

# 利用 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{PEDOT}:\text{PSS}$ 复合缓冲层提高 P3HT : PCBM 聚合物太阳能电池 器件性能的研究\*

刘志方<sup>1)2)</sup> 赵谏玲<sup>1)2)†</sup> 徐征<sup>1)2)</sup> 杨倩倩<sup>1)2)</sup> 赵玲<sup>1)2)</sup> 刘志民<sup>1)2)</sup>  
陈海涛<sup>1)2)</sup> 杨一帆<sup>1)2)</sup> 高松<sup>1)2)</sup> 徐叙蓉<sup>1)2)</sup>

1)(北京交通大学, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

2)(北京交通大学光电子技术研究所, 北京 100044)

(2013年10月25日收到; 2013年12月16日收到修改稿)

利用  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{PEDOT}:\text{PSS}$  (聚(3,4-乙撑二氧噻吩): 聚苯乙烯磺酸盐) 作为复合阳极缓冲层, 制备了 P3HT : PCBM (聚(3-己基噻吩): 富勒烯衍生物) 聚合物太阳能电池器件, 并通过改变氧化银插入层的厚度来分析复合缓冲层对器件性能的影响. 实验发现, 具有阳极缓冲层修饰的器件在退火处理后, 光伏性能得到了改善. 相比于单一  $\text{PEDOT}:\text{PSS}$  缓冲层的器件,  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{PEDOT}:\text{PSS}$  复合缓冲层可以增大器件的短路电流密度和外量子效率, 使器件效率得到提高. 分析表明, 退火处理可以有效改善活性层的薄膜形貌, 增加光的吸收和激子的解离, 而较薄氧化银的引入, 可以有效降低阳极处空穴的输运势垒, 提高器件空穴收集效率, 并能充当化学间隔层, 提高器件光伏性能和稳定性.

**关键词:** 氧化银纳米粒子, 复合缓冲层, 聚合物太阳能电池, 后退火

**PACS:** 84.60.Jt, 85.60.Bt, 88.40.hj, 88.40.jr

**DOI:** 10.7498/aps.63.068402

## 1 引言

近年来, 随着能源危机、环境恶化等问题的加剧, 有机太阳能电池以其环保、质量轻、成本低、易于加工等优势而受到人们越来越多的关注<sup>[1-5]</sup>. 经过多年的发展, 聚合物太阳能电池的研究已经取得了巨大的进展. 华南理工大学曹镛院士课题组制备的单层本体异质结太阳能电池的转化效率已经达到了9.2%, 为其商业化应用奠定了坚实的基础<sup>[6]</sup>. 有机太阳能电池的能量转换效率主要受四个物理过程的影响: 光吸收及光生激子的产生、激子的解离、自由载流子的传输和电荷在电极处的收集. 其中, 电荷在电极处的收集与电极和有机光电材料之间

的界面特性(如形貌、能级匹配和电荷传输能力等)关系密切. 铟锡氧化物(ITO)以其优越的透光性和导电性成为有机太阳能电池和有机发光二极管中最常用的阳极材料, 但是ITO与常用的有机光电材料的接触效果不够理想, 使得所制备的器件性能受到一定程度的影响<sup>[7]</sup>. 因此, 很多研究者尝试对ITO和有机光电材料的接触界面进行不同形式的处理来提高阳极处的电荷收集效率<sup>[8-11]</sup>. 聚(3,4-乙撑二氧噻吩): 聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)导电薄膜具有在可见光区间内透过率高、加工方便和热稳定性好等优点, 被广泛应用于有机光电子器件<sup>[12]</sup>. 但是, PEDOT:PSS薄膜与ITO的功函数不匹配, 同时其酸性也会腐蚀ITO, 造成接触界面稳定性差, 严重影响聚合物太阳能电池的器件

\* 教育部博士点基金(批准号: 20130009130001)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-10-0220)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 2012JBZ001)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: slzhao@bjtu.edu.cn

性能.

针对以上问题, 本文通过在ITO和PEDOT:PSS之间引入另一修饰层——氧化银薄膜来提高器件性能. 氧化银薄膜是常用的蓄电池电极材料, 具有p型半导体特性, 其功函数约为4.8—5.1 eV, 在蓄电池领域已经获得了非常广泛的应用<sup>[13,14]</sup>. 本文通过在ITO和有机活性层之间引入不同厚度的Ag<sub>2</sub>O, 制备复合缓冲层(Ag<sub>2</sub>O/PEDOT:PSS)来改善ITO与有机活性层之间的接触性能, 提高空穴收集效率, 减少阳极处的电子空穴复合概率, 从而提高聚合物太阳能电池的器件性能.

