聚合物太阳能电池阴极修饰层研究进展

彭瑛¹, 李永舫^{1,2*}

1. 北京分子科学国家实验室, 中国科学院化学研究所有机固体重点实验室, 北京 100190

2. 苏州大学材料与化学化工学部, 先进光电材料重点实验室, 苏州 215123

*通讯作者, E-mail: liyf@iccas.ac.cn

收稿日期: 2016-12-05; 接受日期: 2017-03-07; 网络版发表日期: 2017-04-18

国家自然科学基金(编号: 91633301, 91433117)和中国科学院战略性先导B类科技专项(编号: XDB12030200)资助项目

摘要 聚合物太阳能电池以其质量轻、成本低、制备工艺简单等优点成为清洁能源利用的研究热点. 近年来聚合物太阳能电池光电转换效率逐步提高, 单结聚合物太阳能电池的光电转换效率已超过11%, 其中器件的界面修饰层成为影响器件光伏性能的重要因素. 本文总结了聚合物太阳能电池阴极修饰层的研究进展, 分别从无机材料和有机材料两方面介绍了常用的阴极修饰层材料. 无机材料包括金属氧化物、金属和金属化合物等, 有机材料包括聚合物、富勒烯衍生物以及n-型有机半导体材料等. 本文还从阴极修饰层的电学特性、光学特性、能级位置、表面形貌、界面接触等方面讨论了其对聚合物太阳能电池光伏性能的影响, 展望了聚合物太阳能电池的发展前景.

关键词 聚合物太阳能电池, 阴极修饰层, 金属氧化物, 富勒烯衍生物, n-型有机半导体材料

1 引言

聚合物太阳能电池以其质量轻、成本低、环境友好、制备工艺简单、易于大规模生产、易于制备柔性和半透明器件、具有材料可加工性和化合物结构可设计性等优点受到人们广泛关注^[1-4]. 1977年美国科学家Heeger等^[5]发现了导电聚合物, 用掺杂的方法使这些共轭聚合物具有了高导电性. 共轭聚合物兼具半导体的光学、电学性能以及聚合物的机械和加工性能^[6], 从而能够应用到光电子器件中. 近年来, 聚合物太阳能电池得到迅速的发展, 光电转换效率不断提高, 研究主要围绕以下方面: 新型光伏材料的设计(包括窄带隙和中间带隙给体和受体材料的设计^[7-12]), 从不同方面优化聚合物太阳能电池的制备条件^[13,14], 采

用新型器件结构(如反向结构及叠层结构)^[7,15-17], 优化器件薄膜之间的界面层及电极修饰层^[4,18-22]等. 聚合物太阳能电池按其活性层单元可分为单结、双结、多结串联或并联聚合物太阳能电池. 目前, 单结聚合物太阳能电池最高的光电转换效率已超过11%^[23], 双结叠层太阳能电池由不同带隙的聚合物作为子电池光吸收层材料, 通过优化不同的中间电极层, 叠层器件光电转换效率已达到11%^[7], 外量子效率最高值超过90%^[7].

1.1 聚合物太阳能电池的发展历程

聚合物太阳能电池通常采用铟锡氧化物(ITO)透明电极作为阳极, 低功函数金属作为阴极, 聚合物活性层材料夹在阳极和阴极之间构成“三明治”结构. 为

引用格式: 彭瑛, 李永舫. 聚合物太阳能电池阴极修饰层研究进展. 中国科学: 化学, 2017, 47: 532-553

Peng Y, Li Y. Research progress of cathode buffer layers of the polymer solar cells. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 532-553, doi: 10.1360/N032016-00214

为了提高电荷传输效率和电极处电荷的收集效率,在阴极与活性层、阳极与活性层之间分别引入了阴极修饰层和阳极修饰层,如图1(a)所示. 聚合物太阳能电池的发展经历了单一聚合物、双层结构和体异质结构聚合物太阳能电池等阶段. 单一聚合物层器件采用单一有机或共轭聚合物材料作为吸光活性层、高功函数和低功函数金属分别作为正极和负极构成. 在光照作用下产生光生伏特效应形成电流. 在此基础上,1986年, Tang^[24]使用p型有机半导体给体材料和n型有机半导体受体材料,制备了双层结构有机太阳能电池,光电转换效率达到1%. 1992年, Sariciftci等^[25]研究了从共轭聚合物给体到C₆₀受体的超快光诱导电荷转移的现象,依据这一现象制备共轭聚合物/C₆₀双层结构聚合物太阳能电池. 1995年, 俞钢等^[26]将共轭聚合物可溶性聚对苯乙炔(MEH-PPV)给体和可溶性C₆₀衍生物[6,6]-苯基C₆₁丁酸甲酯(PC₆₀BM)受体共混,报道了给体/受体共混本体异质结型聚合物太阳能电池,这种体异质结结构有利于激子分离,能够有效提高器件的短路电流和光电转换效率. 其后这种给体-受体体异质结结构聚合物太阳能电池得到了快速发展. 2002年, 聚合物太阳能电池以LiF/Al为阴极代替传统的电极Al, 器件光电转换效率达到3.3%^[27]. 2004年, 基于聚3-己基噻吩(P3HT)与PC₆₀BM的体异质结聚合物太阳能电池光电转换效率达到3.85%^[28]. 2005年Yang课题组^[13]通过溶剂退火和热退火的优化方式使P3HT:PC₆₀BM聚合物太阳能电池光电转换效率达到4.4%.

以体异质结结构聚合物太阳能电池为子电池构建叠层结构聚合物太阳能电池,是进一步提高器件光电转换效率的有效手段^[7]. 叠层结构聚合物太阳能电池能够通过提高光子对不同波段太阳光谱的吸收来提高器件的光电转换效率. 叠层器件通常由子电池串联或并联方式连结,其中串联方式更为普遍. 子电池

的活性层由吸收不同波段太阳光谱的活性层材料组成,通常是一个子电池活性层使用禁带宽度大于1.8 eV的宽带隙聚合物材料、而另一个子电池的活性层使用禁带宽度小于1.6 eV的窄带隙材料. 2007年,叠层聚合物太阳能电池光电转换效率达到6% (分别以聚[2,6-(4,4-双-(2-乙基己基)-4H-环戊二烯并[2,1-b;3,4-b']二噻吩)3-苯并噻二唑] (PCPDTBT):PC₆₀BM和P3HT:PC₇₀BM为子电池活性层)^[29].

2009年, Yu课题组^[30,31]合成了窄带隙聚(苯并二噻吩-共-噻吩并[3,4-b]噻吩) (PBDTTT)系列给体材料,与PC₇₀BM受体共混制备的聚合物太阳能电池光电转换效率超过7%. 2010年, Li课题组^[32,33]合成具有较高最低未占有分子轨道能级(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)的新型受体材料茈双加成富勒烯(ICBA),与传统的给体材料P3HT共混制备的聚合物太阳能电池光电转换效率达到6.5%. 2011~2012年, Cao课题组^[34,35]以含胺基聚芴类共轭高分子(PFN)为阴极修饰层、聚噻吩并[3,4-b]噻吩/苯并二噻吩(PTB7):PC₇₀BM为活性层的聚合物太阳能电池光电转换效率达到9%. 2013年,叠层聚合物太阳能电池光电转换效率超过10%^[36]. 2014~2015年,通过调控合成新的聚合物材料以及不断优化器件制备条件,单结聚合物太阳能电池的光电转换效率达到10%~11%^[37~39]. 最近,以小分子非富勒烯为受体的聚合物太阳能电池的光电转换效率达到了9%~12%^[9,40,41]. 聚合物太阳能电池中常用的共轭聚合物给体材料以及富勒烯受体材料的化学结构如图2和3所示.

聚合物太阳能电池的光电转换过程主要有以下步骤: 在太阳光的照射下,活性层中的给体和受体材料吸收能量大于材料禁带宽度的光子产生激子,激子扩散移动到给体材料和受体材料的界面发生解离,产生处于受体材料LUMO能级上的电子和给体材料最高占有分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)上的空穴. 电子和空穴在器件内建电场(由两电极功函数之差所决定)作用下分别沿受体和给体向负极和正极传输,在电极上分别被负极和正极收集形成光电流和光电压. 按照电子和空穴的移动方向,聚合物太阳能电池可以分为传统正向结构和反向结构(或称倒置结构)器件,如图1所示. 传统正向结构一般由锡锡氧化物ITO透明电极作为阳极,低功函数金属如Al等作为阴极. 然而,通常用作阳极修饰层的聚乙撑二氧

图1 聚合物太阳能电池结构示意图,正置器件结构(a)和反向器件结构(b) (网络版彩图)

图2 常用的聚合物太阳能电池的给体材料分子式

图3 常用的聚合物太阳能电池的富勒烯受体材料分子式

噻吩-聚(苯乙烯磺酸盐) (PEDOT:PSS)水溶液呈强酸性极易腐蚀ITO电极^[42], 并且其不足以作为有效的电子阻挡层^[43], 同时低功函数金属阴极容易与空气中的水和氧反应影响器件的稳定性^[44]. 为了得到较高的光电转换效率和具有较高的器件稳定性, 反向结构聚合物太阳能电池得到了迅速发展^[19,45,46]. 反向结构聚合物太阳能电池采用阴极修饰层修饰的ITO作为阴极, 高功函数的金属作为阳极, 使器件具有较高的稳定性. 目前反向结构聚合物太阳能电池的最高光电转换效率已超过10%^[7].

1.2 阴极修饰层能级位置

在高效和稳定的聚合物太阳能电池中具有合适能级位置的阴极修饰层是一个必要条件^[47]. 阴极修饰层具有合适的能级位置不仅可以调节电极与活性层材料之间的能量势垒, 也能够提高阴极和阳极对电子、空穴的选择性收集^[11,47]. 从热力学角度看, 阴极修饰层的电子亲和势与活性层LUMO能级传输电子的能量匹配时, 能够提高阴极对电子的收集能力. 从动力学角度看, 阴极修饰层能够提高阴极对电子的收集效率^[48]. 另外, 合适能级位置的阴极修饰层具有良好的

电子传输性能和空穴阻挡性能, 能够提高器件的整流比^[49]和平衡电极处电荷的收集率^[50].

