

金属氧化物基杂化型聚合物太阳电池研究

刘长文 周讯 岳文瑾 王命泰 邱泽亮 孟维利 陈俊伟 齐娟娟 董超

Hybrid polymer-based solar cells with metal oxides as the main electron acceptor and transporter

Liu Chang-Wen Zhou Xun Yue Wen-Jin Wang Ming-Tai Qiu Ze-Liang Meng Wei-Li Chen Jun-Wei Qi Juan-Juan Dong Chao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 038804 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.038804

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038804>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展

[progress in electron-transport materials for application at perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038802>

钙钛矿太阳能电池综述

[A review of the perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038805>

预先合成量子点组装制备高效量子点太阳电池

[Pre-synthesized quantum dots deposition approach to obtain high efficient quantum dot solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038806 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038806>

影响杂化钙钛矿太阳能电池稳定性的因素探讨

[Factors influencing the stability of perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038803>

铁电半导体耦合光伏器件的历史与最新进展

[History and latest development of ferroelectric-semiconductor coupled photovoltaic devices](#)

物理学报.2015, 64(3): 038807 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038807>

专题: 新型太阳能电池专题

金属氧化物基杂化型聚合物太阳电池研究*

刘长文¹⁾ 周讯¹⁾ 岳文瑾²⁾ 王命泰^{1)†} 邱泽亮¹⁾ 孟维利¹⁾ 陈俊伟¹⁾
齐娟娟¹⁾ 董超¹⁾

1) (中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)

2) (安徽工程大学生物与化学工程学院, 芜湖 241000)

(2014年10月22日收到; 2014年11月27日收到修改稿)

以有机共轭聚合物为电子给体和无机纳米结构为电子受体组成的杂化型聚合物太阳电池 (HPSC), 是一类新型的光伏器件. HPSC 将有机物和无机物的光学、电学和力学等性能集成在一起, 其最显著的优点体现在材料来源丰富、性能互补且可调控、易实现低成本组装及轻便等方面. 金属氧化物纳米结构具有环境友好、可见光区透明且易合成等特点, 是很有发展前景的电子受体材料. 本文首先简要介绍了 HPSC 电池的研究现状、工作原理、器件结构、和稳态及动态表征方法, 然后重点综述了在基于 ZnO 和 TiO₂ 纳米结构的 HPSC 方面的研究进展, 包括载流子传输动力学理论模型、高效电池材料与器件的设计和制备、及纳米结构特性相关的器件性能等. 最后, 对我们的研究成果进行了总结, 并展望了电池的后续研究方向和发展前景.

关键词: 太阳电池, 金属氧化物, 共轭聚合物, 传输动力学

PACS: 88.40.H-, 81.05.Je, 73.61.Ph, 87.15.hj

DOI: 10.7498/aps.64.038804

1 引言

将太阳能转化成电能, 实现光伏发电, 已成为全球利用再生能源的一种重要方式. 光伏发电系统中最关键的是俘获太阳光子并实现光电转换的装置, 即太阳电池. 虽然传统的单晶硅和其他半导体太阳电池效率已超过 20%^[1], 但是存在材料纯度要求高、原材料供应有限、电池制作成本高等缺点. 发展新型的低价、高效光电转换材料, 降低电池器件成本, 认识其光电转换机理, 已成为太阳电池研究和光伏产业发展面临的挑战性问题. 纳米科技的发展为低价、高效太阳电池的研发带来了机遇^[2]. 由纳米结构材料为电子受体 (A) 和有机共轭聚合物为电子给体 (D) 组成的聚合物太阳电池 (简称, PSC) 是一种新型的低价、全固态光伏器件, 具有其他电池很难具备的优点, 例如, 易用溶

液法实现大面积薄膜化制备、轻便、柔韧等, 为大面积生产、运输及多种场合的使用提供了重要的保证.

聚合物太阳电池主要有两类. 第一类是有机型聚合物太阳电池 (简称, OPSC), 主要是由作为受体的 C₆₀ 或 C₇₀ 衍生物 (如, PC₆₁BM, PC₇₁BM) 与有机共轭聚合物形成的共混物组成电池的光活性层. OPSC 是国内外研究较多且深入的电池, 在电池材料、凝聚态结构与器件性能等基础研究^[3-8] 以及大规模制备技术等应用研究^[9] 方面取得了显著的进展. 目前, OPSC 的最高能量转换效率 (η) 已达到 8%—9%^[10]. 然而, 材料凝聚态结构和器件性能的稳定性是 OPSC 在应用中需要克服的难题. 第二类是杂化型聚合物太阳电池 (简称, HPSC), 主要是以作为受体的无机纳米结构和有机共轭聚合物的共混物组成电池的光

* 国家自然科学基金 (批准号: 11274307, 11474286)、国家自然科学基金重大研究计划 (批准号: 91333121)、国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 51202002) 和安徽省自然科学基金 (批准号: 1308085ME70) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mtwang@ipp.ac.cn

活性层. 2002年Huynh等^[11]首次报道了以共轭聚合物P3HT和CdSe纳米棒复合物组成的太阳能电池, 获得了 $\eta = 1.7\%$ 的转换效率; 2009年Mor等^[12]用TiO₂纳米管阵列与P3HT制备的太阳能电池效率达到3.8%; 2010年Dayal等^[13]用新型的窄带隙共轭聚合物PCPDTBT和CdSe四足体纳米颗粒构筑的太阳能电池效率达到3.13%; 2010—2012年Seok等^[14-16]在Sb₂S₃敏化的TiO₂介孔膜中沉积P3HT, PCPDTBT或PCPDTBT/PC₆₁BM共混物, 分别得到了5.06%, 6.18%和6.3%的能量转换效率; 最近我们利用多组分互补性能的协同作用, 在MEH-PPV与多元无机纳米棒阵列组成的电池中, 获得了5.01%的能量转换效率^[17]. 虽然HPSC与OPSC在工作原理和器件结构方面十分相似, 但HPSC的效率和研究深入程度还远不及OPSC. 相对于OPSC, HPSC具有其独特的优点. 首先, 无机纳米结构的形状、大小、晶体学特点及物理性能等可在合成中得到有效调控, 尤其是通过纳米结构的控制性生长可实现具有良好稳定性的电池材料凝聚态结构; 其次, 无机纳米结构材料来源丰富, 可低成本组装; 再者, HPSC中可实现有机物和无机物性能(如电学、光学和力学性能)的互补和集成. 二元(如PbS, CdSe)和三元(如CuInSe₂, CuInS₂)硫族化合物及金属氧化物(如TiO₂, ZnO, SnO₂)纳米结构, 是常用的HPSC电子受体材料. 关于HPSC中应用的受体和给体材料, 在很多综述性文章^[18-28]已有充分的阐述, 读者可参阅这些文章.

目前, HPSC的研究还集中于材料和电池结构的探求阶段, 许多基础问题仍有待深入研究. 如果能通过材料设计和器件结构的优化, 使HPSC的效率能得到突破性进展, 其将有很大的应用前景. 由于性质稳定、环境友好、可见光区透明且容易制备, ZnO和TiO₂纳米结构是很有发展前景的受体材料. 近年来, 我们以ZnO和TiO₂为基本的受体材料, 系统地开展了HPSC材料和器件性能的研究工作. 本文将在介绍HPSC的器件结构、工作原理和表征方法的基础上, 重点介绍我们在基于ZnO和TiO₂纳米结构HPSC方面的研究进展, 包括载流子传输动力学理论模型、高效电池材料和器件的设计和制备、纳米结构相关的器件性能等, 并就电池的后续研究和发展提出了建议.

2 HPSC的工作原理、器件结构及表征

2.1 工作原理

HPSC是一种激子行为主导的太阳能电池, 其光电转换过程涉及的关键步骤有(图1): 聚合物吸收光子产生激子(以库仑引力紧密束缚在一起的电子-空穴对)、激子扩散至D/A界面、激子在D/A界面分离成自由载流子(电子和空穴)、载流子在A和D材料中分别传输到相应电极. 有机共轭聚合物中激子的结合能较大(0.4—0.5 eV), 室温下的热能($k_B T \sim 26$ meV, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度)难以克服此结合能^[4,5]. 据估计, 只有约10%的光激发才能在聚合物中产生自由载流子^[29]. 再者, 因电极功函数差产生的内建电场(E_{bi})通常很弱, 还不足以引起聚合物中激子的分离^[30,31]. 因此, 通常情况下HPSC中光激发不能在共轭聚合物中直接产生自由载流子, 光生激子需要扩散到D/A界面并在此界面处分离成自由载流子; 分离后光生电子被注入到受体中, 而空穴则留在聚合物中.

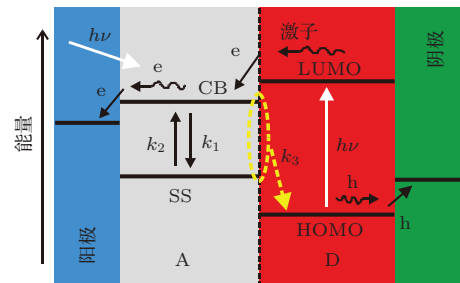


图1 HPSC中的电荷转移过程. k_1 , k_2 和 k_3 分别表示电子的俘获、去俘获和复合过程, CB和SS分别是纳米结构的导带和表面态, LUMO和HOMO分别是聚合物的最低未占分子轨道和最高已占分子轨道

光生电子向受体注入是一个发生在皮秒级的超快过程^[6,7]. 为了产生光电流, 光生载流子必须传输到电极上. 通常, 由于聚合物中的空穴扩散很慢, 其对电流的贡献忽略不计, 光电流主要来自于光生电子的贡献^[32]. 光生电子在受体相中向收集电极传输, 传输过程主要是由浓度梯度控制的扩散过程. 我们的结果表明^[33], 内建电场 E_{bi} 对电子的扩散过程影响很小, 但能帮助电子向正确的电极方向扩散. 纳米结构含有许多表面态或缺陷态(SS),

它们的能级通常低于导带(CB)位置(图1). 注入到A导带中的电子,可以向收集电极扩散或被表面态俘获(k_1),而被俘获的电子在热作用下会发生去俘获(k_2)过程而返回导带,进而产生存在于CB和SS状态之间的热平衡过程[34];再者,CB和SS状态的电子均可在D/A界面处与共轭聚合物中的空穴复合(k_3) [35,36]. 表面态对电子的俘获和去俘获过程,将影响光生电子的传输和复合动力学,以及与电子状态相关的器件性能,这一点将在后文作进一步描述. 最后,器件中光生载流子被电极抽取和收集. 常用共轭聚合物(如, MEH-PPV和P3HT)的吸收峰在350—650 nm范围内,而AM 1.5的太阳光谱最大光子流量在600—800 nm(图2),光谱的不匹配制约着电池对太阳光的吸收和器件的性能,成为聚合物太阳电池研究中的一个共性问题.

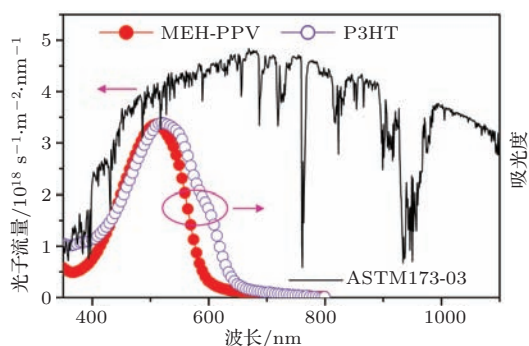


图2 常用聚合物薄膜的吸收光谱和AM1.5太阳光谱的比较

2.2 器件结构

构筑高效的材料体系和器件结构,是当前HPSC研究中的前沿性课题,也是HPSC发展中的挑战性问题. 依据D/A界面的空间分布方式,HPSC有两种结构形式,即平板型异质结和体异质结电池(图3). 在平板器件中(图3(a)),D和A半导体膜叠加在一起,得到的器件中含有一个二维分布的D/A界面. 平板电池制备简单,其中光生电子和空穴的传输通道在空间上是独立的,这既有利于降低载流子复合程度,也有利于减少电荷向错误电极传输所导致的能量损失. 然而,共轭聚合物中的激子扩散长度(L_D)通常较短(大约5—20 nm) [3,4],平板电池的效率受到D/A界面面积小以及在有效激子扩散长度范围内被吸收的光子数少等缺点的限制. 为了克服平板器件的缺点,人们将纳米结构A组分分散在聚合物D组分的基质中,D和A相

区在光活性层中形成三维互穿网络结构,光生电子和空穴分别由A和D相区传输到不同的电极上(图3(b),(c));体异质结结构的使用,使得D/A界面增多,同时聚合物激子扩散长度短的缺点也因纳米相区的形成得到很好的克服,大大提高了激子分离效率和电池性能,是一种很有希望的高效电池构筑方式.

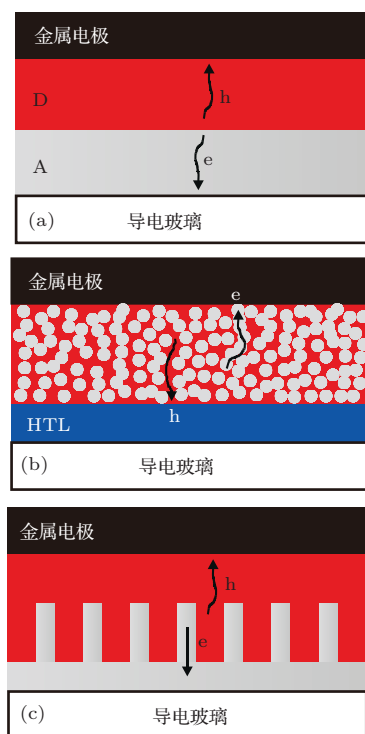


图3 平板型(a)和体型(b,c)HPSC电池的结构示意图(其中体型电池包括无序共混型(b)和有序阵列型(c)结构. 灰色表示纳米结构受体A,红色表示聚合物给体D)

人们通常是将聚合物和纳米结构在一定溶剂中共混,然后旋涂成膜来制备无序体异质结电池(图3(b));但是,这种简单共混方法得到的光活性层凝聚态结构处于介稳态,应用过程中会产生后续相分离,不利于D/A界面和电荷传输通道的长久稳定,从而影响电池的效率 and 寿命. 用定向生长的一维纳米结构阵列取代无规分散的纳米颗粒作为电子受体,得到的是一种理想的有序体异质结电池结构形式(图3(c)). 一方面,由于在与聚合物复合之前这些阵列已完成生长并实现稳定的排列,在形成电池的光活性层后能保持D/A界面和电子通道在三维空间分布的稳定性,避免了因纳米颗粒团聚导致的相分离和D/A界面分布不均匀的现象;另一方面,这些阵列作为电子受体材料,可为光生电子的传输提供直接通道,降低了D/A界面处电荷

复合所造成的能量损失.

