

# 有机-无机杂化体异质结太阳能电池研究现状

卢树弟, 寇艳蕾, 李彦沛, 刘 孔, 曲胜春

(中国科学院半导体研究所 半导体材料科学重点实验室, 北京 100083)

**摘 要:** 有机-无机杂化体异质结太阳能电池以无机半导体纳米晶作为电子受体, 共轭聚合物作为电子给体, 是近年来一个研究热点。在设计上, 有机-无机杂化材料兼具有机材料的柔性、结构多样性、易加工和无机材料载流子迁移率高、稳定性好的优势, 具有良好的发展前景。介绍了有机-无机杂化体异质结太阳能电池的结构、工作原理, 从共轭聚合物、无机半导体纳米材料以及电池制备工艺3个方面综述了近年来国内外研究现状, 主要包括有机-无机杂化体异质结太阳能电池中常用共轭聚合物结构、带隙, 无机纳米晶种类、形貌、表面改性以及有源层厚度、形貌调控等内容。着重介绍了基于CdSe、TiO<sub>2</sub>、PbS类纳米晶的太阳能电池。最后讨论了有机-无机杂化体异质结太阳能电池目前存在的问题和发展方向。

**关键词:** 无机纳米材料; 聚合物; 太阳能电池; 光电转换效率

**中图分类号:** TK519 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)02-0151-07

## Research Situation of Organic-Inorganic Bulk Heterojunction Solar Cells

LU Shudi, KOU Yanlei, LI Yanpei, LIU Kong, QU Shengchun

(Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Organic-inorganic bulk heterojunction (BHJ) solar cells which consist of conjugated polymers as electron donors and inorganic semiconductor nanocrystals as electron acceptors, have attracted extensive research in recent years. They combine the advantages of organic materials and the inorganic counterparts, the flexibility, design capability and easy-processing of organic materials as well as high charge mobility and good stability of inorganic ones, and have good prospects for development. In this article, we first explain the structure and general working principles of organic-inorganic BHJ solar cells and then review the recent developments of conjugated polymer, inorganic materials and device preparation process, including chemical structure and bandgaps of common polymers, morphology and surface modification of inorganic nanocrystals and control of active layer thickness and morphology. CdSe, TiO<sub>2</sub>, PbS nanocrystals based organic-inorganic BHJ solar cells are mainly introduced. Finally, we discuss the problems of organic-inorganic solar cells and their future developments.

**Key words:** inorganic nanomaterials; polymer; solar cells; power conversion efficiency

### 1 前 言

能源需求和环境污染问题的日益严重, 使清洁能源的开发和利用成为研究热点。利用太阳能电池将太阳能转换为电能, 是解决当今世界能源危机的一种有效途径。

目前硅基太阳能电池已经实现工业化生产, 技术发展成熟, 电池效率接近理论极限, 但成本偏高。近年来, 低成本的有机太阳能电池以及有机-无机杂化太阳能电池受到了广泛关注。有机半导体材料具有柔性好、轻质、成本低的特点<sup>[1-2]</sup>, 且有机半导体器件制备工艺简单, 采用基于溶液的旋涂法、提拉法即可制备<sup>[3-5]</sup>。有机太阳能电池效率目前已超过10%<sup>[6]</sup>。在有机太阳能电池中广泛使用的受体材料为富勒烯衍生物(PC<sub>61</sub>BM、PC<sub>71</sub>BM), 它具有良好的溶解性, 能够与常见的聚合物给体材料形成良好的相分离, 但其对太阳光谱吸收很差<sup>[7]</sup>。一些无机半导体纳米材料, 如CdSe、PbS、CdTe, 在太阳光谱范围内具有有效吸收, 作为电子受体能够起到增强光吸收

收稿日期: 2014-04-30

基金项目: 自然科学基金重大项目(50990064); 科技部973计划项目(2014CB643503)

第一作者: 卢树弟, 女, 1988年生, 博士研究生。

通讯作者: 曲胜春, 男, 1972年生, 研究员, 博士生导师,

Email: qsc@semi.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.02.07

的作用<sup>[5]</sup>。并且无机半导体纳米材料相对于有机材料具有更好的稳定性和高的介电常数。

有机-无机杂化太阳能电池，是利用无机半导体纳米晶与共轭聚合物作为有源层的一类太阳能电池，n 型无机半导体纳米晶作为电子受体，p 型共轭聚合物作为电子给体。利用有机半导体材料具有较高的宽谱光吸收率和给电子能力，利用无机半导体材料具有较高的接受电子和传输电子的能力，及纳米化后的量子效应，将两者复合，通过调控结构、尺寸等使之具有与太阳光谱匹配的吸收光谱，及合适的电子亲和能、电离势，则可实现有效的光吸收，经电荷分离、转移和收集过程，达到高效光电转换的目的。