理想的阴极修饰层需要满足以下4个条件: (1) 与活性层形成良好的欧姆接触, 降低器件串联电阻, 提高在活性层与阴极修饰层之间电子提取时的效率; (2) 具有较高的电子迁移率; (3) 具有合适的能级位置, 与活性层受体材料的LUMO能级以及负极材料的功函数相匹配; (4) 应用在反向结构聚合物太阳能电池中需要有良好的透光性. 目前广泛使用的阴极修饰层有无机材料和有机材料两大类, 无机材料包括金属氧化物, 如二氧化钛(TiO_2)^[22,45,51-54]、氧化锌(ZnO)^[15,19,20,45,55-63]及掺杂金属离子氧化锌^[64-66]、氧化铟(In_2O_3)^[67,68]、氧化铟锡(ZTO)^[21]以及碱金属化合物碳酸铯(Cs_2CO_3)^[69-72]、氟化锂(LiF)^[27,73,74]、氢氧化钡($\text{Ba}(\text{OH})_2$)^[75]等, 这些材料的能级位置示意图如图4所示. 有机材料包括聚合物材料、富勒烯衍生物以及非富勒烯有机半导体等.

1.3 阴极修饰层光学特性

聚合物太阳能电池中活性层的光吸收决定器件的光电转换效率^[11]. 增加活性层的膜厚可以提高光吸收, 但是同时会使串联电阻增加降低填充因子, 因此需要优化活性层的膜厚. 对于反向结构聚合物太阳能电池, 因为阴极修饰层的光吸收与活性层的光吸收互为竞争^[11]. 为了提高活性层的光吸收, 阴极修饰层需要满足在可见光-近红外波长范围内具有良好的透光性. 只有能量小于阴极修饰层禁带宽度的光子才能透过, 被活性层吸收, 因此为了提高光子在阴极修饰层的透过率, 需要提高阴极修饰层的禁带宽度. 目前常用的无机材料阴极修饰层的禁带宽度在3 eV以上^[11,56], 在可见光-近红外波长范围内具有较高的透光率. 图5给出氧化锌在不同热处理温度下的透射光谱.

器件的光吸收和光电流可以通过引入一层光学缓冲层进行优化. 入射光顺序通过聚合物太阳能电池的各个膜层时, 会形成不同强度的光场分布. 光学缓冲层通过调节入射光在器件各个膜层的光场分布, 使活性层薄膜具有最大光场强度, 提高在活性层薄膜的光吸收^[77]. 一些金属氧化物, 如 TiO_x ^[52,77-79]、 ZnO ^[66,80,81]等通常被用作光学缓冲层, 提高器件活性层的光吸收. 图6所示为计算得出透过器件各个膜层的光场分布在 ZnO 光学缓冲层调节前后的对比图.

图4 金属氧化物及金属化合物阴极修饰层能级位置 (LUMO: 最低未占据分子轨道; HOMO: 最高占据分子轨道, WF: 功函数) (网络版彩图)

图5 石英衬底上不同热处理温度的 ZnO 的透射光谱^[76] (网络版彩图)

1.4 阴极修饰层制备方法

传统的聚合物太阳能电池中, 常用的阴极修饰层, 如 LiF 等金属化合物通常采用高真空热蒸发方式制备. 热蒸发技术制备的薄膜具有表面平整、厚度均匀、可以精确控制膜厚等优点, 然而高真空热蒸发技术对设备的要求比较高, 限制了聚合物太阳能电池向低成本、大规模制备方向的发展. 低成本方法制备阴极修饰层成为解决这一问题的关键. 溶液旋涂法是一种低成本、制备良好平整性薄膜的方法, 成为一种替代热蒸发方式制备阴极修饰层薄膜的常用工艺手段. 溶液法制备无机阴极修饰层步骤包括前驱体溶液的制备、溶液旋涂以及薄膜热处理. 制备方法主要通过溶胶凝胶法和纳米颗粒分散法. 溶胶凝胶法是指有机或无机金属化合物作为前驱体溶液, 经过水解缩聚过程, 溶胶

图6 计算得出的正向聚合物太阳能电池中不同波长光的光场分布。(a) 没有ZnO; (b) 有39 nm ZnO光学缓冲层^[80]

状态逐渐凝胶化,再经后续加热处理转化为金属氧化物。溶胶凝胶法的优点是成本低、操作简单、结晶温度较低以及晶粒尺寸具有可调控性^[15,60,82]。这种方法制备得到的金属氧化物,其电学特性和光学特性极大地依赖于前驱体溶液的性质、浓度以及薄膜热处理温度^[15]。纳米颗粒分散法也常用来制备薄膜,但主要缺点在于分散的纳米颗粒极易团聚形成约为100 nm的大颗粒,导致薄膜平整性降低,从而影响到上层活性层薄膜的平整性,并且较大的纳米颗粒导致器件容易形成缺陷,降低器件的光伏性能^[82]。目前聚合物太阳能电池中常用的阴极修饰层如ZnO等通常采用溶液法制备^[15,56]。

1.5 阴极修饰层表征方法

阴极修饰层的能级位置、光学性质、薄膜平整性等性质影响聚合物太阳能电池的光伏性能。这些性质的表征有:材料的能带信息由X射线光电子能谱(XPS)、紫外光电子能谱(UPS)、反光电子能谱(IPES)等手段表征,光学性质由透射光谱表征,薄膜表面形

貌由原子力显微镜(AFM)表征等。XPS是基于光电效应分析样品表面化学状态信息的非破坏性和半定量分析技术,是通过由X射线照射样品,测量在样品表面10 nm以内的被激发出来的光电子的动能和数目。XPS能谱可以表征样品元素的组成、含量、化合物的结构以及界面能带弯曲的信息。UPS是采用紫外光照射样品确定样品从被占分子轨道上激发电子需要的能量。通过UPS能谱表征可以得到样品的功函数和价带位置信息。反光电子能谱(IPES)可以表征样品的导带位置信息,因此搭配UPS和IPES测试手段可以表征样品完整的能带信息。

2 无机材料作为阴极修饰层

由于金属阴极与活性层材料的LUMO能级之间存在较大势垒,容易引起电荷损失,电荷传输层往往被引入到电极和活性层薄膜间以调控界面性质,达到提高器件光伏性能的目的^[83]。通常聚合物太阳能电池引入活泼金属,如Ca、Ba等作为阴极修饰层,然而这些金属的功函数位置较低,容易受到空气中氧分子、水的影响,同时金属原子在热蒸发制备过程中容易与活性层材料起化学反应,容易向活性层扩散等影响器件的稳定性^[11],同时热蒸发技术也不利于降低制备聚合物太阳能电池的成本。因此,为了解决这些问题,使阴极修饰层材料不影响活性层,并且和活性层、电极之间形成良好的欧姆接触,从而利于电子传输,一些溶液法制备的无机材料被广泛用作聚合物太阳能电池的阴极修饰层,包括金属氧化物(TiO₂、ZnO)、碱金属化合物(LiF、Cs₂CO₃)等,下面详细讨论这些无机材料阴极修饰层的研究进展。

2.1 二氧化钛(TiO₂)

二氧化钛TiO₂是聚合物太阳能电池中广泛使用的阴极修饰层材料^[22,51,53]。TiO₂的价带能级为8.1 eV^[52,84]、导带能级为4.4 eV^[52],具有较宽的禁带宽度3.7 eV^[52,84]。TiO₂因其价带位置足够低,能够作为有效的空穴阻挡层^[85]。

聚合物太阳能电池中阴极修饰层的电子迁移率极大地影响金属阴极对电子的收集能力和器件的串联电阻^[11]。TiO₂的电子迁移率取决于TiO₂晶体的结晶度,而结晶度与其制备条件有关。溶胶凝胶法制备的结晶态TiO₂薄膜通常能够得到高的电子迁移率,但薄膜需要高温处理(大于450℃),这不仅提高了制备成本,也限

制了聚合物太阳能电池在柔性衬底上的应用^[68]. Kim等^[52]研究发现,用溶胶凝胶法在低温处理下(150℃)可以制备非晶态TiO₂薄膜,电子迁移率为 $1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$,能够满足聚合物太阳能电池阴极修饰层电子迁移率的要求,并且能够拓展TiO₂在柔性衬底聚合物太阳能电池中的应用.以这种方法制备的TiO₂为阴极修饰层、P3HT:PC₆₀BM为活性层的器件短路电流密度比没有TiO₂薄膜的器件提高了50%^[52].TiO₂薄膜可以起到电子传输的作用,也能够作为光学缓冲层起到调节器件光场分布的作用,提高器件光伏性能^[77].以PCDTBT:PC₇₀BM为活性层,TiO₂为阴极修饰层的正向结构器件由于TiO₂调节了器件光场分布,光电转换效率超过6%^[77].Heeger课题组^[86]以同样材料作为活性层,结合不同厚度MoO_x作为阳极修饰层,进一步降低热处理TiO₂的温度(80℃),得到光电转换效率为6.5%的器件,表明80℃低温处理的TiO₂可以作为良好的阴极修饰层用在聚合物太阳能电池中.

通过掺杂金属离子是一种提高TiO₂薄膜的导电性的有效手段^[11].Yang课题组^[53]在TiO₂中掺入Cs离子提高了TiO₂的导电性,同时提高了电子传输能力和空穴阻挡能力,并且可以降低TiO₂的功函数^[53],与阴极形成更好的欧姆接触,同时提高了TiO₂的稳定性^[53].以P3HT:PC₇₀BM为活性层的器件,光电转换效率由没有阴极修饰层的2%提高至以TiO₂:Cs为阴极修饰层的4.2%^[53].

2.2 氧化锌(ZnO)

n型半导体材料氧化锌ZnO也是一种常用的聚合物太阳能电池阴极修饰层.ZnO是一种禁带宽度为3.3 eV的宽禁带直接带隙半导体,导带和价带能级分别位于4.33和7.68 eV^[15].因此,ZnO可以作为有效的电子传输层和空穴阻挡层,并且能降低活性层/电极界面的接触电阻,增大器件的并联电阻^[11].

