

阴极修饰层对 SubPc/C₆₀ 倒置型有机太阳能电池性能的影响*

李青 李海强 赵娟 黄江 于军胜[†]

(电子科技大学光电信息学院, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

(2013年1月20日收到; 2013年2月28日收到修改稿)

采用 Cs₂CO₃, 石墨烯 (graphene):Cs₂CO₃ 混合材料和 ZnO 纳米颗粒作为阴极修饰材料, 研究了不同阴极界面修饰层对基于 SubPc/C₆₀ 的倒置结构的有机太阳能电池性能的影响. 结果表明: 引入适当厚度的阴极修饰层, 可以提高器件的性能和稳定性; 尤其是基于 Cs₂CO₃ 以及 graphene:Cs₂CO₃ 混合阴极修饰层的光伏器件, 能量转换效率 (PCE) 提高了 2 倍; 同时, 采用 ZnO 纳米颗粒作为阴极修饰层的器件, 开路电压 (V_{OC}) 达到 0.89 V, 并且器件的 PCE 提高了 4 倍多. 此外, 不同电极修饰材料和倒置结构的引入可以有效防止器件串连电阻的升高, 从而提高器件的稳定性.

关键词: 倒置型, 阴极修饰层, 有机太阳能电池, 稳定性

PACS: 88.40.jr, 73.50.Pz, 73.50.-h, 73.40.-c

DOI: 10.7498/aps.62.128803

1 引言

自从 1986 年 Tang^[1] 制备了单异质结构的有机太阳能电池以来, 因其制作过程简单、成本低廉、原料来源广泛等优点而备受关注. 近几年, 由于新材料的研发^[2,3] 和器件结构的优化^[4,5] 以及界面修饰^[6,7] 等工作地开展, 小分子和聚合物的有机太阳能电池的能量转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 都有了很大的提高. 目前, 有机太阳能电池最高的 PCE 突破了 10%^[8], 已经达到了实用化水平. 但是, 为了更好地实现商业化, 器件的稳定性、寿命和效率还有待进一步的提高.

众所周知, 有机太阳能电池通常使用低功函数的金属作为顶阴极, 以利于进行有效的电子抽取. 但是, 低功函数的金属往往对空气中的水和氧气比较敏感, 会导致器件不稳定, 从而影响器件的性能^[9]. 此外, 有机太阳能电池常用的阳极修饰层多为 PEDOT:PSS (poly (3, 4-ethylenedioxythiophene):poly

(styrene-sulfonate)), 其本身具有的酸性会对阳极产生腐蚀作用, 导致器件性能的降低^[10]. 为了克服以上不足, 人们提出了新型的倒置型器件结构, 该结构不仅可以弥补上述缺点, 还可以促进聚合物体异质结太阳能电池产生良好的相分离^[11], 形成良好的载流子传输通道, 从而提高器件的光电性能, 使器件具有良好的稳定性和较高的 PCE. 因此, 倒置结构的有机太阳能电池是目前研究的热点和难点.

但是, 在以 C₆₀ 为受体的倒置结构的有机小分子太阳能电池中, 作为阴极的 ITO 的功函数与受体材料 C₆₀ 的最低未占据分子轨道 (the lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级不匹配, 从而会影响电子的传输, 导致器件性能的降低. 因此, 本文在 ITO 电极与 C₆₀ 之间分别以 Cs₂CO₃ 薄层、graphene:Cs₂CO₃ 混合组分以及 ZnO 纳米颗粒作为阴极修饰层, 研究了对基于 SubPc/C₆₀ 倒置结构的有机太阳能电池性能的影响, 并且讨论了阴极修饰层在器件中的作用机理.