2 有机-无机杂化体异质结太阳能电池结构及工作原理

有机-无机杂化太阳能电池有 3 种构型<sup>[8-9]</sup>，如图 1<sup>[8]</sup>所示，分别为：(a) 平面异质结，(b) 体异质结和 (c) 有序异质结。其中体异质结是目前应用最多、效率最高的结构。在体异质结结构中，无机半导体纳米材料与有机聚合物混合作为有源层，通过控制有源层形貌，激子在扩散长度(约 10 nm)内便可轻易的扩散到给受界面处，分裂为自由载流子。本文仅就有机-无机杂化体异质结太阳能电池进行讨论。

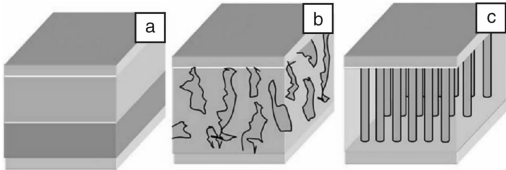


图 1 有机-无机杂化太阳能电池的 3 种构型：(a) 平面异质结，(b) 体异质结和 (c) 有序异质结<sup>[8]</sup>

Fig. 1 Three different configurations of organic-inorganic hybrid solar cells: (a) bilayer heterojunction, (b) bulk heterojunction, and (c) ordered heterojunction

有机-无机杂化体异质结太阳能电池典型结构如图 2<sup>[10]</sup>所示。在实验室制备中，器件一般以 ITO 玻璃作为基底，ITO 作为阳极收集空穴，同时作为迎光面使入射光进入器件。通常在 ITO 层上旋涂一层导电聚合物 PEDOT: PSS，位于阳极和有源层之间，起到阻挡电子、传输空穴、防止电子空穴在阳极处复合的作用。有源层由无机纳米材料分布在有机聚合物中构成，位于两个电极之间，是完成光电转换的主体。其中无机半导体材料作为电子受体，可以通过多种不同的合成方法得到不同的形貌，如纳米棒、纳米线、四角锥等。阴极材料一般选用 Al、Ca/Al、Ag 等材料，通过热蒸发沉积在器件上。

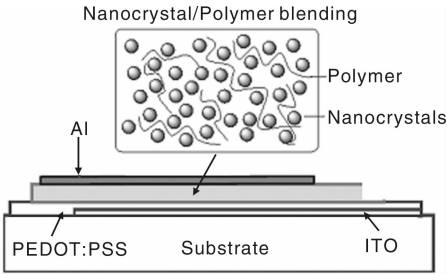


图 2 有机-无机杂化体异质结太阳能电池结构示意图<sup>[10]</sup>  
Fig. 2 Schematic structure of a typical organic-inorganic bulk heterojunction solar cell<sup>[10]</sup>

光伏效应的产生可分为 5 个步骤，分别为：①光子的吸收和激子的产生；②激子的扩散；③激子的分离；④自由载流子的传输；⑤载流子的收集。这 5 个步骤的效率分别表示为  $\eta_{abs}$ 、 $\eta_{diff}$ 、 $\eta_{diss}$ 、 $\eta_{tr}$ 、 $\eta_{cc}$ ，综合表现为外量子效率(EQE)， $EQE = \eta_{abs} \times \eta_{diff} \times \eta_{diss} \times \eta_{tr} \times \eta_{cc}$ ，它的物理含义为：入射光子数与电极收集到的载流子数的比值。图 3<sup>[7]</sup>以能带示意图的形式描述了这 5 个关键步骤。

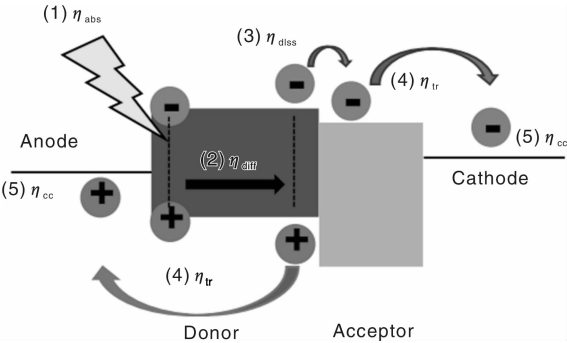


图 3 光电过程能带示意图<sup>[7]</sup>

Fig. 3 Energy band diagram illustrating charge transfer process<sup>[7]</sup>

在有机-无机杂化体异质结太阳能电池中，有机聚合物是主要的光吸收材料，能量大于其带隙  $E_g$  的光子可以被吸收，产生激子。激子扩散到无机纳米材料和共轭聚合物界面处，在给受体材料电势差作用下分离成自由载流子，其中电子进入无机半导体材料的导带传输到阴极，空穴进入有机聚合物的 HOMO 能级(电子占据的最高能级)传输到阳极。由于激子的扩散长度和寿命短，只有在聚合物和无机纳米材料界面处 10 nm 范围内产生的激子才有可能分裂为自由载流子。因此需要进行有机-无机界面面积和界面形貌的控制。自由载流子在给受体材料中的传输受制于材料的形貌。在有机-无机杂化体异质结太阳能电池中，无机纳米材料在聚合物中的分布是不连续的，电子在无机纳米材料间的传输只能靠效率比较低的跳跃机制，无机纳米材料分布越连续，电子传输所需的跳跃过程就越少，迁移率就越高。因此，无机

