

采用亲水性聚合物阴极界面层的聚合物太阳能电池

蔡平, 朱永祥, 徐晓峰, 陈军武, 曹镛

(华南理工大学高分子光电材料与器件研究所 发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 聚合物太阳能电池由于具有质量轻、柔性好、生产成本低和可能实现大面积加工的独特优势, 而受到国内外学者广泛的关注, 成为研究的热点。聚合物太阳能电池的性能强烈依赖于活性层和界面层的性能, 其中可以通过改变界面层材料的结构和调节界面层的加工工艺等方法使光伏性能得到优化。近来, 亲水性聚合物作为阴极界面层实现高性能有机光电器件表现出了独特的优势和巨大的潜力。重点介绍了采用亲水性聚合物作为阴极界面层提升聚合物太阳能电池性能的最新进展。引入亲水聚合物可以调节多种阴极材料的功函数来增强电子收集, 对于正装和倒装两种器件结构的聚合物太阳能电池, 都可以提升开路电压、短路电流、填充因子3个电池参数, 而显著提高聚合物太阳能电池的效率。

关键词: 聚合物太阳能电池; 亲水性聚合物; 阴极界面层

中图分类号: TK 519 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2015)02-0144-07

Using Hydrophilic Polymer as Cathode Interlayer for Polymer Solar Cells

CAI Ping, ZHU Yongxiang, XU Xiaofeng, CHEN Junwu, CAO Yong

(Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Polymer solar cells with the unique advantages of light weight, flexibility, low cost, and good potential of large-area fabrication, are widely focused and researched by scientists and engineers in the worldwide. The photovoltaic performances of polymer solar cells strongly depend on the performance of active layer and resulting interlayers. The interlayer performance can be optimized by various ways, for example, adjusting the chemical structures of interfacial materials, and improving the fabrication process of interlayer. Recently, hydrophilic polymers as cathode interlayer show special superiority and huge potential for highly efficient organic optoelectronic devices. In this paper, the recent advances in the modifications of polymer solar cells with hydrophilic polymers as cathode interlayer were introduced. The insertion of a hydrophilic polymer interlayer can modify work functions of cathode materials to enhance the collection of electrons. For conventional and inverted polymer solar cells, the cathode modifications can obviously elevate open-circuit voltage, short-circuit current, and fill factor, from which the energy conversion efficiency of polymer solar cells can be improved.

Key words: polymer solar cells; hydrophilic polymer; cathode interlayer

1 前言

近20年来, 有机光电器件由于具有质量轻、柔性好、生产成本低和易实现大面积加工等独特优势, 而受到国内外学者的广泛关注和深入研究。有机光电器件的

性能强烈依赖于活性层和界面层的性能。界面层的性能, 可以通过改变界面材料的结构和调节界面层的加工工艺等方法, 得到优化。

最近, 亲水性聚合物在有机光电器件中作为阴极界面层, 表现出了独特的优势。亲水性聚合物通常在侧链上带有强极性的亲水基团。亲水性聚合物通常能溶于如环境友好型的水/醇类溶剂, 这使得其具有良好的溶液加工特性, 对环境保护有利, 能降低成本, 适合工业化生产。传统的有机半导体活性层材料通常不能溶于水/醇类溶剂, 这使得亲水性聚合物阴极界面层与所采用的有机半导体活性层不会相互溶蚀, 从而可以制备多层有机光电器件, 并且促进了有机光电器件的全溶液加工。

收稿日期: 2014-07-16

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(21225418); 科技部“973”计划项目(2013CB834705, 2014CB643505)

第一作者: 蔡平, 男, 1988年生, 博士研究生

通讯作者: 陈军武, 男, 1968年生, 教授, 博士生导师, Email: psjwchen@scut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.02.06

研究还发现使用亲水性聚合物阴极界面层修饰高功函金属阴极, 能有效地降低阴极的功函数, 使得阴极与活性层之间形成良好的能级匹配, 促进电子的注入/收集, 最终获得高性能的器件。