* 国家自然科学基金 (批准号: 61177032)、国家自然科学基金创新研究团队基金 (批准号: 61021061) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: ZYGX2010Z004, ZYGX2012YB026) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: jsyu@uestc.edu.cn

2 实验

本文中倒置结构的太阳能电池的器件结构为: indium tin oxide (ITO)/阴极修饰层/C₆₀(40 nm)/SubPc(10 nm)/molybdenum oxide(MoO₃) (10 nm)/Ag(100 nm), 如图 1(a) 所示. 实验采用的 ITO 玻璃的方阻为 10 Ω/sq, 并对其依次使用洗涤剂、丙酮、去离子水、异丙醇超声清洗 10 min. 然后, 用氮气吹干并利用氧等离子体对 ITO 表面处理 5 min. 处理完成后, 利用 KW-4A 型台式匀胶机进行阴极修饰层的制备. Cs₂CO₃ 薄层和石墨烯掺杂的 Cs₂CO₃ 旋涂后在 120 °C 大气环境下退火 15 min, ZnO 阴极修饰层在旋涂成膜后在大气环境下

进行 150 °C 退火处理 20 min. 然后, 利用 OLED-V 型真空成膜设备, 在真空度为 3 × 10⁻⁴ Pa 条件下依次蒸镀 C₆₀, SubPc, MoO₃, 蒸发速度为 0.1—0.2 Å/s, 实验所用的有机材料的分子结构如图 1(b) 所示. 最后, 在真空度为 3 × 10⁻³ Pa 条件下蒸镀 Ag 电极, 蒸发速度约为 1 Å/s. 沉积速率和膜厚是由原位的石英晶振膜厚仪实时监测的, 器件的有效面积为 12 mm².

器件测试是利用功率为 100 mW/cm² 的 CHF-XM35-500 氙灯模拟大气质量 AM 1.5 的太阳光作为入射光源, 暗态和光照下的电流 - 电压曲线均利用 Keithley 4200 数字源测量得到, 整个测试均在大气环境下进行.

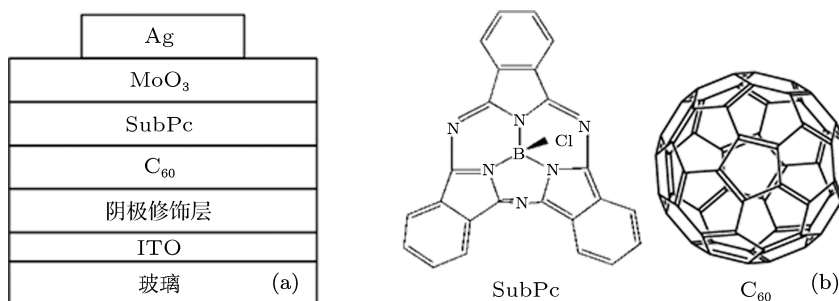


图 1 (a) 倒置结构的有机太阳能电池原理图; (b) SubPc 和 C₆₀ 的分子结构

3 结果与讨论

基于 ITO(180 nm)/阴极修饰层/C₆₀(40 nm)/SubPc(10 nm)/MoO₃(10 nm)/Ag(100 nm) 的结构, 制备了 4 组采用不同阴极修饰层的倒置型器件, 图 2 给出了器件的能级图. 器件结构分别为:

A: ITO/C₆₀(40 nm)/SubPc(10 nm)/MoO₃(10 nm)/Ag;

B: ITO/Cs₂CO₃ (3 nm)/C₆₀ (40 nm)/SubPc (10 nm)/MoO₃ (10 nm)/Ag;

C: ITO/graphene: Cs₂CO₃(3 nm)/C₆₀(40 nm)/SubPc(10 nm)/MoO₃ (10 nm)/Ag;

D: ITO/ZnO(15 nm)/C₆₀(40 nm)/SubPc(10 nm)/MoO₃(10 nm)/Ag.

