

doi: 10.3788/gzxb20144301.0116001

不同厚度阴极修饰材料 LiF 对聚对苯乙炔 MOPPV-SWNT-PbSe 量子点复合材料太阳 电池性能的影响

郑建邦^a, 吴广荣^a, 屈俊荣^a, 黄星洋^b, 曹崇德^a

(西北工业大学 a. 理学院; b. 航空学院, 西安 710072)

摘 要: 基于碳纳米管的良好导电性、激子传输性能和量子点聚合物复合材料高的光电转换性能, 采用原位缩合法制备了聚合物聚(2-甲氧基-5-辛氧基)-对苯乙炔-功能化碳纳米管-硒化铅量子点复合材料。通过对复合材料的 X 射线衍射、透射电子显微镜和紫外可见吸收光谱研究, 发现聚合物聚(2-甲氧基-5-辛氧基)-对苯乙炔, 功能化碳纳米管与硒化铅量子点可以有效地复合, 且功能化碳纳米管与聚合物聚(2-甲氧基-5-辛氧基)-对苯乙炔形成网状结构; 硒化铅量子点尺寸为 5.75 nm, 其可均匀地分散在聚合物聚(2-甲氧基-5-辛氧基)-对苯乙炔-功能化碳纳米管基体中形成包覆或镶嵌结构, 并发生了光诱导电荷转移。通过对复合材料的光电性能研究发现, 插入不同厚度阴极修饰材料 LiF 后其光电性能提高, 且当 LiF 为 3 nm 时, 开路电压为 0.558 V, 短路电流为 2.338 mA, 填充因子为 37.6%, 转换效率为 0.466%, 与不插入修饰材料时相比复合材料光电性能提高了 30%。

关键词: 量子点; 复合材料; 碳纳米管; 修饰材料; 转换效率

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)01-0116001-6

Effects of Different Thicknesses of Modified Cathode Material LiF on the Performance of Poly(2-methoxy, 5-octoxy)-1, 4-phenylenevinylene-SWNT-PbSe Composite Solar Cells

ZHENG Jian-bang^a, WU Guang-rong^a, QU Jun-rong^a, HUANG Xing-yang^b, CAO Chong-de^a
(a. School of Science; b. School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Single-walled carbon nanotubes have characteristics of good conductivity, baryon transmission performance, and high photoelectric conversion performance of quantum dot composite material. In situ condensation method was used to prepare polymer/poly(2-methoxy, 5-octoxy)-1, 4-phenylenevinylene-single walled carbon nanotubes-PbSe quantum dot composites. X-ray diffraction, transmission electron microscope, UV-vis absorption spectroscopy were applied to study their characteristics. The results indicate: poly(2-methoxy, 5-octoxy)-1, 4-phenylenevinylene, single walled carbon nanotubes and PbSe quantum dots can be effectively combined, especially the single walled carbon nanotubes and poly(2-methoxy, 5-octoxy)-1, 4-phenylenevinylene form a network structure in poly(2-methoxy, 5-octoxy)-1, 4-phenylenevinylene matrix; PbSe quantum dots, each with an average size of 5.75 nm, can be dispersed to form a coating or mosaic structure in the polymer substrate of poly(2-methoxy, 5-octoxy)-1, 4-phenylenevinylene -single walled carbon nanotubes, producing the light induced charge transfer phenomenon. The study of composite photoelectric performance shows that inserting different thicknesses of modification cathode material LiF, improving the photoelectric performance of the

基金项目: 国家自然科学基金(No. 51171152)和教育部博士点基金(No. 20126102110048)资助

第一作者: 郑建邦(1965-), 男, 教授, 博导, 主要研究方向为新型光电子材料. Email: zhengjianbang@nwpu.edu.cn

收稿日期: 2013-07-05; 录用日期: 2013-09-02

<http://www.photon.ac.cn>

composite, and when the thickness of LiF is 3 nm, open circuit voltage is 0.558 V, short circuit current is 2.338 mA, fill factor is 37.6%, conversion efficiency is 0.466%. Compared with that without LiF, the optoelectronic properties increased 30%.