简单共混体异质结电池中, 活性层凝聚态结构和有关材料界面的分布是无规的, 不易用微结构实验方法来得到清晰和准确的表征, 而阵列电池中活性层凝聚态结构和相关界面的分布是非常明确的, 并容易被实验方法表征; 由无规分散的纳米颗粒堆积形成的电子传输通道, 在理论上可看成是取向排列的一维纳米阵列^[37,38]; 在开展材料界面修饰和作用机理的研究时, 采用阵列电池可以避免因界面性能变化而导致的活性层凝聚态结构的改变, 从而避免由此带来的器件性能的变化. 因此, 在开展体型HPSC器件的理论模型研究和与结构特性相关的器件性能研究方面, 阵列电池是一种很好的模型器件.

在制备电池时, 需要使聚合物相区与激子的扩散长度相当; 否则, 太大的聚合物相区中的激子在到达D/A界面前将会通过辐射或非辐射途径衰变, 失去能量. 常用的聚合物的吸光系数较大(10^5 cm^{-1}), 我们的计算表明^[39], 当不考虑受体材料对吸收的影响时, 100—400 nm厚的聚合物膜可吸收67%—98%的入射光子. 在体型电池中, 相分离产生的聚合物相区可以控制在激子扩散长度范围内, 要充分吸收入射光子, 较理想的共混物活性层厚度可控制在300—400 nm. 而在平板电池中, 仅在聚合物激子扩散范围内的激子才能被界面分离, 这使得聚合物膜层的厚度不宜太厚, 但是太薄的聚合物膜层既不利于光吸收又易造成电池短路, 需要根据 L_D 和器件性能进行优化来制备适当厚度的聚合物膜.

2.3 电池性能表征

2.3.1 稳态 J - V 曲线

表征电池光电转换性能的一个重要实验是测试光照条件下的稳态电流密度-电压(J - V)曲线(图4(a)). 从 J - V 曲线上可获得电池的开路电压(V_{oc})、短路电流密度(J_{sc})及填充因子(FF), 并由这三个参数计算出电池器件的能量转换效率(η). 太阳电池的 J - V 性能可以近似地用由一个反向饱和电流为 J_0 (即, 反向偏压下的暗态电流)和理想因子为 n 的二极管、一个光生电流源(J_{ph})、一个串联电阻(R_s)和一个并联电阻(R_{sh})组成的等效电路来模拟和理解(图4(b))^[40,41]. 其中, 在暗态

情况下($J_{ph} = 0$), 二极管表达了pn结的整流行为; R_s 由半导体材料的电阻、各材料界面的接触电阻及电极的电阻决定, 而 R_{sh} 与活性层薄膜中载流子复合和材料结构缺陷(例如, 膜中的针孔缺陷)等造成的漏电流有关^[40,41]. 理想电池中, $R_s = 0$ 且 $R_{sh} = \infty$, 此时 $FF = 1$; 在实际电池中, 减小 R_s 和增大 R_{sh} 有利于提高电池的FF. 依据等效电路模型, 面积为 A 的太阳电池的 J - V 关系式可表达如下^[42]:

$$J = J_0 \left\{ \exp \left[\frac{e(V - JR_s A)}{nk_B T} \right] - 1 \right\} + \frac{V - JR_s A}{R_{sh} A} - J_{ph}, \quad (1)$$

式中的 e 为电子的基本电荷. 通常太阳电池的标准测试条件为: AM1.5模拟太阳光照、光强 100 mW/cm^2 、温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$. J - V 曲线可由商品化的 J - V 测试工作站测得, 计算机软件自动给出器件的 V_{oc} , J_{sc} , FF, η , R_s 和 R_{sh} 等参数.

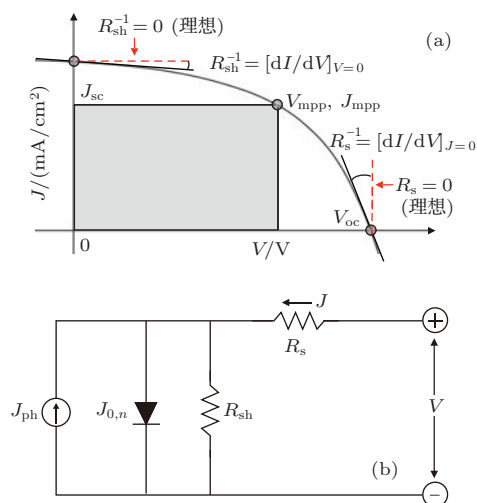


图4 (a) 太阳电池的 J - V 曲线; (b) 等效电路模型

短路电流 J_{sc} 是太阳电池在短路条件下的最大输出电流, 反映了电池中最终被电极收集的载流子数量. J_{sc} 测量过程中要用电池的有效面积(S_{CEL})来计算电流密度, 通常人们将两个收集电极重叠区域的活性层面积定义为 S_{CEL} . 在一定的材料体系中, J_{sc} 会因测试过程中电池的 S_{CEL} 、电极面积、活性层面积(S_{ACT})、及光照面积(S_{ILL})等的差别而有很大的变化. 我们的结果表明^[43], 当 $S_{ACT} = S_{ILL} = S_{CEL}$ 时, 得到的 J_{sc} 数值最精确; 当 $S_{ACT} > S_{CEL}$ 时, 用遮光的方法使测量过程中 $S_{ILL} = S_{CEL}$, 同样可实现 J_{sc} 数值的精确测量; 若

$S_{\text{ACT}} > S_{\text{CEL}}$ 且 $S_{\text{ILL}} > S_{\text{CEL}}$, 那么测得的 J_{sc} 数值通常要大于精确测量值. 在精确测量 J_{sc} 时, 应注意这几个面积的大小.

此外, 还常用外量子效率 (简称, EQE) 来描述电池的光电流产生性能. EQE 是指短路情况下被收集电子数与入射光子数之比, 是各光电转换步骤效率的乘积,

$$\text{EQE} = \eta_{\text{a}} \times \eta_{\text{diff}} \times \eta_{\text{tc}} \times \eta_{\text{tr}} \times \eta_{\text{cc}}, \quad (2)$$

其中, η_{a} 是入射光子中被吸收的百分数, η_{diff} 是光生激子中向 D/A 界面扩散的百分数, η_{tc} 是 D/A 界面处激子的分离百分数, η_{tr} 是分离电荷中向电极传输的百分数, η_{cc} 是传输电荷中被电极收集的百分数. EQE 又称入射光子转换为电流的效率 (简称, IPCE), 可简单计算如下 [4]:

$$\text{EQE}(\lambda) = \text{IPCE}(\lambda) = \frac{1240J_{\text{sc}}}{\lambda P_{\text{in}}}, \quad (3)$$

其中, $\lambda(\text{nm})$ 是入射光子的波长, $J_{\text{sc}}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ 是电池的光电流密度, $P_{\text{in}}(\text{W}/\text{m}^2)$ 是入射单色光的强度.

开路电压 V_{oc} 是太阳电池在开路条件下输出的最大电压. 目前, 对于 HPSC 电池 V_{oc} 的认识还不是十分清楚, 但人们普遍认为其与 OPSC 的 V_{oc} 类似 [40], 即 V_{oc} 主要由纳米结构受体的导带与聚合物的最高已占轨道 (HOMO) 之间的能级差所决定 [18–28]. 由于纳米结构及其性能的多样性, 影响 HPSC 电池 V_{oc} 的因素较复杂. 例如, 我们的结果表明, 在一定的 D-A 材料体系中, V_{oc} 取决于电子在导带和表面态之间的分布 [44,45], D/A 界面处偶极的存在 [46]; 且电池结构和测试条件 (如, 电极、活性层和光照面积大小) 也会在一定程度上影响电池的 V_{oc} [43]. 另外, 导带中的电子浓度 [47] 及 D/A 界面处的 e-h 偶合作用 [40,48–50], 也是影响电池 V_{oc} 的因素.

填充因子 电池的 FF 是其最大输出功率与理论输出功率之比, 是 J - V 曲线“方形”程度的度量, 其表达式为

$$\text{FF} = \frac{P_{\text{mpp}}}{J_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}}} = \frac{J_{\text{mpp}} \times V_{\text{mpp}}}{J_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}}}, \quad (4)$$

其中, J_{mpp} 与 V_{mpp} 分别是 J - V 曲线上最大输出功率 (P_{mpp}) 处所对应的电流密度与电压 (图 4(a)). FF 反映了载流子向收集电极传输的情况. 当电池的活性层面积 S_{ACT} 较大时, 载流子在电极上的

收集效率不足, 会导致 FF 的下降 [41,51,52]. 依据等效电路模型, FF 受电池串联电阻 (R_{s}) 和并联电阻 (R_{sh}) 的影响很大 [40,41,53]. 空穴传输材料中较低的空穴传输能力是导致较低 FF 的一个重要原因, 通过掺杂等方法提高空穴传输能力, 有利于提高 FF [17,54]. 此外, 我们的 [43] 及他人的 [53,55] 结果均表明, 增大电子收集电极的面积将增大串联电阻 R_{s} , 从而减小 FF; 然而, 光照面积 S_{ILL} 对 FF 影响不大 [43].

能量转换效率 η 是太阳电池单位受光面积的最大输出功率 (P_{mpp}) 与入射的太阳光功率 (P_{in}) 的比值, 即

$$\eta = \frac{P_{\text{mpp}}}{P_{\text{in}}} = \frac{J_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}} \times \text{FF}}{P_{\text{in}}}. \quad (5)$$

2.3.2 动态 IMPS 和 IMVS 谱

太阳电池的性能是光电转换过程中所有步骤动力学行为的综合结果. 深入认识与结构特性相关的光电转换过程动力学行为, 有助于光电转换机理的深入认识、电池材料的设计和器件结构的优化. 强度调制光电流谱 (IMPS) 和强度调制光电压谱 (IMVS) 是研究载流子输运动力学的动态光电化学频响技术, 最先应用于研究染料敏化纳米薄膜太阳电池 (DSCs), 在 DSC 电池的机理性认识和结构优化方面得到了广泛的应用 [32,56]. 近年来, 我们成功将 IMPS 和 IMVS 技术应用到 HPSC 电池的研究之中 [33,39,43–46,57–61]. IMPS 和 IMVS 的工作原理是, 在稳态单色背景光强 (I_0) 上附加正弦微扰 ($I_{\text{ac}} = I_0 \delta e^{i\omega t}$) ($\delta \ll 1$) 形成调制光照条件, 即 $I = I_0(1 + \delta e^{i\omega t})$, IMPS 测量短路条件下电池的光电流 (J_{ph}) 对微扰的周期性响应, 而 IMVS 测量开路条件下电池的光电压 (V_{ph}) 对微扰的周期性响应. 典型的 IMPS 和 IMVS 谱见图 5. 由于光电流和光电压的产生滞后于光照, IMPS 和 IMVS 谱均在由正实部和负虚部组成的复平面第四象限呈现半圆或变形的半圆 [62]. IMPS 和 IMVS 谱在低频处与实轴的交点 (P_{low}) 可分别用于表征电池的光电流 J_{ph} 和光电压 V_{ph} . 用 J_{ph} 除以光子流量, 可得到电池的 IPCE 数值. IMPS 谱在高频处与实轴的交点 (P_{high}) 不经过原点, 而 IMVS 的 P_{high} 点经过原点. 我们的理论结果表明 [57,60], IMPS 中的 P_{high} 点可用于表征聚合物中激子的扩散效应对电子传输过程的影响, 且激子扩散效应越显著, P_{high} 点越偏离原点. IMPS 谱主要反映了光伏过程中

电子的传输动力学信息, 其虚部最低点对应的频率 (f_{\min}) 与电子在受体相中的扩散有关, 可直接用于表征光生电子向收集电极的传输时间 (τ_D), 即 $\tau_D = (2\pi f_{\min})^{-1}$. 在开路情况下, 光生电子最终在 D/A 界面处发生复合, IMVS 谱主要反映了载流子界面复合动力学方面的信息, 可用其虚部最低点对应的频率 (f_{\min}) 直接计算出电池中光生电子的寿命 (τ_e), 即 $\tau_e = (2\pi f_{\min})^{-1}$. 我们的实验结果表明 [43], 与稳态 $J-V$ 测试一样, IMPS 和 IMVS 数据与电池结构和测试条件 (如电极、活性层和光照面积大小) 息息相关.

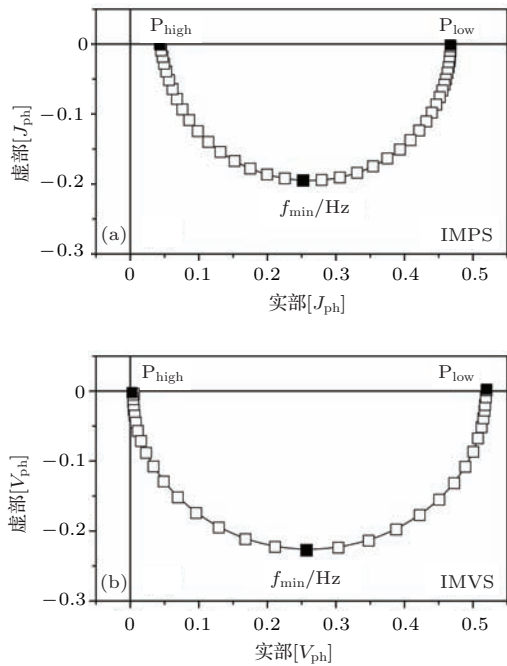


图5 HPSC的典型IMPS (a) 和IMVS (b) 谱

IMPS是目前能较好地综合评价太阳电池光电转换过程动力学行为的实验技术. 虽然IMPS很难评价基本的光激发和激子分离这些超快过程, 但可提供反映光电转换过程中所有步骤动力学行为综合结果的动态信息, 尤其是载流子的产生、注入、传输、复合和收集等过程. 然而, 为了能利用IMPS来深入剖析载流子输运动力学行为, 需用正确的载流子输运理论模型来对IMPS实验数据进行拟合, 才能获得相关动力学参数.

3 HPSC的载流子输运理论模型

1997年Peter等 [32] 建立了适合DSC电池的载流子输运理论模型, 但因DSC和HPSC在激子传

输过程和材料界面的空间分布等方面有本质的差别, 使得DSC电池中的载流子传输模型不适合于HPSC电池. 近年来, 我们为平板型 [57] 和体型 [60] 结构HPSC器件建立了载流子输运理论模型, 我们的模型能综合性地定量描述光电转换过程中关键步骤的动力学行为, 为IMPS技术在HPSC的机理性认识和器件结构优化等研究中的应用提供了一种理论基础.

