## 物理学报 Acta Physica Sinica



ZnO电子传输层对于反型结构聚合物太阳电池光浴效应的影响 李畅 薛唯 韩长峰 钱磊 赵谡玲 喻志农 章婷 王岭雪

Effect of ZnO electron-transport layer on light-soaking issue in inverted polymer solar cells Li Chang Xue Wei Han Chang-Feng Qian Lei Zhao Su-Ling Yu Zhi-Nong Zhang Ting Wang Ling-Xue

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 64, 088401 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.088401 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.088401 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I8

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

有机无机杂化固态太阳能电池的研究进展

Recent progress in research on solid organic-inorganic hybrid solar cells 物理学报.2015, 64(3): 038405 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038405

钙钛矿太阳能电池中S形伏安特性研究

S-shaped current-voltage characteristics in perovskite solar cell 物理学报.2015, 64(3): 038402 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038402

平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳电池研究进展

Recent advances in planar heterojunction organic-inorganic hybrid perovskite solar cells 物理学报.2015, 64(3): 038401 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038401

高效率钙钛矿太阳电池发展中的关键问题

Key issues in highly efficient perovskite solar cells 物理学报.2015, 64(3): 038404 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038404

溶剂对钙钛矿薄膜形貌和结晶性的影响研究

Effect of solvent on the perovskite thin film morphology and crystallinity 物理学报.2015, 64(3): 038403 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038403

# ZnO电子传输层对于反型结构聚合物太阳电池 光浴效应的影响<sup>\*</sup>

李畅<sup>1</sup>) 薛唯<sup>1</sup>) 韩长峰<sup>2</sup>) 钱磊<sup>2</sup>) 赵谡玲<sup>3</sup>) 喻志农<sup>1</sup>) 章婷<sup>1</sup>)<sup>†</sup> 王岭雪<sup>1</sup>)<sup>‡</sup>

1)(北京理工大学光电学院,北京 100081)
 2)(河南大学,特种功能材料教育部重点实验室,开封 475004)
 3)(北京交通大学光电子技术研究所,北京 100044)
 (2014年9月20日收到;2014年11月17日收到修改稿)

采用金属氧化物电子传输层 (ETL) 的聚合物光伏器件在制备完成之初通常性能表现低下, J-V 曲线呈异常 "S"形. 当器件受白光持续照射后,该不良状况会逐渐好转,此过程称为光浴 (light-soaking). 光浴现象普 遍被认为是 ETL 界面问题所致. 从器件结构着手,研究了 ZnO 纳米颗粒 ETL 相邻的两个界面在光浴问题上的作用. 制备了功能层相同的 (电极除外) 正型、反型器件及复合 ETL 结构器件,发现光浴现象仅出现于包含 ZnO/ITO 界面的反型器件中,证明该界面是导致光浴现象的主要原因. 分析认为: ZnO 颗粒表面 O<sub>2</sub> 吸附形成的电子陷阱增加了 ITO/ZnO 势垒厚度,使得光生电子无法逾越而成为空间电荷积累,从而导致器件初始性能不佳. 器件经光照后, ETL 内部受激而生的空穴电子对填补了 ZnO 缺陷,提升了 ETL 的电荷选择性并减小了界面势垒厚度,被束缚的光生电子得以隧穿至 ITO 电极,反型器件性能最终得以改善.

关键词:光浴,氧化锌纳米颗粒,电荷传输层,聚合物光伏器件 PACS: 84.60.Jt, 85.60.Bt, 88.40.hj, 88.40.jr **DOI:** 10.74