半导体纳米材料的形貌、尺寸控制很重要。自由载流子在电极处的收集效率与聚合物或无机纳米材料与各自电极的接触性质紧密相关，形成良好的欧姆接触可以使载流子低损耗地被收集并传输至外电路。

3 国内外研究现状

1996 年 Greenham 等人利用 CdSe 量子点作为电子受体，MEH-PPV 作为电子给体制备太阳电池，为有机 - 无机杂化体异质结太阳电池的最早报道<sup>[11]</sup>。由于电子在 CdSe 量子点间的传输效率低，导致器件的光电转换效率偏低。随后，不同形貌 CdSe 纳米晶被应用到有机 - 无机杂化太阳电池中，电池效率得到显著提升。2002 年 Huynh 等人将 CdSe 纳米棒与 P3HT 混合制备太阳电池，效率达到 1.7%<sup>[12]</sup>。2003 年 Sun 等人将 CdSe 四角锥作为电子受体制备太阳电池，效率达到 1.8%<sup>[13]</sup>。

近年来有机 - 无机杂化体异质结太阳电池进展很快，效率已突破 5%<sup>[14]</sup>。有机 - 无机杂化体异质结太阳电池的主要研究内容，涉及新型有机聚合物的设计、不同尺寸形貌的无机半导体纳米材料的合成、器件制备条件的优化等方面。

3.1 共轭聚合物

共轭聚合物在有机 - 无机杂化太阳电池中作为电子给体。空穴传输材料以及主要的光吸收材料。多种共轭聚合物已经被应用于体异质结太阳电池中。目前应用最多的有两类：PPV 衍生物（主要为烷氧基取代 PPV）、聚噻吩衍生物（最具代表性的是结构规整的己基取代聚噻吩 P3HT）。其中，P3HT 相对于 PPV 具有更好的光吸收性能、稳定性以及更高的空穴迁移率，近年来应用的最多。共轭聚合物作为电子给体，重要的性能参数为 LU-MO/HOMO 能级、带隙以及载流子迁移率。对于单结太阳电池，聚合物的最佳带隙是 1.5 ~ 1.6 eV<sup>[8]</sup>，能够实现 800 nm 以下波长的光吸收，覆盖了太阳光谱中能量最集中的波段。大部分半导体聚合物，如 P3HT、MD-MO-PPV 带隙都在 2 eV 以上，只能吸收波长小于 650 nm 的光，这在一定程度上制约了器件效率的提高。窄带隙聚合物的使用，如 PDTPBT、PCPDTBT、PCPDTTBT，可使电池效率得到明显提升。

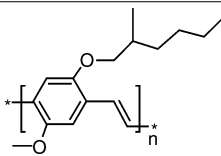
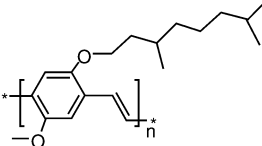
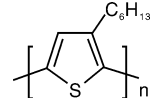
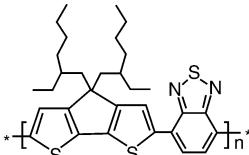
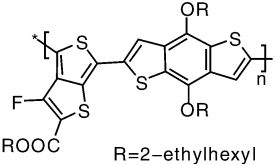
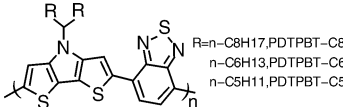
有机 - 无机杂化太阳电池中常用的聚合物的名称、化学结构和带隙如表 1 所示。

PbS 类有机 - 无机杂化太阳电池与广泛研究的 CdSe 类太阳电池相比，效率一直偏低，在很长一段时间内效率一直在 1% 以下。2012 年 Zhang 等人采用一种新型窄带隙聚合物 PCPDTTBT 与 PbS 作为有源层制备太阳电池，效率提高到 3.8%<sup>[21]</sup>。2013 年 Liu 等人采用窄带隙

的聚合物 PDTPBT 与 PbS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> 共混制备有源层，通过调控 S/Se 比例，进一步提高了电池效率，制备出效率高达 5.5%、填充因子达 67% 的太阳电池，此效率为目前溶液法制备的有机 - 无机杂化体异质结太阳电池的最高效率，电池的 J-V 曲线和光伏参数如图 4 所示<sup>[14]</sup>。

