的作用。此外,NaF 对阴极修饰的效果与 LiF 相似,可以替代 LiF。

由于较薄的碱金属氟化物不能有效地阻挡来自空气中的 O_2 气与水份进入有机活性层,导致器件性能降低;而太厚又使器件的串联电阻增加,降低 J_{sc} 。于是 Jiang 等^[41]尝试用 CsF 代替 LiF 作为阴极缓冲层。结果表明,被 CsF 修饰的器件串联电阻明显降低,并且受厚度的影响不大。这是由于沉积在 Al 阴极表面的 CsF 分解成 Cs^+ 和 F^- ,其中 Cs^+ 是低功函物质,而降低了活化层与阴极之间的串联电阻,增加了内建电场,使电荷的传输更加有效。其 PCE 比用 LiF 作为阴极修饰层时提高了 57%。

TiO_2 不仅可以在 OSCs 中作为受体材料,还因可与 Al 形成良好的欧姆接触而作为阴极缓冲层。Hänsel 等^[42]制备了结构为 ITO/CuPc/DMPTI/ TiO_2 /Al 的器件,如图 3 所示。 TiO_2 作为阴极缓冲层阻挡了空穴流向阴极,提高了电子收集能力;同时保护了有机层并可与受体形成第 2 个异质结,提高了解离

激子效率,从而使 J_{sc} 得以提高。Kim 等^[43] 制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/TiO_x/Al(其中 TiO_x 为 $m(\text{Ti}):m(\text{O})=42.1:56.4$) 的器件。TiO_x 改变了器件光场的分布,使更多的激子产生在异质结处,不仅能阻挡激子进入阴极还可提高器件对光的吸收,增加了器件的 J_{sc} 。在尔后制作的级联结构中^[44],TiO_x 不仅扮演着电子收集层和电子传输层的重要角色,而且还作为连接级联结构中第 2 个电池的基底。

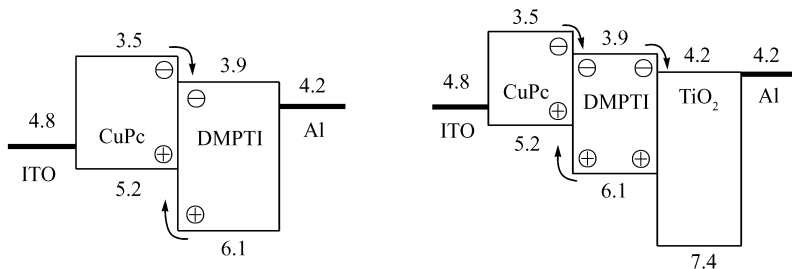


图3 ITO/CuPc/DMPTI/TiO₂/Al 器件的能级图^[34]

Fig. 3 The energy level diagram of ITO/CuPc/DMPTI/TiO₂/Al solar cells^[34]

TiO₂虽可作为空穴阻挡层与光吸收层,但是由该材料构成的器件需要用旋涂方法制备,这将改变有机层的表面形态。电致发光器件中的 MnO 同样是一种有效的阴极修饰材料,并可用真空蒸镀的方法制备,因此也可用作 OSCs 中的阴极缓冲层。如 Luo 等^[45] 制作了结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/MnO/Al 的器件。在空气中 2 周后,以 MnO 为缓冲层的器件比以 LiF 为缓冲层的器件保留着更高的 PCE,表明 MnO 比 LiF 具有更高的电子传输性能和稳定性,当 MnO 为 3 nm 时,PCE 达 2.91%。