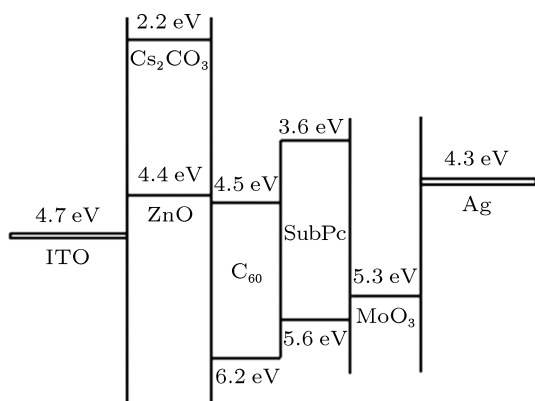


图 2 倒置结构有机太阳能电池能级图

从图 3 光照条件下不同阴极修饰层器件的电流密度 - 电压 (*J-V*) 曲线可以看出, 当引入阴极修饰层后, 器件的性能得到了明显的提高. 由表 1 可以看出, 在加入了阴极修饰层之后, 相比无阴极修饰层的器件 A, 采用 Cs₂CO₃ 作为阴极修饰层的器件 B 其 *V*_{OC} 提高了一倍左右, 短路电流密度 (*J*_{SC}) 提高了 13.6%, 填充因子 (*FF*) 提高了 41.6%, *PCE* 提高了 212%. 这表明, Cs₂CO₃ 的引入使得载流子中的电子的收集效率提高, 提高了器件的性能. 由图 2 可以看出, Cs₂CO₃ 的功函数和 C₆₀ 及 ITO 并不匹配, 但 Cs₂CO₃ 的引入却能够提高器件的性能, 分析是由于 3 nm 的 Cs₂CO₃ 薄层的引入降低了光生激子在有机层与阴极界面处的淬灭率, 使激子能更充分地分离为电子和空穴, 从而阻止了内建电

场的降低,有效地提高了电子从 C₆₀ 向 ITO 阴极的传输,提高了电子的收集效率,进而提升了器件的性能.

表 1 不同阴极修饰层的器件在 100 mW/cm² 光照下的光电参数

器件	阴极修饰层	V _{OC} /V	J _{SC} /mA·cm ⁻²	FF	η _p /%
A	—	0.26	2.92	0.24	0.19
B	Cs ₂ CO ₃	0.52	3.32	0.34	0.58
C	graphene: Cs ₂ CO ₃	0.50	3.29	0.33	0.54
D	ZnO	0.89	3.08	0.35	0.97

采用 graphene:Cs₂CO₃ 混合材料作为阴极修饰层的器件 C 的 V_{OC} 提高了 93%, J_{SC} 提高了 12.6%, FF 提高了 37.5%, 效率 η_p 提高了 190%. 与器件 B 相比, 器件 C 掺入了导电性能良好的 graphene, 但是两者性能却相差不多. 究其原因是由于 graphene 没有很好地在 Cs₂CO₃ 溶液中分散, 并且由于 Cs₂CO₃ 修饰层的厚度比较薄, 导致 graphene 没有能够在 Cs₂CO₃ 薄膜中形成连续的导电通道, 导致修饰层中起主要作用的还是 Cs₂CO₃, 从而器件的性能没有明显的提升. 相反, 由于 graphene 的引入, 会给阴极修饰层带来一定的缺陷, 影响载流子的传输, 导致器件的性能有轻微的下降. 此外, 通过改变 graphene 在 graphene:Cs₂CO₃ 混合体系中的不同体积比, 制备了器件 F 和 G, 器件的光电参数如表 2 所示. 结果表明, 当 graphene 在 graphene:Cs₂CO₃ 中的体积比为 15% (器件 C) 时, 获得了较好的光电性能.