在聚合物发光二极管 (Polymer Light-Emitting Diodes, PLEDs) 中, 采用亲水性共轭聚合物作为阴极界面层受到了广泛研究。2004 年, 黄飞等合成并报道了一类亲水性共轭聚合物, 即侧链为氨基的功能化的聚芴 PFN, 以及通过进一步季铵化处理得到了相应的聚电解质, 将它们作为发光层, 使用高功函金属 Al 作为阴极, 得到的 PLEDs 的发光效率高于使用低功函金属 Ba 作为阴极的 PLEDs^[1]。同年, 吴宏滨等将这种亲水性聚合物作为阴极界面修饰层添加在发光层与金属阴极 Al 之间, 证实了器件的电子注入和发光性能得到明显改善^[2]。除了 Al 之外, 这种亲水性聚合物也可以很好地与其他高功函金属如 Ag 和 Au 配合, 实现 PLEDs 良好的阴极电子注入^[3]。2007 年, 曾文进等采用亲水性聚合物 PFN 作为阴极界面层, 与导电银胶阴极进行配合, 也实现了高效率的 PLEDs^[4]。2010 年黄飞等人综述了亲水性聚合物作为高效的电子注入/传输层在有机光电器件中的应用^[5]。2011 年, 本课题组采用含有红、绿、蓝 3 种发光单元的单一白光聚合物其作为发光层, 以 PFN/Al 为阴极, 白光 PLEDs 的效率为 6.62 cd/A, 器件的色坐标为 (0.33, 0.33)^[6]。后来在绿色磷光 PLEDs 中, 采用亲水性聚合物作为阴极界面层实现了 42.5 cd/A 的高效率, 并明显优于以 Ba/Al 为阴极的 32.2 cd/A 的效率^[7]。使用阴极界面层的 PLEDs 后, 器件的内建电势得到明显增加, 促进电子从 Al 阴极有效地注入到发光层中, 从而大幅改善器件的发光性能。

在 PLEDs 中, 采用亲水性非共轭聚合物, 如聚乙烯亚胺 (PEI) 和聚乙氧乙烯亚胺 (PEIE), 作为阴极界面层也取得了较好的效果^[8]。

亲水性聚合物作为阴极界面层, 虽然在早期仅应用于 PLEDs, 但近年来在聚合物太阳电池 (Polymer Solar Cells, PSCs) 中也受到了特别关注。PSCs 按器件结构可以分为正装结构和倒装结构, 其示意图如图 1。正装结构通常为 ITO 阳极/阳极界面层/活性层/阴极界面层/阴极, 倒装结构通常为 ITO 阴极/阴极界面层/活性层/阳极界面层/阳极。本文将重点介绍亲水性聚合物作为阴极界面层在 PSCs 中应用的最新进展。

2 正装聚合物太阳电池

在正装 PSCs 中, 阴极界面修饰层通常采用旋涂方式涂覆在由共轭聚合物给体材料和 C_{60} 衍生物组成的活性层上, 之后采用真空升华沉积金属阴极, 这方面的研

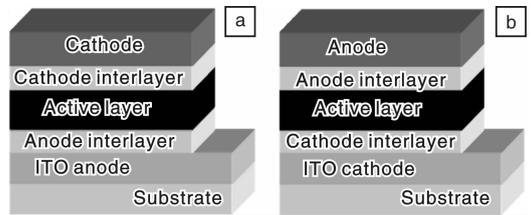


图 1 聚合物太阳电池的两种器件结构: (a) 正装结构, (b) 倒装结构

Fig. 1 Two device structures of polymer solar cells: (a) conventional structure, and (b) inverted structure

究始于 2009 年, 最初的几个研究报道发现, 在活性层和 Al 阴极之间引入亲水性聚合物作为阴极界面修饰层, 能提高器件的能量转换效率 (Power Conversion Efficiency, PCE), 但提高幅度不太大^[9-11], 相对于单独的 Al 阴极, 更多的表现出对开路电压 (Open-Circuit Voltage, V_{oc}) 的改善^[9]。之后, 贺超等比较了基于 PFO-DBT35, P3HT 和 MEH-PPV 3 种聚合物给体材料的阴极界面修饰效果, 发现多种阴极界面层在 P3HT 和 MEH-PPV 的正装 PSCs 中没有明显效果, 但采用 PFN 能使基于 PFO-DBT35 的 PSCs 的短路电流 (Short-Circuit Current Density, J_{sc}) 和填充因子 (Fill Factor, FF) 有一定的提高, 使 PCE 由单独 Al 阴极器件的 1.46% 提高到 1.99%^[12]。

为了进一步深入研究亲水性聚合物阴极界面层对正装 PSCs 效率提高的作用机制, 与聚合物给体材料之间的响应关系, 本课题组设计合成了以芴 (F)、咪唑 (Cz)、苯基 (Ph) 为给电子 (D) 单元, 4, 7-二噻吩基-苯并三唑为受电子 (A) 单元的 3 种新型 D-A 型交替共聚合物 (图 2) 作为给体材料, 并采用亲水性聚合物 PFN 结合 Al 作为复合阴极, 制备正装 PSCs^[13], 发现 PFN/Al 复合阴极对提高以咪唑 D-A 共聚物 PCz-DTBTA 为给体的器件效率最为有效, 并且使开路电压、短路电流和填充因子 3 个电池参数同时得到提高 (图 3)。与单独的 Al 阴极的器件效率相比, PCE 由 1.51% 提高到 2.75%, 提高幅度高达 80%, 首次展现了采用亲水性界面聚合物修饰的阴极对正装 PSCs 效率的巨大提升。作者指出, PFN 对开路电压的提高实质上是对 Al 阴极器件所丢失的开路电压的回复, 开路电压的大小仍然由给体和受体能级相关的经验公式决定。同时指出, 聚合物给体中的氮原子与 PFN 侧链上的氮原子相互作用对提高多种电池参数十分重要, 这种 N-N 相互作用减小了器件的串联电阻, 增大了阴极对电子的收集效率, 咪唑单元所拥有的额外氮原子提供了比含芴和苯基共聚合物更强的 N-N 相互作用, 所以在以 PCz-DTBTA 为给体的光伏器件中获得了最大幅度的效率提高。