3.1 一维载流子输运理论模型

通过引入描述激子扩散过程的相位差因子 (ϕ_n) 和用激子平均分离速率 (S) 来简化D/A界面处激子分离过程的动力学细节, 我们建立了适合平板型HPSC器件的一维载流子输运理论模型. 这里仅对模型作简要介绍, 如需详细了解模型的建立思想和微分方程的求解过程, 可参阅我们的文章 [57]. 图6示意了平板电池的几何结构, 其中激子和电子的有效扩散过程发生在同一方向上, 可在一维坐标系中得到描述. 正弦调制光照表达为 $I(x, t) = I_0(1 + \delta e^{i\omega t})$, 其中 I_0 为稳态背景光强度, $\omega = 2\pi f$ 为调制频率, $\delta \ll 1$ 为系统呈线性响应的调制强度. 在光照条件下, 聚合物相区中距离D/A界面 x 的位置处光生激子密度 $p(x, t)$ 可用下列连续方程表达,

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \theta I(x, t) \alpha_p e^{-\alpha_p x} + D_p \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} - \frac{p(x, t)}{\tau_p}, \quad (6)$$

式中 θ 是激子产生的量子效率, α_p 是聚合物的吸光系数, D_p 是激子扩散系数, τ_p 是激子寿命. (6) 式中, 调制光照下, 激子密度可表达为 $p(x, t) = p_0(x) + \Delta p(x) e^{i\omega t}$, 其中 $p_0(x)$ 为与时间无关的稳态激子密度, $p_{ac}(x, t) = \Delta p(x) e^{i\omega t}$ 为交流组分激子密度, 将 $I(x, t)$ 与 $p(x, t)$ 代入 (6) 式, 则

$$\frac{\partial^2 \Delta p(x)}{\partial x^2} = \gamma^2 \Delta p(x) - \frac{\theta \alpha_p I_0 \delta}{D_p} e^{-\alpha_p x}, \quad (7)$$

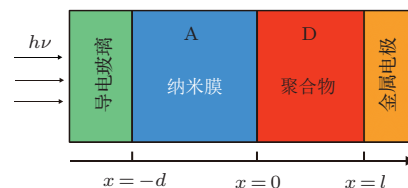


图6 平板型HPSC的几何结构及光照方向; 其中纳米膜和聚合物膜层的厚度分别为 d 和 l nm, 设定D/A界面位于 $x = 0$ 的位置

其中,

$$\gamma = \sqrt{\frac{1}{D_p \tau_p} + \frac{i\omega}{D_p}}.$$

忽略激子分离的动力学细节, 并假设激子在 D/A 界面处以类似于淬灭的平均速率 $S(\text{cm/s})$ 进行分离, (7) 式求解的边界条件是

$$D_p \frac{\partial \Delta p(x)}{\partial x} \Big|_{x=0} = S \Delta p(0), \quad (8)$$

$$\Delta p(l) = 0. \quad (9)$$

另一方面, 纳米膜导带和表面态中的剩余电子密度分别为 $n(x, t)$ 和 $N(x, t)$, 则二者可用下列连续方程表达,

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} - k_1 n(x, t) + k_2 N(x, t) - \frac{n(x, t)}{\tau_e}, \quad (10)$$

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = -k_2 N(x, t) + k_1 n(x, t). \quad (11)$$

(10) 式中, τ_e 是电子寿命, D_e 为有效电子扩散系数, k_1 和 k_2 分别为表面态俘获和去俘获的一级速率常数. 由于激子在聚合物中的扩散, 使得激子在 D/A 界面处的分离滞后于其产生, 这种时间滞后在 IMPS 响应中将表现为与频率相关的相位差. 导带和表面态中的电子密度均可表达为稳态和交流两部分, 即 $n(x, t) = n_0(x) + \Delta n(x) \exp[i(\omega t - \phi_n(\omega))]$ 和 $N(x, t) = N_0(x) + \Delta N(x) \exp[i(\omega t - \phi_N(\omega))]$, 其中, $\phi_n(\omega)$ 和 $\phi_N(\omega)$ 是由于激子产生和分离之间的时间差造成的相位差, $\omega t - \phi_n(\omega)$ 表示光生激子密度和位置 $(-d \leq x \leq 0)$ 处电子密度之间的总相位差. 为简便起见, 定义 $\phi_n(\omega) = \pi\omega/\omega_0$, 其中 ω_0 (rad/s) 是与聚合物中激子扩散性质有关的常数, 将 $n(x, t)$ 与 $N(x, t)$ 代入 (10) 与 (11) 式, 则

$$\frac{\partial^2 \Delta n(x)}{\partial x^2} = \beta^2 \Delta n(x), \quad (12)$$

其中,

$$\beta = \sqrt{\frac{-\omega^2 + i(k_1 + k_2)\omega}{D_e(k_2 + i\omega)} + \frac{1}{D_e \tau_e}}. \quad (13)$$

由于 D/A 界面处电子的密度取决于激子的分离速率 S 并与相位差 $\phi_n(\omega)$ 有关, 并假设收集电极从纳米膜中抽取电子的速率常数为 k_{ext} , 则 (12) 式的求解边界条件为

$$D_e \frac{\partial \Delta n(x)}{\partial x} \Big|_{x=0} = S \Delta p(0) e^{i\phi_n(\omega)}, \quad (14)$$

$$D_e \frac{\partial \Delta n(x)}{\partial x} \Big|_{x=-d} = k_{\text{ext}} \Delta n(-d). \quad (15)$$

利用上述边界条件, 当 k_{ext} 足够大时, 光电流的交流组分可由 (12) 式的解获得, 即

$$\Delta j(\omega) = e D_e \frac{\partial \Delta n(x)}{\partial x} \Big|_{x=-d}, \quad (16)$$

其中, e 为基本电荷. 交流电流的转换效率 $\varphi(\omega)$ 可由 $\varphi(\omega) = \Delta j(\omega)/e\delta\theta I_0$ 表达. 电子的收集电极具有电阻 R 和电容 C . 实验测得的 IMPS 响应 Φ_m 常受到电极的 RC 衰减效应的影响, 尤其在高频区更加显著. 通常, 为了包含 RC 衰减效应, 实验 IMPS 响应 Φ_m 为 $\varphi(\omega)$ 与衰减函数 $F(\omega) = (1 + i\omega RC)^{-1}$ 的乘积, 即

$$\Phi_m(\omega) = \frac{\Delta j(\omega)}{e\delta\theta I_0} \cdot \frac{1}{1 + i\omega RC}. \quad (17)$$

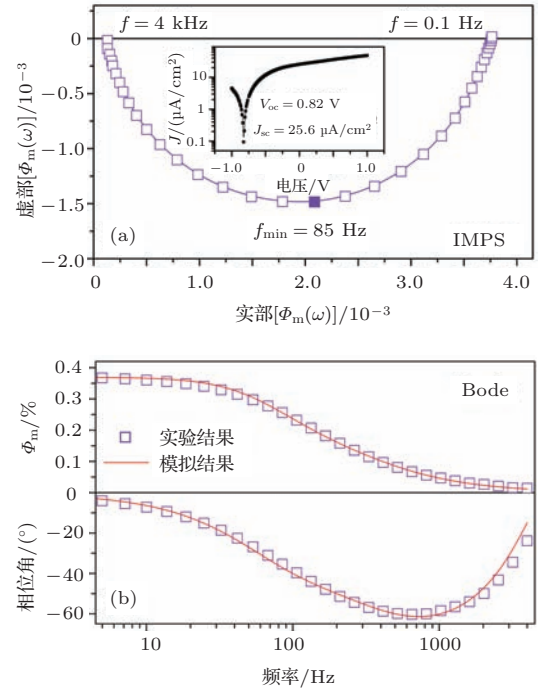


图7 (a) 实验 IMPS 复平面谱; (b) 实验 IMPS 的 Bode 谱及理论拟合谱 (电池中聚合物和 TiO_2 膜层厚度分别为 120 和 220 nm; (a) 中的插图为电池的稳态 J - V 曲线. 拟合参数为 $k_1 = 3.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 8.5 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$, $D_e = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $R = 30 \Omega$, $C = 18 \mu\text{F}$, $S = 141 \text{ cm/s}$ 及 $\omega_0 = 6 \times 10^4 \text{ rad/s}$; 其他计算参数为 $\theta = 1$, $k_{\text{ext}} = \infty$, $\tau_p = 300 \text{ ps}$, $\alpha_p = 10^5 \text{ cm}^{-1}$, $D_p = 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ 及 $\tau_e = 0.01 \text{ s}$)

上述模型充分考虑到了实际光伏过程中的激子产生、扩散、衰减和载流子的产生、注入、传输、复合和收集等关键光伏过程, 使理论分析结果更接近于真正物理过程和条件. 在对实验 IMPS

数据进行拟合时, 通常采用Bode图形式. 图7是MEH-PPV/TiO₂平板电池(图3(a))的实验IMPS谱和拟合结果. 可见在整个频率范围内, 实验IMPS响应能很好地由模型(17)式来描述. 通过模型对IMPS实验数据进行拟合, 获得了细致的载流子输运动力学参数, 例如, 激子扩散效应因子(ϕ_n)、D/A界面激子分离速率(S)、有效电子扩散系数(D_e)以及这些参数与电池结构之间的相关性; 揭示了平板电池效率不高的一个重要原因是界面激子分离速率太低(或分离效率不高^[63]). 此外, 理论模型和IMPS实验相结合, 我们在平板电池中揭示了外加偏压和内建电场等对电池性能和电荷输运动力学的影响规律^[30], 其中电子通过扩散方式向收集电极传输, 电场对电子的传输动力学几乎没有影响, 内建电场的存在可帮助电荷向正确的电极移动; 在p-n结上增加反向偏压可提高D/A界面处激子的分离速率, 进而提高电池的电流和效率.

3.2 二维载流子输运理论模型简介

体型电池的载流子输运理论模型较平板型器件要复杂的多. 为了能在实验上方便地获得电池的结构参数, 以验证模型的正确性, 我们采用阵列结构电池为模型电池(图3(c)). 在平板电池一维模型的基础之上, 应用单元电池和次级电池的概念, 我们建立了适合体型HPSC器件的二维载流子输运理论模型. 如图8(a)所示, 假设体型HPSC电池中, 受体相组成的电子传输通道为半径为 r 的规则六棱柱纳米棒, 这些纳米棒在收集电极上有序且垂直地排列形成间距为 l 的阵列, 整个HPSC电池可认为是由许多单元电池组成的, 单元电池由两根纳米棒决定并占据 ΔPNQ 覆盖的面积; 设纳米棒侧面、底部间隙处和顶部与聚合物形成的界面分别为U1, U2和U3, 依据这些界面将每个单元电池分成三个次级电池, 即次级电池U1, U2和U3(图8(b)). 单元电池的总电流密度 $\Delta J(\omega)$ 由次级电池电流密度 $\Delta j_1(\omega)$, $\Delta j_2(\omega)$ 和 $\Delta j_3(\omega)$ 加权平均求得.

假设单元电池中的两个U1界面是相互平行的并且间距为 l , 且纳米棒是在厚度为 L_1 的同质致密层上生长, 次级电池U1的二维坐标系见图9. 我们将垂直于U1界面的有效激子传输方向定义为 x 轴方向, 和U1界面平行的电子传输方向定义为 y 轴方向. 次级电池U2和U3是传统的平板电池, 其中有效激子和电子的传输方向一致(如, 均沿 y 方向), 它们的电流密度 $\Delta j_2(\omega)$ 和 $\Delta j_3(\omega)$ 可依据平板

模型直接给出^[57]. 然而, 次级电池U1实际上是一个非传统的双层器件, 其中激子的有效传输方向(如沿 x 轴方向)和电子的有效传输方向(如沿 y 轴方向)是相互垂直的, 常规平板模型已不适用. 因此, 建立次级电池U1的电流密度 $\Delta j_1(\omega)$ 的解析表达式是建立体型器件电荷输运理论模型的关键所在. 下面简介U1次级电池电流密度的解析表达式和整个体型电池载流子输运模型. 如需详细了解模型的建立思想和微分方程的求解过程, 可参阅我们的文章^[60].

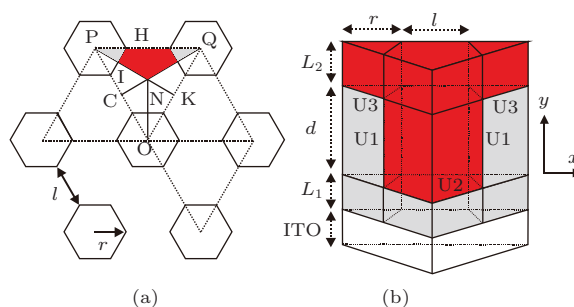


图8 (a) 纳米阵列的俯视图; (b) 单元电池结构

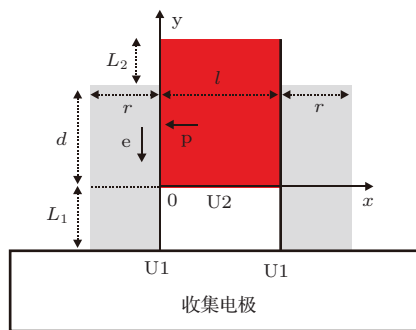


图9 次级电池U1的二维坐标体系(图中箭头代表激子(p)和电子(e)相对于U1界面($x=0$)的有效传输方向, 光从收集电极一侧照射)

在次级电池U1中, 聚合物激子产生的范围为 $0 \leq x \leq l$ 和 $0 \leq y \leq (d + L_2)$, d 是纳米棒的长度, L_2 是聚合物覆盖于纳米棒顶端的膜层厚度. 显然, U1界面和U2界面对光生激子的分离有着竞争作用. 当 $d \gg l/2$ 时, 可通过 d 和 l 确定的常数 F 来描述能够扩散到U1界面的激子百分数^[60],

$$F = \frac{\frac{1}{\alpha_p} e^{-\alpha_p l/2} - \frac{l}{2} e^{-\alpha_p (d+L_2)} + \frac{1}{\alpha_p}}{\frac{l}{2} [1 - e^{-\alpha_p (d+L_2)}]} \quad (18)$$

3.2.1 激子的产生

当从ITO一侧入射时, 次级电池U1中聚合物相区位置(x, y)处产生的激子密度 $p(x, y, t)$ 可用

下列连续方程表达,

$$\frac{\partial p(x, y, t)}{\partial t} = F\theta I\alpha_p e^{-\alpha_p y} + D_p \frac{\partial^2 p(x, y, t)}{\partial x^2} - \frac{p(x, y, t)}{\tau_p}. \quad (19)$$

激子密度可转换成稳态和交流两部分, 即 $p(x, y, t) = p_0(x, y) + \Delta p(x, y) e^{i\omega t}$. (19) 式的求解边界条件为

$$D_p \left. \frac{\partial \Delta p(x, y)}{\partial x} \right|_{x=0} = S\Delta p(0, y), \quad (20)$$

$$D_p \left. \frac{\partial \Delta p(x, y)}{\partial x} \right|_{x=l} = -S\Delta p(l, y), \quad (21)$$

其中, $S\Delta p(0, y)$ 和 $S\Delta p(l, y)$ 分别代表两界面 U1 处的激子湮没流密度.

