

基于  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  复合阳极缓冲层的倒置聚合物太阳能电池的研究

李琦 章勇

Enhanced performance of inverted polymer solar cell based on  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  as composite anode buffer layer

Li Qi Zhang Yong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 067201 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172311

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172311>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I6>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

碳纳米管光混频器产生太赫兹功率的理论分析

Theoretical analysis of carbon nanotube photomixer-generated terahertz power

物理学报.2014, 63(7): 077201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.077201>

$\text{NiO}_x$  作为空穴传输层对有机太阳能电池光吸收的影响

Influence of  $\text{NiO}_x$  hole-transporting layer on the light absorption of the polymer solar cells

物理学报.2014, 63(6): 067201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.067201>

纳米银增强聚合物太阳能电池光吸收的研究

Light absorption enhancement in polymer solar cells with nano-Ag

物理学报.2013, 62(19): 197202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.197202>

空间电荷限制电流法测量共混体系中空穴的迁移率

Measurement of the hole mobility in the blend system by space charge limited current

物理学报.2012, 61(8): 087204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.087204>

$\text{TiO}_2$  光学间隔层增强聚合物太阳能电池光吸收的分析

Analysis of the light absorption enhancement in polymer solar cell with  $\text{TiO}_2$  optical spacer

物理学报.2012, 61(20): 207203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.207203>

# 基于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ 复合阳极缓冲层的倒置聚合物太阳能电池的研究\*

李琦<sup>1)</sup> 章勇<sup>1)2)†</sup>

1) (华南师范大学光电子材料与技术研究所, 微纳光子功能材料与器件重点实验室, 广州 510631)

2) (广东省低碳与新能源材料工程技术研究中心, 广州 510631)

(2017年10月26日收到; 2017年11月29日收到修改稿)

采用旋涂 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 前驱体溶液和低温退火的方法在活性层上形成 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜, 并与 $\text{MoO}_3$ 结合形成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ 复合阳极缓冲层, 制备了以聚3-己基噻吩:[6.6]-苯基-C<sub>61</sub>-丁酸甲酯(P3HT:PC<sub>61</sub>BM)为活性层的倒置聚合物太阳能电池, 并通过改变 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 前驱体溶液的浓度来分析复合阳极缓冲层对器件性能的影响. 结果发现,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ 复合阳极缓冲层能有效调控倒置聚合物太阳能电池的光电性能及其稳定性. 当 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 前驱体溶液的浓度为0.15%时, 器件光伏性能达到最优值, 与 $\text{MoO}_3$ 单缓冲层的器件相比, 光电转换效率(PCE)由3.85%提高到4.64%; 经过80天老化测试后, 具有复合阳极缓冲层的器件PCE保留为初始值的76%, 而单缓冲层的器件PCE已经下降到50%以下. 器件性能得到改善的原因是 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ 复合阳极缓冲层增强了倒置太阳能电池器件阳极对空穴的收集能力, 同时钝化了器件活性层, 从而提升了太阳能电池器件的光伏性能及其稳定性.

**关键词:** 氧化铝, 复合阳极缓冲层, 倒置聚合物太阳能电池, 交流阻抗谱

**PACS:** 72.40.+w, 84.60.Jt, 85.60.Bt, 88.40.Hj

**DOI:** 10.7498/aps.67.20172311

## 1 引言

聚合物太阳能电池由于具有低成本、重量轻、柔性化并容易印刷加工制备成大面积器件等优势而受到科研工作者的广泛关注与研究, 成为当今最有前景的可再生能源之一<sup>[1,2]</sup>. 此外, 由于倒置太阳能电池相对于正置太阳能电池器件具有更好的稳定性而受到更加广泛关注与研究. 阳极缓冲层作为改善倒置太阳能电池性能的一个重要研究方向, 它能有效地增强阳极对空穴的收集并且阻挡电子的传输. 其中, 聚3,4-乙烯二氧噻吩单体:聚苯乙烯磺酸钠(PEDOT:PSS)是聚合物太阳能电池最常用的阳极缓冲层材料<sup>[3,4]</sup>, 但是它具有的较强的吸水性和酸性, 极大地影响了太阳能电池器件的稳定