Key words: Quantum dot; Composite materials; Carbon nanotubes; Modified material; Power conversion efficiency

OCIS Codes: 160.4236; 160.1435; 040.5350

0 引言

D/A 互穿网络理论的逐渐成熟,使得有机/聚合物太阳能电池的研究进入了新的阶段. 从有机太阳能电池的机理可知,活性层吸收光子后产生激子,激子分离的效率对电池的光电转化效率有重大的影响,提高载流子在有机聚合物材料中的迁移率是改善器件性能的主要途径^[1]. 载流子的迁移与光伏电池激活层的微观结构有密切关系,设计合理的电池活性层微观结构,可以提高载流子在有机聚合物材料中的迁移率,进而提高太阳能电池的效率^[2-3]. 然而有机半导体本征载流子迁移率低、激子复合率高、光学吸收带与太阳光谱不匹配等缺点,严重影响了复合材料的光电性能. 为了使聚合物的吸收光谱能够尽可能地与太阳光谱匹配,近年来,将不同吸收带的无机半导体纳米晶与共轭聚合物共混,制成“无机纳米晶-导电聚合物”复合材料引起了人们的普遍关注,使得无机纳米晶在复合材料太阳能电池方面的应用有了新的突破.

聚对苯乙炔(PPV)是一类研究较早空穴传输型的有机光电材料,引入烷氧官能团可使 PPV 分子主链共轭体系的离域性增强,使其在有机溶剂中的溶解性得到改善,在掺入功能化碳纳米管(Single Walled Carbon Nanotubes, SWNT)后发现聚合物聚(2-甲氧基-5-辛氧基)-对苯乙炔(poly[(2-methoxy, 5-octoxy)-1,4-phenylenevinylene], MOPPV)的激子传输性能得到急剧的提高,其导电能力提高两个数量级以上,Pradhan^[4]、Kymakis 和 Amaratunga^[5]等研究了 P3HT 掺杂 SWNT 后形成网络结构,光电性能得到很大的提高. 云大钦、封伟^[6-7]等研究了 SWNT 掺杂 MOPPV,发现掺杂 SWNT 可以提高 MOPPV 的光电性能. 20 世纪 90 年代, Nozik 预言了半导体量子点材料具有多激子效应,2004 年美国新墨西哥州洛斯阿拉莫斯国家实验室的 Victor Klimov 首次证明了诺基克的理论,此后半导体量子点成为第三代太阳能电池的研究热点材料之一. PbSe 作为一种重要的半导体量子点材料,它是典型的 IV~VI 族,具有立方氯化钠型结构的直接带隙,其禁带宽度为 1.49 eV,光谱吸收范围为 285~550 nm,波长在 400 nm 时量子效率最大,并且 PbSe 量子点材料具有荧光寿命长、量子产率高、载流子传输特性好,光学稳定性好、尺寸可调等优点,已被人们广泛的应用于光电领域. 在聚对苯乙炔 MOPPV

中掺入半导体量子点材料,不同于传统有机/无机复合光电材料,PbSe 量子点在复合材料体系中不但可以保持其无机材料特性,而且利用其尺寸效应、量子点效应等可以提高复合材料的光电性能和物理性能. 针对平面异质结载流子迁移率低,研究人员在平面异质结的基础上设计了更加有利于载流子迁移的混合异质结活性层,混合结构既保留了高分子材料良好的柔韧性和可加工性,又利用了无机半导体高迁移率和近红外吸收的特点,使得电池的转换效率得到极大提高. Henry C. Leventis、Simon P. King et al^[8]、S. Pichler 和 T. Rauch et al^[9]分别报道了在聚合物 P3HT 中掺杂 CdS (P3HT:CdS) 和 P3HT:PCBM:PbS 可以提高复合材料的光电转换效率,而三元共混体系要优于二元共混体系. 为了改善复合材料与电极的接触 L. S. Hung 和 C. W. Tang^[10]等报道了利用修饰材料不仅可以增强电子的注入还可以提高光电转化效率. 文献[11-15]研究了阴极修饰层 LiF/金属电极与有机薄膜的接触,结果都显示插入阴极修饰材料能够提高有机太阳能电池的转换效率.

本文在无水四氢呋喃溶液中通过原位缩合法制备 SWNT 和 PbSe 量子点材料均匀分布在 MOPPV 基体中的复合材料,研究了不同厚度阴极修饰材料 LiF 对 MOPPV-SWNT-PbSe 复合材料光电性能的影响,并对 LiF 对复合材料光电性能影响的机制进行了讨论和分析.