表 1 有机 - 无机杂化太阳电池中常用聚合物的名称、化学结构和带隙

Table 1 Chemical structure and bandgaps of common polymers used in organic-inorganic hybrid solar cells

Polymer	Chemical structure	$E_g/\text{eV}$	Ref.
MEH-PPV		2.4	[15]
MDMO-PPV		2.3	[16]
P3HT		2.0	[17]
PCPDTBT		1.4	[18]
PTB7		1.84	[19]
PDTPBT		1.72 1.79 1.73	[20]

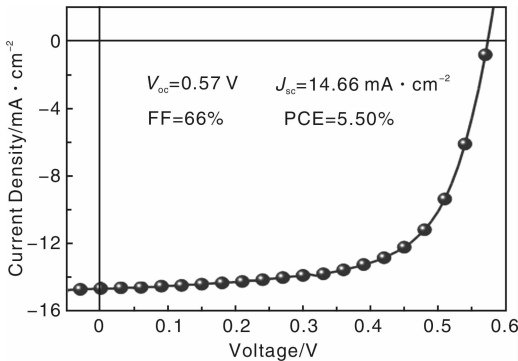


图 4 最优电池的 J-V 曲线和光伏参数<sup>[14]</sup>

Fig. 4 J-V curve and photovoltaic parameters of the optimized solar cell device<sup>[14]</sup>

3.2 无机半导体纳米材料

无机半导体纳米材料在有机-无机杂化太阳电池中作为电子受体以及电子传输材料，并具有一定的辅助光吸收作用。目前应用于有机-无机杂化太阳电池的无机纳米材料种类很多，包括 PbS<sup>[21-22]</sup>、CdS<sup>[23-24]</sup>、CdSe<sup>[25-32]</sup>、CdTe<sup>[33]</sup>、ZnO<sup>[34-36]</sup>、TiO<sub>2</sub><sup>[37-42]</sup>、CuInS<sub>2</sub><sup>[43]</sup>等。并且已实现不同尺寸和形貌的无机半导体纳米材料在有机-无机杂化太阳电池中的应用，例如：CdSe 量子点、纳米棒、四角锥，TiO<sub>2</sub> 纳米管、纳米棒等。

CdSe 纳米晶是在有机-无机杂化太阳电池中应用很广泛的一类无机纳米材料，能级与共轭聚合物匹配，在可见光区域具有有效的光吸收，而且合成方法成熟。2009 年之前，除 CdSe 外，基于其他无机纳米晶的有机-无机杂化太阳电池效率很少超过 2%。表 2 列出了部分 CdSe 纳米晶太阳电池的效率。可以看出，近几年基于 CdSe 纳米晶的有机-无机杂化太阳电池效率已经达到 3% 以上，但是效率没有大的提升和突破。2011 年 Ren 等人采用在 P3HT 纳米线表面包覆 CdS 量子点的方法制备有机-无机杂化太阳电池，电池效率达到 4.1%，为当时有机-无机杂化太阳电池最高效率<sup>[24]</sup>。2013 年 Dixit 等人在 P3HT: CdSe/ZnS 量子点太阳电池中加入单壁碳纳米管(SWCNT)，电池效率从 4.1% 提高到 5.4%<sup>[44]</sup>。

表 2 部分 CdSe 纳米晶有机-无机杂化太阳电池  
Table 2 A selection of CdSe-based organic-inorganic hybrid solar cells

Shape	Polymer	PCE( % )	Year	Ref.
Nanorod; nanodot	PCPDTBT	3.64	2012	[25]
Nanodot	PCPDTBT	3.5	2012	[26]
Nanorod	PCPDTBT	3.42	2012	[27]
Tetrapod	PCPDTBT	3.19	2010	[28]
Tetrapod	PDTPPTPD	2.9	2011	[29]
Nanorod	P3HT	2.65	2010	[30]
Hyperbranch	P3HT	2.18	2007	[31]
Nanodot	P3HT	1.9	2011	[32]

Cd 元素对生物体有毒，地球上 Se 元素的丰度不高，这在一定程度上制约了 CdSe 的应用。金属氧化物，如 TiO<sub>2</sub>、ZnO，由于具有低成本、无毒的优点，也被应用于有机-无机杂化太阳电池中。2009 年 Lin 等人将不同配体修饰的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒与 P3HT 共混制备太阳电池，最高效率达到 2.2%<sup>[41]</sup>。2013 年 Tan 等人将 Ag 量子点修饰的 TiO<sub>2</sub> 纳米管引入有机太阳电池中，P3HT 作为电子给体，PCBM 和 Ag 量子点修饰的 TiO<sub>2</sub> 纳米管共同作为电子受体和电子传输材料，电池效率与有机电池相比