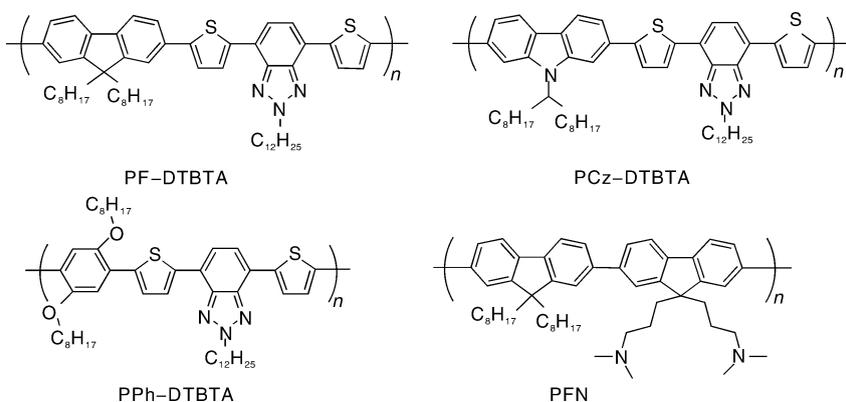
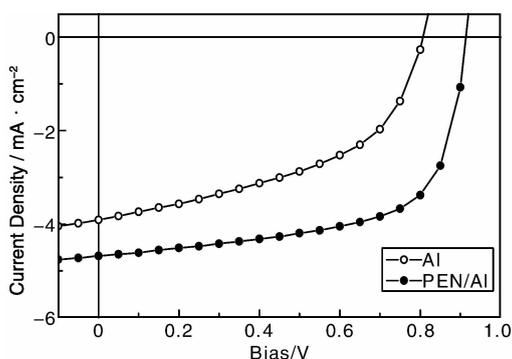


图 2 PF-DTBTA, PCz-DTBTA, PPh-DTBTA 和 PFN 的化学结构

Fig. 2 Chemical structures of PF-DTBTA, PCz-DTBTA, PPh-DTBTA and PFN

图 3 基于 PCz-DTBTA 的 PSCs 采用单独 Al 阴极和 PFN/Al 复合阴极的 $J-V$ 曲线Fig. 3 $J-V$ curves of polymer solar cells based PCz-DTBTA with Al cathode and PFN/Al cathode

作者随后的研究结果表明^[14], 采用亲水性聚合物作为阴极界面修饰层还能在高效率 PSCs 器件中表现出大幅度提高效率的效果, 充分展现了这种阴极界面修饰的重要应用前景。我们设计合成了一种新型咪唑(4, 5-乙撑基-2, 7-咪唑)作为 D 单元, 5, 8-二噻吩基-噻啉为 A 单元的 D-A 型交替共聚物 PECz-DTQx(图 4), 用 PFN/Al 复合阴极实现了短路电流和填充因子的大幅提高以及开路电压的小幅提高, 效率为 6.07%, 大幅高于单独的 Al 阴极 PSCs 的 3.99% 效率, 提高幅度超过 50%, 阴极修饰后的效率也显著高于国际上广泛使用的 Ca/Al 阴极 4.52% 的效率, 说明已见报道的众多高效率给体材料的器件效率还有进一步提高的空间^[14]。PFN 界面层的使用能改善活性层与电极之间的接触, 降低器件的串联电阻, 从而提高阴极的电子收集效率和减小活性层中的电子-空穴复合, 因此大幅提高器件的光伏性能。后来, 吴宏滨等采用 PTB7(图 4)这一高效率的聚合物给体材料制作了以