1 实验部分

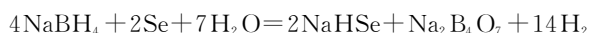
1.1 复合材料的制备

实验试剂:

醋酸铅(Pb(AC)₂)、硒粉(Se)、硼氢化钠(NaBH₄)、无水四氢呋喃(THF)、浓硝酸(HNO₃)、单壁碳纳米管(SWNT)、二氯亚砷、二甲基甲酰胺和蒸馏水等.

实验步骤:

1) 称取一定量 Se 粉于 250 mL 的三颈瓶中,加入相应量 NaBH₄,在 N₂ 保护下冰浴反应至无色澄清,生成所需的 NaHSe 溶液. 反应原理如下:



2) 称取一定量的经酸化和酰氯化处理后的 SWNT^[6]放入三颈瓶中,加入无水 THF 溶液,超声分散 30 min. 取一定量叔丁醇钾于 250 mL 的三颈瓶中,

使其完全溶解,对溶液体系通 N_2 30 min 以除去溶解氧,在 N_2 保护下搅拌加入新制备的 $NaHS_e$ 溶液,称取一定量的双氯苄(双氯苄与叔丁醇钾的摩尔比为 1:3)和 $Pb(AC)_2$ ($Pb(AC)_2$ 与 Se 粉摩尔比为 1:1)溶于 10 mL 无水 THF 溶液中,以 2 滴/s 的速度滴加到上述反应液中,常温反应 15 min 后加热至 $60^\circ C$ 回流反应 6 h,自然冷却至室温,离心、真空 $50^\circ C$ 干燥 8 h,得到灰黑色固体聚合物 MOPPV-SWNT-PbSe 量子点的复合材料^[16].

1.2 MOPPV-SWNT-PbSe 复合材料光电薄膜器件制作

首先将按一定尺寸($2 \times 2 \text{ cm}^2$)预先裁好的 ITO 基片放在烧杯中用四氢呋喃、丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗各 30 min,在真空环境干燥.将清洗好的 ITO 放在匀胶机吸盘中央,将阳极修饰材料 PEDOT:PSS 旋涂 10 nm 在 ITO 上,真空状态下 $100^\circ C$ 干燥 20 min,除去 PEDOT:PSS 中的水分和有机溶剂.自然冷却后,将制备好的不同 SWNT 掺杂质量分数的 MOPPV-SWNT-PbSe 复合材料(MOPPV:PbSe 为 1:1)的四氢呋喃溶液旋涂在阳极修饰层上,根据太阳能电池结构优化理论将复合材料厚度控制在 100 nm 左右^[17],最后在掩模板的情况下用高真空光学镀膜机把 0~9 nm 阴极修饰材料 LiF 蒸镀到复合材料薄膜上,然后蒸镀电极 Al 120 nm 制成器件,在高真空下 180° 退火处理,待温度恢复到室温后从镀膜机中取出,并使用导电银胶将导线粘贴在器件上,完成复合材料光电薄膜器件的初步制作.

2 结果与讨论

2.1 MOPPV-SWNT-PbSe 的 X 射线衍射

聚合物 MOPPV-SWNT-PbSe 复合材料、聚合物 MOPPV-PbSe 量子点复合材料、SWNT 的 X-射线衍射谱如图 1.从图 1 中可以看出聚合物 MOPPV-PbSe 量子点复合材料有八个衍射峰,分别位于 $2\theta = 25.12^\circ$ 、 29.03° 、 41.69° 、 49.29° 、 51.60° 、 60.57° 、 68.41° 和 76.26° 处.通过和 JCPDSNO.060354 标准卡片对照,可以将八个衍射峰归属为 NaCl 型结构 PbSe 材料的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(420)和(422)晶面,这与标准硒化铅 XRD 谱图吻合,证实复合材料中确实含有硒化铅量子点材料.谱图中没有杂质峰出现,也没有其它结构的 PbSe 形成.此外,与体材料相比,图中衍射峰有明显的宽化现象,这是由于 PbSe 量子点的量子尺寸效应以及光波衍射所引起的.从 MOPPV-SWNT-PbSe 复合材料的衍射谱可以发现三元复合材料衍射峰的位置与 MOPPV-PbSe 复合材料衍射峰位置相对应,且在 $2\theta = 27.28^\circ$ 处显示出 SWNT 的本征衍射峰,表明使用原位缩合法合成的 MOPPV-SWNT-PbSe 复合材料中没有其它的杂质出现.