## 2 实验部分

实验中所使用的ITO玻璃衬底的方块电阻是60 Ω/□, 将ITO导电玻璃经过酒精、丙酮、去离子水清洗三遍之后, 用氮气吹干. 然后放入真空热蒸发镀膜机中蒸镀不同厚度的银层, 使用晶振检测蒸镀厚度. 蒸镀厚度分别为: 1, 2, 3, 7 nm. 参比器件为干净的ITO基片和只使用PEDOT:PSS作为缓冲层制备的器件. 对于采用复合缓冲层的器件, 先将蒸镀有银薄层的基片放入紫外臭氧处理机中处理10 min, 使蒸镀的银完全氧化成为氧化银. 再在其上旋涂PEDOT:PSS薄膜, 旋涂速度为3000 r/min, 并在空气环境中对其120 °C热处理20 min. 随后在其上旋涂相同厚度的活性层, 活性层使用的是浓度为15 mg/mL的P3HT:PCBM(质量比1:1)的氯苯溶液, 旋涂速度为2000 r/min. 最后, 将上述器件放入真空热蒸发镀膜机中蒸镀LiF/Al电极. 所制备的器件的有效面积为0.09 cm<sup>2</sup>. 图1为实验中所采用的器件的基本结构和材料能级图. 实验所用的测试设备为Keithley4200, 在AM1.5下测试器件的电流-电压(*J-V*)曲线; 外量子效率曲线由卓立汉光生产的太阳能电池光谱响应测量系统测得; 蒸镀氧化银的衬底形貌由扫描电子显微镜(SEM) HITACHI S-4800测得. 功能层旋涂制备和器件测试环境均为空气环境.

## 3 结果分析

首先研究了不同厚度的氧化银/PEDOT:PSS复合缓冲层对器件性能的影响, 制备的器件结构为: ITO/Ag<sub>2</sub>O(*x* nm)/PEDOT:PSS/

P3HT:PCBM/LiF/Al. 图2为Ag<sub>2</sub>O (*x* = 1, 2, 3, 7 nm)/PEDOT:PSS复合缓冲层器件的*J-V*曲线, 表1为Ag<sub>2</sub>O (*x* = 1, 2, 3, 7 nm)/PEDOT:PSS复合缓冲层器件的性能参数. 从图2和表1中可以看出, 不同厚度的氧化银对器件性能有很大影响, 器件效率随着氧化银厚度的增加从1.70%提升至1.86%. 这是由于氧化银的功函数介于ITO和PEDOT:PSS之间, 因此可以在ITO与PEDOT:PSS之间搭建中间能级, 降低空穴从PEDOT:PSS层输运到ITO电极的势垒, 从而增加器件的空穴输出效率, 并减少阳极处电子空穴的复合概率, 进而提高器件能量转换效率(PCE). 图3为在ITO衬底上不同厚度的氧化银的SEM图. 我们知道, 当氧化银厚度很薄时, 不能形成连续的薄膜, 氧化银在ITO表面成岛状分布, 如图3中的(b)—(d). 随着蒸镀厚度的增大, 岛尺寸也逐渐变大, 图3(d)中的氧化银岛状粒子已部分连接在一起覆盖在ITO表面上. 当氧化银厚度超过3 nm后, 器件性能开始下降, 这主要是因为尺寸变大的氧化银岛状粒子对光的散射变强, 降低了太阳光的透过率, 同时表面粗糙度增加导致缺陷增多, 接触电阻增大, 降低了器件性能. 当氧化银薄膜厚度达到7 nm时, *J<sub>sc</sub>*, *V<sub>oc</sub>*及填充因子(*FF*)都迅速降低, 器件效率也降低至0.90%. 此时, 电子、空穴的输运极不平衡, 空穴在阳极处大量堆积, 使*J-V*曲线呈现S形. 此外, 在制备Ag<sub>2</sub>O/PEDOT:PSS复合缓冲层时, 在厚的Ag<sub>2</sub>O层即在大尺寸岛状Ag<sub>2</sub>O上很难旋涂PEDOT:PSS溶液, 因此很难得到比较均匀的PEDOT:PSS薄膜, PEDOT:PSS薄膜质量的下降也成为影响器件性能的另一个重要因素.

