

以表面修饰铯掺杂 ZnO 纳米柱阵列为电子传输层的太阳能电池

李雪¹, 赵宇涵¹, 彭辉¹, 张健¹, 李传南¹, 汪津²

¹ 吉林大学电子科学与工程学院集成光电子学国家重点联合实验室, 吉林 长春 130012;

² 吉林师范大学功能材料物理与化学教育部重点实验室, 吉林 四平 136000

摘要 通过化学水浴法生长了铯掺杂 ZnO 纳米柱阵列(CZO-NRA), 将其作为电子传输层(ETL), 利用乙醇胺与二甲氧基乙醇共混溶液对 CZO-NRA 进行表面修饰, 制备了倒置聚合物太阳能电池。研究表明, 适量的铯掺杂提高了纳米柱的 c 轴择优取向结晶度, 减少了 ETL 中由氧空位和锌填隙原子引起的深能级缺陷, 减小了器件的串联电阻, 增大了器件的短路电流与填充因子。表面修饰减少了 CZO-NRA 的表面缺陷, 减小了 ETL 与有源层的接触电阻, 抑制了界面载流子复合。与未掺杂的器件相比, 表面修饰 CZO-NRA 器件的能量转换效率由 1.27% 提高至 2.89%。

关键词 薄膜; 聚合物太阳能电池; 铯掺杂 ZnO 纳米柱阵列; 电子传输层; 表面修饰

中图分类号 TM914.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0731001

Solar Cells with Surface Modified Cs-Doped ZnO Nanorod Array as Electron Transporting Layer

Li Xue¹, Zhao Yuhan¹, Peng Hui¹, Zhang Jian¹, Li Chuannan¹, Wang Jin²

¹ State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China;

² Key Laboratory of Functional Materials Physics and Chemistry of the Ministry of Education, Jilin Normal University, Siping, Jilin 136000, China

Abstract The Cs-doped ZnO nanorod array (CZO-NRA) is fabricated by using the chemical bath deposition technique, which is used as the electron transporting layer (ETL). The mixed solution of ethanolamine and 2-methoxyethanol is used to modify the surface of CZO-NRA, and an inverted polymer solar cell (IPSC) is fabricated. The research results show that, the moderate Cs-doping increases the preferred orientation degree of crystallinity along the c-axis for the nanorod, decreases the deep level defect in ETL induced by the oxygen vacancies and the interstitial Zn atoms, decreases the series resistance of devices, and increases the short-circuit current and the filling factor of devices. The surface modification reduces the surface defects, decreases the contact resistance between ETL and the active layer, and suppresses the interfacial carrier recombination. Compared with that of the undoped devices, the power conversion efficiency of the surface-modified CZO-NRA devices is increased from 1.27% to 2.89%.

Key words thin films; polymer solar cells; Cs-doped ZnO nanorod array; electron transporting layer; surface modification

OCIS codes 310.6188; 350.6050; 350.3850

收稿日期: 2018-01-08; 收到修改稿日期: 2018-02-05

基金项目: 国家自然科学基金(61177025)、吉林省科学技术发展计划项目(20130102009JC)、吉林师范大学功能材料物理与化学教育部重点实验室资助课题(2015004)、吉林大学大学生创新创业训练计划(2016B51428)

作者简介: 李雪(1991—), 女, 硕士研究生, 主要从事聚合物太阳能电池方面的研究。E-mail: jlulixue@163.com

导师简介: 李传南(1969—), 男, 博士, 教授, 主要从事有机光电器件和集成电路设计方面的研究。

E-mail: licn@jlu.edu.cn(通信联系人)

1 引 言

有机太阳能电池,尤其是聚合物太阳能电池(PSC),由于具有重量轻、生产成本低廉,及可用于制作柔性衬底等诸多优点,得到了研究人员的广泛关注^[1-8]。倒置结构的聚合物太阳能电池(IPSC)因其具有较高的光电转换效率(PCE)和稳定性,在有机光伏领域得到了广泛应用^[9]。直接带隙半导体ZnO在可见光区域具有良好的光透过率、较高的电子迁移率且可大面积均匀成膜^[10],因此常被作为IPSC的电子传输层(ETL)。将一维ZnO纳米柱阵列(ZnO-NRA)作为ETL,可增大ETL和有源层的接触面积,且纳米柱之间可容纳更厚的光吸收材料,为电子提供了有效的传输途径并增强了光吸收,有利于提升IPSC器件的性能^[11-14]。但目前广泛使用的由化学水浴法低温制备的ZnO-NRA的结晶质量较差,其表面形貌难以控制,纳米柱阵列内部存在的大量缺陷导致电子在传输过程中存在较高的复合率。目前文献报道的以ZnO-NRA为ETL的聚3-烷基噻吩:富勒烯衍生物(P3HT:PC₆₁BM)材料体系的IPSC器件,其PCE大多在1.02%~2.73%,远低于以ZnO薄膜为ETL的IPSC器件的,未能体现出ZnO-NRA结构的优越性^[15-25]。