#### **DOI:** 10.7498/aps.64.088401

### 1引言

聚合物太阳能电池 (PSCs) 以其轻质环保、低 成本、易大面积制备等特性成为近年来的研究热 点之一<sup>[1]</sup>. 由华南理工大学曹镛院士、中国科学 院李永舫院士等国内知名学者领导的课题组在该 领域均取得了突破性进展, 达到当今国际最高水 平<sup>[2-6]</sup>. PSCs 的转化效率现已突破11%, 正在逐 渐步入商业化进程当中<sup>[7]</sup>. 相比于无机电池, PSCs 技术面临的最大挑战仍然是寿命问题<sup>[8]</sup>. 传统 正型结构有机电池多采用 PEDOT:PSS(poly(3, 4ethylene dioxythiophene):poly (styrene sulfonate)) 作为空穴传输层, 并使用低功函数金属作为电池 阴极. PEDOT:PSS 对于氧化铟锡 (ITO) 电极的腐 蚀作用以及低功函数金属的活泼性导致该类电 池在空气中的稳定性受限 <sup>[6,9,10]</sup>.相比之下,反 型结构由于器件内部对调的构成顺序,避免了 ITO/PEDOT:PSS 界面的引入,另外采用Ag, Au 等高功函数金属作为顶电极 (阳极), 使器件稳定性 得到显著提升 <sup>[3,11-14]</sup>.

然而在聚合物: 富勒烯体系中, 功函数较高的 ITO并非合适的阴极材料.为了提升ITO在反型 器件中的电子收集能力,研究者常使用一些金属 氧化物作为电子传输层 (ETL) 以实现ITO 的修饰, 例如TiO<sub>x</sub>, SnO<sub>x</sub>及ZnO等<sup>[15–18]</sup>.但是金属氧化 物ETL 在改善ITO 电极性能的同时,光浴 (lightsoaking)现象也随之而生 <sup>[19–22]</sup>.简言之,光浴即

\* 国家自然科学基金(批准号: 10904002, 51462003)和教育部留学回国人员科研启动基金(批准号: 20110432001)资助的课题.

© 2015 中国物理学会 Chinese Physical Society

<sup>†</sup>通信作者. E-mail: zhangting@bit.edu.cn

<sup>‡</sup>通信作者. E-mail: neobull@bit.edu.cn

光伏器件在制备完成之初进行测量时(未受光照) 具有极低的填充因子(FF)及转化效率(PCE),并 且光电流曲线(*J-V*)在开路电压(*V*OC)附近处出现 异常拐点,而当器件受到紫外(UV)光(或含UV成 分的白光)持续照射后,上述情况均会逐渐改善,器 件最终可呈现高的FF与PCE.已有大量报道证实, 光浴现象普遍存在于含有金属氧化物ETL的光伏 器件中,且该现象不受ETL制备方法与工艺的影 响<sup>[21,23,24]</sup>.

在已有的报道中,单结电池的光浴现象常见于 反型结构器件,其产生原因目前尚无定论,研究人 员大多将其归结为金属氧化物ETL较低的体电导 率以及相邻界面问题<sup>[23-25]</sup>.然而根据上述讨论, 光浴现象应不受器件结构排布的影响.对此,本文 采用纳米ZnO颗粒作为ETL,针对该层的两个相 邻界面——ITO/ETL与ETL/有机层,从器件结 构角度出发,通过正型、反型以及复合ETL结构分 别讨论了上述界面在光浴问题上的作用.实验结果 表明,ITO/ZnO界面问题为P3HT:PCBM(poly(3hexylthiophene):phenyl-C61-butyric acid methyl ester)体系下反型器件光浴现象的主要原因.

## 2 实验部分

实验所用ITO玻璃基底方阻为15 Ω/sq,制备 之前先将ITO玻璃依次放入丙酮、异丙醇及去离 子水中超声清洗,并在恒温箱中烘干后冷却备用; 活性层溶液是由P3HT(Rieke Metals公司,重均分 子量 $M_{\rm w} \approx 70000$ )与PCBM(Solenne BV公司)以 1:0.8 (w/w)比例配置成浓度为18 mg/mL的邻 二氯苯溶液,并在旋涂之前置于50°C恒温下搅拌 12 h以上; 纳米ZnO溶液采用文献 [26] 中的方法 合成;用Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液配置0.2 wt%的乙二醇甲醚 溶液; PEDOT: PSS (AI 4083) 以适当比例稀释于 异丙醇后过滤备用.反型器件的制备:先将ZnO 纳米溶液以转速 4000 r/min 旋涂约 40 nm 的 ZnO, 并置于空气中75°C下热处理15 min;待自然降 温后将样品传递至手套箱中旋涂厚约120 nm的 P3HT:PCBM活性层;随后再旋涂约30nm的PE-DOT:PSS, 并在90°C下热处理15 min; 最后在真 空环境中蒸镀150 nm的Ag电极,掩模控制器件有 效面积为0.04 cm<sup>2</sup>.器件结构及能级分布如图1所 示.器件退火处理均在制备完成后进行,条件为 130°C下30 min. 伏安特性(J-V)曲线测量采用

Keithley公司生产的2612A型数字源表, AM1.5 G 入射光功率校准至100 mW/cm<sup>2</sup>(1 Sun). 测试在 室温大气环境下进行, 器件未封装.