3.2.2 电子的产生

激子在聚合物 (x, y) 位置产生, 扩散到 $(0, y)$ 处分离 (图 9). 假设电子的注入效率为 100%, 用符号 $n'(x, y, t)$ ($-r \leq x \leq 0$ 和 $0 \leq y \leq d$) 代表纳米棒中由激子分离得到的电子密度, 那么在纳米棒 $(0, y)$ 位置处的电子密度可以表示为

$$n'(0, y, t) = D_p \left. \frac{\partial^2 \Delta p(x, y, t)}{\partial x^2} \right|_{x=0}. \quad (22)$$

激子在聚合物 (x, y) 位置产生后需要一定的时间才能扩散到 U1 界面 $(0, y)$ 位置处, 这里用 $\phi_n(\omega)' = \pi(\omega/\omega_0)^N$ 来描述次级电池 U1 中由聚合物扩散形成的相位差, 其中 N 是与器件结构相关的理想因子. 忽略纳米棒中电子沿 x 方向的扩散效应, 因此由激子分离注入到 ZnO 纳米棒导带中的电子密度只与变量 y 有关. 考虑到相位差 $\phi_n(\omega)'$ 对后续电子传输过程的影响, 由激子分离而注入到纳米棒导带中的电子密度可以表达为 [57]

$$n'(x, y, t) = D_p e^{i\phi_n(\omega)'} \left. \frac{\partial^2 \Delta p(x, y) e^{i\omega t}}{\partial x^2} \right|_{x=0}. \quad (23)$$

3.2.3 电子的传输

次级电池 U1 中, 光生电子在达到 ITO 收集电极之前, 需经历两个连续区域的扩散过程, 即 $0 \leq y \leq d$ 和 $-L_1 \leq y \leq 0$ (图 9). 考虑到纳米结构表面态对电子的俘获与去俘获过程, 在纳米结构导带中的剩余电子密度 [即, $n(x, y, t)$] 和表面态中的剩余电子密度 [即, $N(x, y, t)$] 可用以下连续方程描述:

$$\frac{\partial n(x, y, t)}{\partial t} = n'(x, y, t) + D_e \frac{\partial^2 n(x, y, t)}{\partial y^2} - k_1 n(x, y, t) + k_2 N(x, y, t)$$

$$- \frac{n(x, y, t) - n_0}{\tau_e}, \quad (24)$$

$$\frac{\partial N(x, y, t)}{\partial t} = -k_2 N(x, y, t) + k_1 n(x, y, t). \quad (25)$$

将导带和表面态中的电子密度均变换成稳态和交流两部分, 即

$$n(x, y, t) = n_0(x, y) + \Delta n(x, y) \exp(i\omega t),$$

$$N(x, y, t) = N_0(x, y) + \Delta N(x, y) \exp(i\omega t).$$

则

$$\frac{\partial^2 \Delta n(x, y)}{\partial y^2} = \beta^2 \Delta n(x, y) - \frac{n'(x, y, t)}{D_e} e^{-i\omega t}, \quad (26)$$

其中,

$$\beta = \sqrt{\frac{-\omega^2 + i(k_1 + k_2)\omega}{D_e(k_2 + i\omega)} + \frac{1}{D_e\tau_e}}. \quad (27)$$

设纳米棒中电子的扩散速率为 v_{th} (cm/s), 则 (26) 式的求解边界条件为

$$\left. \frac{\partial \Delta n(x, y)}{\partial y} \right|_{y=d} = 0, \quad (28)$$

$$D_e \left. \frac{\partial \Delta n(x, y)}{\partial y} \right|_{y=0} = v_{th} \Delta n(x, 0). \quad (29)$$

另一方面, 在区域 $-L_1 \leq y \leq 0$ 中, 设致密膜导带和表面态中的剩余电子密度分别为 $n_1(x, y, t)$ 和 $N_1(x, y, t)$. 由于该区域中不存在激子分离对电子密度的影响, 致密膜中的电子密度是由纳米棒中电子以扩散方式注入. 这些剩余电子密度可用下列连续方程表达:

$$\frac{\partial n_1(x, y, t)}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 n_1(x, y, t)}{\partial y^2} - k_1 n_1(x, y, t) + k_2 N_1(x, y, t) - \frac{n_1(x, y, t)}{\tau_e}, \quad (30)$$

$$\frac{\partial N_1(x, y, t)}{\partial t} = -k_2 N_1(x, y, t) + k_1 n_1(x, y, t). \quad (31)$$

将导带和表面态中的电子密度均变换成稳态和交流两部分, 即

$$n_1(x, y, t) = n_{10}(x, y) + \Delta n_1(x, y) \exp(i\omega t),$$

$$N_1(x, y, t) = N_{10}(x, y) + \Delta N_1(x, y) \exp(i\omega t).$$

则

$$\frac{\partial^2 \Delta n_1(x, y)}{\partial y^2} = \beta^2 \Delta n_1(x, y). \quad (32)$$

由于纳米棒/致密膜界面 ($y = 0$) 处电子密度取决于电子扩散速率 v_{th} , 再假设收集电极从致密膜中抽取电子的速率常数为 k_{ext} , (32) 式的求解边界条件为

$$D_e \frac{\partial \Delta n_1(x, y)}{\partial y} \Big|_{y=0} = v_{th} \Delta n(x, 0), \quad (33)$$

$$D_e \frac{\partial \Delta n_1(x, y)}{\partial y} \Big|_{y=-L_1} = k_{ext} \Delta n_1(x, -L_1). \quad (34)$$

利用上述边界条件, 当 k_{ext} 足够大时, 次级电池 U1 产生的光电流的交流组分可由 (19), (26) 和 (32) 式的解获得, 即

$$\Delta j_1(\omega) = e D_e \frac{\partial \Delta n_1(x, y)}{\partial y} \Big|_{y=-L_1}. \quad (35)$$

3.2.4 单元电池的总电流密度和体型模型

如图 8 所示, 每个单元电池含一个次级电池 U1, 一个次级电池 U2 和两个次级电池 U3; 其中, 两个次级电池 U3 和一个次级电池 U1 占据的收集电极面积相同. 依据这些次级电池和单元电池占据的收集电极的面积, 单元电池的总电流密度 $\Delta J(\omega)$ 可由次级电池的电流密度 $\Delta j_1(\omega)$, $\Delta j_2(\omega)$ 和 $\Delta j_3(\omega)$ 加权平均求得^[60]. 与平板电池一样, 交流电流的转换效率 $\varphi(\omega)$ 可由 $\varphi(\omega) = \Delta J(\omega) / e \delta \theta I_0$

表达. 考虑到电极的 RC 衰减效应, 实验 IMPS 响应 Φ_m 为 $\varphi(\omega)$ 与衰减函数 $F(\omega) = (1 + i\omega RC)^{-1}$ 的乘积, 即

$$\Phi_m(\omega) = \frac{\Delta J(\omega)}{e \delta \theta I_0} \cdot \frac{1}{1 + i\omega RC}. \quad (36)$$

我们的模型能定量地描述聚合物激子寿命 (τ_p)、激子扩散性能 (ω_0)、电池理想因子 (N)、界面激子分离速率 (S)、有效电子扩散系数 (D_e)、电子寿命 (τ_e) 及电池的结构参数 (棒子长度 d 和间距 l) 等对电池性能的影响. 用具有不同长度 (d) 的 ZnO 纳米棒阵列 (ZnO-NA) 和聚合物 MEH-PPV, 我们构筑了模型电池 (MEH-PPV/ZnO-NA)(图 3(c)). 理论模型的主要结论由实验结果充分地证实. IMPS 实验测得的光生电子传输到收集电极的时间 (τ_D) 和 IPCE 在 $d = 500$ nm 时达到峰值, 与模型的预测完全一致^[60]. 图 10 是 $d = 350$ 和 650 nm 的 MEH-PPV/ZnO-NA 电池的实验 IMPS 谱和拟合结果. 在整个频率范围内, 实验 IMPS 响应能很好地由模型 (36) 式拟合. 实验中观察到 IMPS 谱在调制频率大于 6.1 kHz 时出现跳动, 理论分析表明这主要是由于电子的去俘获过程速率常数 k_2 接近调制频率所致.

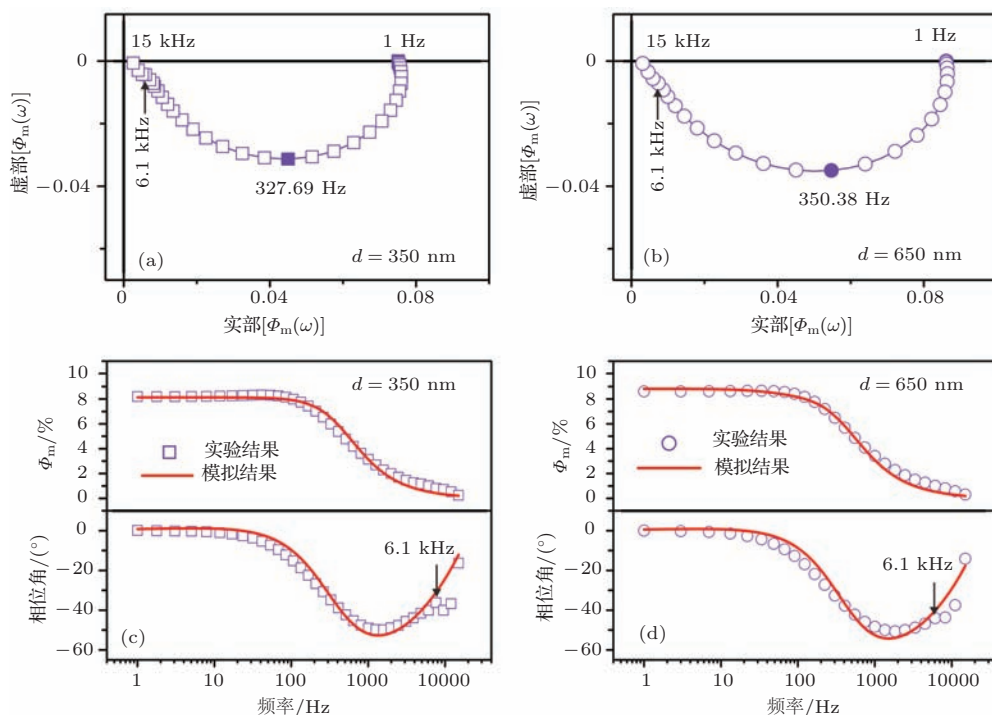


图 10 纳米棒长度分别为 350 nm 和 650 nm 的 MEH-PPV/ZnO-NA 电池的实验 IMPS 复平面谱 (a, b) 和实验 IMPS 的 Bode 谱及理论拟合谱 (c, d) (拟合参数为 $r = 18$ nm, $l = 15$ nm, $L_1 = 40$ nm, $L_2 = 220$ nm, $D_p = 3 \times 10^{-3}$ cm²/s, $\alpha_p = 10^5$ cm⁻¹, $\tau_p = 300 \times 10^{-12}$ s, $v_{th} = 10^4$ cm/s, $k_{ext} = 10^6$ cm/s, $k_1 = 1 \times 10^5$ s⁻¹, $k_2 = 6.0 \times 10^3$ s⁻¹, $\omega_0 = 2.25 \times 10^6$ rad/s, $D_e = 3 \times 10^{-4}$ cm²/s, $R = 30 \Omega$ 及 $C = 18 \mu\text{F}$; 另外, $\tau_e = 2.35$ ms (c) 和 $\tau_e = 1.30$ ms (d). 箭头表示 6.1 kHz 对应的数据点)

理论模型计算表明, 在阵列电池中存在下列结论: 1) 造成体型电池效率低的一个重要原因是D/A 界面激子的分离速率有限(或分离效率不高^[63]); 2) 优化的电池结构具有约500 nm长的纳米棒和5—10 nm宽的纳米棒间隔; 3) 体型电池的光电流产生能力远高于平板电池, 主要原因是具有显著增大的D/A 界面面积和激子分离效率; 4) 体型电池中存在两种电子扩散过程(图 11): 快速的电子直接向收集电极扩散(DD)和慢速的电子先向对电极方向的纳米棒阵列顶端扩散然后返回向收集电极扩散(DF), 它们对应的传输时间分别为 τ_{D1} 和 τ_{D2} . 当 $d < 500$ nm时, DD 和DF 过程混合在一起, IMPS 谱表现出一个随 d 增加而增大的总传输时间 τ_D ; 当 500 nm $< d < 800$ nm, DD 和DF 过程逐渐分离开来, 但两个时间常数还不能明确区分, IMPS 谱主要表现出一个随 d 增加而减小的总传输时间; 当 $d > 1000$ nm时, DD 和DF 过程完全分离开来, IMPS 谱表现出 τ_{D1} 和 τ_{D2} 两个传输时间, 其中 τ_{D1} 不随 d 增加而发生变化且数值相当于 $d = 250$ nm时的 τ_D , 而 τ_{D2} 随 d 增加而增大. 由此, 电池中的 τ_{D1} 当 $d = 250$ nm时达到最大; 当 $d < 500$ nm时, τ_D 随 d 增加而增大的原因是由于 τ_{D2} 增大的干扰所至; 当 500 nm $< d < 800$ nm时, τ_D 随 d 增加而减小是DF 过程分离的结果. 上述理论结果可为优化体型电池设计提供理论指导.