Qian 等^[46] 在 PH3T/CdSe 的器件中用 ZnO 纳米粒子作为阴极缓冲层,由于 ZnO 电子迁移率高、空穴阻挡性能强,增强了电荷的收集,防止了载流子的复合,使器件的性能得到提高。Mbule 等^[47] 在结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO/Al 器件中探讨了不同浓度和纳米形态 ZnO(ZnO 纳米粒和 ZnO 纳米片)作为阴极缓冲层对器件的影响。当 0.5 g/L 的 ZnO 纳米片作为阴极缓冲层时 PCE 为 3.08%。Yusoff 等^[48] 以 ZnO 纳米粒子作为阴极缓冲层的器件中 PCE 达到了 5.53%。不仅在传统的 OSCs 中,ZnO 也常用作倒置 OSCs 中阴极缓冲层的无机材料修饰 ITO。如 White 等^[49] 将 ZnO 放在 ITO 与活性层之间制作了结构为 ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag 的倒置结构器件。作为阴极缓冲层的 ZnO 使电子的传输与收集更加有效,PCE 达到 2.58%。Takanezawa 等^[50] 用 ZnO 纳米棒作为阴极缓冲层,使 PCE 增长至 3.9%。Sekine 等^[51] 将独特的 ZnO 脊状纳米层结构应用于倒置太阳能电池中,并与平坦的 ZnO 纳米层进行对比。由于脊状纳米层结构增加了空穴阻挡能力和电子收集效率,减少了漏电流,使器件的 PCE 达到 4.00%。Hu 等^[52] 将 ZnO 纳米柱应用于阴极缓冲层。不仅有利于电子传输与收集,同时还影响了光的捕获,从而提高了器件的光吸收能力。

通常在 OSCs 的有机活性层和金属电极之间插上一层物质作为界面修饰层,用以提高电荷收集效率并减小串联电阻。Cs₂CO₃ 是一种重要的界面修饰材料,Chen 等^[53] 用 Cs₂CO₃ 修饰 Al 阴极,被修饰的电极在可见光区域内具有高透性,使 PCE 达到 2.09%。通过 X 射线光电子能谱分析证明了 Cs₂CO₃ 和有机层间构成了 n-型掺杂,大大提高了电子的传输与收集效率,并可使 OSCs 形成良好的欧姆接触^[54]。除了上述几种常用于修饰阴极的无机材料外,Cr₂O₃^[55]、CuO₂^[56] 等无机材料在 OSCs 中也有出色的表现。

2.3 作为阳极缓冲层的无机材料

在传统的 OSCs 中,PEDOT:PSS 通常作为阳极修饰层,它可使器件的 EQE 大幅提高^[57]。然而 PEDOT:PSS 本身的局限性影响了器件的性能^[58]。在有机电致发光器件中被有效地用作空穴注入材料的金属氧化物可作为 OSCs 中的阳极修饰层,其中有过渡金属氧化物 V₂O₅、MoO₃、NiO、WO₃ 等。如 Shrotriya 等^[59] 在结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Ca 的器件中,采用 V₂O₅、MoO₃ 替代 PEDOT:PSS,防止了 ITO 与有机层之间的不良接触。所选金属氧化物的功函数决定了 V_{oc} 的大小。采用原子力显微镜观测不同厚度的 V₂O₅、MoO₃ 对于器件性能的影响,其结果表明,当 MoO₃ 的厚度为 5 nm 时器件的 PCE

为 3.3%。由于沉积的 MoO_3 表面具有不理想的岛屿型结构,使得 PCE 没有太大变化。Jung 等^[60] 在 ITO 基底上覆盖了一层 PET,使之与 MoO_3 修饰层结合,改善了 MoO_3 的表面形态,降低了串联电阻而提高了 V_{oc} 和 FF, PCE 达到 4.24%。Kim 等^[61] 在基于 ITO/CuPc/SnPc: C_{60} / C_{60} /BCP/Al 的小分子 OSCs 中用 MoO_3 作阳极修饰层,由于增加了在红外区的光吸收和激子的解离大大地提高了 J_{sc} ,器件的 PCE 从 0.92% 增大至 1.31%。Zeng 等^[62] 将 MoO_3 用于器件 ITO/ZnPc: C_{60} / C_{60} /Bphen/Al 中,性能得到了全面的提高, PCE 与没用 MoO_3 为阳极缓冲层的器件相比提高了 25%。