MOPPV-SWNT-PbSe 复合材料衍射峰的强度要比聚合物 MOPPV-PbSe 量子点复合材料衍射峰强度大,分析认为是加入 SWNT 后 PbSe 量子点材料在合成过程中受到 SWNT 网状结构的约束,使 PbSe 量子点材料的尺寸变得更小的缘故;在 MOPPV-SWNT-PbSe 复合材料中 SWNT 的衍射强度降低,分析认为 SWNT 与 MOPPV 形成共价键或者包覆结构,两种材料间发生能量传递使 SWNT 在复合材料的衍射强度低于单体的衍射强度;MOPPV-SWNT-PbSe 三元复合材料中 PbSe 量子点尺寸得到控制,分析认为是通过原位聚合反应,SWNT 与聚合物 MOPPV 形成网状结构,使 PbSe 量子点材料在合成过程中的约束增多,减少了其自由生长的空间,使得粒径得到很好的控制,并且 PbSe 量子点材料被包覆或镶嵌在 MOPPV-SWNT 聚合物网状基体中;MOPPV-SWNT-PbSe 复合材料的衍射峰变得平滑是由于 SWNT 与 MOPPV 形成共价键使聚合物的能带宽度得到调整,PbSe 量子点的能带宽度随着尺寸的变化得到改变,使聚合物 MOPPV-SWNT 与 PbSe 量子点能级失配得到修正,发生光诱导电荷转移引起的,这表明 PbSe 量子点、SWNT 与 MOPPV 能有效地复合在一起.

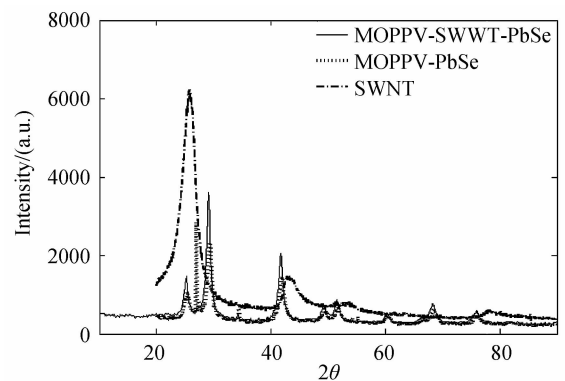


图 1 材料的 X-射线衍射图谱

Fig. 1 The X-Ray diffraction of materials

2.2 MOPPV-SWNT-PbSe 复合材料的扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和原子力显微镜(AFM)测试

图 2(a)为 MOPPV-SWNT-PbSe 复合材料薄膜的低分辨扫描电子显微镜图像.从图中可以看出复合材料的整体成膜均匀致密,图中薄膜表面呈均匀的凹凸状为被包覆或镶嵌在 MOPPV 中的 SWNT 和 PbSe 量子点材料,分布较为均匀;图 2(b)为复合材料的高分辨 SEM.可以看到碳纳米管在 MOPPV 基体中相互交错形成网状结构.

图 3 为 MOPPV-SWNT-PbSe 复合材料薄膜的透射电子显微镜图像.从图中可以看到 SWNT 被聚合物 MOPPV 缠绕形成包覆形成网状结构,同时 PbSe 量子点材料也被包覆或镶嵌在 MOPPV-SWNT 基体中,图

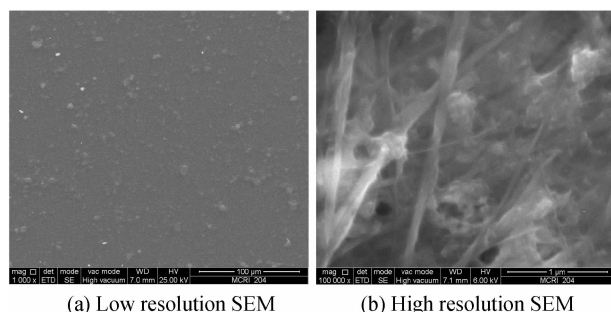


图2 MOPPV-SWNT-PbSe 复合材料的高分辨率、低分辨率扫描电子显微镜测试(SEM)