图 1 反型器件 (a) 结构示意图和 (b) 能级分布 Fig. 1. Schematic diagram of (a) device structure and (b) energy level of the inverted polymer solar cell with ZnO ETL.

## 3 结果与分析

首先,为了探究光浴现象与ETL界面以及器 件结构取向之间的关系,制备了内部结构相互对 称(金属电极除外)的正型和反型器件.反型结构 为 ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag(见 图1), 正型器件结构为ITO/PEDOT:PSS/P3HT: PCBM/ZnO/Al. 图2和图3 分别为反型和正型 器件在光照及黑暗条件下的J-V特性曲线. 从 图2(a)可以明显看出、制备的反型器件J-V曲线 在测量起始时呈"S"形扭曲状,并伴随极低的FF 和PCE. 随着持续的光照处理, 曲线 "S" 形逐渐消 褪并正常化. 当光照时间达10 min及以上再进行 测量时, FF 从初始10%-20% 增至60%, PCE 也由 最初不到1%提升至3.5%. 反型器件受连续光照影 响的这种表现形式即为典型的光浴现象. 然而, 由 图3(a)可知,对于正型器件,却未见光照对其J-V 特性有显著影响,器件初始效率已达到3% (FF为 58%). 在随后的10 min 持续光照过程中, 提升略微 明显的仅为短路电流  $(J_{SC})$ , 这应是 ZnO 层体电导 率经光照后提高的结果(图2(b)).在这两类结构顺

序相反的器件中,同时包含有ZnO ETL以及活性 层/ZnO界面, J-V曲线结果说明活性层/ZnO界面 并非光浴产生的"根源",而且光致ZnO体电导率 的改变对于光浴的影响程度较弱.



图 2 (网刊彩色)不同光照时间后反型器件的 *J-V* 曲线 (a) AM1.5 G 光照特性; (b) 暗特性

Fig. 2. (color online) *J-V* curves of an inverted cell after different illumination time. (a) AM1.5 G light characteristic, (b) dark characteristic.

另外,从反型器件的暗特性(图2(b))可以 看出,光照后的器件在正偏压下电流注入区 (0.5—1.0 V)的曲线斜率增大,这表明二极管理 想因子较初始时减小,器件整流特性在连续光照后 增强<sup>[27]</sup>.图3(b)中正型器件暗特性曲线在光照后 未见明显改变,因此可认为连续光照仅仅有效地 提升了反型器件中ZnO ETL的电荷选择性.结合 之前的光电流分析,在排除活性层/ZnO界面以及 ZnO电荷迁移率为光浴成因后能够初步推断:电 子提取过程中的另一关键环节——ZnO/ITO界面 是反型器件初始性能低下并导致光浴现象的主要 因素.

为了进一步探究反型器件性能在光照后改善的原因,采用n型材料Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 替代原结构中ZnO 作为ETL.所制备器件的*J-V*测试结果(此处未列)反映出Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>良好的兼容性,曲线初始形状正常

(FF约为50%),且在测试过程中始终未发现光浴现 象. 该结果与之前的相关报道一致, ITO/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 电极适于在反型结构中用作阴极,其功函数约为 3.2 eV<sup>[28]</sup>.这也从另一个角度证明ZnO是本实验 中光浴产生的必要条件.为了再次验证ZnO/ITO 界面在光浴问题上的作用,在前面基础之上 制备了双层复合ETL的反型器件,具体结构为 ITO/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/ Ag, 此结构刻意回避了ITO/ZnO界面, 其J-V特 性如图4所示.器件初始状态下FF为45%,PCE 为2.0%、整条曲线未发现异常拐点或扭曲形。当 光照持续8 min 及以上之后, FF 最终提升至54%, PCE也随之升高至2.6%,而Voc和JSC增长幅度 均很小. 通过与之前的实验结果(图2和图3)比 较,可确定ITO/ZnO界面问题为P3HT:PCBM体 系下反型器件光浴现象产生的主导原因.