提高了 50%，其中 Ag 量子点的表面等离子共振增强了光吸收，并且促进了电荷的收集和传输。该方法为有机-无机杂化太阳电池的研究提供了新的思路 and 方向<sup>[45]</sup>。2014 年同组的 Liu 等人将 Ag 量子点修饰的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒掺入有机太阳电池中，针对等离激元作用的局域化特征，提出了等离激元与体异质结相结合的理念，将电池效率从 2.57% 提高到 4.87%，电池结构和 *J-V* 曲线如图 5 所示<sup>[46]</sup>。

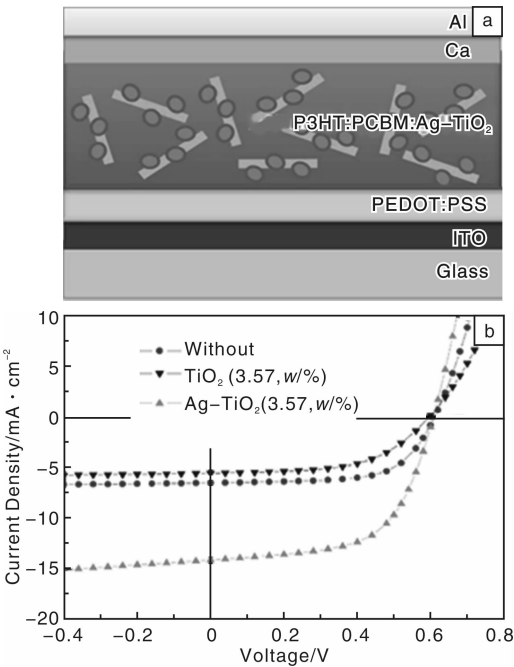


图 5 掺杂 Ag 量子点修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米棒的太阳电池结构示意图 (a)，未掺杂、掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米棒、掺杂 Ag 量子点修饰 TiO<sub>2</sub> 纳米棒太阳电池的 *J-V* 曲线<sup>[46]</sup> (b)

Fig. 5 Schematic device structure of the hybrid BHJ organic solar cell, which introducing AgNPs decorated TiO<sub>2</sub> NRs into active layer of polymer-fullerene based solar cell (a), and *J-V* characteristics of solar cells composed of P3HT: PCBM and TiO<sub>2</sub> NRs and Ag decorated TiO<sub>2</sub> NRs doped P3HT: PCBM composite<sup>[46]</sup> (b)

3.3 电池制备工艺研究

电池制备过程中各个参数的选择，对有源层厚度和形貌的控制起到关键作用，对电池效率具有很大影响。一般的共轭聚合物有比较高的光吸收系数，有源层厚度 100 ~ 300 nm 就能够实现有效的光吸收。在这个厚度范围内，增大有源层厚度可以增强光吸收效率，但同时也会降低电荷传输与收集效率，因此需要确定最佳的有源层厚度，从而获得高的电池光电转换效率。对于不同材料的有机-无机杂化太阳电池，最佳有源层厚度也不同。Oosterhout 等人研究了有源层厚度对 ZnO/P3HT

异质结太阳能电池光电转换效率的影响,发现当有源层厚度为 150 nm 时,短路电流( $J_{sc}$ )和内量子效率(IQE)同时达到最大<sup>[36]</sup>。Huynh 等人研究了 CdSe/P3HT 体异质结太阳能电池的外量子效率(EQE)与有源层厚度的关系,发现有源层厚度 212 nm 时 EQE 达到最大,随着有源层厚度的继续增加, EQE 急剧减小<sup>[47]</sup>。

对有源层的形貌进行控制,一方面要确保大的给受体界面,实现有效的电荷分离,另一方面要形成双连续的通道,使电子和空穴能够顺利到达相应电极处。有源层形貌与薄膜的制备与处理有关,包括:溶剂的选择、添加剂的使用、溶剂蒸发速率与干燥时间的控制、旋涂速率的控制、退火处理、无机纳米晶的形状以及聚合物的分子量等<sup>[48-51]</sup>。Sun 等人选用不同沸点的溶剂,包括氯仿(61 °C)、噻吩(84 °C)、1,2,4-三氯苯(TCB, 219 °C),研究溶剂蒸发速率和干燥时间对器件性能的影响<sup>[52]</sup>。结果表明,以 TCB 做溶剂制备的电池效率最高,为 2.9%,以氯仿和噻吩做溶剂的效率分别为 1.8% 和 2.4%。对电池进行退火处理,也能很好的提高光吸收和电荷迁移率。主要原因是退火可以提高聚合物 P3HT 分子链的交联和结晶度。Beek 等人发现对 ZnO/P3HT 体异质结电池进行退火处理,可以提高短路电流( $J_{sc}$ )、开路电压( $V_{oc}$ )和填充因子(FF)<sup>[34]</sup>。