Fig. 2 Low and High resolution SEM image of MOPPV-SWNT-PbSe composite

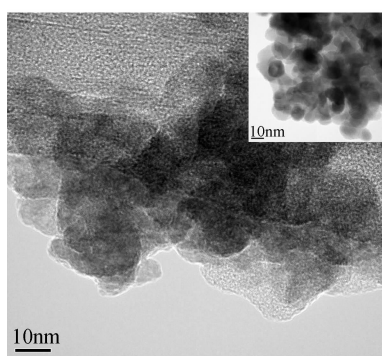


图3 MOPPV-SWNT-PbSe 复合材料的透射电子显微镜(TEM)测试;镶嵌图为复合材料高分辨TEM

Fig. 3 TEM image of MOPPV-SWNT-PbSe composite; insert high resolution TEM of composite

中可以发现 PbSe 量子点尺寸约为 5.75 nm, PbSe 量子点材料周围被有机分子紧紧包覆. 此外, 还可以看到纳米晶有明显的晶格条纹, 说明量子点在聚合物中仍然保持良好的结晶性.

图4为 MOPPV-SWNT-PbSe 复合材料原子力显微镜的二维平面图像. 从 SEM 图中可以看出, 复合材料的成膜性较好且 SWNT 在 MOPPV 基体中形成了网状结构, 图4中显示较明亮的区域是 PbSe 量子点, 附近的网状结构是碳纳米管, 而较暗的区域是

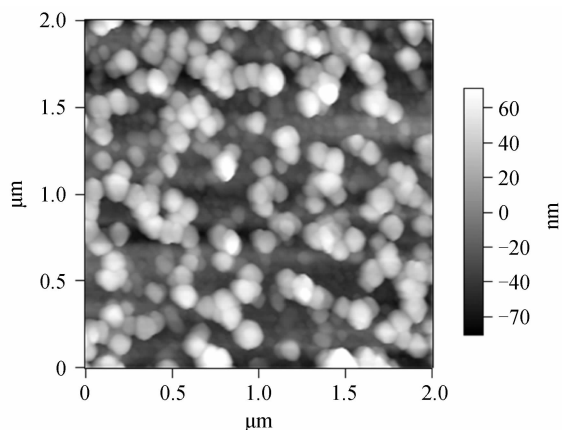


图4 MOPPV-SWNT-PbSe 复合材料的原子力显微镜测试(AFM)测试

Fig. 4 AFM image of MOPPV-SWNT-PbSe composite

MOPPV. 从图中明暗区域及网状结构的分布可以发现, PbSe 量子点和碳纳米管在基体 MOPPV 中分布较为均匀. 复合材料中形成的网状结构不仅为载流子在活性层中提供了最大的解离面积, 也为电子和空穴的传输提供了最大的分离界面和最便捷的通道.

2.3 MOPPV-SWNT-PbSe 复合材料的紫外可见吸收测试

图5是室温下聚合物 MOPPV、量子点 PbSe 以及 MOPPV-SWNT-PbSe 复合材料薄膜的紫外可见吸收光谱. 从图中可以看出 MOPPV 在 490 nm 左右有一个吸收峰, 量子点 PbSe 在 375 nm 左右有一个吸收峰, 而 MOPPV-SWNT-PbSe 复合材料在 450~500 nm 左右出现一个宽而平滑的吸收峰, 没有很突出的吸收峰, 吸收强度要小于单体 PbSe 的吸收强度大于聚合物 MOPPV 的吸收强度. 分析认为碳纳米管的掺杂有效地缩短了聚合物 MOPPV 的主链长度而导致吸收波长变短, 另一种可能由于纳米材料使电子离域的长度沿聚合物主链附着, 碳纳米管与聚合物形成共价结构, 聚合物结晶度增大, 光谱吸收范围变宽; 分析认为单体 PbSe 对光子有强烈的吸收, 对光的吸收范围可延伸至近紫外, 拓宽了吸收光谱范围, 在复合材料中由于 PbSe 被聚合物包覆或者镶嵌在聚合物中, PbSe 和 SWNT 的介电限域效应使得复合材料间的带隙得到改善, PbSe 吸收光子后很快与聚合物 MOPPV、SWNT 之间发生光诱导电荷转移和非辐射能量的传递形成了材料对光子的二次吸收, 使吸收峰变得宽而平滑. 以上结果表明, MOPPV、SWNT 和 ZnSe 之间存在光诱导电荷转移和强电子相互作用^[18].