PFN/Al 为复合阴极的正装 PSCs, 使效率达到了 8.37%, 进一步展现了采用亲水性聚合物界面材料修饰阴极的重要作用^[15]。

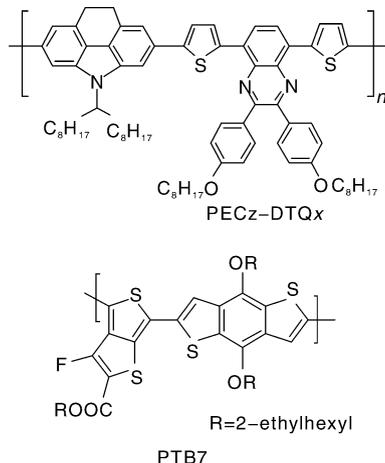


图 4 PECz-DTQx 和 PTB7 的化学结构

Fig. 4 Chemical structures of PECz-DTQx and PTB7

3 倒装聚合物太阳能电池

采用倒装结构的 PSCs 也受到研究者越来越多的重视, 比如采用 ITO 阴极和高功金属阳极的倒装 PSCs 已被证实具有相对正装 PSCs 更好的器件稳定性。在倒装 PSCs 中, 对 ITO 的阴极界面修饰十分必要。最早采用的是金属氧化物类无机材料作为阴极界面层修饰 ITO, 能显著地提高倒装 PSCs 的光伏效率^[16-17]。其中使用最广泛的无机材料是 ZnO, 以其作为阴极界面层能获得高效率和高空气稳定性的倒装 PSCs^[18-19]。但 ZnO 阴极界面层的加工过程通常需要采用高温处理, 这对选择面向印刷产业采用柔性塑料衬底的倒装 PSCs 带来很大的制约。因此, 研究者提出采用亲水性聚合物作为

ITO 阴极之上的阴极界面层，但需要满足如下 3 个方面的要求：①阴极界面层要与 ITO 阴极和活性层之间，均形成良好的界面接触，②阴极界面层要能抵抗活性层沉积时的溶剂侵蚀，③阴极界面层要能实现 ITO 阴极与活性层之间的欧姆接触。采用亲水性聚合物作为阴极界面层修饰 ITO 可以在室温下溶液加工，无需高温过程，故应用于倒装 PSCs 能显示出独特优势和巨大潜力。

本课题组通过咪唑和三苯胺等单元构筑高分子的共轭主链，选择了包含胺基、季胺基、二乙醇基胺基、磷酸基及磺酸基等作为侧链，制备了一系列新型亲水性聚合物界面材料(图 5)。其中一些界面材料在正装器件中得到很好的应用^[20-25]，而且部分界面材料具有更为特殊的溶解性，即界面薄膜能耐活性层溶剂的侵蚀，使得它们作为阴极界面层修饰 ITO 应用于倒装 PSCs 中成为可能。

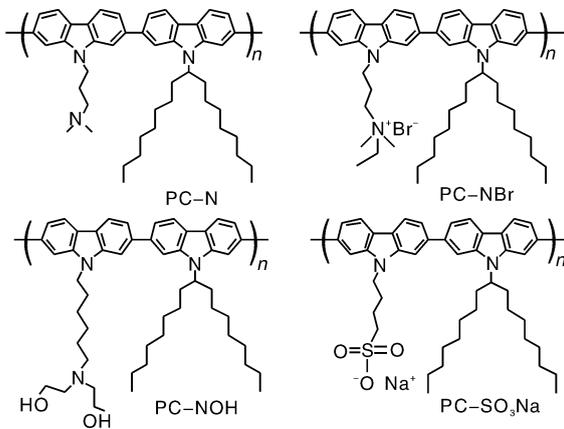


图 5 PC - N, PC - NBr, PC - NOH 和 PC - SO₃Na 的化学结构
Fig. 5 Chemical structures of PC - N, PC - NBr, PC - NOH, and PC - SO₃Na

我们采用亲水性聚咪唑和聚三苯胺作为阴极界面材料，以二甲基甲酰胺 DMF 和/或甲醇作为溶剂，旋涂于 ITO 阴极上，获得了低表面粗糙度的阴极界面层，能抵抗活性层溶剂(如氯苯、二氯苯等)的侵蚀，这些阴极界面层能使复合阴极的功函上移到 -4.3 或 -4.2 eV，很好地匹配了 PCBM 等光伏受体材料的 LUMO 能级，便于阴极能高效地收集电子^[21,26-27]。选用窄带隙聚咪唑 PCDTBT(图 6)作为给体，以咪唑-苯交替型主链的亲水性聚合物 PCP-NOH 和 PCP-EP(图 7)为阴极界面层的倒装 PSCs，分别获得了 5.39% 和 5.48% 的效率，这是采用亲水性聚合物作为阴极界面层的倒装 PSCs 的效率首次得以超过 5%，并且相对纯 ITO 阴极的器件效率提高了将近 230%，而以甲醇溶剂旋涂于 ITO 的对照器