金属掺杂是调节半导体电学特性和能带结构的常用方法之一。研究表明,在ZnO-NRA生长过程中,适量掺杂Al、Sn、Ga、Eu、Mg、Mn、Cs、In等金属可改善器件的表面形貌,减小纳米柱表面及内部的缺陷浓度,并提高纳米柱阵列沿c轴取向的结晶度^[26-33]。此外,修饰并改善无机ETL和有机活性层的界面,减少界面缺陷,对提高PSC的性能也具有重要的意义。通过在ZnO ETL上旋涂有机极性溶剂的方法对其进行表面修饰,一方面可减少表面缺陷和表面氧吸附,降低界面接触电阻;另一方面可在ETL表面形成一层偶极子界面层,使ETL、分子修饰层和活性层的最低未占分子轨道(LUMO)能级形成阶梯状势垒,有利于电子传输并抑制载流子的反向复合,进而提高器件的PCE^[34-35]。目前关于ZnO-NRA ETL同时进行金属掺杂和表面修饰的研究鲜有报道。

本文将金属掺杂和表面修饰相结合,首先采用化学水浴法在ZnO-NRA的生长溶液中加入不同剂量的硝酸铯,在氧化铟锡(ITO)衬底上生长了不同铯掺杂浓度的ZnO纳米柱(CZO-NRA),并制备了结构为ITO/CZO-NRA/P3HT:PC₆₁BM/MoO₃/

Ag的IPSC器件。利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪和荧光光谱仪等测试系统研究了铯掺杂浓度对ZnO-NRA ETL的表面形貌和结晶质量等特性的影响。采用乙醇胺(EA)与二甲氧基乙醇(2-ME)共混溶剂对其进行了表面修饰,进一步提高了IPSC器件的性能。

2 实 验

首先,将ITO玻璃衬底依次在丙酮、异丙醇和去离子水中进行超声清洗20 min,氮气吹干后放置于120 °C干燥箱10 min,然后进行紫外-臭氧处理10 min。

ZnO-NRA ETL的化学水浴法制备过程分两步进行。首先采用文献^[36]报道的溶胶凝胶法制备ZnO前驱液。将二水合醋酸锌溶解于二甲氧基乙醇(2-ME)中,加入乙醇胺(EA)作为稳定剂,控制二水合醋酸锌与EA的物质的量之比为1:1,醋酸锌的浓度为0.5 mol/L。60 °C下加热搅拌2 h制得ZnO前驱液,随后在预处理过的ITO玻璃衬底上,以1500 r/min的转速旋涂ZnO前驱液,旋涂时间为40 s,然后将样品置于加热板上,在275 °C温度下退火5 min。

之后,将配置好的六水合硝酸锌(0.025 mol/L)和六亚甲基四胺(0.025 mol/L)溶剂,分别掺入Cs原子数分数为1%、2%、3%、4%、5%的硝酸铯,制备不同铯掺杂浓度的生长液。将长有ZnO种子层的基片浸入铯掺杂生长溶液中,在90 °C温度下水浴生长20 min。对样品进行超声波清洗三次,用氮气吹干并置入烘箱中在200 °C下干燥10 min^[28]。

随后,根据Lee等^[35]报道的方法对制备的CZO-NRA进行表面修饰。以2-ME为溶剂,分别配制了体积分数为1%、2%、3%的EA共混溶液,并将其以3000 r/min的转速旋涂在CZO-NRA上,旋涂时间为1 min,并在110 °C退火10 min。

将给体材料P3HT与受体材料PC₆₁BM按照质量比为1:1的比例溶解在二氯苯中,在40 °C下搅拌24 h,过滤得到有源层溶液。在生长有ZnO-NRA和2-ME+EA的界面修饰后的ITO玻璃基片上旋涂有源层,时间1 min,并进行溶剂退火12 h。器件有源层的溶液配制、旋涂及退火都在手套箱中进行。

最后,在真空度为 5×10^{-4} Pa条件下,以0.03 nm/s的速度蒸镀4 nm的MoO₃,再以0.4 nm/s的速度蒸镀100 nm的Ag,器件面积为0.04 cm²。图1和图2所示分别为器件的结构示意图与能级匹配示意图,其中e⁻代表电子,h⁺代表空穴。