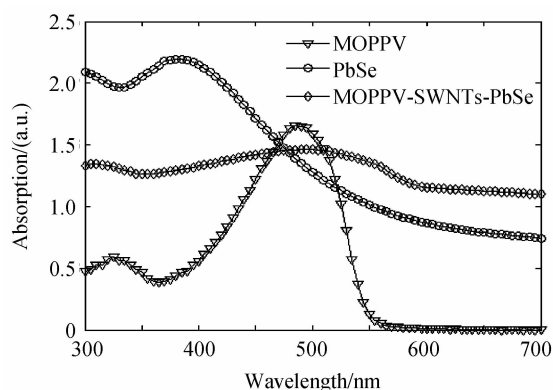


图5 MOPPV、PbSe 和 MOPPV-SWNT-PbSe 的紫外可见吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra of PbSe QDs, MOPPV, and MOPPV-SWNT-PbSe composites

2.4 MOPPV-SWNT-PbSe 复合材料的光电性能测试

图6是不同厚度的阴极修饰材料 LiF 体异质结太阳能电池在 180°C^[19] 退火温度下的伏安特性曲线. 图7是插入阴极修饰材料 LiF 后太阳能电池能级图. 从图6可以发现, 当 LiF 的厚度为 3 nm 时, 电池的能量转化

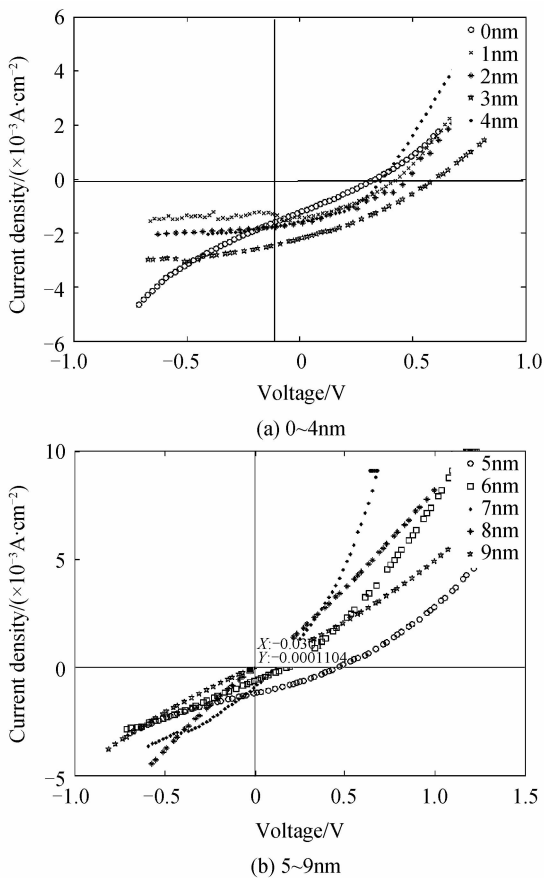


图 6 不同厚度阴极修饰材料下 MOPPV-SWNT-PbSe 复合材料太阳能电池伏安特性曲线

Fig. 6 The composite solar cell performance change with different thickness of cathodic modified material LiF

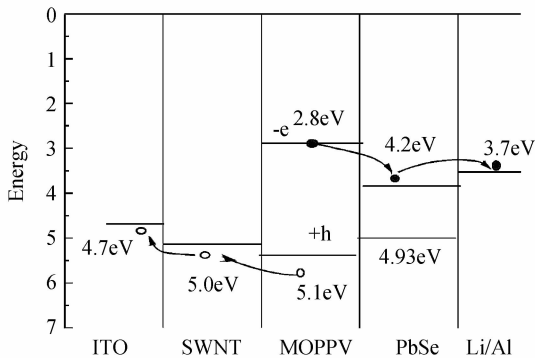


图 7 ITO/PEDOT;PSS/MOPPV-SWNT-PbSe/LiF/Al 太阳能电池能级图

Fig. 7 Energy-level diagram adjusts in relation to the vacuum level for the ITO/PEDOT;PSS/MOPPV-SWNT-PbSe/LiF/Al devices

效率达到最高,此时, $V_{oc} = 0.558 \text{ V}$, $J_{sc} = 2.338 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 37.6\%$, $\eta = 0.466\%$,当阴极修饰材料厚度大于 3 nm 时,电池转化效率急剧下降.分析认为是由于 LiF 的禁带宽度为 12 eV,是很好的绝缘体,当施加正向电压时,层上将会有明显的压降,于是在 Al 和有机层间产生了可观的电场,降低了电极和有机层之间的有效势垒,促进了电子的隧穿输出,增大了短路电流,