Han 等^[63] 用 5 ~ 30 nm 的 WO_3 作为阳极修饰层,降低了器件中载流子的复合机率,使并联电阻增大,导致 FF 增大至 0.7,器件的效率达到 3.1%。Steirer 等^[64] 在器件 ITO/PEDOT: PSS/P3HT: PCBM/ Ca/Al 中用 NiO 替代 PEDOT: PSS 作为阳极修饰层,如图 4 所示。经过退火和等离子处理后,增加了 NiO 功函数,提高了器件的性能。当 NiO 厚度为 10 nm 时器件的 PCE 达到 3.6%。Ryu 等^[65] 用 Graphene Oxide (GO) 和 NiO 作为阳极修饰层,使器件效率达到 3.48%,比无修饰层器件增加了 49%。这是因为阳极修饰层调节了 ITO 与活性层之间的能级,使空穴更容易进入阳极,从而提高了器件的空穴收集效率。

在 OSCs 中修饰阳极的过渡金属氧化物,对阻挡电极与有机活性层之间的化学反应有突出作用,并且可与阳极形成良好的能级匹配,有利于载流子的传输与收集,使器件的性能及稳定性得到大幅提高。

3 结论与展望

无机材料与有机材料结合,可发挥各自的长处,弥补了单纯用一种材料组成的太阳能电池的不足,对器件性能的提高有着极大的帮助。2 种材料结合的 OSCs 具有价格低廉、制作工艺简单、稳定性好和载流子迁移率高等优点,同时可以使 OSCs 的光吸收与太阳光谱更加匹配。但是以无机材料作为受体材料的 OSCs 的 PCE 仍然很低,这主要是由于无机纳米粒子表面绝缘配体影响了器件的传导性,新的处理技术旨在减小这一负面的影响。另一方面,通过对原理进行更深层次的理解,采用先进的技术手段来发掘更有利于与有机材料结合的纳米形态,有效的提高器件的性能;作为修饰层的无机材料使有机物与电极之间能级更加匹配,调节了电子与空穴在 OSCs 中的传输,阻挡了空气中的水分和氧气进入活性层,提高器件寿命,解决了一些在传统 OSCs 中限制器件性能的问题。但是很多无机材料的成膜形式与有机材料不同,容易破坏活性层的表面形态,在材料的选择上可选取与活性层材料成膜方式相同的无机材料,更大范围的选取作为修饰层的无机材料。未来研究的重点可从电致发光器件中所应用的无机材料中寻找出可弥补有机材料的吸收光谱窄、寿命短和稳定性差等缺点的材料。再从改善材料形态到优化器件结构方面寻找出适用于 OSCs 中的无机材料。

参 考 文 献

- [1] ZHAO Zhengming, LIU Jianzheng, SUN Xiaoying, *et al.* Solar Photovoltaic Power Generation and Applications [M]. Beijing: Science Press, 2005: 1-295 (in Chinese).
- [2] Lodhi M A K. Photovoltaics and Hydrogen: Future Energy Options [J]. *Energy Convers Manage*, 1997, **38** (18): 1881-1893.
- [3] Yu G, Gao J, Hummelen J C, *et al.* Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies *via* a Network of Internal Donor-

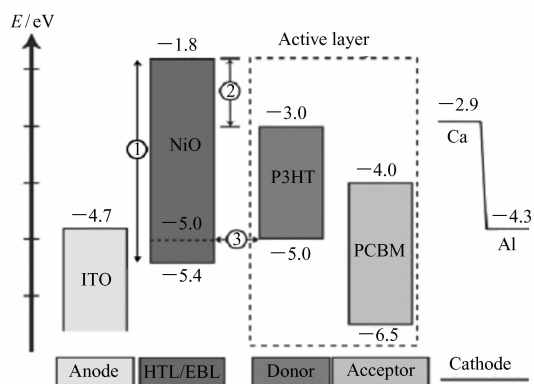


图 4 ITO/NiO/P3HT/PCBM/Ca/Al 器件能级图^[64]