在无机金属氧化物和活性层薄膜之间引入自组装单分子层(SAM),能够提高器件的光伏性能和电荷选择提取能力^[59].SAM层的引入具有以下优点:可以提高金属氧化物薄膜的黏附性和电荷传输特性等^[87-89],控制上层金属氧化物薄膜的生长和相分布,钝化无机物表面陷阱态和调节给受体材料之间的界面能量差^[89,90],调整无机金属氧化物和有机半导体活性层间的能级偏移,影响活性层的表面形貌^[11]等.Hau等^[59]研究了以P3HT:PC₆₀BM为活性层的器件,加入C₆₀为SAM

层修饰ZnO薄膜,器件效率由3.7%提高至4.5%,原因在于引入SAM层,透过电荷转移过程提高了无机金属氧化物和有机聚合物之间的电荷耦合,SAM层还有助于提高电荷提取和减少界面处电荷的复合损失,从而提高了器件的光伏性能.以ZnO/C₆₀为阴极修饰层、PTB7或PTB7:Th为给体,PC₇₀BM为受体的器件具有较高的光伏性能^[91],如图7所示.

溶胶凝胶法是一种常用的溶液法制备ZnO的方法^[92].Kyaw等^[60]发现,采用溶胶凝胶法制备ZnO时,当调整溶胶前驱液浓度由0.75降低到0.1 M,得到的ZnO薄膜的透光性由75%提高至95%,这提高了聚合物太阳能电池的光伏性能,器件的短路电流值由5.986 mA/cm²增大至8.858 mA/cm²^[60].ZnO薄膜的电学性质和光学性质与溶胶凝胶法制备ZnO的条件有关.醋酸锌(ZnAc)通常作为溶胶凝胶法的前驱体溶液.White等^[19]研究了以P3HT:PC₆₀BM为活性层、以ZnAc为前

图7 反向聚合物太阳能电池结构为ITO/ZnO或ZnO-C₆₀(40 nm)/PTB7:PC₇₀BM或PTB7-Th:PC₇₀BM(1:1.5, w/w, 100 nm)/MoO₃(10 nm)/Ag(100 nm)在标准光照条件下(100 mW/cm² AM1.5G)的J-V曲线图(a)和EQE曲线图(b)^[91](网络版彩图)

驱体制备ZnO薄膜为阴极修饰层的聚合物太阳能电池, 光电转换效率为2.97%。器件的光伏性能与前驱体溶液的浓度、采用溶胶凝胶法的制备过程、ZnO的膜厚等因素有关^[60]。然而, 这种方法的缺陷是制备的ZnO薄膜需要高温处理(大于300℃), 限制了ZnO在柔性衬底上的应用。随后, Sun等^[15]研究了较低温度处理(130、150、200℃)溶胶凝胶法制备的ZnO薄膜作为阴极修饰层, 应用在反向聚合物太阳能电池中。在200℃热处理下的ZnO薄膜, 电子迁移率达 $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V s})$, 以PCDTBT:PC₇₀BM为活性层的器件, 光电转换效率达6.33%, 填充因子为68.8%, 开路电压为0.88 V, 短路电流密度为10.41 mA/cm²。并且在130、150℃热处理ZnO薄膜的条件下, 器件的光电转换效率分别达到5.36%、6.03%。

电子迁移率作为ZnO薄膜的一个重要参数被广泛研究, 并且电子迁移率通过优化薄膜制备方式不断提高^[93]。Lin等^[94]研究了一系列制备方法简单、低温处理(80~180℃)的不含碳ZnO水合物作为前驱体的ZnO场效应晶体管, 得到的ZnO薄膜在400~1400 nm波长范围内透光性达97%以上, 电子迁移率达 $10 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ 以上。该方法采用的低温处理(80~180℃)使得ZnO可以应用在柔性衬底聚合物太阳能电池中。Ka等^[76]发现在热处理温度低至80℃时, 得到的ZnO薄膜可以作为有效的电子传输层。以P3HT:PC₆₀BM为活性层的反向聚合物太阳能电池光电转换效率为3.6%, 这进一步为低温制备的ZnO应用在柔性聚合物太阳能电池中提供了可行性。

纳米颗粒方法制备ZnO也是一种常用的制备ZnO薄膜的方法^[61,63,80], 然而这种方法的缺点是ZnO纳米颗粒在溶液中不稳定, 需要在溶液中加入稳定剂^[95], 并且绝缘性的含碳表面活性剂的引入, 导致纳米颗粒法制备的ZnO不适用于形成大面积均匀的薄膜。

除上述溶胶凝胶法、纳米颗粒法和ZnO水合物方法制备ZnO薄膜外, 喷雾法制备ZnO也是一种常用方法^[96~99]。掺杂金属离子Al、Ag、In、Ga等形成掺杂的ZnO薄膜也被广泛研究^[64,65,100~104]。通过掺杂金属离子可以调节ZnO的电学和光学性质, 特别是掺杂金属离子ZnO薄膜的电子迁移率比未掺杂金属离子时有显著提高。

近年来, 以非富勒烯有机半导体材料为受体的聚合物太阳能电池取得了较高的光电转换效率。Zhao

等^[105]研究了以ZnO为阴极修饰层的反向结构非富勒烯聚合物太阳能电池, 光电转化效率达到11.21%, 器件具有较宽的外量子效率(EQE)响应范围。器件以聚合物PBDB-T为给体材料, ITIC为非富勒烯受体材料, 器件高的光伏性能归因于PBDB-T和ITIC的光吸收互补和合适的能级排列, 利于电荷转移和传输(图8)。

2.3 氟化锂(LiF)

另外一种在聚合物太阳能电池中广泛采用的阴极修饰层为氟化锂(LiF)^[27,106~110]。LiF在聚合物太阳能电池中能保护聚合物薄膜避免受金属电极薄膜沉积时的破坏, 调节阴极的功函数以及在聚合物/电极界面形成一层界面偶极层有助于电子的传输^[111]。2002年, Brabec等^[27]研究发现, 在Al电极与活性层之间引入一层LiF, LiF的界面偶极作用会降低Al电极的功函数, 从而减小活性层与电极间的能量势垒, 提高电子的输出, 器件的填充因子由0.5提高到0.6。另外, 在活性层薄膜与金属阴极之间引入LiF能够对氧分子进行有效阻挡, 避免活性层薄膜受到氧分子的扩散而影响器件的稳定性^[27,74]。然而, 由于LiF具有电绝缘性, 较厚的LiF薄膜会给器件引入较大的串联电阻, 因此LiF薄膜厚度通常要求小于2 nm^[73]。但是, 2 nm厚度的LiF不足以避免Al电极沉积时高能Al原子对活性层薄膜的破坏, 因此增加LiF厚度保护活性层薄膜的同时不影响器件的光伏性能成为解决这一问题的关键。Gao等^[112]研究发现, 通过共混蒸镀C₆₀:LiF (LiF浓度为75 wt%时最优)制备30 nm厚的C₆₀:LiF复合薄膜作为阴极修饰层, 能保护活性层避免受高能Al原子的破坏, 从而提高聚合物太阳能电池的光电转换效率和器件的稳定性。然而这种方法需要精确控制C₆₀和LiF热蒸发的速率, 细微的热蒸镀速率扰动会导致共混蒸镀材料不正确的混合比例和较差的器件光伏性能^[113]。为了解决这个问题, Liu等^[73]研究发现, 可以通过交替蒸镀的方式制备五层叠层薄膜C₆₀ (2 nm)/LiF (4 nm), 器件具有较好的光伏性能。器件结构示意图如图9所示。以P3HT:PC₆₀BM为活性层, 器件的填充因子和光电转换效率分别为70.2%和3.58%, 器件在标准光照条件下的*J-V*曲线图如图10所示。器件高的光伏性能归因于5层叠层薄膜C₆₀/LiF具有良好的导电性和平整的表面形貌, 5层薄膜(图11(d)) (比单层薄膜(图11(c)))具有更致密的表面形貌。进一步研究发现, 5层叠层薄膜C₆₀/LiF作为阴极修饰层的器

图8 (a) 反向器件结构以及PBDB-T、ITIC的化学结构; (b) PBDB-T、PC₇₀BM、ITIC的归一化吸收光谱; (c) 氯苯溶液中PBDB-T在不同温度下的吸收光谱; (d) 器件中PBDB-T:PC₇₀BM和PBDB-T:ITIC的能级排列^[105]

图9 以5层C₆₀/LiF薄膜为阴极修饰层的聚合物太阳能电池结构示意图^[73] (网络版彩图)

件光电转换效率几乎不受C₆₀与LiF厚度比的影响, 因此阴极修饰层中可以包含更厚的LiF, 从而更有效地阻挡活性层被氧气和水分子扩散进入。

2.4 其他无机材料

聚合物太阳能电池中, 碱金属化合物碳酸铯Cs₂CO₃也常被用来当作阴极修饰层^[69,70]。研究发现, Cs₂CO₃阴极修饰层的电子注入性能比LiF更优异^[114]。Cs₂CO₃具有较低的功函数、可见光-近红外波长范围较高的透光性、较低的熔点以及可溶于乙醇等优点, 因此Cs₂CO₃薄膜可以通过热蒸发或溶液旋涂的方式制备。通过溶液法制备的Cs₂CO₃在不同温度(70、120、150、170、200 °C)热处理下, 功函数可由3.45 eV降低

至3.06 eV (170 °C 处理20 min)^[70]。Liao等^[70]研究了以P3HT:PC₆₀BM作为活性层的反向器件, 溶液法制备、150 °C 热处理Cs₂CO₃薄膜作为阴极修饰层的器件光伏性能达到最优, 光电转换效率为4.19%, 如图12所示。