由于PEDOT:PSS水溶液呈酸性(pH约为1.0), 会腐蚀ITO衬底, 而且PEDOT:PSS薄膜还有很强的吸水性, 在空气中容易吸收水分而发生化学反应: H<sub>2</sub>O+PSS(HSO<sub>3</sub>)→H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>+PSS(SO<sub>3</sub>), 加速对ITO衬底的腐蚀, 造成ITO中的铟、锡等离子向有机层中扩散, 致使器件缺陷增多, 降低了稳定性<sup>[15]</sup>. 而Ag<sub>2</sub>O/PEDOT:PSS复合缓冲层的引入, 可以有效提高器件的稳定性. 图4为采用寿命衰减方式表征稳定性的两种未封装器件在空气环境中的归一化效率-时间曲线<sup>[16]</sup>. 可以看到, 采用复合缓冲层修饰的器件, 其在空气中放置后的效率稳定性要远远高于只有PEDOT:PSS修饰的器件. 结合图3中的SEM图可以知道, 氧化银纳米粒子的插入可以部分覆盖ITO表面, 减少PEDOT:PSS

与ITO衬底的接触,从而起到化学间隔层的作用,改善了PEDOT:PSS与ITO的界面接触,减少了PEDOT:PSS对ITO的腐蚀与破坏,并减少杂质向有机层中的扩散,提高器件的稳定性.

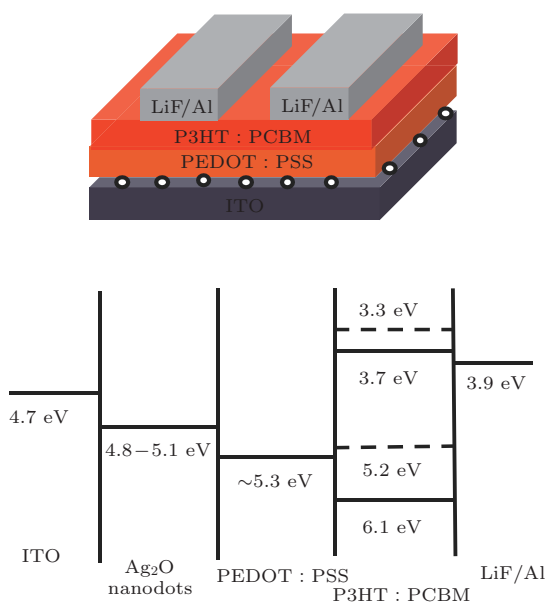


图1 器件结构和材料的能级

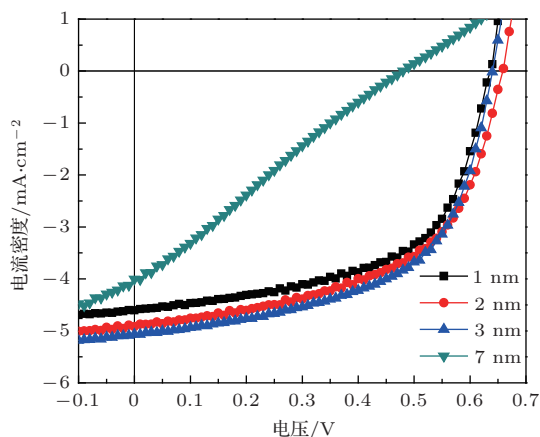


图2 采用不同厚度的Ag<sub>2</sub>O/PEDOT:PSS复合缓冲层的器件的J-V曲线

表1 采用不同厚度的Ag<sub>2</sub>O/PEDOT:PSS复合缓冲层的器件的性能参数

	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$V_{oc}/\text{V}$	$FF/\%$	$\eta/\%$
1 nm	4.60	0.64	57.8	1.70
2 nm	4.92	0.66	55.0	1.78
3 nm	5.06	0.64	57.3	1.86
7 nm	4.40	0.58	35.1	0.90

为了研究不同阳极缓冲层对聚合物太阳能电池性能的影响,我们制备了采用不同缓冲层的光伏器件,分别为:

- 器件 1, ITO/P3HT:PCBM/LiF/Al(未退火);
- 器件 2, ITO/P3HT:PCBM/LiF/Al(后退火 120 °C, 20 min);
- 器件 3, ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al(后退火 120 °C, 20 min);
- 器件 4, ITO/Ag<sub>2</sub>O(3 nm)/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al (后退火 120 °C, 20 min).