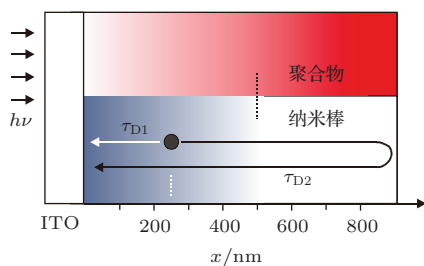


图 11 由光强在聚合物相中呈指数衰减而造成的沿 x 方向生长的纳米棒中电子密度分布示意图(聚合物相中红色越深表示激子产生越少, 而纳米棒中蓝色越深表示电子密度越大; 传输时间 τ_{D1} 和 τ_{D2} 分别对应 DD 和 DF 电子扩散过程; 两个点竖线分别指示 250 和 500 nm 处的光照深度)

4 纳米结构材料制备与光伏性能

虽然有研究人员通过添加其他辅助材料(如 PC₆₁BM), 在 P3HT/ZnO^[64] 和 P3HT/TiO₂^[65,66] 电池中获得了约 3% 的效率, 但是文献报道的聚合

物/氧化物太阳电池效率大都为 $\eta < 3\%$. 主要原因在于: 1) 聚合物的吸收光谱范围窄以及由分子链凝聚态造成的聚合物载流子迁移率低, 这是聚合物太阳电池研究中的共性问题; 2) 亲水性氧化物表面与憎水性有机聚合物之间的相容性差, 电池材料中存在严重的相分离, 不利于D/A 界面和载流子传输通道的形成, 导致D/A 界面接触性能不好、有效D/A 电荷分离界面面积小、及电荷分离和注入效率低; 3) 氧化物纳米结构表面有大量的缺陷态, 导致界面电荷复合造成的能量损失严重及电池开路电压(V_{oc})不高(大都 < 0.5 V). 针对HPSC存在的问题, 我们开展了高效电池吸收和载流子传导材料的控制性制备研究; 尤其是, 在理论模型的指导下, 利用氧化物纳米阵列模型器件, 系统地开展了纳米结构特性相关的光伏机理的研究.

4.1 纳米结构控制性合成及光伏性能

我们利用简单的无机盐和有机分子在乙醇中反应, 得到可溶性的前驱物, 并通过前驱物的溶剂热分解过程, 制备出尺寸为2—4 nm的CuInS₂量子点; CuInS₂量子点的价带和导带能级分别为-5.8 eV和-4.0 eV^[67]. 当CuInS₂量子点与聚合物MEH-PPV共混时, 形成了II型异质结, 能分离产生于聚合物MEH-PPV和量子点上的激子, 使得MEH-PPV/CuInS₂电池具有300—900 nm的宽光谱吸收特点. 然而, 量子点表面存在的表面活性剂大大限制了电池的 V_{oc} ; 在去除量子点表面活性剂后, 单色光照($\lambda = 470$ nm)条件下 V_{oc} 达到0.62 V(图 12).

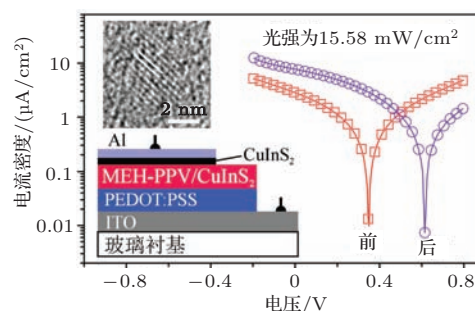


图 12 MEH-PPV/CuInS₂ 量子点太阳电池的结构和去除表面活性剂前后的器件性能

在溶剂和温度退火的诱导下, 利用CuInS₂量子点可在聚合物MEH-PPV基质中发生团聚这一现象, 我们制备了具有稳定三维互穿网络结构的

纳米复合宽光谱吸收材料 (MEH-PPV-CuInS₂), 互穿网络中量子点之间很好地接触在一起形成了连续的 CuInS₂ 通道 (图 13). 用 TiO₂ 纳米阵列 (简称, TiO₂-NA) 作为电子的传输通道和复合吸收材料制备的 MEH-PPV-CuInS₂/TiO₂-NA 三元太阳能电池与相应的 MEH-PPV/TiO₂-NA 二元电池相比, 具有更宽的光谱响应性能和显著提高的 J_{sc} 及效率 η [68]. 在活性层中, TiO₂, CuInS₂ 和 MEH-PPV 三组分形成了具有交错能级结构的 II 型异质结, CuInS₂ 量子点既是受体又是给体. 三元电池具有较大的光电流, 主要归功于 CuInS₂ 量子点对可见光有较好的补充吸收、增加的聚合物/CuInS₂ 界面使得原本远离聚合物/TiO₂ 界面的聚合物激子得到有效利用、及增加了能向收集电极传输由聚合物和 CuInS₂ 吸收产生的光生电子的 CuInS₂ 通道; 然而, 三元电池的 V_{oc} 仍由聚合物的 HOMO 和 TiO₂ 的导带能级决定, 而处于中间位置的 CuInS₂ 量子点能级对 V_{oc} 不具有决定性作用.

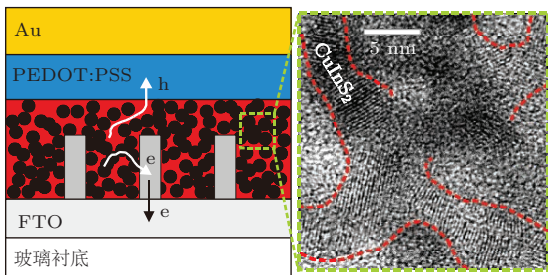


图 13 MEH-PPV-CuInS₂/TiO₂-NA 三元电池结构及复合光吸收材料的高分辨透射电镜照片 (红色虚线表示 MEH-PPV/CuInS₂ 界面和 CuInS₂ 量子点通道)

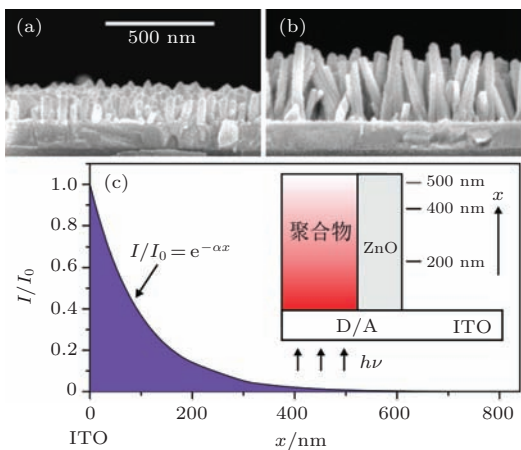


图 14 纳米棒长度为 170 nm (a) 和 320 nm (b) 的 ZnO-NA 的扫描电镜照片; (c) 为光强在聚合物相中的指数衰减模型, 其中 I_0 是入射光强, I 是照射深度 x nm 处的光强, $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 是聚合物吸光系数; 纳米阵列沿 x 方向生长, 聚合物相中红色越深表示产生的激子浓度越大

我们在 ITO 导电玻璃上可控性地用电化学沉积的方法制备了不同长度的定向生长的 ZnO 纳米棒阵列 (简称, ZnO-NA). 随着沉积时间的增加, 纳米棒长度 ($d = 110\text{--}500 \text{ nm}$) 呈线性增加, 而直径 (30—60 nm) 几乎不受沉积时间的影响. 系统的研究表明 [39], MEH-PPV/ZnO-NA 太阳电池 (图 3 (c)) 中的电子寿命和光电流主要取决于纳米棒的长度, 在纳米棒长度为 500 nm 时获得了最大的光电流, 这与理论模型 [60] 的预测是一致的. 因为电池中存在入射光强在聚合物相区呈指数衰减 (图 14), 使得电池中激子的产生、电荷的分离及载流子界面复合等主要受纳米棒长度的影响; 一般来说, 在 $d \leq 500 \text{ nm}$ 范围内, 较长的纳米棒形成较大的 D/A 界面面积, 从而提高电荷分离效率和光电流; 此外, 电池中载流子复合速率主要受棒子长度而不是 ZnO 的缺陷态浓度的影响, 而电池的 V_{oc} 主要取决于 ZnO 表面缺陷的浓度而不是载流子的复合速率 [39].

4.2 D/A 界面的有机修饰及光伏性能

人们曾试图用有机小分子 [12,65,69,70] 或聚合物 [71] 对氧化物纳米颗粒表面进行有机修饰来提高太阳电池的性能; 我们也开展了有机小分子后续修饰 [72] 和聚合物原位修饰 [58,59] TiO₂ 和 ZnO 纳米颗粒及其太阳电池性能的研究. 结果表明, 有机修饰可改善聚合物与无机纳米颗粒之间的相容性, 提高 J_{sc} 并抑制 D/A 界面处的载流子复合, 但对电池的 V_{oc} 起到增加或减小的作用. 然而, 在讨论修饰作用的机理时, 人们通常忽略了因 D/A 界面性能变化而导致的凝聚态结构的改变对器件性能的影响.

为了克服凝聚态结构变化的影响, 我们以 ZnO-NA 为模型受体材料, 系统研究了有机修饰对电池性能的影响 [44]. 通过 ZnO-NA 在羧基化双亲有机小分子溶液中的浸泡时间 (T_s) 来控制阵列上修饰剂的量, 将不同修饰量的阵列组装成 MEH-PPV/ZnO-NA 电池 (图 3 (c)). 利用材料和电池性能参数与改性时间之间的关系 (图 15), 结合有机修饰前后阵列材料光物理性能的变化, 我们在有机改性对太阳电池性能的作用方面获得了下列新的机理性认识: 双亲有机修饰可改善受体和给体之间的相容性和 D/A 界面电接触性能, 增强电荷

转移需要的电偶合性能, 进而提高电荷分离效率 (PL-QE) 和光电流 J_{sc} ; 有机修饰对 V_{oc} 的改善程度有限, 甚至会减小 V_{oc} ; 表面有机修饰剂的含量可以控制 ZnO 表面缺陷态浓度 (I_{DLE}/I_{NBE}), 缺陷态浓度的变化改变了电子在导带和缺陷态之间的分布, 而电池 V_{oc} 和电子寿命 (τ_e) 取决于这种电子分布; 当大量的光生电子被 D/A 界面处的 ZnO 缺陷态俘获时, 电子和空穴之间的准费米能级差将减小从而导致 V_{oc} 降低, 同时处于缺陷态中的电子在 D/A 界面处与空穴的复合概率会大大增加, 从而增强载流子复合并减小电子寿命 τ_e ; 在一定的修饰剂含量范围内, ZnO 表面的缺陷态会因修饰剂分子的化学作用得到钝化, 使 V_{oc} 和 τ_e 增加, 但过多的修饰剂会因羧基基团的存在而出现更多的界面缺陷态来俘获电子, 使 V_{oc} 和 τ_e 减小; 虽 V_{oc} 与 τ_e 之间没有直接的依存关系, 但二者可因相同的影响因素而呈现类似的变化趋势. 总体来说, 有机修饰能在一定程度上提高 J_{sc} , 但对 V_{oc} 的改善作用有限, 仅通过有机物修饰还很难实现电池效率的大幅提升.

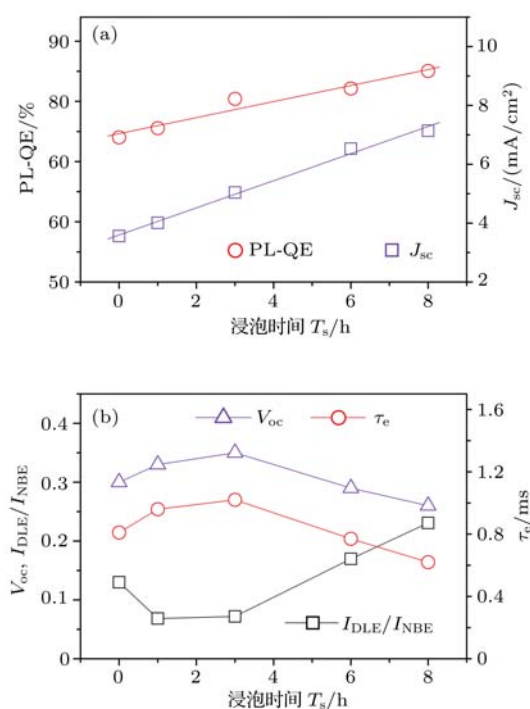


图 15 浸泡时间 T_s 对 PL-QE 和 J_{sc} (a) 以及 I_{DLE}/I_{NBE} , τ_e 和 V_{oc} (b) 的影响

4.3 D/A 界面的无机修饰及光伏性能

除有机修饰外, 人们还通过无机物来修饰氧化物纳米结构, 以提高 HPSC 电池的性能 [73-75]. 无

机修饰能显著地提高电池的 V_{oc} , 使其达到 0.8 V 以上; 依据无机修饰物的不同, 器件的 J_{sc} 可得到一定程度的提高, 但也有呈指数形式衰减到很小的数值. 然而, 人们对无机修饰产生的结构与性能之间的相关性仍然认识不清楚, 例如, 基于二极管方程的计算结果, 有作者认为无机修饰减小了反向饱和电流从而导致 V_{oc} 提高 [74], 也有作者认为是修饰物和氧化物导带的能级差导致了 V_{oc} 提高 [75]. 我们开展了异质和同质量量子点修饰 ZnO-NA 和 TiO₂-NA 及电池性能的研究, 并揭示了无机修饰所致材料和结构性能的变化及其对电池性能的作用机理.