Fig. 4 The energy level diagram of ITO/NiO/P3HT/PCBM/Ca/Al solar cells^[64]

- Acceptor Heterojunctions[J]. *Science*,1995,**270**(5243):1789-1791.
- [4] CHE Xiaoxuan. Solar Photovoltaic System Introduction[M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2006: 134-136 (in Chinese).
车孝轩. 太阳能光伏系统概论[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2006: 134-136.
- [5] Chapin D M, Fuller C S, Pearson G L. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power[J]. *J Appl Phys*, 1954, **25**: 676-677.
- [6] Günes S, Neugebauer H, Sariciftci N S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells[J]. *Chem Rev*, 2007, **107**(4): 1324-1338.
- [7] Tang C W. Two-Layer Organic Photovoltaic Cell[J]. *Appl Phys Lett*, 1986, **48**(2): 183-185.
- [8] He Z C, Zhong C M, Huang X, et al. Simultaneous Enhancement of Open-Circuit Voltage, Short-Circuit Current Density, and Fill Factor in Polymer Solar Cells[J]. *Adv Mater*, 2011, **23**(40): 4636-4643.
- [9] Sun Y M, Welch G C, Leong W L, et al. Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells with 6.7% Efficiency[J]. *Nat Mater*, 2012, **11**(1): 44-48.
- [10] Ebrahim S, Soliman M, Abdel-Fattah T M. Hybrid Inorganic-Organic Heterojunction Solar Cell[J]. *J Electron Mater*, 2011, **40**(9): 2033-2041.
- [11] MI Baoxiu, GAO Zhiqiang, DENG Xianyu, et al. Based on the Organic Thin Film Solar Cell Material and Device Research Progress[J]. *Sci China(Ser B)*, 2008, **38**(11): 957-975 (in Chinese).
密保秀, 高志强, 邓先宇, 等. 基于有机薄膜的太阳能电池材料与器件研究进展[J]. 中国科学(B 辑), 2008, **38**(11): 957-975.
- [12] Zhou Y F, Eck M, Krüger M. Bulk-Heterojunction Hybrid Solar Cells Based on Colloidal Nanocrystals and Conjugated Polymers[J]. *Energy Environ Sci*, 2010, **3**(12): 1851-1864.
- [13] ZHANG Tianhui, PIAO Lingyu, ZHAO Suling, et al. New Progress in Study of Organic Solar Cell Materials[J]. *Chinese J Org Chem*, 2011, **31**(2): 260-272 (in Chinese).
张天慧, 朴玲玉, 赵谔玲, 等. 有机太阳能电池材料研究新进展[J]. 有机化学, 2011, **31**(2): 260-272.
- [14] Nelson J. Organic Photovoltaic Films[J]. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2002, **6**(1): 87-95.
- [15] Greenham N C, Peng X G, Alivisatos A P. Charge Separation and Transport in Conjugated-Polymer/Semiconductor-Nanocrystal Composites Studied by Photoluminescence Quenching and Photoconductivity[J]. *Phys Rev B*, 1996, **54**(24): 17628-17637.
- [16] Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P. Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells[J]. *Science*, 2002, **295**(29): 2425-2427.