表 2 graphene 在 graphene: Cs₂CO₃ 混合体系中不同体积比下器件的光电参数

器件	% graphene:Cs ₂ CO ₃	V _{OC} /V	J _{SC} /mA·cm ⁻²	FF	η _p /%
C	15	0.50	3.29	0.33	0.54
F	10	0.54	2.0	0.30	0.32
G	5	0.69	3.5	0.19	0.46

采用 ZnO 作为阴极修饰层的 OSC 器件 D, 其 V_{OC} 有了明显提高. 由 0.26 V 提升到 0.89 V. 根据 V_{OC} 的理论公式 [12]:

$$V_{OC} = (|HOMO_{donor}| - |LUMO_{acceptor}|) / q - 0.3, \quad (1)$$

器件的理论 V_{OC} 仅为 0.8 V. 因此, 器件 D 的开路电压已经超过了该理论值, 这表明 ZnO 阴极修饰层相

比于 Cs₂CO₃ 更能提高对电子的收集能力, 提高了器件的内建电场. 因此, 使用 graphene:Cs₂CO₃ 的混合材料作为阴极修饰层的器件有更高的开路电压. 同时, 这也表明太阳能电池的开路电压并不仅仅由给体的最高占据分子轨道 (HOMO) 能级和受体的 LUMO 能级所决定 [13,14]. 此外, 器件 D 的 FF 提高了 45%, 而效率 η_p 由 0.185 提高到了 0.97, 提升了 4 倍多. 结合图 2 也可以看出, ZnO 的功函数和 ITO 的功函数以及 C₆₀ 的 LUMO 能级有很好的匹配, 这表明 ZnO 是一种有效的阴极修饰材料.

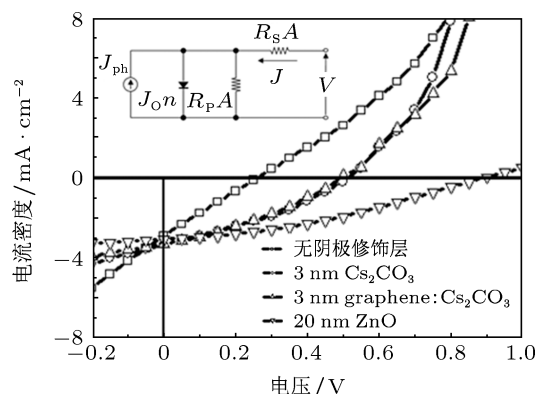


图 3 不同阴极修饰层的器件在 100 mW/cm² 的光照下的 J-V 特性曲线, 插图为所使用等效电路模型

为了进一步研究以上三种阴极修饰层对器件性能的影响, 我们使用等效电路模型 [15,16] 对以上器件的阻抗特性进行了仿真, 结果见图 3 中的插图. 通过仿真计算, 得到器件了 A, B, C, D 的串联电阻 R_s·A (A 为器件的有效面积) 分别为 76, 45, 53, 116 Ωcm². 可以看出, 使用 Cs₂CO₃ 或 graphene:Cs₂CO₃ 作为阴极修饰层有效地降低了器件的串联电阻, 这与表 1 中器件的 J_{SC} 和 FF 的增大趋势是一致的; 而采用 ZnO 做阴极修饰层的器件 D 的串联电阻与前几种相比不降反增. 引起这一现象的主要原因, 是由于 ZnO 纳米颗粒的表面平整度较大, 如图 4 所示. 由于阴极修饰层的平整度较差, 导致了阴极修饰层和有机层界面的陷阱数量的增加, 不利于载流子的传输, 导致器件的串联电阻增大; 同时, 由于修饰层厚度的增加也会导致器件的串联电阻增大. 但是, 总体而言, ZnO 的引入可以有效提高器件的性能, 尤其是对器件 V_{OC} 的提高. 因此, 还需对 ZnO 阴极修饰层的厚度和表面形貌进行进一

步的优化,以期达到理想的效果.