在 ZnO-NA 模板上沉积 CdS 量子点, 得到以单晶 ZnO 纳米棒为核、CdS 量子点多晶膜为壳的异质 ZnO/CdS-核/壳纳米棒阵列 (ZC-NA)(图 16 (a)). 将 ZC-NA 与 MEH-PPV 复合, 制成 MEH-PPV/ZC-NA 三元太阳电池, 其活性层中 MEH-PPV, CdS 和 ZnO 三组分形成了具有交错能级结构的 II 型异质结 (图 16 (b)), CdS 量子壳层既是受体又是给体, 而 ZnO 核是主要的电子传输通道. 与 MEH-PPV/ZnO-NA 二元参比电池相比, MEH-PPV/ZC-NA 三元电池的光电转换性能得到显著提高; 通过对 CdS 壳层厚度 (L) 的优化, 使器件效率提高了 7 倍, 由原来的 0.15% 提高到 1.23% [45]. CdS 壳层的形成可钝化 ZnO 纳米棒的表面缺陷、改变电池中激子和载流子的产生、增加光生 e-h 空间分离、减弱 e-h 偶合等, 这些均是影响电池性能的重要因素. 在这些核壳阵列电池中,

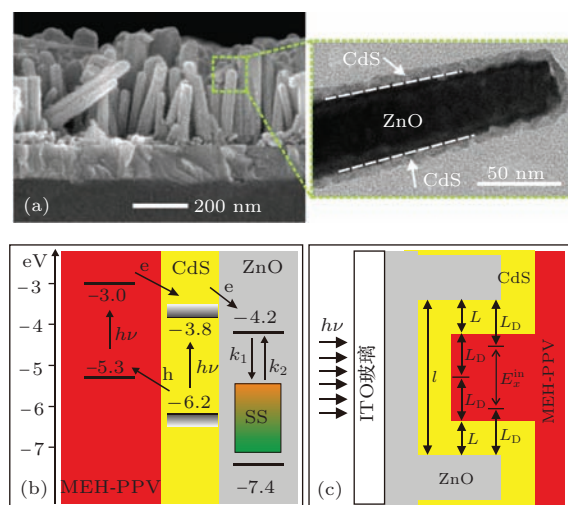


图 16 (a) 阵列 ZC-NA 的扫描电镜和透射电镜照片; (b) MEH-PPV/ZC-NA 电池中能带结构和电荷传输过程; (c) 无效聚合物区间模型

壳层形成改变了激子的产生行为, 进而影响载流子的产生和光电流, 其中CdS提供补充吸收而聚合物是主要的吸收材料; 光电流 J_{sc} 是CdS和聚合物吸收贡献相互竞争的结果; 由于ZnO核纳米棒间距 (l) 远大于聚合物激子扩散长度 L_D , 导致阵列电池中存在无效聚合物区间 (E_x^{in}), 其中的聚合物激子对光电流不能产生有效贡献(图 16 (c)). 当 $L = (l - 2L_D)/2 \approx 6$ nm时, E_x^{in} 相区消失, ZnO 导带中的电子密度达到峰值, 电流 J_{sc} 和 ZnO 纳米棒中的电子扩散系数达到最大, 而电子向收集电极的传输时间 τ_D 最小. 然而, MEH-PPV/ZC-NA 三元电池的 V_{oc} 仍然由聚合物的 HOMO 和 ZnO 的导带能级决定, 而处于中间位置的 CdS 的能级对 V_{oc} 不具有决定性作用, 与其他三元体系结论一致 [68]; 在这些能级的决定下, V_{oc} 与光生电子和空穴的准费米能级息息相关, CdS 主要是通过对 ZnO 表面缺陷态的钝化来增加光生电子和空穴间的准费米能级差来提高电池的 V_{oc} . 再者, 当 CdS 壳层较薄时 ($L \leq 3$ nm), 其主要是通过钝化 ZnO 表面缺陷态来减小载流子复合, 而较厚的 CdS 壳层 ($L > 3$ nm) 主要是通过增加 e-h 的空间分离和减弱 e-h 偶合来减小载流子复合. 在 MEH-PPV/ZC-NA 三元电池

中, 进一步证实了 V_{oc} 与电子寿命 τ_e 之间没有直接依存关系这一现象, 它们有不同的决定因素 [43,44].

在 ZnO-NA 模板阵列中沉积 ZnO 量子点, 得到以单晶 ZnO 纳米棒为核、外延生长的 ZnO 量子点膜层为壳的同质 ZnO/ZnO-核/壳纳米棒阵列 (ZnO-NR-QD-NA); 在 TiO₂-NA 模板阵列中沉积 TiO₂ 量子点, 则得到以单晶 TiO₂ 纳米棒为核、TiO₂ 量子点多晶膜为壳的同质 TiO₂/TiO₂-核/壳纳米棒阵列 (TiO₂-NR-QD-NA)(图 17 (a)). 与 MEH-PPV/ZnO-NA 和 MEH-PPV/TiO₂-NA 电池相比, 相应的同质核壳结构电池的 V_{oc} 由原来的 0.36—0.4 V 提高到 0.7—0.8 V, 且因量子点壳层的存在使得电荷分离和 J_{sc} 得到一定程度的提高 [46]. 量子点的沉积在 D/A 界面处引入了大量的缺陷态, 使电子寿命 τ_e 大大减小; 虽然缺陷态增多使 τ_e 减小与其他体系中的结论是一致的 [44,45], 但 V_{oc} 的增加却不能用 D/A 界面处的缺陷态变化的观点来解释. 计算表明, 量子点的导带能级 (E_C) 因量子限域作用要高于纳米棒, 但核壳之间 E_C 的偏差不是 V_{oc} 提高的原因; 否则, 可预测壳层越薄 V_{oc} 应该越大, 但这与实验结果不符. 空间电荷限制电流模型 (SCLC) 分析结果表明, 量

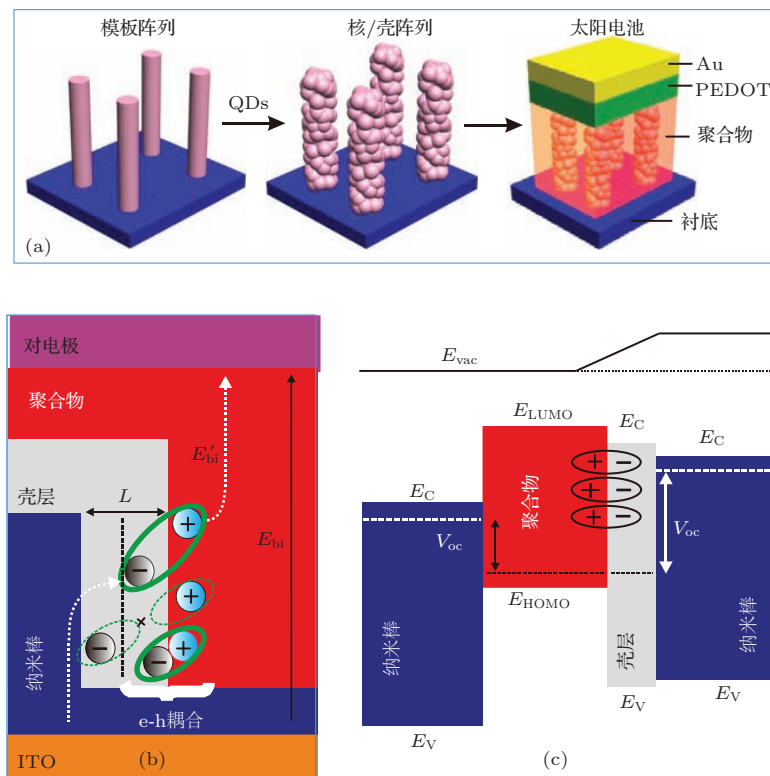


图 17 (a) 氧化物同质核/壳结构阵列的形成和电池结构; (b) 界面偶极的形成, 其中叉号表示电荷不能耦合; (c) 核/壳结构形成导致的电池中能带结构的变化, 其中虚线表示准费米能级

子点亮层的生成减小了器件中光生电子和空穴之间的迁移能力差别, 结果使得核和聚合物之间存在偶极层(图 17 (b)). 随着方向指向聚合物的界面偶极的形成, 纳米棒核的 E_c 在界面偶极电场的作用下向聚合物真空能级移动, 纳米棒核的真空能级随即提高, 但核中电子的准费米能级和 E_c 之间的相对位置不变^[76,77], 使核中的电子与聚合物中的空穴之间的准费米能级差增大, 从而导致 V_{oc} 增大以及电池中的内建电场 E_{bi} 增强; 当界面偶极浓度达到饱和时, V_{oc} 达到最大值. 结果表明, 在同质核壳结构电池中 V_{oc} 是由界面偶极决定的, 而 τ_e 则取决于界面缺陷对电子的俘获程度, 因控制因素不同使得 V_{oc} 和 τ_e 对壳厚度的依存性呈现相反的变化趋势, 进一步证实了 V_{oc} 与 τ_e 之间没有直接的依存关系^[43-45].

4.4 高效电池制备及光伏性能

文献中性能较好的 HPSC 电池材料组成通常有下列优点和不足: 1) 有直接的电荷传输通道, 但光谱吸收范围仍然较窄(400—650 nm)^[12,64]; 2) 电池材料的光谱吸收范围较宽(300—800 nm), 但电荷传输通道不理想^[13,14-16,78]. 对氧化物纳米结构的有机修饰, 能改善 D/A 界面相容性能, 在一定程度上能提高 J_{sc} 但对 V_{oc} 的改善有限^[12,44,65,69]; 而用光吸收能力较弱的无机物来修饰氧化物纳米结构, 虽能显著提高 V_{oc} , 但 J_{sc} 仍然不令人满意^[45,46,73-75]; 在不改变聚合物种类的情况下, 有机^[44,65,70] 或无机^[45,46,75] 界面修饰, 通常很难大幅度提高电池的 FF. 由于在一定的光照条件下, 电池的效率 η 是 J_{sc} , V_{oc} 和 FF 的综合结果, 因此要获得高效的 HPSC 电池效率, 需要同时提高电池的 V_{oc} , J_{sc} 和 FF.

核壳结构纳米棒阵列是一种较理想的光电极材料. 一方面, 可以获得直接的电子传输通道, 同时传输通道表面的缺陷可以被壳层充分钝化而提高 V_{oc} ; 另一方面, 可以利用壳层获得补充吸收来提高 J_{sc} , 并且壳层能在核传输通道和聚合物之间形成空间阻挡层从而减少光生载流子的复合. 最近, 我们提出多组分性能协同和集成来设计和制备高效 HPSC 电池的方案, 包括: 1) 由 ZnO-NA 一元阵列为模板, 沉积 CdS 量子点后得到二元 ZnO/CdS-核/壳结构纳米阵列(ZC-NA), 进一步沉积 Sb_2S_3

纳米颗粒后得到三元 ZnO/CdS/ Sb_2S_3 -核/壳/壳结构纳米阵列(ZCS-NA), CdS 和 Sb_2S_3 壳层厚度可由沉积次数或时间控制, 由此在纳米阵列中将多种无机物性能(如, ZnO 直接传输通道的高电子迁移率、CdS 对 ZnO 表面缺陷的良好钝化能力、 Sb_2S_3 的宽光谱吸收能力和高吸光系数)结合在一起, 以获得较高的 V_{oc} 和 J_{sc} ; 2) 用锂盐(LiTFSI)作为掺杂剂对聚合物 MEH-PPV 进行纳米级掺杂, 提高空穴传输能力, 以获得较高的 FF. 依据该方案制备的 MEH-PPV/ZCS-NA 多组分电池的效率达到 5.01%^[17], 这是目前聚合物/纳米阵列型 HPSC 的最好效率. 图 18 示意了三元纳米阵列的合成、电池结构及组分的交错能级排列结构; 其中 ZnO 是电子受体和电子向收集电极传输的通道, 而 CdS 和 Sb_2S_3 既是电子受体又是电子给体且还是电子和空穴的传输材料, MEH-PPV 是给体和空穴向收集电极的传输层.

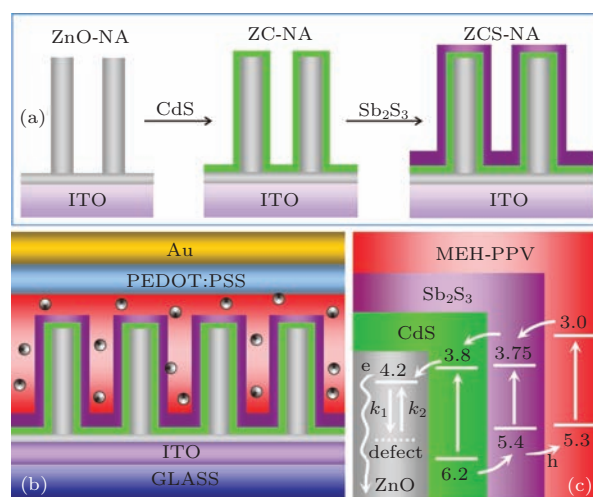


图 18 (a) 三元纳米阵列的合成; (b) 多元电池的结构示意图, 圆点表示掺杂剂形成的纳米颗粒; (c) 电池活性层中主要材料的能级结构, 箭头表示载流子的传输, 及表面态对电子的俘获 (k_1) 和去俘获 (k_2) 过程

实验结果(图 19)表明, 多组分电池中 LiTFSI 纳米掺杂显著增加了 MEH-PPV 的空穴迁移率和 FF, 而对聚合物的吸光性能、分子链的有序状态和能级、及光电流的产生方式没有影响^[17]; J_{sc} 主要来自于 CdS, Sb_2S_3 和 MEH-PPV 的互补性吸收; 电池的 V_{oc} 主要由聚合物的 HOMO 和 ZnO 的 E_c 能级决定, 而处于中间位置的 CdS 和 Sb_2S_3 的能级对 V_{oc} 不具有决定性作用, 与其他三元体系结论一致^[45,46,68]. 除提高电荷的产生和传输性能外, CdS 壳层的重要作用还体现在两个方面: 一是钝

化 ZnO 表面缺陷从而增加注入到 ZnO 中的电子与聚合物中空穴之间的准费米能级差, 使电池具有高的 V_{oc} ; 另一方面, 保护 ZnO 在沉积 Sb_2S_3 的溶液中不被化学腐蚀. Sb_2S_3 壳层的主要作用是赋予电池在 300—750 nm 内的宽光谱响应性能, 提高电池的载流子浓度和 J_{sc} . 有机共轭聚合物在本征状态的导电率很低, 而光激发是增加其导电率的重要过程 [79]. 随着壳层的形成, 在纳米棒底部会沉积相应的无机纳米膜层, 入射光强在通过这些无机层时会呈指数衰减; 要使多组分电池具有高效率, 材料设计中需要保证聚合物 MEH-PPV 可被约大于 30% 的入射光激发, 以获得足够的导电能力.

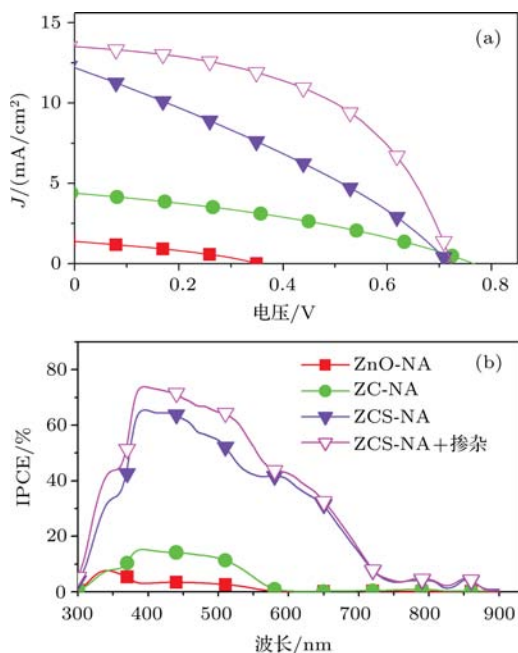


图 19 电池的 J - V 曲线 (a) 和 IPCE 谱 (b) (实心符号表示电池由 MEH-PPV 和 ZnO-NA, ZC-NA 或 ZCS-NA 阵列组成; 而空心符号表示电池由 LiTFSI 锂盐掺杂的 MEH-PPV 与 ZCS-NA 组成; 电池中 CdS, Sb_2S_3 及锂盐采用的是优化量)

5 纳米结构特性相关的电流和电压性能

目前, 对 HPSC 的研究大都集中在新型纳米结构和聚合物材料的合成及相关器件结构的研究 [18—28], 而纳米结构特性与器件光伏性能之间的相关性报道较少. 电流和电压是太阳电池的二个重要性能, 与器件的效率直接相关. 因此, 深入认识电池电流和电压参数与纳米结构特性之间的依存

关系, 可为高效电池材料的设计提供指导. 下面分别就这些参数进行讨论.