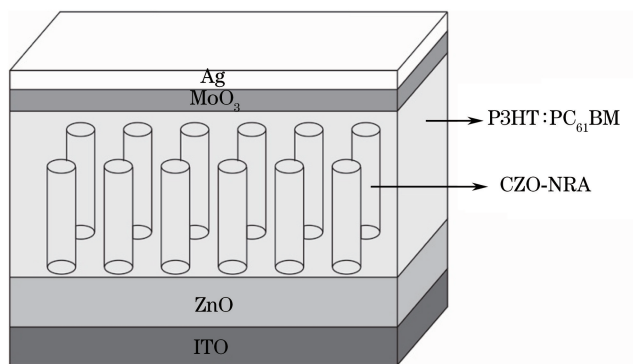


图 1 基于 P3HT:PC₆₁BM 的 IPSC 的结构示意图

Fig. 1 Structural diagram of IPSC based on P3HT:PC₆₁BM

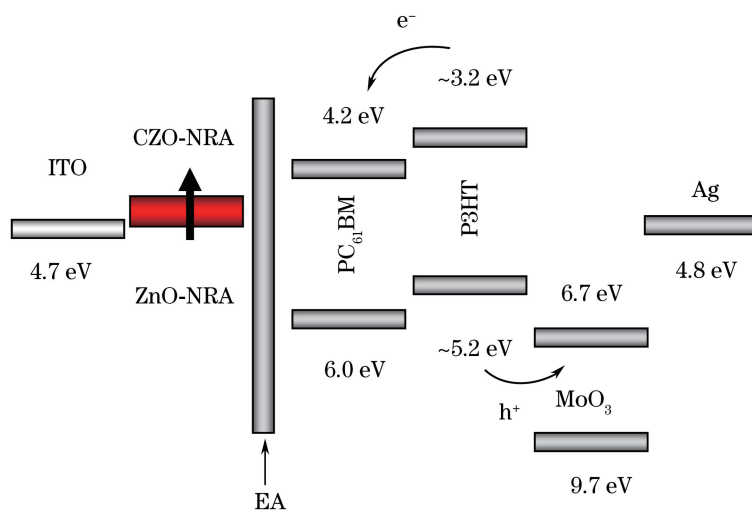


图 2 能级匹配示意图

Fig. 2 Schematic of energy level matching

利用氙灯模拟太阳光的辐照度 100 mW/cm^2 ，并通过计算机系统控制的 2400 数字源表对器件的电流密度-电压 (J - V) 特性进行测试。采用 X 射线衍射仪、荧光光谱仪、扫描电子显微镜和量子效率测试系统对 CZO-NRA ETL 进行了 X 射线衍射 (XRD) 测试、光致发光 (PL) 光谱、SEM 形貌表征和外量子效率 (EQE) 测试。

3 结果与讨论

具有 ZnO-NRA ETL 的 IPSC 器件,其有源层厚度是影响器件性能的关键因素之一^[12-13]。因此首先通过改变旋涂转速控制有源层的厚度,制备了有源层旋涂转速分别为 450, 600, 750, 900 r/min 的结构为 ITO/ZnO-NRA/P3HT:PC₆₁BM/MoO₃/Ag 的 IPSC。图 3 所示为用不同转速旋涂有源层时器件的 J - V 特性曲线,其具体的性能参数见表 1。

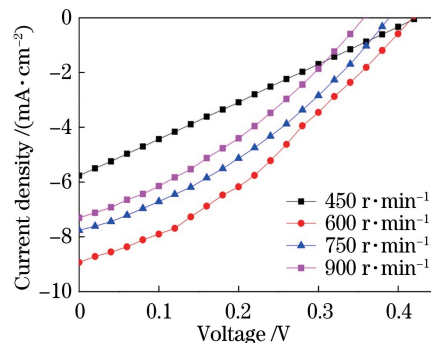


图 3 不同有源层旋涂转速下 IPSC 器件的 J - V 特性曲线

Fig. 3 J - V characteristic curves of IPSC devices with different spin-coating speeds of active layer

由表 1 可知,当有源层转速为 450 r/min 时,有源层的厚度过大,导致有源层中光生载流子的复合率增大,器件的短路电流 J_{sc} 仅为 5.76 mA/cm^2 ,过厚的有源层也造成器件串联电阻 R_s 增大,达到

69.7 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 器件的 PCE 仅为 0.62%。当旋涂转速为 600 r/min 时, 器件的 J_{sc} 和填充因子(FF)增大较多, 分别达到了 8.94 mA/cm^2 和 34%, PCE 为 1.27%。当旋涂转速继续增大时, 有源层厚度减小,