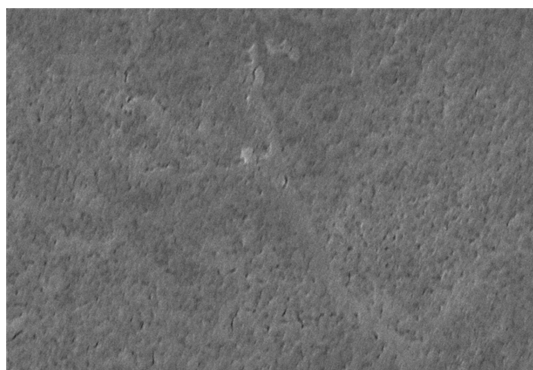


图4 ZnO 纳米颗粒阴极修饰层的 SEM 图

除了能量转换效率,有机太阳能电池的稳定性被认为是另一个重要的器件性能参数.为了研究器件的稳定性,在改善 OSC 器件的开路电压以及能量转换效率的基础上,我们制备了常规

结构的器件 E: ITO (180 nm)/PEDOT:PSS (20 nm)/SubPc (10 nm)/C₆₀ (40 nm)/8-hydroxyquinoline aluminum(Bphen)(7 nm)/Ag (100 nm) 和倒置型器件 B 做对比. 由图 5 可以看出,倒置结构的 B 器件的 *FF*, *V_{OC}*, *J_{SC}* 重要参数的寿命都有很大的提高. 尤其是 *FF* 在经过 4000 min 之后,其归一化值依然有初始值的 92%. 器件的 *V_{OC}* 经过 2500 min 后衰减到 50%, 而 *J_{SC}* 在 4500 min 左右衰减到 50%. 由于 OSC 器件的效率

$$\eta_p = V_{OC} J_{SC} FF / P_{in}, \quad (2)$$

其中 *P_{in}* 为光照功率 100 mW/cm², 所以决定倒置型器件效率 η_p 下降的原因主要是由于 *V_{OC}* 和 *J_{SC}* 的衰减,这也与效率的归一化曲线相符合. 由此,倒置型器件稳定性的提高主要取决于 *FF* 的稳定性提高,但相比于常规结构,倒置结构的 *J_{SC}* 和 *V_{OC}* 对器件稳定性也有很大的贡献.