- [17] Wu Y, Zhang G Q. Performance Enhancement of Hybrid Solar Cells Through Chemical Vapor Annealing[J]. *Nano Lett*, 2010, **10**(5): 1628-1631.
- [18] Dayal S, Kopidakis N, Olson D C, et al. Photovoltaic Devices with a Low Band Gap Polymer and CdSe Nanostructures Exceeding 3% Efficiency[J]. *Nano Lett*, 2010, **10**(1): 239-242.
- [19] Celik D, Krueger M, Veit C, et al. Performance Enhancement of CdSe Nanorod-Polymer Based Hybrid Solar Cells Utilizing a Novel Combination of Post-Synthetic Nanoparticle Surface Treatments[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2012, **98**: 433-440.
- [20] Jeltsch K F, Schädel M, Bonekamp J B, et al. Efficiency Enhanced Hybrid Solar Cells Using a Blend of Quantum Dots and Nanorods[J]. *Adv Funct Mater*, 2012, **22**(2): 397-404.
- [21] Wang L, Liu Y S, Jiang X, et al. Enhancement of Photovoltaic Characteristics Using a Suitable Solvent in Hybrid Polymer/Multiarmed CdS Nanorods Solar Cells[J]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(26): 9538-9542.
- [22] Thanachayanont C, Inpor K, Sahasithiwat S, et al. MEH-PPV/CdS Nanorod Polymer Solar Cells[J]. *J Korean Phys Soc*, 2008, **52**(5): 1540-1544.
- [23] Jiang X X, Che F, Xu H, et al. Template-Free Synthesis of Vertically Aligned CdS Nanorods and Its Application in Hybrid Solar Cells[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2010, **94**(2): 338-344.
- [24] Cui D H, Xu J, Zhu T, et al. Harvest of Near Infrared Light in PbSe Nanocrystal-Polymer Hybrid Photovoltaic Cells[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, **88**(18): 183111.
- [25] Tan Z N, Zhu T, Thein M, et al. Integration of Planar and Bulk Heterojunctions in Polymer/Nanocrystal Hybrid Photovoltaic Cells[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, **95**(6): 063510.
- [26] Kwong C Y, Choy W C H, Djurišić A B, et al. Poly(3-hexylthiophene):TiO₂ Nanocomposites for Solar Cell Applications[J]. *Nanotechnology*, 2004, **15**(9): 1156-1161.
- [27] Wang H, Oey C C, Djurišić A B, et al. Titania Bicontinuous Network Structures for Solar Cell Applications[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **87**(2): 023507.
- [28] Shan M N, Wang S S, Bian Z Q, et al. Hybrid Inverted Organic Photovoltaic Cells Based on Nanoporous TiO₂ Films and Organic Small Molecules[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, **93**(9): 1613-1617.
- [29] Beek W J E, Wienk M M, Janssen R A J. Efficient Hybrid Solar Cells from Zinc Oxide Nanoparticles a Conjugated Polymer[J]. *Adv Mater*, 2004, **16**(12): 1009-1013.