器件的 J_{sc} 和开路电压 V_{oc} 有所下降, PCE 降低。可见当转速为 600 r/min 时, 器件性能最佳, 因此在后续铯掺杂和表面修饰时, 旋涂有源层时的转速均控制在 600 r/min。

表 1 不同有源层旋涂转速下器件的性能参数

Table 1 Performance parameters of devices with different spin-coating speeds of active layer

Spin-coating speed / ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	PCE / %	FF / %	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
450	5.76	0.42	0.62	25	69.7
600	8.94	0.42	1.27	34	27.0
750	7.80	0.39	1.04	35	39.0
900	7.30	0.36	0.88	34	38.5

确定有源层的最佳旋涂转速后, 制备了铯掺杂原子数分数分别为 1%、2%、3%、4%、5% 的 IPSC, 器件结构为 ITO/CZO-NRA/P3HT:PC₆₁BM/MoO₃/Ag, 其 J - V 特性曲线如图 4 所示, 具体性能参数见表 2。

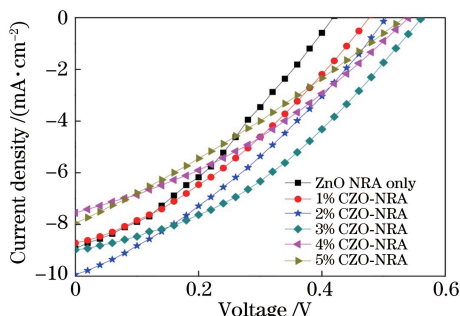


图 4 不同 Cs 掺杂浓度 ZnO-NRA 下的器件的 J - V 特性曲线
Fig. 4 J - V characteristic curves of device curves based on ZnO-NRA with different Cs doping concentrations

由表 2 可以看出, 随着掺杂浓度的增大, 器件的效率也增大, 当铯掺杂原子数分数为 3% 时, 器件的 PCE 达到最大值, 其 V_{oc} 、 J_{sc} 和 FF 分别为 0.56 V、8.98 mA/cm^2 和 38%。与采用未掺杂的 ZnO-NRA 作为 ETL 的 IPSC 相比, 器件的串联电阻由 26.1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低到 20.0 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 并联电阻 R_{sh} 从 103.1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 提高到 217.4 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 器件的 PCE 从 1.27% 提高到 1.91%。当铯掺杂浓度继续增大时, 器件的 R_s 增大, R_{sh} 减小, 导致 J_{sc} 和 FF 减小。当掺杂原子数分数达到 5% 时, 器件的效率下降至 1.20%。

为进一步研究 J - V 特性曲线随铯掺杂浓度变化的原因, 对不同掺杂浓度的 CZO-NRA ETL 进行了 SEM、XRD 以及 PL 谱测试。

图 5(a)、(b) 所示分别为铯掺杂原子数分数为 3% 的 CZO-NRA 的俯视图和横截面图, 可看出

表 2 不同 Cs 掺杂浓度 ZnO-NRA 下的器件的性能参数

Table 2 Performance parameters of devices based on ZnO-NRA with different Cs doping concentrations

Atomic fraction of Cs / %	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	PCE / %	FF / %	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{sh}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0	8.94	0.42	1.27	34	26.1	103.1
1	8.71	0.48	1.41	34	24.7	142.8
2	9.93	0.50	1.62	33	20.0	125.0
3	8.98	0.56	1.91	38	32.1	217.4
4	7.55	0.54	1.39	34	38.9	158.9
5	7.95	0.53	1.20	28	51.5	92.6

CZO-NRA 呈现六方纤锌矿结构, 纳米柱的直径大约为 20 nm, 高度约为 180 nm, 纳米柱阵列紧密堆积, 并且沿 c 轴高度方向择优取向生长。ZnO-NRA 及铯掺杂 CZO-NRA 的 SEM 测试结果显示, 铯掺杂未对纳米柱的形貌产生显著影响, 不同掺杂浓度下纳米柱的直径、高度及间距基本相同。

图 6 所示为在石英玻璃衬底上生长的 ZnO-NRA 及铯掺杂原子数分数分别为 1%、3%、5% 的 CZO-NRA 的 XRD 测试结果。可以看出, 测试样品

在 20°~25° 之间均出现一个弥散峰, 这是由石英玻璃基底造成的。掺杂后, 在 34.6° 即六方纤锌矿的 (002) 晶面上出现了强度不同的衍射峰。随着掺杂浓度的增大, 衍射峰强度逐渐增大, 当铯掺杂原子数分数为 3% 时, 衍射峰强度达到极大值, 说明铯掺杂有利于 ZnO-NRA 的 c 轴取向生长, 这可能是由于 Cs 离子的存在有利于 ZnO 的异相成核^[37-38]。但随着掺杂比例的增大, 衍射峰的强度有所减小, 说明掺杂浓度过大会使 ZnO-NRA 的晶格结构遭到破