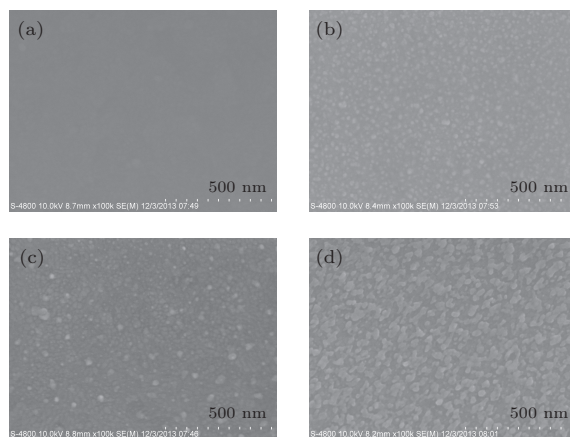


图3 ITO衬底上不同厚度氧化银的SEM图 (a) ITO衬底; (b) ITO/Ag<sub>2</sub>O (1 nm); (c) ITO/Ag<sub>2</sub>O (3 nm); (d) ITO/Ag<sub>2</sub>O (7 nm)

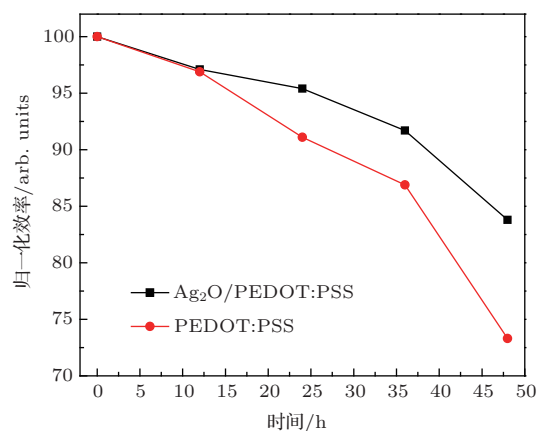


图4 采用不同缓冲层的器件的归一化效率-时间曲线

从表2的器件性能参数和图5中的J-V特性曲线可以看出,当没有阳极缓冲层时,器件对后退火十分敏感,经过退火后的器件2的 $J_{sc}$ 有了大幅提高,但其开路电压却显著下降.而有阳极缓冲层修饰的器件却表现出了良好的稳定性, $V_{oc}$ 始终保持在0.62 V左右.此外,只采用PEDOT:PSS修饰的器件的 $J_{sc}$ 为4.87 mA/cm<sup>2</sup>,而采用复合缓冲层(Ag<sub>2</sub>O/PEDOT:PSS)修饰的器件的 $J_{sc}$ 达到5.45 mA/cm<sup>2</sup>,能量转换效率从1.57%提高到1.74%,这一结果优于只有PEDOT:PSS缓冲层修

饰的器件性能.

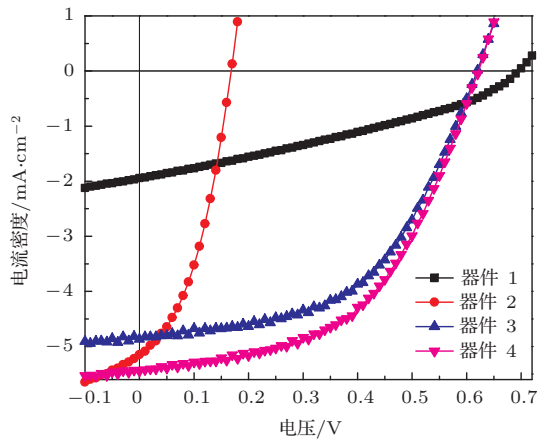


图5 采用不同阳极缓冲层的器件的 J-V 曲线

表2 采用不同阳极缓冲层的器件的性能参数

	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$V_{oc}/\text{V}$	$FF/\%$	$\eta/\%$
器件 1	1.94	0.69	33.2	0.45
器件 2	5.15	0.17	40.2	0.35
器件 3	4.87	0.62	52.1	1.57
器件 4	5.45	0.62	51.5	1.74