图 3 (网刊彩色) 不同光照时间后正型器件的 *J-V* 曲线 (a) AM1.5 G 光照特性; (b) 暗特性

Fig. 3. (color online) *J-V* curves of a conventional cell after different illumination time. (a) AM1.5 G light characteristic, (b) dark characteristic.

对于器件构成而言,功能完好的ETL应起到 提取输运电子并阻挡空穴注入的作用,也就是具有 理想的电荷选择性.但在现实情况中,合成的ZnO 纳米粒子表面容易吸附环境中的O<sub>2</sub>,吸附的O<sub>2</sub>将 成为电子陷阱——束缚导带(CB)周围的自由电子 并形成负氧离子 $O_2^-$ .这些 $O_2^-$ 以空间电荷的形式存在于ZnO层中,影响载流子的传输(如图5所示). 经过UV光(或含UV成分的白光)照射后,ZnO受激产生光生空穴-电子对,这些可移动的光生空穴能够结合 $O_2^-$ 造成 $O_2$ 解吸.随着 $O_2$ 的释放,原先被束缚的电子也重获自由<sup>[27,29]</sup>.该物理过程能够与实验结果相互关联,例如在上述复合ETL反型器件中,由于初始状态下ZnO中 $O_2^-$ 空间电荷的存在,给PCBM/ZnO界面引入势垒,然而该势垒厚度不足以导致J-V曲线异常扭曲,仅对电子从PCBM中提取造成微弱影响.因此器件的初始性能较高,光照后的FF和PCE能够随着ZnO ETL性能的恢复而增长.



图 4 (网刊彩色) 不同光照时间后复合 ETL (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ ZnO) 反型器件的 *J*-V 特性曲线

Fig. 4. (color online) J-V curves of the inverted cell with a bi-layered ETL (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ZnO) after different illumination time.



图 5 ZnO 纳米颗粒 O<sub>2</sub> 吸附缺陷及光致解吸示意图 Fig. 5. The mechanism of light induced oxygen desorption on the oxygen-adsorbed ZnO nanoparticles. This process is reversible upon successive oxygen exposure, which re-adsorbs the oxygen onto the ZnO.

ZnO受到制备工艺、条件以及存储环境等影响,其电荷选择功能在一定程度上存在缺陷<sup>[20,29]</sup>.

前面的实验已验证ITO/ZnO界面能够引起显著 的光浴现象. 从图1(b)能级结构可知,反型器件 中n型半导体ZnO与ITO接触时会形成肖特基势 垒,该势垒高度为ZnO导带(CB)与ITO功函数之 差0.4 eV. 根据ZnO的缺陷产生机理,初始状态 下反型器件ETL层中由于电子陷阱的存在,导致 ITO/ZnO界面势垒厚度增加,使得光生电子不能 正常通过,从而聚集在此界面处造成器件FF低下, 如图6(a)所示. 当电压接近Voc时,外加电场对 于器件内建电场强烈的抵消作用致使电子向阴极 传输的驱动力更加不足,绝大多数电子将无法翻 越ITO/ZnO界面势垒,光生电流受到了剧烈抑制, 因此J-V曲线在Voc附近扭曲异常,甚至出现拐 点(图1(a)). 当器件受到白光持续照射后, ZnO缺 陷被弥补的同时, ETL 的电荷选择性也相应改善. 此外,由于自由电子数量大幅增加,ZnO中空穴 (少子)相对密度逐渐降低,引起费米能级 E'r 的上 升<sup>[27]</sup>,使得ZnO的能带在界面处更加弯曲, E'<sub>F</sub>接 近导带底,从而减小了ITO/ZnO界面势全厚度(高 度未变). 当势垒厚度足够薄时,聚集于此的电子得 以隧穿至ITO电极(图6(b))<sup>[23]</sup>.因此,器件内部 的电流传输情况随光照时长逐渐改善, FF和PCE 也随之不断提升.



图 6 持续光照前后 ZnO 能带及 ITO/ZnO 界面势垒的 变化 (a) 光照前; (b) 光照后

Fig. 6. Energy diagram of the ITO/ZnO interface (a) before and (b) after continuous illumination.