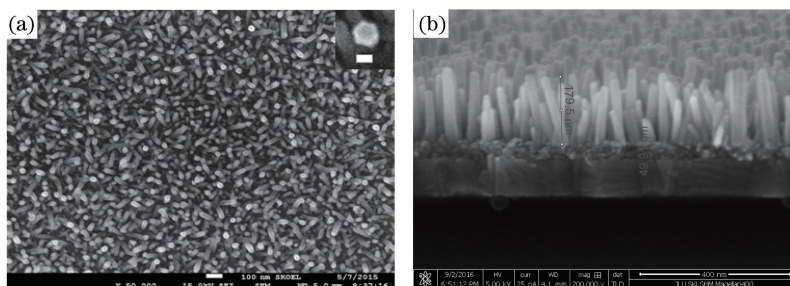


图 5 (a) CZO-NRA 的俯视 SEM 图; (b) CZO-NRA 横截面的 SEM 图

Fig. 5 (a) Top-view SEM image of CZO-NRA; (b) cross-sectional SEM image of CZO-NRA

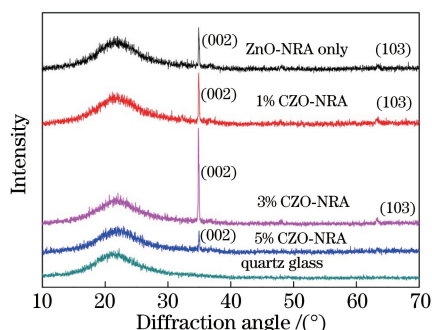


图 6 石英衬底上生长的 ZnO-NRA 和不同铯掺杂原子数的 CZO-NRA 的 XRD 光谱图

Fig. 6 XRD spectral patterns of ZnO-NRA and CZO-NRA with different Cs-doping concentrations grown on quartz substrate

坏, 结晶质量降低^[30,37]。

在室温条件下选择 325 nm 的激光作为激发源, 在波长 350~800 nm 的范围内对样品进行了 PL 光谱测试, 测试结果如图 7 所示。ZnO-NRA ETL 及铯掺杂原子数分数分别为 1%、3%、5% 的 CZO-NRA ETL 的 PL 谱中均出现了波长在 375 nm 附近的近带边紫外发射峰 (NBE) 和 450~800 nm 范围内较宽的可见光发射峰。其中 NBE 是由 ZnO 自由激子的复合引起的, 而 450~800 nm 范

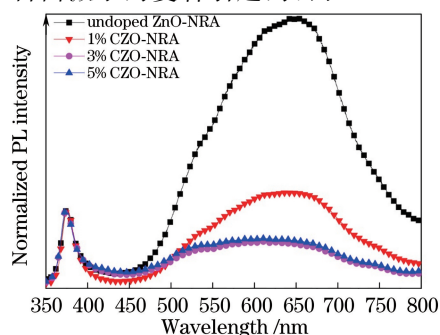


图 7 ZnO-NRA 和不同铯掺杂原子数的 CZO-NRA 的 PL 光谱

Fig. 7 PL spectra of ZnO-NRA and CZO-NRA with different Cs doping concentrations

围内出现的可见光发射峰是 ETL 中的铯填隙原子、氧空位等深能级缺陷共同作用的结果^[27,33]。由图 7 可看出, CZO-NRA ETL 在该范围内发射峰的强度远低于 ZnO-NRA ETL 的, 当铯掺杂原子数分数为 3% 时, 该峰强度最弱, 说明铯掺杂氧化锌纳米柱的结晶质量较好, 内部缺陷密度较小, 但进一步增大浓度会影响纳米柱的 c 轴取向生长, 导致缺陷密度增大, 器件性能反而降低^[37]。

采用 EA 与 2-ME 共混溶液对 CZO-NRA ETL 进行了表面修饰以进一步改善器件性能, 选取铯掺杂原子数分数为 3% 的纳米柱阵列生长溶液。图 8 所示为以体积分数为 1%、2%、3% 的 EA 溶液作为界面修饰层所制备的 IPSC 器件的 $J-V$ 特性曲线, 其具体性能参数见表 3。从图 8 和表 3 可以看出, 利用 2-ME+EA 溶液对 CZO-NRA 进行表面修饰后, IPSC 器件的 J_{sc} 和 FF 明显提高, 但 V_{oc} 变化不大。其中 J_{sc} 和 FF 的提高一方面是由于 2-ME+EA 表面修饰改善了 CZO-NRA ETL 和有源层的界面接触, 降低了接触电阻^[39-41]; 另一方面是由于 ZnO 和羟基之间的相互作用导致 EA 分子中胺基和羟基吸附在