金属氧化物In₂O₃也被用作聚合物太阳能电池的阴极修饰层, 复合薄膜In₂O₃/ZnO作为阴极修饰层在反向聚合物太阳能电池中得到较高的器件性能, 归因于与活性层材料相匹配的能级位置、平整的薄膜形貌以及在可见光-近红外区的较高的透光性^[67]。氧化锡(SnO_x)是一种透明导电材料可以作为聚合物太阳能电池的阴极修饰层^[115], 可以通过在SnO_x中掺入氟即形成FTO, 或将SnO_x与ITO混合^[11]的方式提高SnO_x的导电性和稳定性。SnO_x通常以溶胶凝胶法制备, 以锡的氯化物为前驱液, 高温处理(大于350 °C)薄膜产生SnO_x晶体^[116-118]。氧化铈(CeO_x)也是一种宽禁带半导体应用在聚合物太阳能电池中, 可以通过CeO_x悬浮液旋涂形成CeO_x薄膜^[119]。Tan等^[119]研究发现, CeO_x薄膜在活性层薄膜上可以形成纳米结晶形貌, 能够增强活性层薄膜的光吸收, 提高器件的光伏性能。以CeO_x为阴极修饰层, PBDBTDD:PC₆₀BM为活性层的正向结构器件, 光电转换效率达8.52%。Zhao等^[75]使用Ba(OH)₂作为阴极修饰层, 应用在正向结构和反向结构聚合物太阳能电

图 10 不同LiF厚度和叠层C₆₀/LiF厚度的P3HT:PC₆₀BM正向器件在标准条件下的 J - V 曲线图^[73] (网络版彩图)

图 11 硅衬底上LiF (4 nm) (a), C₆₀ (2 nm) (b), C₆₀ (2 nm)/LiF (4 nm) (c)和5层叠层薄膜C₆₀ (2 nm)/LiF (4 nm) (d)的原子力显微镜图, R.M.S.粗糙度分别为0.774、3.16、2.91和1.87 nm^[73] (网络版彩图)

池中并取得较高的光伏性能。Li课题组^[120]将乙酰丙酮锆ZrAcac作为阴极修饰层应用在聚合物太阳能电池中, 取得了较高的光伏性能, 归因于器件串联电阻降低、吸收光增加以及电荷提取能力增强使器件光电流提高, 器件的暗场电流密度与电压(J - V)曲线图以及标准光照条件下的 J - V 曲线图如图13所示。表1和表2分别总结了以上述无机材料为阴极修饰层的传统正向

结构聚合物太阳能电池和反向聚合物太阳能电池的光伏性能参数。

3 有机材料阴极修饰层

除了上面提到的无机金属氧化物、金属或金属化合物用作聚合物太阳能电池的阴极修饰层外, 水/醇溶性的有机半导体材料也常用作聚合物太阳能电池的阴

图 12 (a) 不同热处理温度的 Cs_2CO_3 为阴极修饰层的反向器件的 J - V 曲线图; (b) Cs_2CO_3 在不同热处理温度下器件的光电转换效率曲线图, 以及 Cs_2CO_3 在不同热处理温度下与水的接触角的曲线图, 内插图分别为 Cs_2CO_3 在没有热处理(I)和150°C热处理(II)下的器件的EQE响应曲线图^[70] (网络版彩图)

表 1 以无机材料为阴极修饰层的正向结构聚合物太阳能电池光伏性能参数举例

活性层	阴极修饰层	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	填充因子(FF) (%)	PCE (%)	Ref.
P3HT:PC ₆₀ BM	TiO _x (sol-gel)	0.61	11.1	66	5.0	[52]
P3HT:PC ₇₀ BM	TiO ₂ (sol-gel)	0.46	10.48	50	2.4	[53]
P3HT:PC ₇₀ BM	TiO ₂ :Cs	0.58	10.76	67	4.2	[102]
P3HT:PC ₆₀ BM	TiO ₂ NP	0.61	10.18	64	3.94	[84]
PCDTBT:PC ₇₀ BM	TiO _x	0.89	10.88	67.2	6.5	[86]
P3HT:PC ₆₀ BM	ZnO NP	0.60	11.29	47	3.16	[87]
P3HT:PC ₆₀ BM	ZnO/BA-OCH ₃	0.65	11.61	55	4.21	[87]
P3HT:PC ₆₀ BM	LiF	0.57	9.15	57.8	3.01	[73]
P3HT:PC ₆₀ BM	C ₆₀ /LiF	0.55	9.27	70.2	3.58	[73]
TQ1:PC ₇₀ BM	LiF	0.89	10.3	70	6.4	[110]
P3HT:PC ₆₀ BM	CeO _x	0.61	11.28	63.5	4.37	[119]
P3HT:ICBA	CeO _x	0.84	12.05	66.7	6.75	[119]
PBDTBD:PC ₆₀ BM	CeO _x	0.89	13.48	71	8.52	[119]
PBDT-TS1:PC ₇₀ BM	Ba(OH) ₂	0.796	17.73	68.39	9.65	[75]
PfBT4T-2OD:PC ₇₀ BM	Ba(OH) ₂	0.774	16.11	70.43	8.78	[75]
PBDT-TS1:N2200	Ba(OH) ₂	0.796	12.57	52.14	5.22	[75]
P3HT:PC ₆₀ BM	ZrAcac	0.60	10.66	66.1	4.23	[120]
PBDTBD:PC ₆₀ BM	ZrAcac	0.89	14.25	72.7	9.23	[120]
P3HT:PC ₇₀ BM	ZrAcac	0.60	10.73	62.3	4.01	[120]
PBT1:PC ₇₀ BM	ZrAcac	0.88	11.68	68.7	7.06	[120]
PBDTTT-C-T:PC ₇₀ BM	ZrAcac	0.79	15.95	60.0	7.55	[120]

极修饰层材料, 并且这类材料能够与聚合物活性层形成良好的界面接触, 还具有制备工艺简单等优点, 是一类良好的聚合物太阳能电池的阴极修饰层材

料^[34,123,124]. 常用的有机材料阴极修饰层包括聚合物材料^[35,123~139]、有机富勒烯衍生物^[140~150]以及n-型有机半导体^[8,9,151,152]等材料, 下面给予详细的介绍。

图 13 标准光照条件下, P3HT:PC₆₀BM (a), PBDBTDD:PC₆₀BM (b), P3HT:PC₇₀BM (c), PBT1:PC₇₀BM (d) 和 PBDDTTT-C-T:PC₇₀BM (e) 为活性层, 不同阴极修饰层的正向器件的 J - V 曲线图, 内插图为暗电流曲线。 (f) PBDBTDD:PC₆₀BM 在不同 ZrAcac 厚度的器件的 J - V 曲线图^[120] (网络版彩图)

3.1 聚合物阴极修饰层

醇溶性有机材料是一类常用的聚合物太阳能电池的阴极修饰层^[134-136]。聚合物太阳能电池的光伏性能极大地依赖于给体材料和醇溶性聚合物阴极修饰层的化学结构^[137]。含胺基聚芳类共轭高分子(PFN)被广泛使用为聚合物太阳能电池的阴极修饰层, 也作为电子注入层应用在其他光电器件中^[138,139]。PFN能够在电极与活性层间形成界面偶极层, 调节电极的功函数, 降低

电极与活性层间的能量势垒, 有助于电子的提取。He 等^[34]研究了以 PFN 为阴极修饰层, 以 PCDTBT:PC₇₀BM 为活性层的传统正向器件光电转换效率达到 6.55%, 对比没有阴极修饰层的器件光电转换效率仅有 3.9%, 以 Ca 为阴极修饰层的器件光电转换效率仅为 4.11%^[34]。在以 PFN 为阴极修饰层, PTB7:PC₇₀BM 为活性层的传统正向器件光电转换效率达到 8.24%^[35], 反向器件(如图 14 所示)的光电转换效率高达 9.15%^[35], 由国家太阳能光伏

表 2 以无机材料为阴极修饰层的反向结构聚合物太阳能电池光伏性能参数举例

活性层	阴极修饰层	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Ref.
P3HT:PC ₆₀ BM	TiO _x	0.56	10.8	59	3.6	[22]
PTB7:PC ₇₀ BM	TiO ₂ NP	0.701	14.36	63.49	6.39	[121]
P3HT:PC ₆₀ BM	TiO ₂ /C ₆₀	0.62	10.6	57.2	3.8	[90]
PTB7:PC ₇₀ BM	TiO ₂ :Cs	0.718	14.73	66.29	7.01	[121]
PBDTTT-C:PC ₇₀ BM	TiO ₂ :Cs	0.699	14.33	63.22	6.33	[121]
PBDTT-DPP:PC ₇₀ BM	TiO ₂ :Cs	0.717	12.41	62.52	5.56	[121]
P3HT:PC ₆₀ BM	ZnO	0.63	10.8	55.4	3.74	[59]
P3HT:PC ₆₀ BM	ZnO/C ₆₀	0.63	12.0	60.6	4.54	[59]
PTB7:PC ₇₀ BM	ZnO	0.70	13.75	69	6.65	[91]
PTB7:PC ₇₀ BM	ZnO/C ₆₀	0.73	15.41	73.0	8.21	[91]
PTB7-Th:PC ₇₀ BM	ZnO	0.79	14.02	69.1	7.64	[91]
PTB7-Th:PC ₇₀ BM	ZnO/C ₆₀	0.80	15.73	74.3	9.35	[91]
PBDB-T:PC ₇₀ BM	ZnO	0.853	12.8	68.2	7.45	[105]
PBDB-T:ITIC	ZnO	0.899	16.81	74.2	11.21	[105]
PBDT-DTNT:PC ₇₀ BM	ZnO	0.69	15.2	55	6.1	[122]
PCDTBT:PC ₇₀ BM	ZnO	0.88	10.41	68.8	6.33	[15]
PBDTTT-C:PC ₇₀ BM	ZnO	0.701	14.55	63.8	6.51	[121]
PBDTT-DPP:PC ₇₀ BM	ZnO	0.737	13.65	65.55	6.59	[121]
P3HT:PC ₆₀ BM	ZnO:Ga	0.42	11.7	39.7	1.95	[104]
P3HT:PC ₆₀ BM	ZnO:Al	0.62	9.00	53.6	2.98	[65]
P3HT:ICBA	ZnO/TiO ₂	0.79	11.3	63	5.6	[92]
P3HT:PC ₆₀ BM	Cs ₂ CO ₃	0.59	11.13	64	4.19	[70]
P3HT:PC ₆₀ BM	SnO _x	0.52	10.4	55	3.0	[115]
PBDTPD:PC ₆₀ BM	In ₂ O ₃ /ZnO	0.69	11.5	40	3.12	[67]
PBDT-TS1:PC ₇₀ BM	Ba(OH) ₂	0.787	17.94	67.42	9.52	[75]
PfBT4T-2OD:PC ₇₀ BM	Ba(OH) ₂	0.772	17.14	68.18	9.02	[75]
PBDT-TS1:N2200	Ba(OH) ₂	0.802	12.50	47.76	4.79	[75]