- [30] Beek W J E, Wienk M M, Janssen R A J. Hybrid Solar Cells from Regioregular Polythiophene and ZnO Nanoparticles[J]. *Adv Funct Mater*, 2006, **16**(8):1112-1116.
- [31] Oosterhout S D, Wienk M M, Bavel S S, *et al.* The Effect of Three-Dimensional Morphology on the Efficiency of Hybrid Polymer Solar Cells[J]. *Nat Mater*, 2009, **8**(10):818-824.
- [32] Liu C Y, Holman Z C, Kortshagen U R. Hybrid Solar Cells from P3HT and Silicon Nanocrystals[J]. *Nano Lett*, 2009, **9**(1):449-452.
- [33] Liu C Y, Holman Z C, Kortshagen U R. Optimization of Si NC/P3HT Hybrid Solar Cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2010, **20**(13):2157-2164.
- [34] Huang J S, Hsiao C Y, Syu S J, *et al.* Well-Aligned Single-Crystalline Silicon Nanowire Hybrid Solar Cells on Glass[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, **93**(5):621-624.
- [35] Pei Z W, Thiyaagu S, Jhong M S, *et al.* An Amorphous Silicon Random Nanocone/Polymer Hybrid Solar Cell[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, **95**(8):2431-2436.
- [36] Trai S H, Chang H C, Wang H H, *et al.* Significant Efficiency Enhancement of Hybrid Solar Cells Using Core-Shell Nanowire Geometry for Energy Harvesting[J]. *ACS Nano*, 2011, **5**(12):9501-9510.
- [37] Syu H J, Shiu S C, Lin C F. Silicon Nanowire/Organic Hybrid Solar Cell with Efficiency of 8.40% [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2012, **98**:267-272.
- [38] He L N, Jiang C Y, Wang H, *et al.* Highly Efficient Si-Nanorods/Organic Hybrid Core-Sheath Heterojunction Solar Cells [J]. *Appl Phys Lett*, 2011, **99**(2):021104.
- [39] Brabec C J, Shaheen S E, Winder C, *et al.* Effect of LiF/Metal Electrodes on the Performance of Plastic Solar Cells[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **80**(7):1288-1290.
- [40] Ahlswede E, Hanisch J, Powalla M. Comparative Study of the Influence of LiF, NaF, and KF on the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **90**(16):163504.
- [41] Jiang X X, Xu H, Yang L G, *et al.* Effect of CsF Interlayer on the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, **93**(5):650-653.
- [42] Hänsel H, Zettl H, Krausch G, *et al.* Optical and Electronic Contributions in Double-Heterojunction Organic Thin-Film Solar Cells[J]. *Adv Mater*, 2003, **15**(24):2056-2060.
- [43] Kim J Y, Kim S H, Lee H H, *et al.* New Architecture for High-Efficiency Polymer Photovoltaic Cells Using Solution-Based Titanium Oxide as an Optical Spacer[J]. *Adv Mater*, 2006, **18**(5):572-576.
- [44] Kim J Y, Lee K, Coates N E, *et al.* Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing[J]. *Science*, 2007, **317**(5835):222-225.
- [45] Luo J X, Xiao L X, Chen Z J, *et al.* Insulator MnO: Highly Efficient and Air-Stable n-Type Doping Layer for Organic Photovoltaic Cells[J]. *Org Electron*, 2010, **11**(4):664-669.
- [46] Qian L, Yang J, Zhou R, *et al.* Hybrid Polymer-CdSe Solar Cells with a ZnO Nanoparticle Buffer Layer for Improved Efficiency and Lifetime[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(11):3814-3817.
- [47] Mbule P S, Kim T H, Kim B S, *et al.* Effects of Particle Morphology of ZnO Buffer Layer on the Performance of Organic Solar Cell Devices[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2013, **112**:6-12.
- [48] Yusoff A R M, Kim H P, Jang J. Organic Photovoltaics with V₂O₅ Anode and ZnO Nanoparticles Cathode Buffer Layers [J]. *Org Electron*, 2013, **14**:858-861.
- [49] White M S, Olson D C, Shaheen S E, *et al.* Inverted Bulk-Heterojunction Organic Photovoltaic Device Using a Solution-Derived ZnO Underlayer[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, **89**(14):143517.
- [50] Takanezawa K, Tajima K, Hashimoto K. Efficiency Enhancement of Polymer Photovoltaic Devices Hybridized with ZnO Nanorod Arrays by the Introduction of a Vanadium Oxide Buffer Layer[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, **93**(6):063308.
- [51] Sekine N, Chou C H, Kwan W L, *et al.* ZnO Nano-Ridge Structure and Its Application in Inverted Polymer Solar Cell[J]. *Org Electron*, 2009, **10**(8):1473-1477.
- [52] Hu Z Y, Zhang J J, Liu Y, *et al.* Influence of ZnO Interlayer on the Performance of Inverted Organic Photovoltaic Device [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, **95**(8):2126-2130.
- [53] Chen F C, Wu J L, Hsieh K H, *et al.* Polymer Photovoltaic Devices with Highly Transparent Cathodes[J]. *Org Electron*, 2008, **9**(6):1132-1135.
- [54] Chen F C, Wu J L, Yang S S, *et al.* Cesium Carbonate as a Functional Interlayer for Polymer Photovoltaic Devices[J]. *J Appl Phys*, 2008, **103**(10):103721.
- [55] Wang M D, Tang Q, An J, *et al.* Performance and Stability Improvement of P3HT:PCBM-Based Solar Cells by Thermally Evaporated Chromium Oxide(CrO_x) Interfacial Layer[J]. *Appl Mater Interfaces*, 2010, **2**(10):2699-2702.
- [56] Wang M D, Xie F Y, Xie W G, *et al.* Device Lifetime Improvement of Polymer-Based Bulk Heterojunction Solar Cells by Incorporating Copper Oxide Layer at Al Cathode[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, **98**(18):183304.
- [57] Zhang F L, Gadisa A, Inganäs O, *et al.* Influence of Buffer Layers on the Performance of Polymer Solar Cells[J]. *Appl Phys*