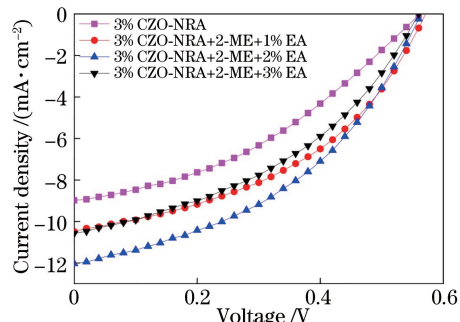


图 8 不同浓度 2-ME+EA 为界面修饰层的器件的 $J-V$ 特性曲线

Fig. 8 $J-V$ characteristic curves of devices using 2-ME+EA with different concentrations as interfacial modification layer

纳米柱表面,而疏水性亚乙基向外部排列,在 CZO-NRA ETL 形成了负偶极层,减小了有源层与 CZO-NRA ETL 之间的能量势垒,促进了整体的电子传输,进而增大了 J_{sc} ,提高了器件的效率^[35]。而 V_{oc} 变化不大的原因是在 IPSC 各层结构之间欧姆接触的条件下, V_{oc} 主要与给体的最高未占分子轨道 (HOMO) 和受体的 LUMO 能级差有关,故不同浓度 2-ME+EA 共混溶液修饰 CZO-NRA ETL 时,

表 3 不同浓度 2-ME+EA 为界面修饰层的器件的性能参数

Table 3 Performance parameters of devices using 2-ME+EA with different concentrations as interfacial modification layer

Volume fraction of EA / %	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF / %	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	PCE / %
0	0.56	8.98	38	35.7	1.91
1	0.58	10.48	43	17.4	2.61
2	0.57	12.03	42	15.9	2.89
3	0.56	10.58	40	18.4	2.36

最后,分别对采用 ZnO-NRA、3% CZO-NRA 和 3% CZO-NRA + 2-ME + 2% EA 作为 ETL 的 IPSC 器件进行了 EQE 的测量,结果如图 9 所示。可看出其变化趋势与 J_{sc} 的一致,在 P3HT:PC₆₁BM 活性层的吸收波长范围内,3% CZO-NRA 和 3% CZO-NRA+2-ME+2%EA 器件的 EQE 明显高于 ZnO-NRA 器件的,说明铯掺杂和表面修饰能有效提高电池的 PCE。由曲线计算出器件的短路电流分别为 8.51, 8.95, 11.89 mA/cm²,与由 J - V 曲线得出的数值基本吻合。

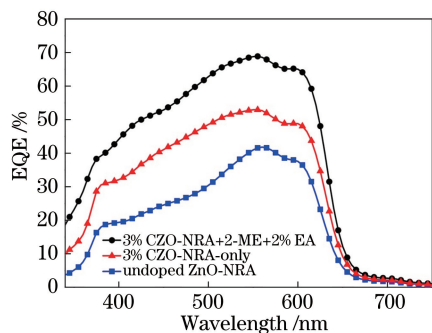


图 9 IPSC 器件的 EQE

Fig. 9 EQE of IPSC device

4 结 论

通过对 ZnO-NRA ETL 进行铯掺杂和 EA 与 2-ME 共混溶液表面修饰,提高了 IPSC 的光伏性能。研究表明,适量的铯掺杂可增大 ZnO 纳米柱生长的 c 轴取向结晶度,减少由氧空位、锌间隙原子引起的深能级缺陷。特别是当铯掺杂原子数分数为 3% 时,器件的 PCE 提高至 1.91%;采用有机极性溶剂对纳米柱阵列进行表面修饰,有效减小了器件

V_{oc} 基本保持不变^[35,42-43]。实验结果显示,采用 2-ME+2%EA 溶液修饰的器件的 PCE 最高,达到了 2.89%,这是由于当 EA 的体积分数小于 2% 时,EA 分子不能完全覆盖 CZO-NRA ETL;而当 EA 的体积分数大于 2% 时,EA 溶液中过多的胺基和羟基形成竞争关系,导致在 CZO-NRA ETL 形成了过厚的 EA 绝缘层,增大了器件的 R_s ,反而减小了器件的 J_{sc} 、FF 和 PCE。

的 R_s ,增大了 J_{sc} 和 FF。所制备的结构为 ITO/CZO-NRA+2-ME+EA/P3HT:PC₆₁BM/MoO₃/Ag 的 IPSC,其 PCE 达到了 2.89%。