产品质量监督检验中心(CPVT)认证的反向器件的光电转换效率为9.24%^[35]. 高的器件光伏性能归因于器件引入阴极修饰层PFN后形成界面偶极层, 增强了器件的内建电场, 提高电子传输性能, 消除空间电荷的累积. 并且, PFN的引入提高了器件内建电场和电子迁移率, 能够降低电子转移过程中电荷的复合损失^[34]. 侧链带有胺基基团的聚茚类衍生物PFN-Br^[122]、PSFNBr^[131]、PFN-OX^[125,126], 铵盐WPF-oxy-F和WPF-6-oxy-F^[127]、P3TMAHT和PF2/6-b-P3TMAHT^[123], 膦酰基团PF-EP^[128], 金属离子插层PFCn6:K⁺^[129], 以及带有胺基的聚乙烯亚胺PEI^[124]和PEIE^[130]等作为阴极修饰层

应用在聚合物太阳能电池中并取得了较高的光伏性能. WPF-oxy-F和WPF-6-oxy-F共轭聚合物主链有较高的电导性, 侧链可以形成较大的界面偶极^[127], 应用在不同功函数金属电极(铝、银、金、铜)的聚合物太阳能电池中都具有较高的光伏性能. 侧链带有膦酰基团聚(9,9-双(60-二乙氧基膦酰基己基)茚)(PF-EP)材料使聚合物有较好的溶解性而不影响其电荷传输性能^[128]. PF-EP作为阴极修饰层的光伏器件提高了器件的并联电阻和电荷收集率^[128], 从而能够提高器件的光伏性能. 以金属离子插层PFCn6:K⁺为阴极修饰层的器件具有较高的光伏性能, 不仅归因于阴极修饰层提高

图 14 (a) 反向器件的结构示意图, 内插图分别为PFN和PTB7的分子式; (b) 正向器件的能级位置示意图; (c) 反向器件的能级位置示意图^[35] (网络版彩图)

了电导率, 形成界面偶极利于电子的提取和传输, 而且PFCn6:K⁺薄膜调控了器件内部光学强度的分布, 起到了光学缓冲层的作用. Zhou等研究发现, 带有胺基的聚乙烯亚胺(PEI)^[124]和聚乙烯亚胺(PEIE)^[130,132,133]可以通过形成界面偶极层, 有效地降低金属电极的功函数, 利于电子的提取和传输, 并且PEI或PEIE厚度仅需小于10 nm, 能够在湿法条件下制备, 适用于制备大面积卷对卷聚合物太阳能电池. 进而, Jin等^[133]以PEIE作为聚电解质, 引入到ITO与ZnO纳米棒之间, 以PTB7:PC₇₁BM为活性层, 由于PEIE层抑制了ZnO纳米棒表面的氧缺陷, 提高了电荷迁移率以及降低了器件的漏电流. 器件的光电转换效率达8.91%, 同时器件在空气中放置326 d后仍然表现出极高的稳定性. 水溶性聚氧化乙烯(PEO)也被用作聚合物太阳能电池的阴极修饰层^[111], 由于能够提高器件的内建电场, 从而提高器件

的光伏性能, 但是PEO材料因其具有绝缘性而限制了应用^[127].

3.2 富勒烯衍生物阴极修饰层

相比聚合物材料而言, 富勒烯衍生物和n-型有机小分子材料具有易提纯、单分散性、结构明确、没有末端缺陷、合成产物可重复性高等优点. 富勒烯衍生物具有n型半导体的特性, 电子迁移率较高, 最突出的优点是其与器件中常用的受体材料即富勒烯衍生物(PCBM)具有良好的能级匹配性, 利于高效的电子传输, 可以作为一种良好的聚合物太阳能电池的阴极修饰层. 带有不同极性基团的富勒烯衍生物已被成功设计和合成, 如带有胺基^[140,141]、铵盐(PCBDAN和PCBDANI)^[141]、磷酸(B-PCPO)^[142]、含氟烷基(F-PCBM)^[144]、聚乙二醇(PEGN-C₆₀)^[143]等, 并被用作聚合物太阳能电池的阴极

图 15 P3HT:PC₆₀BM为活性层、不同阴极修饰层的器件对比. (a) 标准光照条件下的 J - V 曲线图; (b) EQE响应谱图^[141]

图 16 (a) 以PTB7:PC₇₀BM为活性层, 不同阴极的正向器件ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC₇₀BM/阴极修饰层/Al的 J - V 曲线; (b) 器件的EQE响应曲线; (c) 不同厚度的PDINO的器件的 J - V 曲线, 厚度为10 nm器件光伏性能最优; (d) 不同厚度的PDIN的器件的 J - V 曲线, 厚度为14 nm器件光伏性能最优^[151] (网络版彩图)

修饰层. 以富勒烯衍生物为阴极修饰层的器件光伏性能达到甚至优于以传统Ca等金属为阴极修饰层的器件. 原因在于在阴极修饰层处可形成界面偶极, 使得活性层与电极之间形成良好的欧姆接触, 同时阻止了金属Al原子向活性层的扩散影响器件的光伏性能. Zhang等^[140]合成了一种带胺基的富勒烯衍生物(DMAPA-C₆₀), 这种材料比其他富勒烯衍生物具有合成简单的突出优点, 末端的胺基在界面处可以形成偶极, 促进电子的传输. 以DMAPA-C₆₀为阴极修饰层、不同活性层体系的聚合物太阳能电池都达到了较高的光伏性能. Li等^[141]合成了一种带有胺基的富勒烯衍生物(PCBDAN和PCBDANI), 用作聚合物太阳能电池中的阴极修饰层, 并在不同活性层体系P3HT:PC₆₀BM(图15)、P3HT:ICBA和PBDTTT-C-T:PC₇₀BM器件中都取得了较高的光伏性能. 一些自组装^[59,88,145,146]、交联性^[147-149]、溶剂正交^[150]的富勒烯衍生物作为阴极修饰层已被合成并应用到聚合物太阳能电池中.

3.3 N-型有机半导体阴极修饰层(PDINO等)

由于膜层太厚会影响电荷的传输, 进而影响聚合物太阳能电池的光伏性能, 因此常用的有机材料阴极修饰层其薄膜厚度需要控制在10 nm以下, 这限制了其在聚合物太阳能电池中的应用. 研发能够在较大厚度范围内有较高电导率的有机材料成为解决这一问题的关键. 2014年, Zhang等^[8,9,151]合成了有机小分子非富勒烯衍生物茚酰亚胺衍生物PDIN、PDINO, 并将其用作聚合物太阳能电池的阴极修饰层, 取得了较高的光伏性能. 这类材料具有环境友好, 可进行溶液加工的优点, 并且具有高的导电性能, 电导率达到 10^{-5} S/cm, 使得其厚度在6~25 nm范围内变化都不影响器件的光伏性能^[151]. 研究发现, 这种阴极修饰层能够使在空气中稳定、具有高功函数的金属(金、银)可以用作正向结构聚合物太阳能电池的阴极^[151], 避免了低功函数Al等电极引入的器件不稳定性. 在以PTB7:PC₇₀BM为活性层的器件中, 以PDINO为阴极修饰层的器件光电转换效率达8.24%, 远高于以活性金属Ca为阴极修饰层的器件(6.98%)^[151], 如图16所示, 归因于PDIN、PDINO具有大的共轭面结构和较高的电子亲和势, 有助于电子的传输. 这一类有机小分子材料具有普遍适用性, 在不同活性层材料的器件中都取得了较高的光伏性能^[8]. Ouyang等^[152]采用小分子材料(((甲基(4-磺酰基丁基)

铵基)双(丙烷3,1-二基))双(二甲基铵二基))双-(丁烷-1-磺酸酯)(MSAPBS)为阴极修饰层, 以PTB7:PC₇₀BM为活性层的传统正向器件光电转换效率为10.02%, 短路电流密度值为 19.37 mA/cm^2 , 如图17所示, 归因于材料

图17 结构为ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC₇₀BM/MSAPBS/AI的传统正向器件的光伏性能. (a) 标准光照条件下的J-V曲线对比, 阴极修饰层分别为20 nm Ca (黑色), 10 nm PFN (绿色), 8 nm MSAPBS (红色); (b) 阴极修饰层分别为20 nm Ca (黑色)和8 nm MSAPBS的EQE响应曲线; (c) 阴极修饰层为8 nm MSAPBS的器件的J-V曲线^[152] (网络版彩图)

与活性层和电极之间形成较好的界面接触和具有较高的电子迁移率. Li课题组^[8]最新研究报道了一类中间带隙二维共轭聚合物作为给体材料, 窄带隙小分子非富勒烯材料ITIC作为受体, 应用PDINO作为阴极修饰层的聚合物太阳能电池, 光电转换效率达到9.53%. 原因在于二维共轭聚合物的共轭侧链可以调控电子的传输; 给体HOMO能级具有与受体材料相近的HOMO能级, 可以有效地增大器件开路电压; 相比于其他传统聚合物给体材料, 这一类材料的吸收红移, 增大了活性层的吸收, 材料的结晶性更好, 更易于电荷传输.

另外, 有文献报道将有机材料PFN-Br、PFN-OX与无机材料ZnO结合形成阴极修饰层用在聚合物太阳能电池中获得了较高的光伏性能^[122,125]. 在ZnO中掺入少量的吸收光的材料染料PBI-H, 虽然有轻微的吸收光, 但极大地提高了薄膜的电导率到 4.5×10^{-5} S/cm, 使薄膜在30~60 nm范围内都有很高的电导率, 在以PTB7-Th:PC₇₀BM为活性层的聚合物太阳能电池中光电转换效率为10.5%^[153]. 除具有高的电导率外, 原因还在于ZnO:PBI-H薄膜具有良好的平整性(表面粗糙度为0.913 nm), 高的电子迁移率以及功函数与PC₇₀BM的LUMO能级更匹配易于电子的提取和传输^[153]. 图18列出几种常用的有机材料阴极修饰层的化

学结构. 表3和4分别总结了以上述有机材料为阴极修饰层的传统正向结构聚合物太阳能电池和反向聚合物太阳能电池的光伏性能参数.