### 4 结 论

本文探究了P3HT:PCBM体系反型结构光伏器件光浴问题的成因.通过实验对比了结构对称的正反型以及复合ETL反型器件J-V曲线随光照时长的变化,重点讨论了活性层/ZnO与ZnO/ITO 界面在该问题上的作用,确认ZnO/ITO初始界面 问题为光浴现象的主导原因, 而初始条件下活性 层/ZnO界面在本实验环境中的影响不足以引起典 型的光浴现象. 分析表明光浴现象的本质为光生载 流子在器件内部传输不畅所致. 由于阴极界面势垒 的存在, ZnO表面缺陷使得空间电荷在界面处大量 堆积, 从而导致 *J-V* 曲线呈 "S"形扭曲. 器件在白 光(含UV)照射时, ZnO受激产生了大量自由电子, 这些电子在填补缺陷的同时可改善ETL 电荷选择 性, 并提升了费米能级高度, 从而减小势垒厚度使 得光生电子能够隧穿至ITO 电极, 反型器件光伏性 能因此在连续光照后最终得以恢复.

#### 参考文献

- [1] Service R F 2011 Science **332** 293
- [2] Chen J W, Cao Y 2009 Acc. Chem. Res. 42 1709
- [3] He Z C, Zhong C M, Su S J, Xu M, Wu H B, Cao Y 2012 Nat. Photon. 6 591
- [4] Li Y F 2012 Acc. Chem. Res. 45 723
- Yang Q Q, Yang D B, Zhao S L, Huang Y, Xu Z, Gong W, Fan X, Liu Z F, Huang Q Y, Xu X R 2014 Chin. Phys. B 23 038405
- [6] Liu Z F, Zhao S L, Xu Z, Yang Q Q, Zhao L, Liu Z M, Chen H T, Yang Y F, Gao S, Xu X R 2014 Acta Phys. Sin. 63 068402 (in Chinese) [刘志方, 赵谡玲, 徐征, 杨倩 倩, 赵玲, 刘志民, 陈海涛, 杨一帆, 高松, 徐叙瑢 2014 物理 学报 63 068402]
- [7] Chen C C, Chang W H, Yoshimura K, Ohya K, You J
  B, Gao J, Hong Z R, Yang Y 2014 Adv. Mater. 26 5670
- [8] Krebs F C, Norrman K 2007 Prog. Photovolt.: Res. Appl. 15 697
- [9] de Jong M P, van IJzendoorn L J, de Voigt M J A 2000 Appl. Phys. Lett. 77 2255
- [10] Kyaw A K K, Sun X W, Jiang C Y, Lo G Q, Zhao D W, Kwong D L 2008 Appl. Phys. Lett. 93 221107

- [11] Krebs F C 2009 Sol. Energy Mater. Sol. Cells 93 465
- [12] Hau S K, Yip H L, Acton O, Baek N S, Ma H, Jen A K Y 2008 J. Mater. Chem. 18 5113
- [13] Chen L M, Hong Z, Li G, Yang Y 2009 Adv. Mater. 21 1434
- [14] Tan Z A, Zhang W Q, Zhang Z G, Qian D P, Huang Y, Hou J H, Li Y F 2012 Adv. Mater. 24 1476
- [15] Schmidt H, Zilberberg K, Schmale S, Flügge H, Riedl T, Kowalsky W 2010 Appl. Phys. Lett. 96 243305
- [16] Trost S, Zilberberg K, Behrendt A, Riedl T 2012 J. Mater. Chem. 22 16224
- [17] Sun Y M, Seo J H, Takacs C J, Seifter J, Heeger A J 2011 Adv. Mater. 23 1679
- [18] Sondergaard R, Helgesen M, Jorgensen M, Krebs F C 2011 Adv. Energy Mater. 1 68
- [19] Kim C S, Lee S S, Gomez E D, Kim J B, Loo Y L 2009 Appl. Phys. Lett. 94 113302
- [20] Lilliedal M R, Medford A J, Madsen M V, Norrman K, Krebs F C 2010 Sol. Energy Mater. Solar Cells 94 2018
- [21] Sista S, Park M H, Hong Z R, Wu Y, Hou J H, Kwan W L, Li G, Yang Y 2010 Adv. Mater. 22 380
- [22] Lin Z H, Jiang C Y, Zhu C X, Zhang J 2013 ACS Appl. Mater. Interfaces 5 713
- [23] Kim J, Kim G, Choi Y, Lee J, Park S H, Lee K 2012 J. Appl. Phys. 111 114511
- [24] Trost S, Zilberberg K, Behrendt A, Polywka A, Görrn P, Reckers P, Maibach J, Mayer T, Riedl T 2013 Adv. Energy Mater. 3 1437
- [25] Manor A, Katz E A, Tromholt T, Krebs F C 2012 Sol. Energy Mater. Solar Cells 98 491
- [26] Qian L, Zheng Y, Xue J, Holloway P H 2011 Nat. Photon. 5 543
- [27] Manor A, Katz E A, Tromholt T, Krebs F C 2011 Adv. Energy Mater. 1 836
- [28] Liao H H, Chen L M, Xu Z, Li G, Yang Y 2008 Appl. Phys. Lett. 92 173303
- [29] Li Q H, Gao T, Wang Y G, Wang T H 2005 Appl. Phys. Lett. 86 123117