太阳能电池的外量子效率 (EQE) 可以表示为

$$EQE = \eta_A IQE = \eta_A \eta_{ED} \eta_{CT} \eta_{CC}, \quad (1)$$

其中, IQE 为内量子效率, 即输出的电子数目与被吸收光子数目的比值;  $\eta_A$  为光吸收及激子产生效率;  $\eta_{ED}$  为激子扩散效率;  $\eta_{CT}$  为给体/受体界面处电荷转移产生自由载流子的效率;  $\eta_{CC}$  为电荷收集效率<sup>[17]</sup>. 从图4采用不同阳极缓冲层的器件EQE曲线可以看出, 经过退火处理后的器件均获得了较大的外量子效率. 这主要是因为退火能够使活性层更加致密均匀, 增大P3HT与PCBM的相分离程度, 从而使器件吸收增强, 激子解离和输运效率提高<sup>[18]</sup>. 而  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{PEDOT}:\text{PSS}$  复合缓冲层的引入, 能进一步降低空穴输运势垒, 提高  $\eta_{CC}$ , 从而获得了更高的外量子效率. 从器件3和4的EQE曲线也可以看出, 曲线形状没有明显变化, 这说明活性层内部的吸收是基本一致的, 载流子在活性层中的产生和输运没有受到影响. 因此, 复合缓冲层的引入并未对活性层产生影响, 器件性能的提升主要是由于增大了阳极处的空穴提取效率.

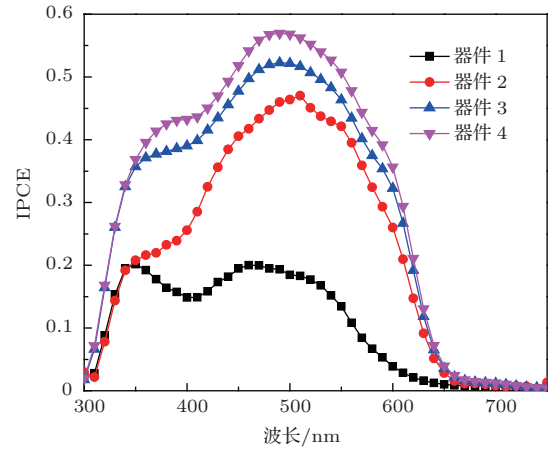


图6 采用不同阳极缓冲层的器件的EQE曲线

## 4 结 论

本文通过采用  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{PEDOT}:\text{PSS}$  复合缓冲层提高了P3HT:PCBM聚合物太阳能电池的性能. 实验发现, 一定厚度的氧化银薄膜的引入, 可以降低空穴在ITO和PEDOT:PSS之间的输运势垒, 大大提高空穴在阳极处的提取效率. 退火处理能有效提高聚合物太阳能电池的外量子效率和短路电流密度, 当器件采用  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{PEDOT}:\text{PSS}$  复合缓冲层修饰时, P3HT:PCBM聚合物太阳能电池的光伏性能比未采用缓冲层或者采用单一PEDOT:PSS缓冲层修饰的聚合物太阳能电池得到改善, 并且稳定性得到提高. 分析原因认为,  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{PEDOT}:\text{PSS}$  复合缓冲层对光功能层P3HT:PCBM没有造成影响, 但提高了空穴在阳极处的提取效率, 并充当了化学间隔层, 因此器件光伏性能和稳定性都得到了提高.

## 参考文献

- [1] Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J, Wudl F 1992 *Science* **258** 1474
- [2] Kim J Y, Lee K, Coates N E, Moses D, Nguyen T Q, Dante M, Heeger A J 2007 *Science* **317** 222
- [3] Zhang C F, Tong S W, Jiang C Y, Kang E T, Chan D S H, Zhu C X 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 043307
- [4] Zhang T H, Zhao S L, Piao L Y, Xu Z, Ju S T, Liu X D, Kong C, Xu X R 2011 *Chin. Phys. B* **20** 038401
- [5] Xiong C, Yao R H, Geng K W 2011 *Chin. Phys. B* **20** 057302
- [6] He Z C, Zhong C M, Su S J, Xu M, Wu H B, Cao Y 2012 *Nat. Photon.* **6** 591
- [7] Schlattmann A R, Floet D W, Hilberer A, Garten F, Smulders P J M, Klapwijk T M, Hadziioannou G 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1764