聚合物与无机半导体纳米晶的界面性能决定着电荷分离效率,从而对太阳能电池光电转换效率具有重要影响。对无机纳米材料进行表面改性是提高电池效率的一种有效途径。Lin 等人制备了 P3HT/TiO<sub>2</sub> 纳米棒杂化太阳能电池,用不同配体置换 TiO<sub>2</sub> 纳米棒表面的油酸,包括吡啶、葱甲酸、N3 染料与铜酞菁分子,电池的光电转换效率得到了不同程度的提高<sup>[41]</sup>。Bouclé 等人用 Z907 染料替换了有机-无机杂化体异质结太阳能电池中 TiO<sub>2</sub> 纳米棒表面的部分 TOPO(三正辛基氧膦)分子, $J_{sc}$  和  $V_{oc}$  都得到了提高,电池效率提高了大约 3 倍<sup>[39]</sup>。

## 4 结 语

近年来,有机-无机杂化体异质结太阳能电池的研究取得了很大进展,目前最高效率已超过 5%。除 CdSe 外,多种无机半导体纳米材料已经应用到有机-无机杂化太阳能电池中,包括 ZnO、TiO<sub>2</sub>、CuInS<sub>2</sub> 等。新型窄带隙聚合物的使用也使电池效率得到明显提升。但是,与纯有机的聚合物-富勒烯太阳能电池相比,有机-无机杂化太阳能电池的效率仍然偏低。目前,制约电池效率提高的主要因素为光生激子和电荷的定向输运。目前应用于有机-无机杂化太阳能电池的无机半导体纳米材料一般是通过胶体合成得到,在合成过程中,有机

配体附着在材料表面起到控制尺寸和形貌的作用,这些有机配体通常是不导电的,阻碍了给受体界面处电荷分离以及电子在受体材料中的传输。因此对纳米材料表面进行改性,调控无机纳米颗粒与有机聚合物间的界面性能是提高电池性能的有效途径之一。另外,给体和受体材料在有源层中形成双连续的通道以保证电荷的有效传输,也是提高电池效率的关键,这需要调控无机纳米材料以及有源层形貌,保证良好的电荷传输。虽然有机-无机杂化太阳能电池的发展还面临一些重大问题,但是其研究进展很快,是一类具有良好发展前景的新型太阳能电池。

## 参考文献 References

- [1] Darling S B. Block Copolymers for Photovoltaics[J]. *Energy & Environmental Science*, 2009, 2: 1 266 - 1 273.
- [2] Krebs F C, Nielsen T D, Fyenbo J, *et al.* Manufacture, Integration and Demonstration of Polymer Solar Cells in a Lamp for the "Lighting Africa" Initiative[J]. *Energy & Environmental Science*, 2010(3): 512 - 525.
- [3] Taranekar P, Qiao Q, Jiang J, *et al.* Hyperbranched Conjugated Polyelectrolyte Bilayers for Solar-Cell Applications[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129: 8 958 - 8 959.
- [4] Qiao Q, Xie Y, McLeskey J T. Organic/Inorganic Polymer Solar Cells Using a Buffer Layer from All-Water-Solution Processing[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112: 9 912 - 9 916.
- [5] Gao F, Ren S Q, Wang J P. The Renaissance of Hybrid Solar Cells: Progresses, Challenges, and Perspectives[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013(6): 2 020 - 2 040.
- [6] You J B, Dou L T, Yang Y, *et al.* A Polymer Tandem Solar Cell with 10.6% Power Conversion Efficiency[J]. *Nature Communications*, 2013, DOI: 10.1038/ncomms2411.
- [7] Wright M, Uddin A. Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells: A Comparative Review[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 107: 87 - 111.
- [8] Xu T T, Qiao Q. Conjugated Polymer-Inorganic Semiconductor Hybrid Solar Cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011(4): 2 700 - 2 720.
- [9] Wei H T, Zhang H, Sun H Z, *et al.* Preparation of Polymer-Nanocrystals Hybrid Solar Cells Through Aqueous Approaches[J]. *Nano Today*, 2012(7): 316 - 326.
- [10] Tang A W, Qu S C, Teng F, *et al.* Recent Developments of Hybrid Nanocrystal/Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011(11): 9 384 - 9 394.
- [11] Greenham N C, Peng X G, Alivisatos A P. Charge Separation and Transport in Conjugated-Polymer/Semiconductor-Nanocrystal Composites Studied by Photoluminescence Quenching and Photoconductivity[J]. *Physical Review B*, 1996, 54: 17 628 - 17 637.