Lett,2004,**84**(19):3906-3908.

- [58] Jørgensen M, Norman K, Krebs F C. Stability/Degradation of Polymer Solar Cells[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*,2008,**92**(7):686-714.
- [59] Shrotriya V, Li G, Yao Y, *et al.* Transition Metal Oxides as the Buffer Layer for Polymer Photovoltaic Cells[J]. *Appl Phys Lett*,2006,**88**(7):073508.
- [60] Jung J, Kim D, Shin W S, *et al.* Highly Efficient Organic Photovoltaic Cells with Molybdenum Oxide Buffer Layer[J]. *Jpn J Appl Phys*,2010,**49**(5/2):05EB05.
- [61] Kim D Y, Sarasqueta G, So F. SnPc:C60 Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Cells with MoO₃ Interlayer[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*,2009,**93**(8):1452-1456.
- [62] Zeng W J, Yong K S, Kam Z M, *et al.* Effect of MoO₃ as an Interlayer on the Performance of Organic Solar Cells Based on ZnPc and C₆₀[J]. *Synth Met*,2012,**161**(23):2748-2752.
- [63] Han S, Shin W S, Seo M, *et al.* Improving Performance of Organic Solar Cells Using Amorphous Tungsten Oxides as an Interfacial Buffer Layer on Transparent Anodes[J]. *Org Electron*,2009,**10**(5):791-797.
- [64] Steirer K X, Chesin J P, Widjonarko N E, *et al.* Solution Deposited NiO Thin-Films as Hole Transport Layers in Organic Photovoltaics[J]. *Org Electron*,2010,**11**(8):1414-1418.
- [65] Ryu M S, Jang J. Effect of Solution Processed Graphene Oxide/Nickel Oxide Bi-layer on Cell Performance of Bulk-Heterojunction Organic Photovoltaic[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*,2011,**95**(10):2893-2896.

Application of Inorganic Materials in Organic Solar Cells

CHE Guangbo^a, YUAN Jing^b, SU Bin^a, LIU Chunbo^{b*}, ZHAO Jing^b, LI Lili^b

(^aCollege of Environmental Science and Engineering, Jilin Normal University, Siping 136000, China;

^bCollege of Chemistry, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

Abstract Although organic materials have been widely utilized for the fabrications of organic solar cells as they are inexpensive, easily prepared and compatible with substrates, the development of organic solar cells has been hindered mainly due to their low carrier mobility, poor stability and unsatisfactory matching with the solar spectrum. On the other hand, inorganic materials have high electron mobility and absorption spectra matching with the solar spectrum. Therefore the power conversion efficiency of organic solar cells is still not competitive with those of inorganic solar cells. If the advantages of both organic and inorganic materials could be combined, the performance of organic solar cells would be enhanced. At present, some progresses have been made in inorganic-organic hybrid solar cells. Usually, the inorganic materials were used in the acceptor layer, cathode buffer layer and anode buffer layer to improve the energy conversion efficiency of organic solar cells. In this article we discussed the applications of some inorganic materials in organic solar cells and the recent research progresses as well as the perspectives in this field.

Keywords organic solar cells, hybrid system, inorganic materials, organic materials, energy conversion efficiency