件效率只有 1.99%，说明这种效率的大幅提高的本质在于有关的阴极界面层的引入^[26]。仍以 PCDTBT 作为聚合物给体材料，以亲水性聚三苯胺 PTPA-EP(图 7)为界面层的倒装 PSCs 获得了 4.59% 的效率，相对纯 ITO 阴极的器件效率提高了 70%，而以 DMF 溶剂旋涂于 ITO 的对照器件效率只有 2.62%^[21]。

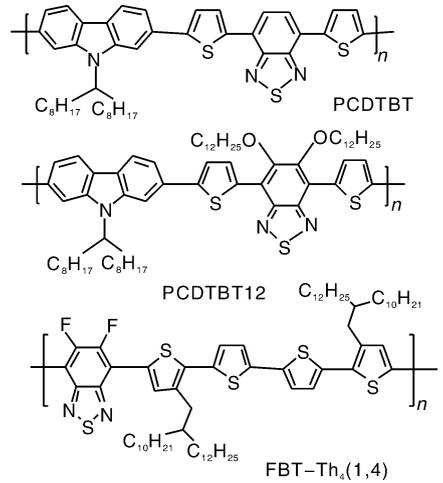


图 6 PCDTBT, PCDTBT12 和 FBT - Th₄(1, 4) 的化学结构

Fig. 6 Chemical structures of PCDTBT, PCDTBT12, and FBT - Th₄(1, 4)

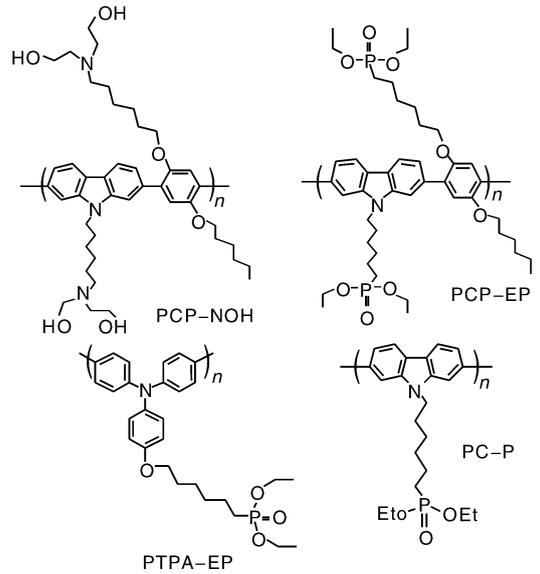


图 7 PCP - NOH, PCP - EP, PTPA - EP 和 PC - P 的化学结构

Fig. 7 Chemical structures of PCP - NOH, PCP - EP, PTPA - EP, and PC - P

在以新型聚咪唑 PCDTBT12(图 6)作为聚合物给体的研究中，采用聚咪唑均聚物 PC-P(图 7)为阴极界面

层实现了高效率的倒装 PSCs^[27]。有关的效率变化是：以 ITO/PC-P 复合阴极为器件效率为 6.04%，不仅大大高于单独 ITO 阴极的 2.62% 器件效率，而且优于 ITO/ZnO 复合阴极为器件效率 5.53%，而以 DMF 溶剂旋涂于 ITO 的对照器件效率只有 2.55%，它们的 J-V 曲线图 8。通过对倒装 PSCs 的空气稳定性进行跟踪，亲水性聚合物 PC-P 阴极界面层修饰的倒装 PSCs 具有与 ZnO 界面层媲美的空气稳定性，并大幅优于正装 PSCs 的稳定性。

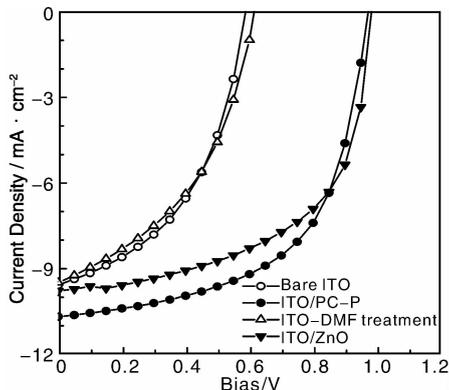


图 8 使用不同阴极的倒装太阳能电池的 J-V 曲线

Fig. 8 J-V curves of inverted solar cells by using different cathodes

本课题组的上述研究中，有些采用了亲水性聚咪唑阴极界面层来改善以窄带隙聚咪唑为给体材料的光伏器件性能，体现了选择相似化学结构材料来增加界面亲和力的构思。有关研究也使亲水性聚合物阴极界面层修饰的倒装光伏器件效率达到了引人注目的高度，实现了从高效率的正装光伏器件到高效率和高稳定性的倒装光伏器件的拓展。