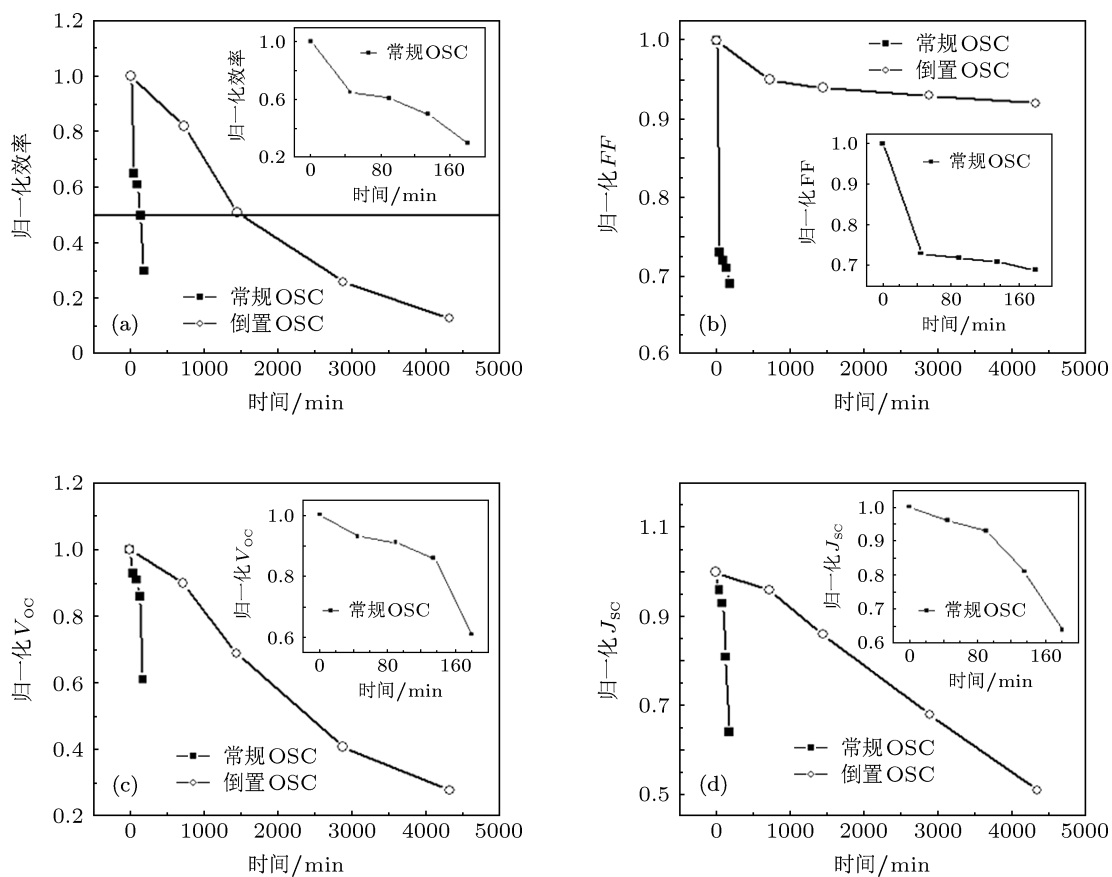


图5 倒置与常规结构器件 B 和 E 光伏器件在大气环境下的稳定性 (a) 效率的稳定性; (b) *FF* 的稳定性; (c) *V_{OC}* 的稳定性; (d) *J_{SC}* 的稳定性; 插图为常规结构 OSC 的相应参数

分析倒置结构器件 FF 的稳定性提高的原因, 可以归结于以下几点: 首先, 与常规结构相比, 使用了不同的阴极修饰层, 用 Cs_2CO_3 代替 PEDOT: PSS 做阴极修饰层, 排除了 PEDOT: PSS 对 ITO 电极的腐蚀作用, 有效地防止了器件串联电阻的增加; 其次, 由于常规结构阳极修饰层 Bphen 很容易受到外界水汽和氧的影响, 同样会导致器件电阻的增大, 而 MoO_3 薄膜具有很好的致密性和稳定性, 可以有效地阻挡大气中氧气和水分子的进入, 减小了它们对器件串联电阻的影响. 由于 FF 的值和串联电阻的大小是相关的, 串联电阻增大会导致 FF 的减小^[17,18], 所以, 倒置结构中常规结构不同的电极修饰层的使用, 使得器件的 FF 稳定性得到了提高. 此外, 在倒置结构器件中对水和氧气敏感的 C_{60} 层的位置与常规结构的太阳能电池是相反的, 导致氧气分子和水汽需要扩散更长的路径才能到达 C_{60} 层, 对 C_{60} 起到更好的保护作用, 同样有利于器件

稳定性的提高.

4 结论

本文制备了一个系列的基于 SubPc/ C_{60} 异质结的倒置结构有机太阳能电池, 研究了 Cs_2CO_3 , graphene: Cs_2CO_3 以及 ZnO 纳米颗粒作为阴极修饰层对器件性能的影响. 结果证明, 阴极修饰层的引入能够提高电子从 C_{60} 层向 ITO 阴极的传输能力, 有利于器件对电子的收集; 通过对太阳能电池的阻抗特性进行仿真, 得出了引入阴极修饰层可以降低器件的串联电阻, 从而有效地提升器件的性能. 此外, 通过比较常规结构和倒置结构器件的稳定性, 发现阴极修饰层以及倒置结构的使用可以防止器件串联电阻的增加, 从而提高器件的稳定性和寿命. 本研究为制备基于不同阴极修饰层的高性能且稳定性好的倒置型光伏器件打下了基础.