4 结论与展望

聚合物太阳能电池阴极修饰层对器件的光伏性能起至关重要的作用. 阴极修饰层的能级位置、光学特性、电学特性以及表面形貌等因素是用来衡量一个材料是否可以成为合适的阴极修饰层应用在聚合物太阳能电池中的重要指标. 本文从无机材料和有机材料两方面详细介绍了阴极修饰层的研究进展. 常用的无机材料包括金属氧化物、金属化合物等, 常用的有机材料包括聚合物材料、富勒烯衍生物以及非富勒烯衍生物. 金属氧化物可避免活泼金属如Ca等引入造成的器件的不稳定性, 尤其在反向器件中, 金属氧化物具有良好的透光性利于吸收光透过到达活性层. 有机材料因其能够与活性层、电极形成更理想的界面接触而有利于电子的传输, 富勒烯衍生物因其与活性层受体材料的LUMO能级持平利于电子的提取, 但薄膜较厚会影响器件的光伏性能. 非富勒烯材料以其独特的高电导率使其在较大的厚度范围内不影响器件的光伏性能. 总之, 不断研发新型化学结构、优化制备方法使其具有高电子迁移率、较高的透光性、平

图 18 有机阴极修饰层化学结构

表3 以有机材料为阴极修饰层的正向结构聚合物太阳能电池光伏性能参数举例

活性层	阴极修饰层	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Ref.
PECz-DTQx: PC ₇₀ BM	PFN	0.81	11.4	65.8	6.07	[137]
PCDTBT:PC ₇₀ BM	PFN	0.90	12.1	62	6.55	[34]
PCDTBT:PC ₇₀ BM	PFN/Ca	0.90	12.7	59	6.79	[34]
PTB7:PC ₇₀ BM	PFN	0.76	15.75	70.2	8.37	[34]
PFOTBT:PC ₆₀ BM	PFN	1.04	8.56	47.75	4.25	[131]
PFOTBT:PC ₆₀ BM	PFN-Br	1.06	8.92	47.21	4.46	[131]
PFOTBT:PC ₆₀ BM	PSFN	1.04	8.98	49.33	4.60	[131]
PFOTBT:PC ₆₀ BM	PSFNBr	1.04	9.36	47.93	4.67	[131]
P3HT:PC ₆₀ BM	WPF-oxy-F	0.62	9.89	59	3.67	[127]
P3HT:PC ₆₀ BM	WPF-6-oxy-F	0.64	10.08	60	3.89	[127]
PCDTBT:PC ₇₀ BM	P3TMAHT	0.86	10.8	66	6.1	[123]
PCDTBT:PC ₇₀ BM	PF2/6-b- P3TMAHT	0.89	10.6	67	6.2	[123]
P3HT:PC ₆₀ BM	PF-EP	0.64	9.01	59	3.38	[128]
P3HT:ICBA	PFCn6:K ⁺	0.89	10.96	70.6	6.88	[129]
P3HT:ICBA	PFCn6:K ⁺ /Ca	0.89	11.65	72.6	7.5	[129]
P3HT:IPC ₆₀ BM	PFCn6:K ⁺	0.85	11.21	65.2	6.21	[129]
P3HT:IPC ₆₀ BM	PFCn6:K ⁺ /Ca	0.86	10.93	70.6	6.63	[129]
P3HT:PC ₆₀ BM	PEO	0.54	9.26	48	2.41	[127]
P3HT:PC ₆₀ BM	DMAPA-C ₆₀	0.63	9.14	67.78	3.88	[140]
PBDTTT-C:PC ₇₀ BM	DMAPA-C ₆₀	0.72	14.08	61.81	6.29	[140]
PBDTTT-C-T:PC ₇₀ BM	DMAPA-C ₆₀	0.79	14.89	62.93	7.42	[140]
P3HT:PC ₆₀ BM	PCBDAN	0.61	10.73	63.6	4.16	[141]
P3HT:ICBA	PCBDAN	0.82	10.41	64	5.46	[141]
PBDTTT-C-T/PC ₇₀ BM	PCBDAN	0.78	17.36	56.9	7.70	[141]
P3HT:PC ₆₀ BM	PCBDANI	0.60	10.31	63.7	3.94	[141]
P3HT:ICBA	PCBDANI	0.83	10.54	66.4	5.8	[141]
PBDTTT-C-T/PC ₇₀ BM	PCBDANI	0.78	17.29	57	7.69	[141]
P3HT:PC ₆₀ BM	F-PCBM	0.57	9.51	70	3.79	[144]
P3HT:PC ₆₀ BM	PEGN-C ₆₀	0.626	9.21	66.6	3.84	[143]
PBDTTT-C:PC ₇₀ BM	PEGN-C ₆₀	0.735	13.99	60.48	6.22	[143]
PBDTTT-C-T:PC ₇₀ BM	PEGN-C ₆₀	0.794	14.79	63.42	7.45	[143]
PTB7:PC ₇₀ BM	PDINO	0.75	15.00	73.3	8.24	[151]
PTB7:PC ₇₀ BM	PDIN	0.76	14.29	71.23	7.68	[151]
PTB7:PC ₇₀ BM	MSAPBS	0.76	19.25	68.1	10.02	[152]
J52:ITIC	PDINO	0.73	13.11	57.8	5.51	[8]
J60:ITIC	PDINO	0.91	16.33	60.38	8.97	[8]
J61:ITIC	PDINO	0.89	17.43	61.48	9.53	[8]

表 4 以有机材料为阴极修饰层的反向结构聚合物太阳能电池光伏性能参数举例

活性层	阴极修饰层	V_{oc}	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	Ref.
PTB7:PC ₇₀ BM	PFN	0.74	17.2	72	9.15	[35]
PTB7-Th:PC ₇₀ BM	PFN	0.825	17.43	73.78	10.61	[154]
PBDT-DTNT:PC ₇₀ BM	ZnO/PFN-Br	0.75	17.4	61	8.4	[122]
P3HT:ICBA	PEIE	0.81	11.00	66	5.9	[124]
PBDTTT-C:PC ₆₁ BM	PEIE	0.67	15.2	57	5.9	[130]
PTB7:PC ₇₀ BM	PEIE	0.74	16.88	63.86	7.99	[133]
PTB7:PC ₇₀ BM	PEIE/ZnO-R	0.74	16.98	70.78	8.86	[133]
PTB7:PC ₇₀ BM	ZnO-R/PEIE	0.72	15.69	62.44	7.06	[133]
PCDTBT:PC ₇₀ BM	B-PCPO	0.89	9.5	61.7	6.2	[142]
PTB7:PC ₇₀ BM	PFN-OX	0.75	16.65	72	8.99	[125]
PTB7:PC ₇₀ BM	ZnO/PFN-OX	0.75	16.63	74.4	9.28	[125]
PBDTTT-C-T:PC ₇₀ BM	PFN-OX	0.77	17.7	67.0	9.13	[126]
PTB7:PC ₇₀ BM	ZnO/PBI-H	0.753	17.18	70.42	9.01	[153]
PTB7-Th:PC ₇₀ BM	ZnO/PBI-H	0.815	17.54	72.76	10.48	[153]

整的表面形貌、可以与活性层和电极形成欧姆接触等成为研究聚合物太阳能电池阴极修饰层的重要方

向,对推动研发具有高光电转换效率的聚合物太阳能电池以及未来商业化应用有重要的作用。

参考文献

- Heeger AJ. *Adv Mater*, 2014, 26: 10–28
- Li Y. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 723–733
- Hoke ET, Vandewal K, Bartelt JA, Mateker WR, Douglas JD, Noriega R, Graham KR, Fréchet JMJ, Salleo A, McGehee MD. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 220–230
- Yaacobi-Gross N, Treat ND, Pattanasattayavong P, Faber H, Perumal AK, Stingelin N, Bradley DDC, Stavrinou PN, Heeney M, Anthopoulos TD. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1401529
- Chiang CK, Fincher CR Jr., Park YW, Heeger AJ, Shirakawa H, Louis EJ, Gau SC, MacDiarmid AG. *Phys Rev Lett*, 1977, 39: 1098–1101
- Cheng YJ, Yang SH, Hsu CS. *Chem Rev*, 2009, 109: 5868–5923
- Zhang S, Ye L, Hou J. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1502529
- Bin H, Zhang ZG, Gao L, Chen S, Zhong L, Xue L, Yang C, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 4657–4664
- Gao L, Zhang ZG, Xue L, Min J, Zhang J, Wei Z, Li Y. *Adv Mater*, 2016, 28: 1884–1890
- Ye L, Zhang S, Zhao W, Yao H, Hou J. *Chem Mater*, 2014, 26: 3603–3605
- Wang F, Tan Z, Li Y. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 1059–1091
- Cui C, Wong WY, Li Y. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2276–2284
- Li G, Shrotriya V, Huang J, Yao Y, Moriarty T, Emery K, Yang Y. *Nat Mater*, 2005, 4: 864–868
- Zhao DW, Tan ST, Ke L, Liu P, Kyaw AKK, Sun XW, Lo GQ, Kwong DL. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2010, 94: 985–991
- Sun Y, Seo JH, Takacs CJ, Seifert J, Heeger AJ. *Adv Mater*, 2011, 23: 1679–1683
- Wang K, Liu C, Meng T, Yi C, Gong X. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 2937–2975
- Chen CC, Dou L, Gao J, Chang WH, Li G, Yang Y. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 2714
- Li SS, Tu KH, Lin CC, Chen CW, Chhowalla M. *ACS Nano*, 2010, 4: 3169–3174
- White MS, Olson DC, Shaheen SE, Kopidakis N, Ginley DS. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 143517
- Hau SK, Yip HL, Baek NS, Zou J, O'Malley K, Jen AKY. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 253301