最近，基于高效率聚合物给体材料 PTB7，吴宏滨使用 PFN 修饰 ITO 阴极实现了 9.2% 的高效率倒装 PSCs^[28]；黄飞使用亲水性聚苄衍生物 PFN-OX 和 PFEN-Hg，分别作为阴极界面层，也得到了效率超过 9% 的倒装 PSCs^[29]。本课题组开发了一种新型的窄带隙聚合物 FBT-Th₄(1, 4) (图 6)，将其作为活性层给体材料，使用 PFN 修饰阴极 ITO，实现了高效率的厚膜倒装 PSCs^[30]。活性层厚度在 100 nm 时，倒装器件的效率为 6.72%；活性层厚度在 230 nm 的时候，器件的效率达到 7.64%；活性层厚度在 440 nm 的时候，器件的效率仍有 6.53%。这些结果进一步证明了亲水性聚合物阴极界面层在倒装 PSCs 中的重要作用和巨大潜力。

以上报道中采用的亲水性聚合物的主链结构是共轭的，而主链为非共轭的亲水性聚合物作为阴极界面层，

在倒装 PSCs 中的应用也逐渐受到了很多关注。Lee 使用非共轭聚电解质 PEI 和聚丙烯胺 PAA 分别作为阴极界面层实现了高效的倒装 PSCs^[31]。Zhou 使用 PEI 和 PEIE 作为阴极界面层实现了高性能的有机光电器件，包括有机太阳能电池、有机发光二极管和有机场效应晶体管^[8]。这些结果展现了亲水性非共轭聚合物作为阴极界面层在倒装 PSCs 中的重要作用和潜力。

已被用作阴极界面层的亲水性共轭或非共轭聚合物的分子量通常都低于 10 万，考虑到如采用超高分子量的亲水性聚合物因其巨大的单分子尺寸作为阴极界面层可以使其与 ITO 阴极的接触界面以及与活性层的接触界面形成更大界面作用力，对形成更加牢固的层-层接触十分重要。我们首次使用了一种超高分子量(分子量约为 300 万)的亲水性非共轭聚合物 C-PAM (图 9) 作为阴极界面层修饰 ITO，以 PECz-DTQx 为活性层给体材料，制备倒装 PSCs^[32]。其中以 3 nm 厚度的 C-PAM 为阴极界面层的倒装 PSCs 的效率为 4.15%，略低于 ZnO 为阴极界面层的器件效率 4.45%。同行采用碱金属盐掺杂亲水性聚合物作为阴极界面层在 PLEDs 中起到了比较好的修饰效果，因此我们把少量的氟化铯 CsF 掺杂到 C-PAM 中作为阴极界面层，其中使用 5% CsF 掺杂的 C-PAM (5% CsF doped C-PAM) 界面层将倒装 PSCs 的效率进一步提高到 5.25%，这明显优于 ZnO 界面层的器件效率。接着，我们将 ZnO、C-PAM 和 5% CsF doped C-PAM 界面层的三种倒装器件置于同样的环境(无光照、相同湿度和温度)中保存，进行长达一年多时间的空气稳定性追踪(见图 10)，发现 C-PAM 和 5% CsF doped C-PAM 界面层的器件稳定性均明显优于 ZnO 界面层的器件。这种超高分子量的亲水性聚合物 C-PAM 界面层与聚合物活性层和 ITO 阴极都可以形成良好的接触，从而实现了倒装 PSCs 的高效率和高稳定性。这说明超高分子量的亲水性非共轭聚合物作为阴极界面层在实现高效稳定的倒装 PSCs 中具有巨大的潜力。

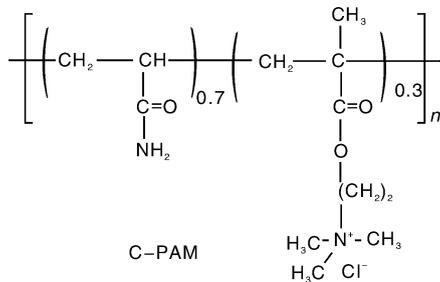


图 9 C-PAM 的化学结构

Fig. 9 Chemical structure of C-PAM

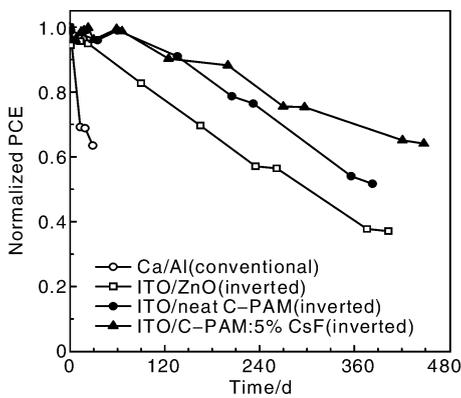


图 10 在空气中, 倒装太阳电池的标准化效率随存放时间的变化关系, Ca/Al 阴极为正装太阳电池作为对照

Fig. 10 Normalized PCEs of the inverted solar cells as a function of storage time in air under ambient condition. A conventional solar cell with Ca/Al cathode is shown for comparison