- [8] Yang Q Q, Zhao S L, Xu Z, Zhang F J, Yan G, Kong C, Fan X, Zhang Y F, Xu X R 2012 *Chin. Phys. B* **21** 128402
- [9] Goh C, Scully S R, McGehee M D 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 114503
- [10] Xiao Z G, Zeng X S, Guo H M, Zhao Z F, Shi T F, Wang Y Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 026802 (in Chinese)[肖正国, 曾雪松, 郭浩民, 赵志飞, 史同飞, 王玉琦 2012 物理学报 **61** 026802]
- [11] Turak A, Aytun T, Ow-yang C W 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 253303
- [12] Barik U K, Srinivasan S, Nagendra C L, Subrahmanyam A 2003 *Thin Solid Films* **429** 129
- [13] Chen C W, Hsieh P Y, Chiang H H, Lin C L, Wu H M, Wu C C 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 5127
- [14] Hsieh S N, Kuo T Y, Chong L W, Wen T C, Yang F S, Guo T F, Chung C T 2009 *IEEE Photonic. Tech. L* **21** 109
- [15] de Jong M P, van Ijzendoorn L J, de Voigt M J A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2255
- [16] Reese M O, Gevorgyan S A, Jorgensen M, Bundgaard E, Kurtz S R, Ginley D S, Olson D C, Lloyd M T, Moryllo P, Katz E A, Elschner A, Haillant O, Currier T R, Shrotriya V, Hermenau M, Riede M, Kirov K R, Trimmel G, Rath T, Inganas O, Zhang F L, Andersson M, Tvingstedt K, Lira Cantu M, Laird D, McGuinness C, Gowrisanker S, Pannone M, Xiao M, Hauch J, Steim R, DeLongchamp D M, Rosch R, Hoppe H, Espinosa N, Urbina A, Yaman-Uzunoglu G, Bonekamp J B, van-Breemen A J J M, Girotto C, Voroshazi E, Krebs F C 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 1253
- [17] Jo J, Na S I, Kim S S, Lee T W, Chung Y, Kang S J, Vak D, Kim D Y 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 2398
- [18] Li G, Shrotriya V, Yao Y, Yang Y 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 043704

## Enhancement of performance of P3HT : PCBM based polymer solar cell by Ag<sub>2</sub>O/PEDOT : PSS composite buffer layer\*

Liu Zhi-Fang<sup>1)2)</sup>   Zhao Su-Ling<sup>1)2)†</sup>   Xu Zheng<sup>1)2)</sup>   Yang Qian-Qian<sup>1)2)</sup>   Zhao Ling<sup>1)2)</sup>  
 Liu Zhi-Min<sup>1)2)</sup>   Chen Hai-Tao<sup>1)2)</sup>   Yang Yi-Fan<sup>1)2)</sup>   Gao Song<sup>1)2)</sup>   Xu Xu-Rong<sup>1)2)</sup>

1) (Key Laboratory of Luminescence and Optical Information Beijing Jiaotong University, Ministry of Education, Beijing 100044, China)

2) (Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

( Received 25 October 2013; revised manuscript received 16 December 2013 )

### Abstract

Ag<sub>2</sub>O/PEDOT : PSS used as the anode buffer layer is introduced into the P3HT : PCBM based polymer solar cell (PSC). Effect of the Ag<sub>2</sub>O/PEDOT : PSS composite anode buffer layer on the device performance is investigated. According to the results, we can find that the post-thermal annealing can improve the performance of the PSC with Ag<sub>2</sub>O/PEDOT : PSS anode buffer layer compare with that without buffer layer. In addition, compared with the devices without such a buffer layer or with only PEDOT : PSS buffer layer, the device with the composite buffer layer can achieve higher  $J_{sc}$ , external quantum efficiency as well as power conversion efficiency. We conclude that the post-thermal annealing can significantly improve the surface morphology which increases the light absorption and the exciton dissociation. The inserted Ag<sub>2</sub>O together with PEDOT : PSS as the composite buffer layer not only efficiently lowers the hole extraction barrier and improves the hole collection efficiency but also exhibits excellent stability.

**Keywords:** Ag<sub>2</sub>O nanodots, composite buffer layer, polymer solar cells, post-thermal annealing

**PACS:** 84.60.Jt, 85.60.Bt, 88.40.hj, 88.40.jr

**DOI:** 10.7498/aps.63.068402

\* Project supported by the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education, China (Grant No. 20130009130001), the New Century Excellent Talents in University, China (Grant No. NCET-10-0220) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2012JBZ001).

† Corresponding author. E-mail: slzhao@bjtu.edu.cn