- 21 Oo TZ, Devi Chandra R, Yantara N, Prabhakar RR, Wong LH, Mathews N, Mhaisalkar SG. *Org Electron*, 2012, 13: 870–874
- 22 Waldauf C, Morana M, Denk P, Schilinsky P, Coakley K, Choulis SA, Brabec CJ. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 233517
- 23 Zhao J, Li Y, Yang G, Jiang K, Lin H, Ade H, Ma W, Yan H. *Nat Energy*, 2016, 1: 15027
- 24 Tang CW. *Appl Phys Lett*, 1986, 48: 183–185
- 25 Sariciftci NS, Smilowitz L, Heeger AJ, Wudl F. *Synth Met*, 1993, 59: 333–352
- 26 Yu G, Gao J, Hummelen JC, Wudl F, Heeger AJ. *Science*, 1995, 270: 1789–1791
- 27 Brabec CJ, Shaheen SE, Winder C, Sariciftci NS, Denk P. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 1288–1290
- 28 Brabec CJ. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2004, 83: 273–292
- 29 Kim JY, Lee K, Coates NE, Moses D, Nguyen TQ, Dante M, Heeger AJ. *Science*, 2007, 317: 222–225
- 30 Liang Y, Wu Y, Feng D, Tsai ST, Son HJ, Li G, Yu L. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 56–57
- 31 Liang Y, Feng D, Wu Y, Tsai ST, Li G, Ray C, Yu L. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 7792–7799
- 32 He Y, Chen HY, Hou J, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 1377–1382
- 33 Zhao G, He Y, Li Y. *Adv Mater*, 2010, 22: 4355–4358
- 34 He Z, Zhong C, Huang X, Wong WY, Wu H, Chen L, Su S, Cao Y. *Adv Mater*, 2011, 23: 4636–4643
- 35 He Z, Zhong C, Su S, Xu M, Wu H, Cao Y. *Nat Photon*, 2012, 6: 593–597
- 36 You J, Dou L, Yoshimura K, Kato T, Ohya K, Moriarty T, Emery K, Chen CC, Gao J, Li G, Yang Y. *Nat Commun*, 2013, 4: 1446
- 37 Liu Y, Zhao J, Li Z, Mu C, Ma W, Hu H, Jiang K, Lin H, Ade H, Yan H. *Nat Commun*, 2014, 5: 5293
- 38 Chen JD, Cui C, Li YQ, Zhou L, Ou QD, Li C, Li Y, Tang JX. *Adv Mater*, 2015, 27: 1035–1041
- 39 Zhang S, Ye L, Zhao W, Yang B, Wang Q, Hou J. *Sci China Chem*, 2015, 58: 248–256
- 40 Lin Y, Wang J, Zhang ZG, Bai H, Li Y, Zhu D, Zhan X. *Adv Mater*, 2015, 27: 1170–1174
- 41 Li S, Ye L, Zhao W, Zhang S, Mukherjee S, Ade H, Hou J. *Adv Mater*, 2016, 28: 9423–9429
- 42 de Jong MP, van IJendoorn LJ, de Voigt MJA. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 2255–2257
- 43 Jin R, Levermore PA, Huang J, Wang X, Bradley DDC, deMello JC. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 3455
- 44 Krebs FC, Norrman K. *Prog Photovolt-Res Appl*, 2007, 15: 697–712
- 45 Zhang F, Xu X, Tang W, Zhang J, Zhuo Z, Wang J, Wang J, Xu Z, Wang Y. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95: 1785–1799
- 46 Jørgensen M, Norrman K, Krebs FC. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2008, 92: 686–714
- 47 Steim R, Kogler FR, Brabec CJ. *J Mater Chem*, 2010, 20: 2499
- 48 Ratcliff EL, Meyer J, Steirer KX, Garcia A, Berry JJ, Ginley DS, Olson DC, Kahn A, Armstrong NR. *Chem Mater*, 2011, 23: 4988–5000
- 49 Hains AW, Liu J, Martinson ABF, Irwin MD, Marks TJ. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 595–606
- 50 Blom PWM, Mihailetchi VD, Koster LJA, Markov DE. *Adv Mater*, 2007, 19: 1551–1566
- 51 Lee K, Kim JY, Park SH, Kim SH, Cho S, Heeger AJ. *Adv Mater*, 2007, 19: 2445–2449
- 52 Kim JY, Kim SH, Lee HH, Lee K, Ma W, Gong X, Heeger AJ. *Adv Mater*, 2006, 18: 572–576
- 53 Park MH, Li JH, Kumar A, Li G, Yang Y. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 1241–1246
- 54 Tao C, Ruan S, Zhang X, Xie G, Shen L, Kong X, Dong W, Liu C, Chen W. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 193307
- 55 Yang T, Cai W, Qin D, Wang E, Lan L, Gong X, Peng J, Cao Y. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 6849–6853
- 56 Bai S, Wu Z, Xu X, Jin Y, Sun B, Guo X, He S, Wang X, Ye Z, Wei H, Han X, Ma W. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 203906
- 57 Kyaw AKK, Wang DH, Gupta V, Zhang J, Chand S, Bazan GC, Heeger AJ. *Adv Mater*, 2013, 25: 2397–2402
- 58 Mohd Yusoff AR, Kim HP, Jang J. *Org Electron*, 2013, 14: 858–861
- 59 Hau SK, Yip HL, Ma H, Jen AKY. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 233304
- 60 Kyaw AKK, Sun XW, Jiang CY, Lo GQ, Zhao DW, Kwong DL. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 221107
- 61 Krebs FC. *Org Electron*, 2009, 10: 761–768
- 62 Krebs FC. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, 93: 465–475
- 63 Krebs FC, Gevorgyan SA, Alstrup J. *J Mater Chem*, 2009, 19: 5442
- 64 Stubhan T, Oh H, Pinna L, Krantz J, Litzov I, Brabec CJ. *Org Electron*, 2011, 12: 1539–1543
- 65 Stubhan T, Salinas M, Ebel A, Krebs FC, Hirsch A, Halik M, Brabec CJ. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 532–535
- 66 Gaceur M, Dkhil SB, Duché D, Bencheikh F, Simon JJ, Escoubas L, Mansour M, Guerrero A, Garcia-Belmonte G, Liu X, Fahlman M, Dachraoui W, Diallo AK, Videlot-Ackermann C, Margeat O, Ackermann J. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 243–253
- 67 Peng Y, Yaacobi-Gross N, Perumal AK, Faber HA, Vourlias G, Patsalas PA, Bradley DDC, He Z, Anthopoulos TD. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 243302
- 68 Qin M, Ma J, Ke W, Qin P, Lei H, Tao H, Zheng X, Xiong L, Liu Q, Chen Z, Lu J, Yang G, Fang G. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8: 8460–8466