当 LiF 厚度较薄时,这种隧穿机制导致电子输出增强,有利于电子和空穴输出平衡;金属和有机层属于不同性质的材料,它们间的界面会形成很多针孔,造成无辐射猝灭中心的缺陷,加入 LiF 层后,可以消除金属电极和有机界面的缺陷态,使得电极和有机层之间形成良好的界面特性,减少界面的有效势垒高度,提高载流子的输出效率,提高器件性能;插入阴极修饰材料后,复合材料薄膜没有直接暴露在能量较高的 Al 原子下,阻止了 Al 原子在蒸镀过程中嵌入复合材料,减少了载流子俘获或者猝灭中心,减小激子复合的几率,增大转换效率;LiF/Al 表面的结合能 4.8 eV 要比金属 Al 的 2p 电子层的结合能还要高, LiF 具有较小的功函数, Al 的功函数为 4.28 eV, LiF 和 Al 组成的层状阴极,两种原子之间发生化学反应,导致 LiF/Al 的功函数比单层 Al 阴极小,提高了 Al 的功函数,使 LiF/Al 的功函数降低,降低了电子的注入势垒.正如图 7 所示 LiF 与 Al 相互作用降低了电极的功函数,激子在传输过程中能量损失减小,使电子的输出能力加强, Al 和 LiF 之间的反应越强烈,就会越降低 Al 的表面功函数,增强 LiF/Al 界面的电子注入能力,提高了复合材料太阳能电池的光电性能^[20-21].当 LiF 厚度过厚时,由于它是绝缘层,其电阻系数很高,电子隧穿变得困难, LiF 层反而起到阻碍电子的作用,急剧减小复合材料的光电转化效率.

3 结论

本文在无水四氢呋喃溶液中通过原位缩合法制备 SWNT 和 PbSe 量子点材料均匀分布在 MOPPV 基体中的复合材料.通过对聚合物 MOPPV-SWNT-PbSe 量子点复合材料的研究发现, SWNT 与 MOPPV 形成了相互穿插的网络结构,且 PbSe 量在 MOPPV-SWNT 基体中形成包覆或者镶嵌结构分布均匀,材料间的能级失配因量子点的介电限域效应而得到较好的改善;紫外可见吸收光谱吸收峰变得宽而平滑表明了 MOPPV、SWNT、PbSe 量子点材料之间发生了能量的传递.在电极和活性层间插入阴极修饰材料 LiF 后,复合材料的光电性能随着 LiF 厚度的增加呈现出先增加后减小的现象,且当阴极修饰材料 LiF 的厚度在 3 nm 时转换效率可达到 0.466%,与没有阴极修饰材料相比提高了将近 30%.由此可见在界面处插入 LiF 倾向于吸附在光敏层的表面,使 LiF 分子的取向排列形成一个横跨界面的体偶极矩,降低了接触面金属的功函数,使得有机层与电极之间形成良好的欧姆接触,减少串联电阻,有利于电子注入,提高了太阳能电池光电转化效率.