- [1] Tang C W 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 183
- [2] Sun Y M, Welch G C, Leong W L, Takacs C J, Bazan G C, Heeger A J 2012 *Nat. Mater.* **11** 44
- [3] Dou L T, Gao J, Richard E, You J B, Li G, Yang Y 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 10071
- [4] Li X H, Choy W C H, Huo L H, You J, Yang Y 2012 *Adv. Mater.* **24** 3046
- [5] Gilot J, Wienk M M, Janssen R A J 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 3904
- [6] Subbiah J, Amb C M, Irfan I, Gao Y L, Reynolds J R, So F 2012 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4** 866
- [7] Liu R, Xu Z, Zhao S L, Zhang F J, Cao X N, Kong C, Cao W Z, Gong W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 058801 (in Chinese) [刘瑞, 徐征, 赵谟玲, 张福俊, 曹晓宁, 孔超, 曹文喆, 龚伟 2011 物理学报 **60** 058801]
- [8] Dou L, You J, Li G, Yang Y 2012 *Nat. Photon.* **6** 180
- [9] Sun Y, Gong X, Ben B Y H, Heeger A J 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 193310
- [10] Gao Y, Yip H L, Malley K M O, Cho I N C, Chen H Z, Jen A K Y 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 203306
- [11] Liao H H, Chen L M, Xu Z, Li G, Yang Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 173303
- [12] Scharber M C, Mühlbacher D, Koppe M, Denk P, Waldauf C, Heeger A J, Brabec C J 2006 *Adv. Mater.* **18** 789
- [13] Chu C W, Shrotriya V, Li G, Yang Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 153504
- [14] Li R H, Meng W M, Peng Y Q, Ma C Z, Wang R S, Xie H W, Wang Y, Ye Z C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2126 (in Chinese) [李荣华, 孟卫民, 彭应全, 马朝柱, 汪润生, 谢宏伟, 王颖, 叶早晨 2010 物理学报 **59** 2126]
- [15] Yu J S, Wang N N, Zang Y, Jiang Y D 2011 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **95** 664
- [16] Yu J S, Huang J, Zhang L, Jiang Y D 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 063103
- [17] Wang N N, Yu J S, Lin H, Jiang Y D 2010 *Chin. J. Chem. Phys.* **23** 84
- [18] Servaites J D, Yeganeh S, Marks T J, Ratner M A 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 97

Effect of various cathode modifying layers on the performances of SubPc/C₆₀ based inverted organic solar cells*

Li Qing Li Hai-Qiang Zhao Juan Huang Jiang Yu Jun-Sheng[†]

1) (State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

(Received 20 January 2013; revised manuscript received 28 February 2013)

Abstract

Organic solar cell (OSC) with an inverted structure based on subphthalocyanine (SubPc)/C₆₀ is fabricated by using Cs₂CO₃, graphene:Cs₂CO₃ mixed system and ZnO nanoparticles as cathode modifying materials, and its influences on the performance and stability of OSC are investigated. The results show that the OSC with an appropriate thickness of cathode modifying layer exhibits higher performance and it is more stable than those unmodified ones. The power conversion efficiency (PCE) of the Cs₂CO₃ and graphene:Cs₂CO₃ mixed material modified device is enhanced by a factor of two. Meanwhile, the ZnO nanoparticle modified device shows a highest open-circuit voltage (V_{OC}) of 0.89 V, and the PCE increases more than 4 times. Besides, the adoptions of different cathode modifying materials and the inverted structures can effectively prevent the series resistance of the device from increasing, thereby improving the stability of the device.

Keywords: inverted type, cathode modifying layer, organic solar cell, stability

PACS: 88.40.jr, 73.50.Pz, 73.50.-h, 73.40.-c

DOI: 10.7498/aps.62.128803

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61177032), the Science Fund for Creative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61021061), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant Nos. ZYGX2010Z004, ZYGX2012YB026).

[†] Corresponding author. E-mail: jsyu@uestc.edu.cn