- 69 Li G, Chu CW, Shrotriya V, Huang J, Yang Y. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 253503
- 70 Liao HH, Chen LM, Xu Z, Li G, Yang Y. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 173303
- 71 Lee YI, Youn JH, Ryu MS, Kim J, Moon HT, Jang J. *Org Electron*, 2011, 12: 353–357
- 72 Chen FC, Wu JL, Hsieh KH, Chen WC, Lee SW. *Org Electron*, 2008, 9: 1132–1135
- 73 Liu X, Lee JY, Guo LJ. *Org Electron*, 2013, 14: 469–474
- 74 Huang CJ, Grozea D, Turak A, Lu ZH. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 033107
- 75 Zhao W, Ye L, Zhang S, Yao H, Sun M, Hou J. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 27322–27329
- 76 Ka Y, Lee E, Park SY, Seo J, Kwon DG, Lee HH, Park Y, Kim YS, Kim C. *Org Electron*, 2013, 14: 100–104
- 77 Roy A, Park SH, Cowan S, Tong MH, Cho S, Lee K, Heeger AJ. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 013302
- 78 Loudice A, Rizzo A, De Marco L, Belviso MR, Caputo G, Cozzoli PD, Gigli G. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 3987
- 79 Choi H, Tamilavan V, Lee DY, Kim S, Lee J, Jung YK, Oh SH, Jeong J, Hyun MH, Park SH, Kim K. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2016, 153: 131–137
- 80 Gilot J, Barbu I, Wienk MM, Janssen RAJ. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 113520
- 81 Kyaw AKK, Wang DH, Wynands D, Zhang J, Nguyen TQ, Bazan GC, Heeger AJ. *Nano Lett*, 2013, 13: 3796–3801
- 82 Zilberberg K, Trost S, Meyer J, Kahn A, Behrendt A, Lützenkirchen-Hecht D, Frahm R, Riedl T. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 4776–4783
- 83 Ma H, Yip HL, Huang F, Jen AKY. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1371–1388
- 84 Salim T, Yin Z, Sun S, Huang X, Zhang H, Lam YM. *ACS Appl Mater Interf*, 2011, 3: 1063–1067
- 85 Hayakawa A, Yoshikawa O, Fujieda T, Uehara K, Yoshikawa S. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 163517
- 86 Sun Y, Takacs CJ, Cowan SR, Seo JH, Gong X, Roy A, Heeger AJ. *Adv Mater*, 2011, 23: 2226–2230
- 87 Yip HL, Hau SK, Baek NS, Ma H, Jen AKY. *Adv Mater*, 2008, 20: 2376–2382
- 88 Yip HL, Hau SK, Baek NS, Jen AKY. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 193313
- 89 Goh C, Scully SR, McGehee MD. *J Appl Phys*, 2007, 101: 114503–114503
- 90 Hau SK, Yip HL, Acton O, Baek NS, Ma H, Jen AKY. *J Mater Chem*, 2008, 18: 5113
- 91 Liao SH, Jhuo HJ, Cheng YS, Chen SA. *Adv Mater*, 2013, 25: 4766–4771
- 92 Lin YH, Yang PC, Huang JS, Huang GD, Wang IJ, Wu WH, Lin MY, Su WF, Lin CF. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95: 2511–2515
- 93 Faber H, Burkhardt M, Jedaa A, Kälblein D, Klauk H, Halik M. *Adv Mater*, 2009, 21: 3099–3104
- 94 Lin YH, Faber H, Zhao K, Wang Q, Amassian A, McLachlan M, Anthopoulos TD. *Adv Mater*, 2013, 25: 4340–4346
- 95 Krebs FC, Thomann Y, Thomann R, Andreasen JW. *Nanotechnology*, 2008, 19: 424013
- 96 Adamopoulos G, Thomas S, Bradley DDC, McLachlan MA, Anthopoulos TD. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 123503
- 97 Adamopoulos G, Bashir A, Gillin WP, Georgakopoulos S, Shkunov M, Baklar MA, Stingelin N, Bradley DDC, Anthopoulos TD. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 525–531
- 98 Adamopoulos G, Thomas S, Wöbkenberg PH, Bradley DDC, McLachlan MA, Anthopoulos TD. *Adv Mater*, 2011, 23: 1894–1898
- 99 Thomas SR, Adamopoulos G, Anthopoulos TD. *J Display Technol*, 2013, 9: 688–693
- 100 Lin YH, Thomas SR, Faber H, Li R, McLachlan MA, Patsalas PA, Anthopoulos TD. *Adv Electron Mater*, 2016, 2: 1600070
- 101 Khan F, Baek SH, Kim JH. *J Alloys Compd*, 2016, 682: 232–237
- 102 Wang R, Xin JH, Yang Y, Liu H, Xu L, Hu J. *Appl Surf Sci*, 2004, 227: 312–317
- 103 Su J, Li H, Huang Y, Xing X, Zhao J, Zhang Y. *Nanoscale*, 2011, 3: 2182–2187
- 104 Shin KS, Lee KH, Lee HH, Choi D, Kim SW. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 15782–15785
- 105 Zhao W, Qian D, Zhang S, Li S, Inganäs O, Gao F, Hou J. *Adv Mater*, 2016, 28: 4734–4739
- 106 Hung LS, Tang CW, Mason MG. *Appl Phys Lett*, 1997, 70: 152–154
- 107 Seo J, Park S, Chan Kim Y, Jeon NJ, Noh JH, Yoon SC, Seok SI. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2642
- 108 Liu Q, Liu Z, Zhang X, Zhang N, Yang L, Yin S, Chen Y. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 223303
- 109 Kim MS, Kim BG, Kim J. *ACS Appl Mater Interf*, 2009, 1: 1264–1269
- 110 Shao S, Liu J, Bergqvist J, Shi S, Veit C, Würfel U, Xie Z, Zhang F. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 349–355
- 111 Zhang F, Ceder M, Inganäs O. *Adv Mater*, 2007, 19: 1835–1838
- 112 Gao D, Helander MG, Wang ZB, Puzzo DP, Greiner MT, Lu ZH. *Adv Mater*, 2010, 22: 5404–5408
- 113 Frantz JA, Bekele RY, Nguyen VQ, Sanghera JS, Bruce A, Frolov SV, Cyrus M, Aggarwal ID. *Thin Solid Films*, 2011, 519: 7763–7765
- 114 Huang J, Li G, Wu E, Xu Q, Yang Y. *Adv Mater*, 2006, 18: 114–117
- 115 Trost S, Zilberberg K, Behrendt A, Riedl T. *J Mater Chem*, 2012, 22: 16224
- 116 Elangovan E, Ramamurthi K. *Thin Solid Films*, 2005, 476: 231–236

- 117 Lee SY, Park BO. *Thin Solid Films*, 2006, 510: 154–158
- 118 Shanthi S, Subramanian C, Ramasamy P. *Mater Sci Eng-B*, 1999, 57: 127–134
- 119 Tan Z, Li L, Li C, Yan L, Wang F, Xu J, Yu L, Song B, Hou J, Li Y. *Adv Mater Interf*, 2014, 1: 1400197
- 120 Tan Z, Li S, Wang F, Qian D, Lin J, Hou J, Li Y. *Sci Rep*, 2014, 4: 4691
- 121 You J, Chen CC, Dou L, Murase S, Duan HS, Hawks SA, Xu T, Son HJ, Yu L, Li G, Yang Y. *Adv Mater*, 2012, 24: 5267–5272
- 122 Yang T, Wang M, Duan C, Hu X, Huang L, Peng J, Huang F, Gong X. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 8208
- 123 Seo JH, Gutacker A, Sun Y, Wu H, Huang F, Cao Y, Scherf U, Heeger AJ, Bazan GC. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 8416–8419
- 124 Zhou Y, Fuentes-Hernandez C, Shim J, Meyer J, Giordano AJ, Li H, Winget P, Papadopoulos T, Cheun H, Kim J, Fenoll M, Dindar A, Haske W, Najafabadi E, Khan TM, Sojoudi H, Barlow S, Graham S, Brédas JL, Marder SR, Kahn A, Kippelen B. *Science*, 2012, 336: 327–332
- 125 Zhang K, Zhong C, Liu S, Mu C, Li Z, Yan H, Huang F, Cao Y. *ACS Appl Mater Interf*, 2014, 6: 10429–10435
- 126 Guo X, Zhang M, Ma W, Ye L, Zhang S, Liu S, Ade H, Huang F, Hou J. *Adv Mater*, 2014, 26: 4043–4049
- 127 Oh SH, Na SI, Jo J, Lim B, Vak D, Kim DY. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1977–1983
- 128 Zhao Y, Xie Z, Qin C, Qu Y, Geng Y, Wang L. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, 93: 604–608
- 129 Liao SH, Li YL, Jen TH, Cheng YS, Chen SA. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 14271–14274
- 130 Zhou Y, Fuentes-Hernandez C, Shim JW, Khan TM, Kippelen B. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 9827
- 131 Chen Y, Jiang Z, Gao M, Watkins SE, Lu P, Wang H, Chen X. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 203304
- 132 Dong WJ, Park JY, Ham J, Jung GH, Lee I, Lee JL. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 5437–5446
- 133 Jin WY, Ginting RT, Jin SH, Kang JW. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 3784–3791
- 134 Luo J, Wu H, He C, Li A, Yang W, Cao Y. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 043301
- 135 He C, Zhong C, Wu H, Yang R, Yang W, Huang F, Bazan GC, Cao Y. *J Mater Chem*, 2010, 20: 2617
- 136 Zhang L, He C, Chen J, Yuan P, Huang L, Zhang C, Cai W, Liu Z, Cao Y. *Macromolecules*, 2010, 43: 9771–9778
- 137 He Z, Zhang C, Xu X, Zhang L, Huang L, Chen J, Wu H, Cao Y. *Adv Mater*, 2011, 23: 3086–3089
- 138 Wu H, Huang F, Mo Y, Yang W, Wang D, Peng J, Cao Y. *Adv Mater*, 2004, 16: 1826–1830
- 139 Wu H, Huang F, Peng J, Cao Y. *Org Electron*, 2005, 6: 118–128
- 140 Zhang ZG, Li H, Qi B, Chi D, Jin Z, Qi Z, Hou J, Li Y, Wang J. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 9624
- 141 Li S, Lei M, Lv M, Watkins SE, Tan Z, Zhu J, Hou J, Chen X, Li Y. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 1569–1574
- 142 Duan C, Zhong C, Liu C, Huang F, Cao Y. *Chem Mater*, 2012, 24: 1682–1689
- 143 Zhang ZG, Li H, Qi Z, Jin Z, Liu G, Hou J, Li Y, Wang J. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 143902
- 144 Wei Q, Nishizawa T, Tajima K, Hashimoto K. *Adv Mater*, 2008, 20: 2211–2216
- 145 Sun Q, Wang H, Yang C, Li Y. *J Mater Chem*, 2003, 13: 800–806
- 146 Hau SK, Cheng YJ, Yip HL, Zhang Y, Ma H, Jen AKY. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2: 1892–1902
- 147 Hsieh CH, Cheng YJ, Li PJ, Chen CH, Dubosc M, Liang RM, Hsu CS. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 4887–4893
- 148 Cheng YJ, Hsieh CH, He Y, Hsu CS, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 17381–17383
- 149 Cho N, Yip HL, Hau SK, Chen KS, Kim TW, Davies JA, Zeigler DF, Jen AKY. *J Mater Chem*, 2011, 21: 6956
- 150 O'Malley KM, Li CZ, Yip HL, Jen AKY. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 82–86
- 151 Zhang ZG, Qi B, Jin Z, Chi D, Qi Z, Li Y, Wang J. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1966
- 152 Ouyang X, Peng R, Ai L, Zhang X, Ge Z. *Nat Photon*, 2015, 9: 520–524
- 153 Nian L, Zhang W, Zhu N, Liu L, Xie Z, Wu H, Würthner F, Ma Y. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 6995–6998
- 154 He Z, Xiao B, Liu F, Wu H, Yang Y, Xiao S, Wang C, Russell TP, Cao Y. *Nat Photon*, 2015, 9: 174–179

Research progress of cathode buffer layers of the polymer solar cells

Ying Peng¹, Yongfang Li^{1,2*}

¹ Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² Laboratory of Advanced Optoelectronic Materials, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Sciences, Soochow University, Suzhou 215123, China

*Corresponding author (email: liyf@iccas.ac.cn)

Abstract: Polymer solar cells (PSCs) have attracted great attention in the clean energy utilization due to their advantages of light weight, low cost and easy fabrication. Recently, the power conversion efficiency (PCE) of the PSCs has been improved gradually. The PCE of the single junction PSCs have been increased over 11%, and the interface buffer layers have become the key factors to significantly influence the device performance. In this review, we summarized the recent progress on the cathode buffer layers (CBLs) of the PSCs. The commonly used CBLs have been introduced from two types: inorganic and organic materials. The inorganic materials include metal oxides, metals and metal compounds. The organic materials include polymers, fullerene derivatives and n-type organic semiconductors. We have also investigated the influences on the device photovoltaic performances by introducing their electric properties, optical properties, energy levels, surface morphology and interface contacts. Finally, we have given a perspective on PSCs.

Keywords: polymer solar cells, cathode buffer layers, metal oxides, fullerene derivatives, n-type organic semiconductors

doi: [10.1360/N032016-00214](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032016-00214)