- [12] Wendy U Huynh, Janke J Dittmer, Paul Alivisatos A. Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells[J]. *Science*, 2002, 295: 2 425 – 2 427.
- [13] Sun B G, Marx E, Greenham N C. Photovoltaic Devices Using Blends of Branched CdSe Nanoparticles and Conjugated Polymers [J]. *Nano Letters*, 2003(3): 961 – 963.
- [14] Liu Z, Sun Y, Yuan J, *et al.* High-Efficiency Hybrid Solar Cells Based on Polymer- PbS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> Nanocrystals Benefiting from Vertical Phase Segregation [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25: 5 772 – 5 778.
- [15] Yamanari T, Taima T, Sakai J, *et al.* Origin of the Open-Circuit Voltage of Organic Thin-Film Solar Cells Based on Conjugated Polymers [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93: 759 – 761.
- [16] Beek W J E, Wienk M M, Janssen R A J. Efficient Hybrid Solar Cells from Zinc Oxide Nanoparticles and a Conjugated Polymer [J]. *Advanced Materials*, 2004, 16: 1 009 – 1 013.
- [17] Shen L, Zhu G H, Guo W B, *et al.* Performance Improvement of TiO<sub>2</sub>/P3HT Solar Cells Using CuPc As a Sensitizer[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92: 073 307.
- [18] Soci C, Hwang I W, Heeger A, *et al.* Photoconductivity of a Low-Bandgap Conjugated Polymer [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17: 632 – 636.
- [19] Liang Y, Xu Z, Xia J, *et al.* For the Bright Future-Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4% [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22: E135 – E138.
- [20] Yue W, Zhao Y, Shao S, *et al.* Novel NIR-Absorbing Conjugated Polymers for Efficient Polymer Solar cells: Effect of Alkyl Chain Length on Device Performance [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19: 2 199 – 2 206.
- [21] Zhang Y, Li Z, Ouyang J, *et al.* Hole Transfer from PbS Nanocrystal Quantum Dots to Polymers and Efficient Hybrid Solar Cells Utilizing Infrared Photons[J]. *Organic Electronics*, 2012, 13: 2 773 – 2 780.
- [22] Guchhait A, Rath A K, Pal A J. To Make Polymer: Quantum Dot Hybrid Solar Cells NIR-Active By Increasing Diameter of PbS Nanoparticles [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95: 651 – 656.
- [23] Reynolds L X, Lutz T, Dowland S, *et al.* Charge Photogeneration in Hybrid Solar Cells: A Comparison Between Quantum Dots and in Situ Grown CdS[J]. *Nanoscale*, 2012(4): 1 561 – 1 564.
- [24] Ren S, Chang L Y, Lim S K, *et al.* Inorganic-Organic Hybrid Solar Cell: Bridging Quantum Dots to Conjugated Polymer Nanowires[J]. *Nano Letters*, 2011(11): 3 998 – 4 002.
- [25] Jeltsch K F, Schadel M, Bonekamp J B, *et al.* Efficiency Enhanced Hybrid Solar Cells Using a Blend of Quantum Dots and Nanorods[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22: 397 – 404.
- [26] Zhou R, Zheng Y, Qian L, *et al.* Solution-Processed Nanostructured Hybrid Solar Cells with Broad Spectral Sensitivity and Stability[J]. *Nanoscale*, 2012(4): 3 507 – 3 514.
- [27] Celik D, Krueger M, Veit C, *et al.* Performance Enhancement of CdSe Nanorod-Polymer Based Hybrid Solar Cells Utilizing a Novel Combination of Post-Synthetic Nanoparticle Surface Treatments [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 98: 433 – 440.
- [28] Dayal S, Kopidakis N, Olson D C, *et al.* Photovoltaic Devices with a Low Band Gap Polymer and CdSe Nanostructures Exceeding 3% Efficiency[J]. *Nano Letters*, 2009(10): 239 – 242.
- [29] Kuo C Y, Su M S, Chen G Y, *et al.* Annealing Treatment Improves the Morphology and Performance of Photovoltaic Devices Prepared from Thieno [3, 4 - c] Pyrrole - 4, 6 - Dione - Based Donor/Acceptor Conjugated Polymers and CdSe Nanostructures[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 2 316 – 2 322.
- [30] Wu Y, Zhang G. Performance Enhancement of Hybrid Solar Cells Through Chemical Vapor Annealing [J]. *Nano Letters*, 2011(10): 1 628 – 1 631.
- [31] Gur, Fromer N A, Chen C P, *et al.* Hybrid Solar Cells with Prescribed Nanoscale Morphologies Based on Hyperbranched Semiconductor Nanocrystals [J]. *Nano Letters*, 2006 (7): 409 – 414.
- [32] Yang J, Tang A, Zhou R, *et al.* Effects of Nanocrystal Size and Device Aging on Performance of Hybrid Poly (3 - Hexylthiophene): CdSe Nanocrystal Solar Cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95: 476 – 482.
- [33] Chen H C, Lai C W, Wu I C, *et al.* Enhanced Performance and Air Stability of 3.2% Hybrid Solar Cells: How the Functional Polymer and CdTe Nanostructure Boost the Solar Cell Efficiency[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23: 5 451 – 5 455.
- [34] Beek W J E, Wienk M M, Janssen R A J. Hybrid Solar Cells from Regioregular Polythiophene and ZnO Nanoparticles [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16: 1 112 – 1 116.
- [35] Li F, Chen W, Yuan K, *et al.* Photovoltaic Performance Enhancement in P3HT/ZnO Hybrid Bulk-Heterojunction Solar Cells Induced by Semiconducting Liquid Crystal Ligands[J]. *Organic Electronics*, 2012, 13: 2 757 – 2 762.
- [36] Oosterhout S D, Wienk M M, Van Bavel S S, *et al.* The Effect of Three-Dimensional Morphology on the Efficiency of Hybrid Polymer Solar Cells [J]. *Nature Materials*, 2009 (8): 818 – 824.
- [37] Wu J, Yue G, Xiao Y, *et al.* An Ultraviolet Responsive Hybrid Solar Cell Based on Titania/poly(3-Hexylthiophene) [J]. *Scientific Reports*, 2013(3): 1 283.
- [38] Hsu C W, Wang L, Su W F. Effect of Chemical Structure of Interface Modifier of TiO<sub>2</sub> on Photovoltaic Properties of Poly (3-Hexylthiophene) /TiO<sub>2</sub> Layered Solar Cells[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 329(1): 182 – 187.