4 结 语

近来的研究表明, 亲水性聚合物作为阴极界面层, 在有机光电器件中显示出独特的应用优势。亲水性聚合物阴极界面层在应用于 PLEDs 中获得极好的效果。并展现出巨大的潜力。在正装 PSCs 中, 作者课题组采用亲水性聚合物 PFN 与高功函金属 Al 结合的复合阴极, 能使器件的 V_{oc} , J_{sc} , FF 3 大参数得以同时提高, 并发现 PFN 侧链上的 N 原子与活性层给体材料上的 N 原子之间的相互作用对电池参数的提高有重要贡献。基于高效率新型窄带隙聚合物给体材料, 采用 PFN 也能大幅提高器件的转换效率。在倒装 PSCs 中, 采用亲水性聚吡啶和聚三苯胺作为阴极界面层修饰 ITO 阴极, 有效地降低了 ITO 阴极的功函数, 使得 ITO 阴极与活性层之间达到欧姆接触和电子的有效收集, 所得的器件效率大幅优于单独 ITO 的器件, 甚至优于 ZnO 的器件。采用超高分子量、主链非共轭的亲水性聚合物阴极界面层的倒装 PSCs, 获得了明显优于氧化锌器件的稳定性。这些结果表明, 利用亲水性聚合物阴极界面层改进有关的层-层接触, 对提高 PSCs 效率和稳定性有重要作用, 并预示其对 PSCs 未来的发展有着巨大的推动力。

参考文献 References

[1] Huang F, Wu H B, Wang D L, *et al.* Novel Electroluminescent Conjugated Polyelectrolytes Based on Polyfluorene [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16: 708 - 716.

[2] Wu H B, Huang F, Mo Y Q, *et al.* Efficient Electron Injection from a Bilayer Cathode Consisting of Aluminum and Alcohol-

Water-Soluble Conjugated Polymers [J]. *Advanced Materials*, 2004, 16: 1 826 - 1 830.

[3] Wu H B, Huang F, Peng J B, *et al.* High-Efficiency Electron Injection Cathode of Au for Polymer Light-Emitting Devices [J]. *Organic Electronics*, 2005(6): 118 - 128.

[4] Zeng W J, Wu H B, Zhang C, *et al.* Polymer Light-Emitting Diodes with Cathodes Printed from Conducting Ag Paste [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19: 810 - 814.

[5] Huang F, Wu H B, Cao Y. Water/Alcohol Soluble Conjugated Polymers as Highly Efficient Electron Transporting/Injection Layer in Optoelectronic Devices [J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39: 2 500 - 2 521.

[6] Luo J, Li X Z, Chen J W, *et al.* Efficient Three-Color White Light-Emitting Diodes from a Single Polymer with PFN/Al Bilayer Cathode [J]. *Synthetic Metals*, 2011, 161: 1 982 - 1 986.

[7] Xu X F, Han B, Chen J W, *et al.* 2, 7 - Carbazole - 1, 4 - Phenylene Copolymers with Polar Side Chains for Cathode Modifications in Polymer Light-Emitting Diodes [J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 4 204 - 4 212.

[8] Zhou Y H, Fuentes-Hernandez C, Shim J, *et al.* A Universal Method to Produce Low - Work Function Electrodes for Organic Electronics [J]. *Science*, 2012, 336: 327 - 332.

[9] Luo J, Wu H B, He C, *et al.* Enhanced Open-Circuit Voltage in Polymer Solar Cells [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95: 043 301.

[10] Na S I, Oh S H, Kim S S, *et al.* Efficient Organic Solar Cells with Polyfluorene Derivatives as a Cathode Interfacial Layer [J]. *Organic Electronics*, 2009(10): 496 - 500.

[11] Zhang Y, Xie Z Y, Qin C J, *et al.* Enhanced Charge Collection in Polymer Photovoltaic Cells by Using an Ethanol-Soluble Conjugated Polyfluorene as Cathode Buffer Layer [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, 93: 604 - 608.

[12] He C, Zhong C M, Wu H B, *et al.* Origin of the Enhanced Open-Circuit Voltage in Polymer Solar Cells via Interfacial Modification Using Conjugated Polyelectrolytes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20: 2 617 - 2 622.

[13] Zhang L J, He C, Chen J W, *et al.* Bulk-Heterojunction Solar Cells with Benzotriazole-Based Copolymers as Electron Donors: Largely Improved Photovoltaic Parameters by Using PFN/Al Bilayer Cathode [J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 9 771 - 9 778.