5.1 J_{sc} 和 J_{ph}

J_{sc} 是电池中最终被电极收集的载流子数量的反映. 如我们的结果所揭示的, 纳米结构材料体系的光吸收性能、D/A 界面的相容性和激子分离能力、材料对载流子的传输能力、表面缺陷对电子的俘获和去俘获过程、D/A 界面处 e-h 偶合、传输过程中的载流子复合产生的能量损失、以及电荷在电极上的收集效率等是影响 J_{sc} 的重要因素. 在电池材料设计时, 利用材料体系的互补光吸收性能、提高聚合物激子的利用效率、和改善电荷传输通道以减小传输过程中的能量损失, 是提高 J_{sc} 的有效途径.

短路电流 (J_{sc}) 和光电流 (photocurrent, J_{ph}), 是常用于表征电流产生能力的重要参数. J_{ph} 是指电池在光照情况下产生的载流子所形成的电流; 而 J_{sc} 是指在短路的情况下流过电池器件的电流. J_{ph} 可用动态 IMPS 技术测得, 而 J_{sc} 由稳态 J - V 曲线获得. 严格来说, 二者在概念上是有差别的. 在电池 J - V 性能测试过程中, 光照情况下测得电流 (J_i) 是光电流 (J_{ph}) 和外加偏压 (V_a) 注入的暗电流 (J_d) 的总和 [80—82], 即 $J_i = J_{ph} + J_d$. 因此, 当 $V_a = 0$, 电池处于短路条件, 此时测得的电流即 J_{sc} , 即 $J_i = J_{sc} \approx J_{ph}$. 人们在描述器件的电流时并不对二者加以严格区分, 可以说 J_{sc} 是 J_{ph} 的稳态测量形式. 在改变电池材料组成和结构时, 较大的 J_{ph} 伴随着较大的 J_{sc} [33,45,57,60]. 在一定的材料体系中, 电极面积、电池有效面积 S_{CEL} 、光活性层面积 S_{ACT} 、及它们的形状决定了电池器件的布局 (图 20). 随电池布局和光照面积 (S_{ILL}) 的变化, 我们观察到 J_{sc} 和 J_{ph} 有相同的变化趋势 [43]; 当电池的布局不同时, 用遮光的方法使 $S_{ILL} = S_{CEL}$, 可实现 J_{sc} 和 J_{ph} 数值的精确测量且 $J_{sc} \approx J_{ph}$. 另外, 当 $S_{ILL} > S_{CEL}$ 且 $S_{ACT} > S_{CEL}$ 时, J_{ph} 与精确值差别较小, 而 J_{sc} 与精确值差别较大. 这些结果表明, IMPS 主要反映的是电池有效面积内的光电流, 而 J - V 测试主要反映了电池光照面积内的光电流情况. 因此, 在电池研究过程中, 如果 $S_{ACT} > S_{CEL}$, 应当控制 $S_{ILL} = S_{CEL}$, 方可用 J_{sc} 来近似表征电池的 J_{ph} .

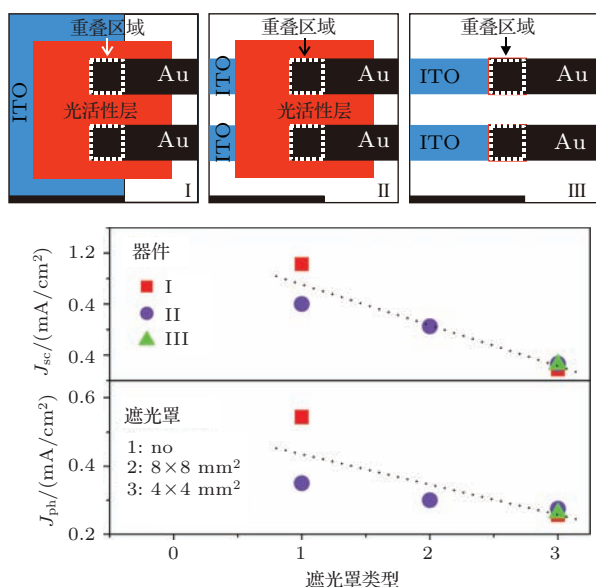


图20 电池的布局(I—III)及光照面积对电池 J_{sc} 和 J_{ph} 的影响(电池的有效面积($S_{CEL} = 4 \times 4 \text{ mm}^2$)由两电极的重叠部分的光活性层面积决定;光照面积由遮光罩(1—3)的大小控制,“no”表示电池光照不加任何限制)

5.2 V_{oc} 和 V_{ph}

普遍认为二元 HPSC 电池的理论最大 V_{oc} 主要由纳米结构受体的导带(CB)与聚合物的最高已占轨道(HOMO)之间的能级差所决定^[18–28,83]. 在 MEH-PPV/ZnO-NA 二元电池中,当受体和给体材料不变时,我们发现实际 V_{oc} 由受体表面的缺陷浓度控制,高缺陷浓度将导致 V_{oc} 的减小^[39]. 在 HPSC 电池中,活性层各组分之间需要形成 II 型异质结的交错能级排列方式,以保证有效的电荷传输和收集. 不论是在二元^[39,67] 还是在多元^[17,44,45,68] 活性层材料体系中,我们的实验结果初步揭示了下列规律: HPSC 电池 V_{oc} 的最大值由聚合物的 HOMO 能级和充当主要电子受体和传输材料的导带能级决定,而处于中间位置的组分能级对 V_{oc} 不具有决定性作用;但在实际电池中, V_{oc} 与聚合物中空穴和主要受体中的光生电子的准费米能级差息息相关(图 21). 例如,被表面态(SS)俘获时电子的准费米能级将降低 $e\delta V$, 进而减小电子与空穴之间的准费米能级差和器件的 V_{oc} . 除表面态外,导带中的电子密度^[47]、或 D/A 界面处 e-h 偶合作用^[40,46,48–50] 均是影响 V_{oc} 的重要因素. 在纳米结构电池材料和结构设计时,钝化纳米结构受体的表面态、增加 e-h 空间分离、提高导带中的电子密度等,有利于提高器件的 V_{oc} . 至于 e-h 偶合作用对

V_{oc} 的影响,若 e-h 偶合作用以使载流子复合而产生能量损失为主导,则将使 V_{oc} 减小^[45,49];如若 e-h 偶合作用以使界面产生偶极层来提高电子的准费米能级,则将有利于 V_{oc} 的提高^[46,50]. 另外,对于一定的材料体系,电池布局结构和测试条件(如电极、活性层和光照面积大小)也会在一定程度上影响电池的 V_{oc} ^[43], 较大的光照面积 S_{ILL} 在一定程度上有利于提高 V_{oc} .

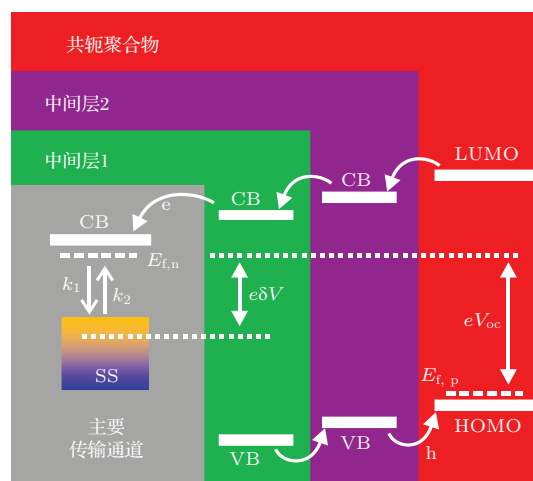


图21 多组分活性层中的交错能级排列及电荷转移,其中 $E_{f,n}$ 和 $E_{f,p}$ 表示电子和空穴的准费米能级

开路电压 (V_{oc}) 和光电压 (photovoltage, V_{ph}) 是描述电池性能的重要参数. V_{ph} 可用动态 IMVS 技术测得,而 V_{oc} 由稳态 $J-V$ 曲线获得. 开路电压 V_{oc} 不同于光生电压 V_{ph} . 在电池稳态 $J-V$ 性能测试过程中,当 $J_i = J_{ph} + J_d = 0$ 时,方向相反的 J_{ph} 和 J_d 达到平衡,电路处于开路状态,此时外加偏压 $V_a = V_{oc}$ ^[80–82]; 而 V_{ph} 本质上是由 D/A 界面处激子分离产生的载流子密度决定的^[84]. 我们的结果表明,在材料的基本性能发生变化时,增大的 V_{oc} 可伴随着 V_{ph} 的增加^[39,44,45]. 然而,当材料性能不变而电池的布局或光照面积 S_{ILL} 变化时,减小 V_{oc} 却伴随着增加的 V_{ph} (图 22), 这是由于此时控制 V_{oc} 和 V_{ph} 的因素不同造成的^[43]. 因此,由于 V_{oc} 与 V_{ph} 各自的决定因素不同,它们之间并没有直接的相关性,但二者在受相同的因素影响时(例如,材料的基本性质变化)可呈类似的变化趋势. 另外,与在其他材料体系中的发现一样^[44–46,74], τ_e 与 V_{oc} 并没有直接的相关性. 虽然因为较长的电子寿命 τ_e 将极可能导致 D/A 界面处载流子密度的增大,有利于产生较大的 V_{ph} , 但还不能说明 τ_e 与 V_{ph} 是具有直接相关性的; 例如,当有界面偶极层存在

时, V_{ph} 随偶极增多所导致的界面电荷密度增大而增大, 但 τ_e 却随偶极层中缺陷浓度增大而减小 [46]. 因此, 在讨论 V_{oc} , V_{ph} 和 τ_e 之间的相关性时, 需要认识纳米结构特性对它们产生影响的内在因素.

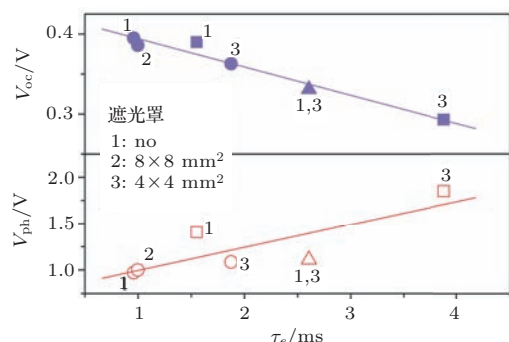


图 22 电池布局 I (□, ■)、II (○, ●) 和 III (△, ▲) 中的 V_{oc} 和 V_{ph} 与 τ_e 之间的关系 (电池布局同图 20; 电池的有效面积 ($S_{CEL} = 4 \times 4 \text{ mm}^2$) 由两电极的重叠部分的光活性层面积决定; 光照面积由遮光罩 (1—3) 的大小控制, “no” 表示电池光照不加任何限制)

6 结论与展望

本文简介了 HPSC 电池的研究现状、工作原理、器件结构和表征方法, 重点介绍了我们近年来在基于 ZnO 和 TiO_2 纳米结构 HPSC 方面的研究进展, 包括载流子传输动力学理论模型、高效电池材料与器件的设计和制备、纳米结构特性相关的器件性能等. 我们的主要结论如下: 1) IMPS 与 IMVS 动态实验技术, 能够很好地揭示 HPSC 电池中载流子输运动力学特点, 我们的载流子理论模型为使用 IMPS 来定量地描述光电转换过程中关键步骤的动力学行为和电池结构的优化提供了基础. 2) 多组分互补性能集成是设计和制备高效 HPSC 电池的有效方案. 3) 利用材料体系的互补光吸收性能、提高聚合物激子的利用效率、和改善电荷传输通道以减小传输过程中的能量损失, 是提高 J_{sc} 的有效途径. 4) HPSC 电池 V_{oc} 的最大值理论上由聚合物的 HOMO 能级和充当主要电子受体和传输材料的导带能级决定, 而处于中间位置的组分能级对 V_{oc} 不具有决定性作用; 但在实际电池中, V_{oc} 与聚合物中空穴和主要受体中的光生电子的准费米能级差息息相关; 钝化纳米结构受体表面的表面态、增加 e-h 空间分离、提高受体导带中的电子密度等, 有利于提高器件的 V_{oc} . 5) HPSC 电池中, 因为控制因素的不同, V_{oc} , V_{ph} 和 τ_e 三者之间无直接的相关性,

在受相同或不同因素影响时, 它们可呈类似或不同的变化趋势; 在讨论 V_{oc} , V_{ph} 和 τ_e 之间的相关性时, 需要认识纳米结构特性对它们产生影响的内在因素.

从材料的性质来看, 无机纳米结构的化学及物理特性可在合成中得到有效调控和集成. 从材料的来源来看, 无机纳米材料来源丰富, 并可实现低成本组装. 然而, HPSC 研究中仍有许多基本问题有待深入认识. 多组分电池中, 载流子传输动力学的特点及与中间界面层结构特性的相关性, 仍有待深入理解, 这对高效多组分电池的设计将有重要的指导意义; 需要系统地开展电池辅助材料 (如空穴或电子阻挡层、电极材料、柔性化基底材料) 对器件性能影响的研究, 这有助于更深入地理解影响电池 J_{sc} , V_{oc} 及 FF 参数的材料和结构因素, 为电池材料和结构设计提供实验依据; 在 HPSC 电池中进行串联形成多层结构 [85,86], 将是获得高效电池的重要方式 [87]; 另外, 开发新型宽光谱吸收及高空穴迁移率的有机共轭聚合物 [88-90], 将促进 HPSC 的发展. 近年来 HPSC 电池发展非常迅速, 通过构筑优化的具有高效吸收、传输和收集性能的纳米结构材料体系、建立新电池结构概念和原理, 有望获得 $\eta > 10\%$ 的 HPSC 器件.