参考文献

[1] DECLERCK P, HOUBERTZ R, JAKOPIC G. High

- refractive index inorganic-organic hybrid materials for photonic applications[J]. *Material Research Society Proceedings*, 2008, **1007**(01): 15-21.
- [2] REN Ju, ZHENG Jian-bang, ZHAO Jian-lin. Optimized design of active layers in organic donor-acceptor solar cells[J]. *Acta Physics Sinica*, 2007, **56**(5): 2868.
任驹, 郑建邦, 赵建林. 给体-受体型有机太阳能电池光敏层的优化设计[J]. *物理学报*, 2007, **56**(5): 2868.
- [3] JIANG Bing-yi, ZHENG Jian-bang, WANG Chun-feng, *et al.* Optimization of quantum dot solar cells based on structures of GaAs/InAs-GaAs/ZnSe[J]. *Acta Physics Sinica*, 2012, **61**(13): 138801.
姜冰一, 郑建邦, 王春锋, 等. 基于 GaAs/InAs-GaAs/ZnSe 量子点太阳能电池结构的优化[J]. *物理学报*, 2012, **61**(13): 138801.
- [4] PRADHAN B, BATABYAL S K, PAL A J. Functionalized carbon nanotubes in donor/acceptor-type photovoltaic devices [J]. *Applied Physics Letter*, 2006, **88**(09): 093106.
- [5] KYMAKIS E, AMARATUNGA G A J. Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices [J]. *Applied Physics Letter*, 2002, **80**(1): 112.
- [6] YUN Da-qin, FENG Wei, WU Hong-cai, *et al.* Controllable functionalization of single-wall carbon nanotubes by in situ polymerization method for organic photovoltaic devices[J]. *Synthetic Metals*, 2008, **158**(13): 977-983.
- [7] FENG Yi-yu, YUN Da-qin, ZHANG Xue-quan, *et al.* Solution-processed bulk heterojunction photovoltaic devices based on poly(2-methoxy,5-octoxy)-1,4-phenylenevinylene-multiwalled carbon nanotubes/PbSe quantum dots bilayer[J]. *Applied Physics Letter*, 2010, **96**(09): 093301.
- [8] HENRY C L, SIMON P K, ANNA S, *et al.* Nanostructured hybrid polymer-inorganic solar cell active layers formed by controllable in situ growth of semiconducting sulfide networks [J]. *Nano Letter*, 2010, **10**(4): 1253-1258.
- [9] PICHLER S, RAUNCH T, SEYRKAMMER R, *et al.* Temperature dependent photoresponse from colloidal PbS quantum dot sensitized inorganic/organic hybrid photodiodes [J]. *Applied Physics Letter*, 2011, **98**(5): 053304.
- [10] HUNG L S, TANG C W, MASON M G. Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode[J]. *Applied Physics Letter*, 1997, **70**(2): 152-154.
- [11] CHRISTOPH J B, SEAN E S, CHRISTOPH W, *et al.* Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells[J]. *Applied Physics Letter*, 2001, **80**(7): 1288-1290.
- [12] KENJI K, CHIHAYA A. Reduced initial degradation of bulk heterojunction on organic solar cells by incorporation of stacked fullerene and lithium fluoride interlayers [J]. *Applied Physics Letter*, 2010, **96**(5): 053307.
- [13] GLOEACKI E D, MARSHALL K L, TANG C W, *et al.* Doping of organic semiconductors induced by lithium fluoride/aluminum electrodes studied by electron spin resonance and infrared reflection-absorption spectroscopy [J]. *Applied Physics Letter*, 2011, **99**(4): 043305.
- [14] AYSE T, TANER A, CLEVA W. Solution processed LiF anode modification for polymer solar cells [J]. *Applied Physics Letter*, 2012, **100**(25): 253303.
- [15] ACAPITO F D, POCHE T, SOMMA F, *et al.* Lead incorporation mechanism in LiF crystals[J]. *Applied Physics Letter*, 2013, **102**(08): 081107.
- [16] QU Jun-rong, ZHENG Jian-bang, WANG Chun-feng, *et al.* Effect of carbon nanotubes on the properties of polymer mppv-pbse quantum dot composites [J]. *Acta Physics Sinica*, 2013, **62**(12): 128801.
屈俊荣, 郑建邦, 王春锋, 等. 聚对苯乙炔 MOPPV/ZnSe 量子点复合材料太阳能电池性能研究[J]. *物理学报*, 2013, **62**(12): 128801.
- [17] FENG Wei, GAO Zhong-kuo. Simulation of physical properties of organic photovoltaic cell [J]. *Acta Physics Sinica*, 2008, **57**(4): 2567-2573.
封伟, 高中扩. 有机光伏电池物理性能的模拟[J]. *物理学报*, 2008, **57**(4): 2567-2573.
- [18] HIROKI A, PETRITSH K, SHAFFER S P, *et al.* Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices[J] *Advanced Materials*, 1999, **11**(15): 1281-1285.
- [19] QIN Zhe, WANG Jian, ZHANG Cun-zhou. Roman spectra study of thermal effect of polymer light emitting diodes[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, **42**(4): 392-396.
秦哲, 王剑, 张存洲. 聚合物电致发光器件工作层热效应的拉曼光谱研究[J]. *光子学报*, 2013, **42**(4): 392-396.
- [20] XIE Z T, ZHANG W H, DING B F. Interfacial reactions at Al/LiF and LiF/Al[J]. *Applied Physics Letter*, 2009, **94**(6): 063302.
- [21] JUNWOO K, KIM J S, KWAK S W. Effects of the Al cathode evaporation rate on the performance of organic solar cells[J]. *Applied Physics Letter*, 2012, **101**(21): 2133.