参 考 文 献

- [1] Blom P W M, Mihailetchi V D, Koster L J A, *et al.* Device physics of polymer: Fullerene bulk heterojunction solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(12): 1551-1566.
- [2] Dou L, You J, Hong Z, *et al.* 25th anniversary article: A decade of organic/polymeric photovoltaic research [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25 (46): 6642-6671.
- [3] He Z, Zhong C, Su S, *et al.* Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure [J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(9): 591-595.
- [4] Tian Z H, Si C F, Qu W S, *et al.* High-performance organic photovoltaic using solution-processed graphene oxide [J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(4): 0416001.
- 田正浩, 司长峰, 屈文山, 等. 基于溶液加工氧化石墨烯的高性能有机太阳能电池 [J]. *光学学报*, 2017, 37(4): 0416001.
- [5] Li X, Wen S S, Yao R H, *et al.* Analysis of optical performance on polymer solar cell on transfer matrix method [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32 (6): 0631002.
- 李祥, 文尚胜, 姚日晖, 等. 基于传输矩阵法的聚合物太阳能电池光学性能分析 [J]. *光学学报*, 2012, 32(6): 0631002.
- [6] Yang S P, Zhao Y X, Han L J, *et al.* High-efficiency polymer solar cells without optical

- spacer[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(5): 0531001.
- 杨少鹏, 赵艳新, 韩凌洁, 等. 免光学间隔层的高效聚合物太阳能电池[J]. *光学学报*, 2012, 32(5): 0531001.
- [7] Xiao X, Xie S W, Zhang Z Y, *et al.* Confinement and trapping of light in organic solar cells[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(5): 050006.
- 肖啸, 谢世伟, 张志友, 等. 光在有机太阳能电池中的约束与捕获[J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(5): 050006.
- [8] Xiao X, Xu D F, Xiao Z G, *et al.* Study on enhancement effects of a grating electrode in organic solar cells[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(s1): s116001.
- 肖啸, 许德富, 肖志刚, 等. 光栅电极在有机太阳能电池中的增强效应研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(s1): s116001.
- [9] White M S, Olson D C, Shaheen S E, *et al.* Inverted bulk-heterojunction organic photovoltaic device using a solution-derived ZnO underlayer[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(14): 143517.
- [10] Yang T, Cai W, Qin D, *et al.* Solution-processed zinc oxide thin film as a buffer layer for polymer solar cells with an inverted device structure[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(14): 6849-6853.
- [11] Olson D C, Piris J, Collins R T, *et al.* Hybrid photovoltaic devices of polymer and ZnO nanofiber composites[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 496(1): 26-29.
- [12] Ho P Y, Thiyagu S, Kao S H, *et al.* ZnO nanorod arrays for various low-bandgap polymers in inverted organic solar cells[J]. *Nanoscale*, 2013, 6(1): 466-71.
- [13] Guo M, Diao P, Cai S. Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178(6): 1864-1873.
- [14] Hoppe H, Shokhovets S, Gobsch G. Inverse relation between photocurrent and absorption layer thickness in polymer solar cells [J]. *Physica Status Solidi: Rapid Research Letters*, 2010, 1(1): R40-R42.
- [15] Sabri N S, Yap C C, Yahaya M, *et al.* Solution-dispersed CuO nanoparticles as anode buffer layer in inverted type hybrid organic solar cells[J]. *Physica Status Solidi: Applications and Materials Science*, 2016, 214(1): 1600418.
- [16] Thitima R, Patcharee C, Takashi S, *et al.* Efficient electron transfers in ZnO nanorod arrays with N719 dye for hybrid solar cells[J]. *Solid-State Electronics*, 2009, 53(2): 176-180.
- [17] Hames Y, Alpaslan Z, Kosemen A, *et al.* Electrochemically grown ZnO nanorods for hybrid solar cell applications [J]. *Solar Energy*, 2010, 84(3): 426-431.
- [18] Wang M, Li Y, Huang H, *et al.* Thickness dependence of the MoO₃ blocking layers on ZnO nanorod-inverted organic photovoltaic devices[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(10): 103305.
- [19] Das N C, Biswas S, Sokol P E. The photovoltaic performance of ZnO nanorods in bulk heterojunction solar cells[J]. *Journal of Renewable & Sustainable Energy*, 2011, 3(3): 15.
- [20] Bekci D R, Karsli A, Cakir A C, *et al.* Comparison of ZnO interlayers in inverted bulk heterojunction solar cells[J]. *Applied Energy*, 2012, 96(8): 417-421.
- [21] Tong F, Kim K, Martinez D, *et al.* Flexible organic/inorganic hybrid solar cells based on conjugated polymer and ZnO nanorod array[J]. *Semiconductor Science & Technology*, 2012, 27(10): 105005.
- [22] Gonzalez-Valls I, Angmo D, Gevorgyan S A, *et al.* Comparison of two types of vertically aligned ZnO NRs for highly efficient polymer solar cells[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2013, 51(4): 272-280.
- [23] Ginting R T, Chi C Y, Yahaya M, *et al.* Influence of poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl)-hexyloxy-p-phenylene vinylene):(6,6)-phenyl C61 butyric acid methyl ester blend ratio on the performance of inverted type organic solar cells based on Eosin-Y-coated ZnO nanorod arrays [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 536: 286-290.
- [24] Yuan Z, Fu M, Huang W. Air-stable inverted ZnO nanorod arrays/polymer hybrid solar cell[J]. *Synthetic Metals*, 2013, 185/186: 133-136.
- [25] Sung Y M, Hsu F C, Chen Y F. Improved charge transport in inverted polymer solar cells using surface engineered ZnO-nanorod array as an electron transport layer[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2014, 125: 239-247.
- [26] Yun S, Lee J, Yang J, *et al.* Hydrothermal synthesis of Al-doped ZnO nanorod arrays on Si substrate[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, 405(1): 413-419.
- [27] Yang J, Lee J, Im K. Influence of Sn-doping in hydrothermal methods on the optical property of the ZnO nanorods[J]. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2009, 42(1): 51-56.