性<sup>[5,6]</sup>. 因此, 一些具有宽禁带、高功函数的金属氧化物半导体如NiO<sup>[7]</sup>,  $\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>[8]</sup>,  $\text{WO}_3$ <sup>[9]</sup>,  $\text{CrO}_x$ <sup>[10]</sup>和 $\text{MoO}_3$ <sup>[11]</sup>等, 因其较低的制备成本、稳定的化学性质和良好的电子阻挡能力而被用来替代PEDOT:PSS作为阳极缓冲层材料. 其中,  $\text{MoO}_3$ 作为一种高效的阳极缓冲层材料被广泛应用于聚合物太阳能电池的制备中, 但是其导电性能以及对空气中氧气的稳定性都有待进一步提高<sup>[12]</sup>, 因此采用 $\text{MoO}_3$ 与其他材料结合形成复合阳极缓冲层在倒置聚合物太阳能电池的应用中显示出了特殊作用, 如CuPc/ $\text{MoO}_3$ <sup>[13]</sup>,  $\text{MoS}_2/\text{MoO}_3$ <sup>[14]</sup>,  $\text{CuCl}_2/\text{MoO}_3$ <sup>[15]</sup>和 $\text{CuBr}_2/\text{MoO}_3$ <sup>[16]</sup>等作为复合阳极缓冲层应用于太阳能电池结构中而实现了高效率器件.

\* 国家自然科学基金(批准号: 61377065, 61574064)和广东省科技计划(批准号: 2013B040402009, 2014B090915004, 2015B010132009)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zycq@scnu.edu.cn

综合以上分析, 本文通过在活性层和 $\text{MoO}_3$ 层之间引入 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜, 形成复合阳极缓冲层来优化倒置聚合物太阳能电池器件的性能.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 是一种具有低成本、无毒、高稳定性和低表面态缺陷密度的材料<sup>[17]</sup>. Zhang等<sup>[18]</sup>通过在活性层和空穴传输层之间引入 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作阳极缓冲层从而降低了量子点发光二极管器件的漏电流, 同时提高了其光电性能及稳定性. Cui等<sup>[19]</sup>通过在活性层和空穴传输层之间引入 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作阳极缓冲层从而提高了有机发光二极管器件的光电性能及稳定性. 然而, 在聚合物太阳能电池领域中利用 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ 复合阳极缓冲层来修饰优化器件性能的研究却未见报道. 本文通过改变 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 前驱体溶液的浓度从而在活性层表面引入不同厚度的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜, 利用其和 $\text{MoO}_3$ 结合形成复合阳极缓冲层来改善活性层和阳极之间的接触性能, 增强其对空穴的收集能力, 并阻挡电子跃迁进入阳极, 从而提高倒置聚合物太阳能电池器件的性能.

## 2 实验部分

所有器件制作在预先刻蚀好的氧化铟锡(ITO)导电玻璃上. 将方阻为11—15  $\Omega$ 的ITO玻璃依次用丙酮、去离子水和异丙醇(IPA)分别超声清洗15 min, 然后将洗好的ITO玻璃置于烘箱中干燥并移入水和氧气含量少于10 ppm (1 ppm =  $10^{-6}$ )的布劳恩氮气手套箱中备用. 首先将制备好的ZnO溶液以2000 r/min的转速旋涂于ITO玻璃衬底上(旋涂时间50 s), 150  $^\circ\text{C}$ 退火10 min. 聚3-己噻吩(P3HT)和[6,6]-苯基-C<sub>61</sub>-丁酸甲酯(PC<sub>61</sub>BM)均购于Luminescence Technology Corp., 配制成质量比为1 : 0.8, 总浓度为36 mg/mL的混合溶液, 溶剂为邻二氯苯. 将P3HT:PC<sub>61</sub>BM溶液以800 r/min的转速旋涂于ZnO阴极缓冲层上(旋涂时间45 s), 在手套箱内静置7 h后, 150  $^\circ\text{C}$ 退火15 min.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 前驱体溶液根据此前报道的方法预先制备<sup>[20]</sup>, 然后通过IPA溶液稀释从而获得不同浓度的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 前驱体溶液, 将制备好的不同浓度的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 前驱体溶液分别以2000 r/min的转速旋涂于P3HT:PC<sub>61</sub>BM活性层上(旋涂时间50 s), 150  $^\circ\text{C}$ 退火40 min. 最后将上述器件放入真空热蒸发镀膜机中蒸镀 $\text{MoO}_3$  (5 nm)/Ag (100 nm)电极, 所制备的倒置聚合物太阳能电池器件结构和对应的能带结构如图1所示.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的X射线光电子能谱(XPS)图由赛默飞世尔科技公司的X射线光电子能谱仪K-ALPHA<sup>+</sup>测量, 吸收光谱由安捷伦公司的Agilent 8453型紫外-可见光分光光度计(UV-vis)测量, 光伏性能是在AM1.5G (100 mW/cm<sup>2</sup>)的太阳光模拟光源下由Keithley 2450半导体测试系统测得, 薄膜形貌由德国Carl Zeiss公司的Zeiss Ultra 55型扫描电子显微镜(SEM)和俄罗斯NT-MDT公司的SOLVER PRO-M型原子力显微镜(AFM)测得, 交流阻抗谱由美国惠普(HEWLETT PACKARD)公司的HP4192A阻抗分析仪测得.