## Effect of ZnO electron-transport layer on light-soaking issue in inverted polymer solar cells<sup>\*</sup>

Li Chang<sup>1)</sup> Xue Wei<sup>1)</sup> Han Chang-Feng<sup>2)</sup> Qian Lei<sup>2)</sup> Zhao Su-Ling<sup>3)</sup> Yu Zhi-Nong<sup>1)</sup> Zhang Ting<sup>1)†</sup> Wang Ling-Xue<sup>1)‡</sup>

1) (School of Optoelectronics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

2) (Key Laboratory for Special Functional Materials Henan University, Ministry of Education, Kaifeng 475004, China)

3) (Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

(Received 20 September 2014; revised manuscript received 17 November 2014)

#### Abstract

A common phenomenon of polymer solar cells with metal oxide electron-transport layers (ETLs), known as "lightsoaking" issue, is that the as-prepared device exhibits an anomalous S-shaped J-V characteristic, resulting in an extremely low fill factor (FF) and thus a poor power conversion efficiency. However, the S-shape disappears upon white light illumination with UV spectral components, meanwhile the performance parameters of the device recover the normal values eventually. This behavior appears to be of general validity for various metal oxide layers regardless of the synthesis and fabricating processes. Its origin is still under debate, while the ETL interface problems have generally been claimed to be the underlying reason so far. In this paper, both conventional and inverted cells with using ZnO nanoparticles (NPs) as ETL are fabricated to clarify the interface effect of the ETL on the light soaking procedure. The inverted device shows a typical light-soaking issue with an initial FF less than 20% as expected, whereas the J-V curves of the conventional cell remain regular shapes throughout the test. This result indicates that the ITO/ZnO interface is a key reason of S-shaped J-V characteristics, which is further verified via the use of  $Cs_2CO_3/ZnO$  ETL. The insert of  $Cs_2CO_3$  layer isolates the ITO electrode from contacting with ZnO layer, and the kink disappears in the as-prepared device with this bi-layered ETL inverted structure. Our explanation for the result above is that the oxygen impurities absorbed onto the surface of ZnO NPs during fabrication process, behave as strong electron traps, and thus increasing the width of the energy barrier (EB) at the interface of ITO/ZnO. Subsequently, photogenerated electrons accumulate in the ZnO layer adjacent to the interface, resulting in extremely poor performance. Upon white light illumination, however, the trap sites are filled by photogenerated carriers within the ZnO layer, and therefore narrowing the EB. As the barrier width becomes thin enough to be freely tunneled through, a good selectivity behavior of ZnO ETL is reached, leading to a fully remarkable recovery in device performances.

Keywords: light-soaking, ZnO nanoparticles, electron transport layer, polymer solar cells PACS: 84.60.Jt, 85.60.Bt, 88.40.hj, 88.40.jr DOI: 10.7498/aps.64.088401

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10904002, 51462003) and the Scientific Research Staring Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, Ministry of Education of China (Grant No. 20110432001).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: <a href="mailto:zhangting@bit.edu.cn">zhangting@bit.edu.cn</a>

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: <a href="mailto:neobull@bit.edu.cn">neobull@bit.edu.cn</a>