附录

- (1) ASTM: American Society for Testing and Materials
- (2) CB: conduction band
- (3) EQE: external quantum efficiency
- (4) FTO: fluorine doped tin oxide
- (5) HOMO: highest occupied molecular orbital
- (6) HPSC: hybrid polymer-based solar cell
- (7) HTL: hole transporting layer
- (8) IMPS: Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy
- (9) IMVS: Intensity Modulated Photovoltage Spectroscopy
- (10) IPCE: incident photon-to-current efficiency
- (11) ITO: indium tin oxide
- (12) LiTFSI: lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide
- (13) LUMO: lowest unoccupied molecular orbital
- (14) MEH-PPV: poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene)
- (15) OPSC: organic polymer-based solar cell
- (16) PCPDTBT: poly(2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-

- cyclopenta [2,1-b;3,4-b'] dithiophene)-alt-4,7 (2,1,3-benzothiadiazole))
- (17) PC₆₁BM: [6,6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester
- (18) PC₇₁BM: [6,6]-phenyl C₇₁ butyric acid methyl ester
- (19) P3HT: poly(3-hexylthiophene) (P3HT)
- (20) PSC: polymer-based solar cell
- (21) SEM: scanning electron microscope
- (22) SS: surface state
- (23) TEM: transmission electron microscopy
- (24) VB: valence band

参考文献

- [1] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, Warta W, Dunlop E D 2013 *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **21** 827
- [2] Lewis N S 2007 *Science* **315** 798
- [3] Coakley K M, McGehee M D 2004 *Chem. Mater.* **16** 4533
- [4] Günes S, Neugebauer H, Sariciftci N S 2007 *Chem. Rev.* **107** 1324
- [5] Thompson B C, Fréchet J M J 2008 *Angew. Chem.-Int. Edit.* **47** 58
- [6] Huang Y, Kramer E J, Heeger A J, Bazan G C 2014 *Chem. Rev.* **114** 7006
- [7] Heeger A J 2014 *Adv. Mater.* **26** 10
- [8] Dou L, You J, Hong Z, Xu Z, Li G, Street R A, Yang Y 2013 *Adv. Mater.* **25** 6642
- [9] Krebs F C, Fyenbo J, Tanenbaum D M, Gevorgyan S A, Andriessen R, van Remoortere B, Galagan Y, Jorgensen M 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 4116
- [10] Service R F 2011 *Science* **332** 293
- [11] Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P 2002 *Science* **295** 2425
- [12] Mor G K, Kim S, Paulose M, Varghese O K, Shankar K, Basham J, Grimes C A 2009 *Nano Lett.* **9** 4250
- [13] Dayal S, Kopidakis N, Olson D C, Ginley D S, Rumbles G 2009 *Nano Lett.* **10** 239
- [14] Chang J A, Rhee J H, Im S H, Lee Y H, Kim H J, Seok S I, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2010 *Nano Lett.* **10** 2609
- [15] Im S H, Lim C-S, Chang J A, Lee Y H, Maiti N, Kim H-J, Nazeeruddin M K, Grätzel M, Seok S I 2011 *Nano Lett.* **11** 4789
- [16] Chang J A, Im S H, Lee Y H, Kim H J, Lim C S, Heo J H, Seok S I 2012 *Nano Lett.* **12** 1863
- [17] Liu C, Qiu Z, Li F, Meng W, Yue W, Zhang F, Qiao Q, Wang, M 2014 *Nano Energy* DOI: 10.1016/j.nanoen.2014.09.028
- [18] Zhou Y, Eck M, Krüger M 2010 *Energy Environ. Sci.* **3** 1851
- [19] Reiss P, Couderc E, De Girolamo J, Pron A 2011 *Nanoscale* **3** 446
- [20] Xu T, Qiao Q 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 2700
- [21] Moule A J, Chang L, Thambidurai C, Vidu R, Stroev P 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 2351
- [22] Wright M, Uddin A 2012 *Sol Energy Mater. Sol. Cells* **107** 87
- [23] Fan X, Zhang M, Wang X, Yang F, Meng X 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 8694
- [24] He M, Qiu F, Lin Z 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 1788
- [25] Gao F, Ren S, Wang J 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 2020
- [26] Li S S, Chen C W 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 10574
- [27] Patel J, Mighri F, Ajji A, Chaudhuri T K 2014 *Nano Energy* **5** 36
- [28] Freitas J N, Goncalves A S, Nogueira A F 2014 *Nanoscale* **6** 6371
- [29] Miranda P B, Moses D, Heeger A J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 081201
- [30] Gregg B A, Hanna M C 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3605
- [31] Gregg B A 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 4688
- [32] Dloczik L, Ileperuma O, Lauer mann I, Peter L M, Ponomarev E A, Redmond G, Shaw N J, Uhlendorf I 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 10281
- [33] Chen C, Peng R, Wu H, Wang M 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 12608
- [34] de Jongh P E, Vanmaekelbergh D 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3427
- [35] Haque S A, Tachibana Y, Klug D R, Durrant J R 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 1745
- [36] Bisquert J, Zaban A, Salvador P 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 8774
- [37] Kannan B, Castelino K, Majumdar A 2003 *Nano Lett.* **3** 1729
- [38] Kirchartz T, Mattheis J, Rau U 2008 *Phys. Rev. B* **78** 235320
- [39] Bi D, Wu F, Yue W, Guo Y, Shen W, Peng R, Wu H, Wang X, Wang M 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 13846
- [40] Potscavage W J Jr, Sharma A, Kippelen B 2009 *Acc. Chem. Res.* **42** 1758
- [41] Qi B, Wang J 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 8972
- [42] Schilinsky P, Waldauf C, Hauch J, Brabec C J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 2816
- [43] Wu F, Yue W, Cui Q, Liu C, Qiu Z, Shen W, Zhang H, Wang M 2012 *Sol. Energy* **86** 1459
- [44] Bi D, Wu F, Qu Q, Yue W, Cui Q, Shen W, Chen R, Liu C, Qiu Z, Wang M 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 3745
- [45] Cui Q, Liu C, Wu F, Yue W, Qiu Z, Zhang H, Gao F, Shen W, Wang M 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 5626
- [46] Wu F, Cui Q, Qiu Z, Liu C, Zhang H, Shen W, Wang M 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 3246
- [47] Rauh D, Wagenpfahl A, Deibel C, Dyakonov V 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 133301
- [48] Potscavage W J Jr, Yoo S, Kippelen B 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 193308
- [49] Vandewal K, Tvingstedt K, Gadisa A, Inganäs O, Manca J V 2010 *Phys. Rev. B* **81** 125204
- [50] Ruankham P, Macaraig L, Sagawa T, Nakazumi H, Yoshikawa S 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 23809
- [51] Gupta D, Bag M, Narayan K S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 163301

- [52] Jeong W I, Lee J, Park S Y, Kang J W, Kim J J 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 343
- [53] Liao K S, Yambem S D, Haldar A, Alley N J, Curran S A 2010 *Energies* **3** 1212
- [54] Burschka J, Dualah A, Kessler F, Baranoff E, Cevey-Ha N L, Yi C Y, Nazeeruddin M K, Grätzel M 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 18042
- [55] Choi S, Potsavage W J, Kippelen B 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 054507
- [56] Dunn H K, Peter L M 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 4726
- [57] Chen C, Wang M, Wang K 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 1624
- [58] Geng H, Wang M, Han S, Peng R 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 547
- [59] Geng H, Guo Y, Peng R, Han S, Wang M 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 1293
- [60] Wu F, Shen W, Cui Q, Bi D, Yue W, Qu Q, Wang M 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 20225
- [61] Peng R, Chen C, Shen W, Wang M, Guo Y, Geng H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6582 (in Chinese) [彭瑞祥, 陈冲, 沈薇, 王命泰, 郭颖, 耿宏伟 2009 物理学报 **58** 6582]
- [62] Krüger J, Plass R, Grätzel M, Cameron P J, Peter L M 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 7536
- [63] Chen C, Wu F, Geng H, Shen W, Wang M 2011 *Nanoscale Res. Lett.* **6** 350
- [64] Takanezawa K, Hirota K, Wei Q S, Tajima K, Hashimoto K 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 7218
- [65] Lin Y Y, Chu T H, Li S S, Chuang C H, Chang C H, Su W F, Chang C P, Chu M W, Chen C W 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 3644
- [66] Xi J, Wiranwetchayan O, Zhang Q, Liang Z, Sun Y, Cao G 2012 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **23** 1657
- [67] Yue W, Han S, Peng R, Shen W, Geng H, Wu F, Tao S, Wang M 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 7570
- [68] Yue W, Wu F, Liu C, Qiu Z, Cui Q, Zhang H, Gao F, Shen W, Qiao Q, Wang M 2013 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **114** 43
- [69] Ravirajan P, Peiró A M, Nazeeruddin M K, Graetzel M, Bradley D D C, Durrant J R, Nelson J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 7635
- [70] Lin Y Y, Lee Y Y, Chang L, Wu J J, Chen C W 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 063308
- [71] Liu Y, Scully S R, McGehee M D, Liu J, Luscombe C K, Fréchet J M J, Shaheen S E, Ginley D S 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 3257
- [72] Qu Q, Geng H, Peng R, Cui Q, Gu X, Li F, Wang M 2010 *Langmuir* **26** 9539
- [73] Greene L E, Law M, Yuhua B D, Yang P 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 18451
- [74] Lee Y J, Davis R J, Lloyd M T, Provencio P P, Prasankumar R P, Hsu J W P 2010 *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **16** 1587
- [75] Wang L, Zhao D, Su Z, Li B, Zhang Z, Shen D 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** H804
- [76] Krüger J, Bach U, Grätzel M 2000 *Adv. Mater.* **12** 447
- [77] Goh C, Scully S R, McGehee M D 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 114503
- [78] Chen Z L, Zhang H, Du X H, Cheng X, Chen X G, Jiang Y Y, Yang B 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 1597
- [79] Heeger H J, Sariciftci N S, Namdas E B (translated by Shuai Z G, Cao Y et al.) 2010 *Semiconducting and Metallic Polymers* (Beijing: Science Press) p17–28 (in Chinese) [Heeger H J, Sariciftci N S, Namdas E B (帅志刚, 曹铺等译) 2010 半导体和金属性聚合物 (北京: 科学出版社) 第17—28页]
- [80] Mihailitchi V D, Koster L J A, Hummelen J C, Blom P W M 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 216601
- [81] Yin C, Pieper B, Stiller B, Kietzke T, Neher D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 133502
- [82] Marsh R A, McNeill C R, Abrusci A, Campbell A R, Friend R H 2008 *Nano Lett.* **8** 1393
- [83] Olson C, Shaheen S E, White M S, Mitchell W J, van Hest M F A M, Collins R T, Ginley D S 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 264
- [84] Schlichthörl G, Huang S Y, Sprague J, Frank A J 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 8141
- [85] Adebajo O, Maharjan P P, Adhikary P, Wang M, Yang S, Qiao Q 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 3150
- [86] Ameri T, Li N, Brabec C J 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 2390
- [87] Chen C C, Chang W H, Yoshimura K, Ohya K, You J, Gao J, Hong Z, Yang Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 5670
- [88] Winder C, Sariciftci N S 2004 *J. Mater. Chem.* **14** 1077
- [89] Bundgaard E, Krebs F C 2007 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91** 954
- [90] Li Y 2012 *Acc. Chem. Res.* **45** 723

SPECIAL ISSUE—New generation solar cell

Hybrid polymer-based solar cells with metal oxides as the main electron acceptor and transporter*

Liu Chang-Wen¹⁾ Zhou Xun¹⁾ Yue Wen-Jin²⁾ Wang Ming-Tai^{1)†} Qiu Ze-Liang¹⁾
 Meng Wei-Li¹⁾ Chen Jun-Wei¹⁾ Qi Juan-Juan¹⁾ Dong Chao¹⁾

1) (*Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

2) (*School of Biochemical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China*)

(Received 22 October 2014; revised manuscript received 27 November 2014)

Abstract

Hybrid polymer-based solar cells (HPSCs) that use conjugate polymers as electron donor (D) and inorganic semiconductor nanocrystals as electron acceptor (A) are novel photovoltaic devices. HPSCs integrate the properties of organic polymer (flexibility, ease of film formation, high absorption coefficient) and inorganic nanostructures (high electron mobility, high electron affinity, and good stability), and have the extra advantages, such as the rich sources of synthesized nanostructures by wet chemistry, tunable and complementary properties of assembled components, solution-processibility on a large scale at low cost and light-weight, etc. Amongst various inorganic semiconductor materials, the nanostructured metal oxides are the promising electron acceptors for HPSCs, because they are environment-friendly, transparent in visible spectrum and easy to be synthesized. After a brief introduction to the current research status, working principles, device architecture, steady-state and dynamic characterizations of HPSCs, this paper mainly reviews our recent research advances in the HPSCs using ZnO and TiO₂ nanostructures as main electron acceptor and transporter, with emphasis on the theoretical models for charge carrier transport dynamics, design and preparation of efficient materials and devices, and the device performance related with nanostructural characteristics. Finally, the main challenges in the development of efficient HPSCs in basic researches and practical applications are also discussed. The main conclusions from our studies are summarized as follows: (i) IMPS and IMVS are powerful dynamic photoelectrochemical methods for studying the charge transport dynamics in HPSCs, and our theoretical models enable the IMPS to serve as an effective tool for the mechanistic characterization and optimization of HPSC devices. (ii) Using a multicomponent photoactive layer with complementary properties is an effective strategy to achieve efficient HPSCs. (iii) Using the complementary property of components, enhancing the dissociation efficiency of excitons, and improving the transport properties of the acceptor channels with reduced energy loss to increase collection efficiency all are the effective measures to access a high photocurrent generation in HPSCs. (iv) The band levels of components in the photoactive layer of HPSCs are aligned into type II heterojunctions, in which the nanostructured component with the lowest conduction band edge acts as the main acceptor/transporter; the maximum open-circuit voltage (V_{oc}) in HPSCs is determined by the energy difference between the highest occupied molecular orbital (HOMO) level of conjugated polymer and the conduction band edge of the main acceptor, but the V_{oc} in practical devices correlates strongly with the quasi-Fermi levels of the electrons in the main acceptor and the holes in the polymer. While passivating the surface defects on the main acceptor, increasing

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11274307, 11474286), the Major Research Plan of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 91333121), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51202002), and the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 1308085ME70).

† Corresponding author. E-mail: mtwang@ipp.ac.cn

spatial e-h separation, and enhancing the electron density in conduction band of the main acceptor will facilitate the increase in V_{oc} . (v) There is no direct correlation among V_{oc} , photogenerated voltage (V_{ph}) and electron lifetime (τ_e), and they may change in the same or the opposite trend when the same or different factors affect them, therefore one should get insight into the intrinsic factors that influence them when discussing the changes in V_{oc} , V_{ph} and τ_e that are subject to nanostructural characteristics.

Keywords: solar cell, metal oxide, conjugated polymer, transport dynamics

PACS: 88.40.H-, 81.05.Je, 73.61.Ph, 87.15.hj

DOI: [10.7498/aps.64.038804](https://doi.org/10.7498/aps.64.038804)