- [28] Wang H, Baek S, Song J, *et al.* Microstructural and optical characteristics of solution-grown Ga-doped ZnO nanorod arrays [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(7): 075607.
- [29] Ishizumi A, Kanemitsu Y. Structural and luminescence properties of Eu-doped ZnO nanorods fabricated by a microemulsion method [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 6(25): 253106.
- [30] Fang T H, Kang S H. Preparation and characterization of Mg-doped ZnO nanorods [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2010, 492(1/2): 536-542.
- [31] Chen C S, Liu T G, Lin L W, *et al.* Preparation and optical property of Mn-doped ZnO nanorods [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 189/190/191/192/193: 643-647.
- [32] Mirabbaszadeh K, Ahmadi M, Khosravi M, *et al.* Hydrothermal synthesis of vertically aligned cesium-doped ZnO nanorods for solar cell applications [J]. *Journal of Inorganic & Organometallic Polymers & Materials*, 2013, 23(6): 1219-1225.
- [33] Fang T H, Kang S H. Optical and physical characteristics of In-doped ZnO nanorods [J]. *Current Applied Physics*, 2010, 10(4): 1076-1086.
- [34] Lin Y Y, Lee Y Y, Chang L, *et al.* The influence of interface modifier on the performance of nanostructured ZnO/polymer hybrid solar cells [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(6): 063308.
- [35] Lee B R, Jung E D, Nam Y S, *et al.* Amine-based polar solvent treatment for highly efficient inverted polymer solar cells [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(3): 494-500.
- [36] Sekine N, Chou C H, Kwan W L, *et al.* ZnO nanoridge structure and its application in inverted polymer solar cell [J]. *Organic Electronics*, 2009, 10(8): 1473-1477.
- [37] Thangavel R, Moirangthem R S, Lee W S, *et al.* Cesium doped and undoped ZnO nanocrystalline thin films: A comparative study of structural and micro-Raman investigation of optical phonons [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010, 41(12): 1304-1310.
- [38] Kim H P, Yusoff A R, Lee H J, *et al.* Effect of ZnO : Cs₂CO₃ on the performance of organic photovoltaics [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2014, 9(1): 323.
- [39] Cho K S, Lee E K, Joo W J, *et al.* High-performance crosslinked colloidal quantum-dot light-emitting diodes [J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(6): 341-345.
- [40] Bo R L, Jung E D, Ji S P, *et al.* Highly efficient inverted polymer light-emitting diodes using surface modifications of ZnO layer [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4840.
- [41] Jang I, Kim J, Chang J P, *et al.* Study of ethanolamine surface treatment on the metal-oxide electron transport layer in inverted InP quantum dot light-emitting diodes [J]. *Electronic Materials Letters*, 2015, 11(6): 1066-1071.
- [42] Yip H L, Hau S K, Baek N S, *et al.* Polymer solar cells that use self-assembled-monolayer modified ZnO/metals as cathodes [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(12): 2376-2382.
- [43] Ye E H, Mi Y J, Park J, *et al.* Inverted type polymer solar cells with self-assembled monolayer treated ZnO [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(6): 2646-2652.