[14] He Z C, Zhang C, Xu X F, *et al.* Largely Enhanced Efficiency with a PFN/Al Bilayer Cathode in High Efficiency Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells with a Low Bandgap Polycarbazole Donor [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23: 3 086 - 3 089.

[15] He Z C, Zhong C M, Huang X, *et al.* Simultaneous Enhancement of Open-Circuit Voltage, Short-Circuit Current Density, and

- Fill Factor in Polymer Solar Cells [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23: 4 636 – 4 643.
- [16] Waldauf C, Morana M, Denk P, *et al.* Highly Efficient Inverted Organic Photovoltaics Using Solution Based Titanium Oxide as Electron Selective Contact [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89: 233 517.
- [17] 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: 233 517.
- [18] Kang Y J, Kang K, Jung S, *et al.* Spray-Coated ZnO Electron Transport Layer for Air-Stable Inverted Organic Solar Cells [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2012, 96: 137 – 140.
- [19] Yang P C, Sun J Y, Ma S Y, *et al.* Interface Modification of a Highly Air-Stable Polymer Solar Cell [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2012, 98: 351 – 356.
- [20] Xu X F, Cai W Z, Chen J W, *et al.* Conjugated Polyelectrolytes and Neutral Polymers with Poly(2, 7 - carbazole) Backbone: Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Application [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2011, 49: 1 263 – 1 272.
- [21] Xu X F, Zhu Y X, Zhang L J, *et al.* Hydrophilic Poly(Triphenylamines) with Phosphonate Groups on the Side Chains; Synthesis and Photovoltaic Applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 4 329 – 4 336.
- [22] Xu X F, Cai P, Lu Y, *et al.* Synthesis and Characterization of Thieno[3, 2 - b] Thiophene-Isoindigo-Based Copolymers as Electron Donor and Hole Transport Materials for Bulk-Heterojunction Polymer Solar Cells [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, 51: 424 – 434.
- [23] Chen Z H, Cai P, Zhang L J, *et al.* Donor - Acceptor Copolymers Based on Phenanthrene as Electron-Donating Unit; Synthesis and Photovoltaic Performances [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, 51: 4 966 – 4 974.
- [24] Xu X F, Cai P, Lu Y, *et al.* Synthesis of a Novel Low-Bandgap Polymer Based on a Ladder-Type Heptacyclic Arene Consisting of Outer Thieno[3, 2 - b] Thiophene Units for Efficient Photovoltaic Application [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2013, 34: 681 – 688.
- [25] Liu X C, Cai P, Chen Z H, *et al.* D - A Copolymers based on 5, 6 - Difluorobenzotriazole and Oligothiophenes: Synthesis, Field Effect Transistors, and Polymer Solar Cells [J]. *Polymer*, 2014, 55: 1 707 – 1 715.
- [26] Zhu Y X, Xu X F, Zhang L J, *et al.* High Efficiency Inverted Polymeric Bulk-Heterojunction Solar Cells with Hydrophilic Conjugated Polymers as Cathode Interlayer on ITO [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2012, 97: 83 – 88.
- [27] Sun J M, Zhu Y X, Xu X F, *et al.* High Efficiency and High Voc Inverted Polymer Solar Cells Based on a Low-Lying HOMO Polycarbazole Donor and a Hydrophilic Polycarbazole Interlayer on ITO Cathode [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116: 14 188 – 14 198.
- [28] He Z C, Zhong C M, Su S J, *et al.* Enhanced Power-Conversion Efficiency in Polymer Solar Cells Using an Inverted Device Structure [J]. *Nature Photonics*, 2012, 6: 591 – 595.
- [29] Liu S J, Zhang K, Lu J M, *et al.* High-Efficiency Polymer Solar Cells via the Incorporation of an Amino-Functionalized Conjugated Metallopolymer as a Cathode Interlayer [J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2013, 135: 15 326 – 15 329.
- [30] Chen Z H, Cai P, Chen J W, *et al.* Low Band-Gap Conjugated Polymers with Strong Interchain Aggregation and Very High Hole Mobility Towards Highly Efficient Thick-Film Polymer Solar Cells [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26: 2 586 – 2 591.
- [31] Kang H, Hong S, Lee J, *et al.* Electrostatically Self-Assembled Nonconjugated Polyelectrolytes as an Ideal Interfacial Layer for Inverted Polymer Solar Cells [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24: 3 005 – 3 009.
- [32] Cai P, Zhong S, Xu X F, *et al.* Using Ultra-High Molecular Weight Hydrophilic Polymer as Cathode Interlayer for Inverted Polymer Solar Cells: Enhanced Efficiency and Excellent Air-Stability [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2014, 123: 104 – 111.

(编辑: 易毅刚)