- [39] Bouclé J, Chyla S, Shaffer M, *et al.* Hybrid Solar Cells from a Blend of Poly (3-hexylthiophene) and Ligand-Capped  $\text{TiO}_2$  Nanorods[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(4): 622–633.
- [40] Zeng T W, Lin Y Y, Lo H H, *et al.* A Large Interconnecting Network Within Hybrid MEH-PPV/ $\text{TiO}_2$  Nanorod Photovoltaic Devices [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(21): 5 387 – 5 392.
- [41] Lin Y Y, Chu T H, Chen C W, *et al.* Improved Performance of Polymer/ $\text{TiO}_2$  Nanorod Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices by Interface Modification [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(5): 053 312.
- [42] Lin Y Y, Chu T H, Li S S, *et al.* Interfacial Nanostructuring on the Performance of Polymer/ $\text{TiO}_2$  Nanorod Bulk Heterojunction Solar Cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131: 3 644 – 3 649.
- [43] Yu Y Y, Chen W C, Ko Y H, *et al.* Preparation and Characterization of P3HT:  $\text{CuInSe}_2$ :  $\text{TiO}_2$  Thin Film for Hybrid Solar Cell Applications[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 520: 1 503 – 1 510.
- [44] Kumar Dixit, Madan S, Kaur S, *et al.* Enhancement of Efficiency of a Conducting Polymer P3HT:  $\text{CdSe/ZnS}$  Quantum Dots Hybrid Solar Cell by Adding Single Walled Carbon Nanotube for Transporting Photogenerated Electrons[J]. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2013, 5(3): 033 107.
- [45] Tan F R, Qu S C, Wang Z G, *et al.* Synthesis of Silver Quantum Dots Decorated  $\text{TiO}_2$  Nanotubes and Their Incorporation in Organic Hybrid Solar Cells [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, 15: 1 844.
- [46] Liu K, Bi Y, Qu S, *et al.* Efficient Hybrid Plasmonic Polymer Solar Cells with Ag Nanoparticles Decorated  $\text{TiO}_2$  Nanorods Embedded in the Active Layer [J]. *Nanoscale*, 2014, DOI: 10.1039/C4NR00030G.
- [47] Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P, *et al.* Charge Transport in Hybrid Nanorod-Polymer Composite Photovoltaic Cells [J]. *Physical Review B*, 2003, 67: 115 326.
- [48] Kim Y, Choulis S A, Nelson J, *et al.* Device Annealing Effect in Organic Solar Cells with Blends of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) and Soluble Fullerene[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86: 063 502 – 063 503.
- [49] Li G, Yao Y, Yang H, *et al.* “Solvent Annealing” Effect in Polymer Solar Cells Based on Poly (3-Hexylthiophene) and Methanofullerenes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17: 1 636 – 1 644.
- [50] Müller C, Wang E, Andersson L M, *et al.* Influence of Molecular Weight on the Performance of Organic Solar Cells Based on a Fluorene Derivative [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20: 2 124 – 2 131.
- [51] Günes S, Neugebauer H, Sariciftci N S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107: 1 324 – 1 338.
- [52] Sun B, Greenham N C. Improved Efficiency of Photovoltaics Based on  $\text{CdSe}$  Nanorods and Poly(3-Hexylthiophene) Nanofibers[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006(8): 3 557 – 3 560.

(编辑：易毅刚)