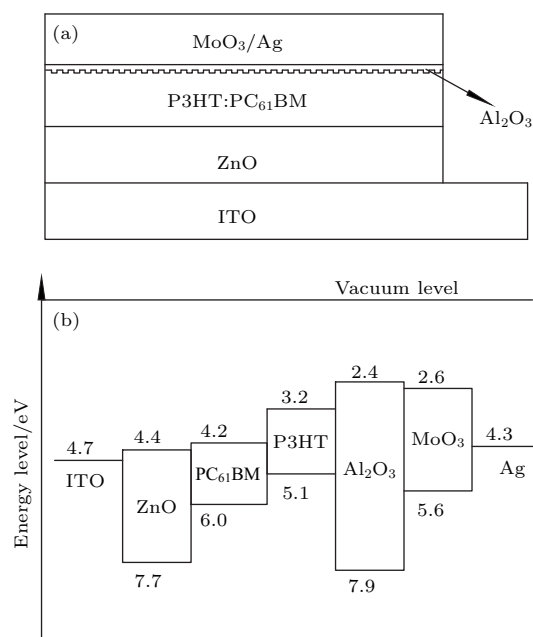


图1 基于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ 复合阳极缓冲层的倒置聚合物太阳能电池 (a) 结构示意图; (b) 相应的能带结构示意图

Fig. 1. (a) Structure schematic diagram of the inverted polymer solar cells based on  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  composite anode buffer layer; (b) the energy level diagram of layers in the device.

## 3 结果分析

### 3.1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的XPS图谱及吸收光谱

为了验证本文所制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜的成分, 将预先制备好的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 前驱体溶液旋涂在石英玻璃上, 并在150  $^\circ\text{C}$ 退火40 min后对其进行XPS测试, 如图2所示. Al 2p和O 1s对应的峰位分别为74.1 eV和531.9 eV. 从图2(b)可知, O 1s主要有三个来源, 其中束缚能为531.6 eV的峰位来源于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中的O原子, 束缚能为532.5 eV的峰位主要来源于 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$ 中的O原子, 而束缚能为

530.2 eV 的峰位可能来源于 AlO(OH) 中的 O 原子. 据此分析验证了通过 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前驱体溶液旋涂后低温退火的方法主要形成了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜.

此外, 通过 UV-vis 进一步测试得到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的吸收光谱, 如图 3(a) 所示. 从图 3(a) 可知, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜在 199 nm 处有一个特征吸收峰, 并通

过所测得的吸收光谱转换得到  $(Ah\nu)^2-h\nu$  线性关系图<sup>[21]</sup>, 如图 3(b) 所示, 沿该曲线做反向切线至与  $x$  轴相交, 获得对应值为 5.53 eV, 即为所制备薄膜的光学带隙, 其略小于传统低温制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的光学带隙 5.8 eV<sup>[22]</sup>, 这可能与所制备薄膜中还存在少量 AlO(OH) 有关.

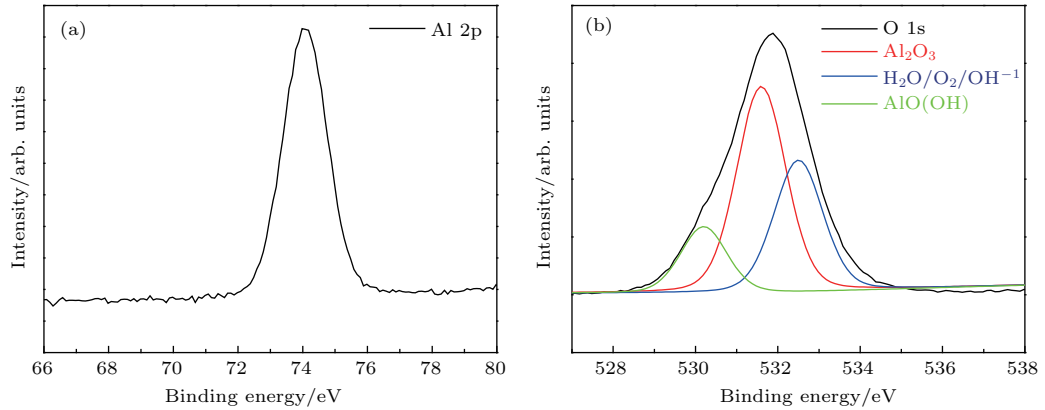


图2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的 XPS 图谱 (a) Al 2p; (b) O 1s

Fig. 2. XPS spectrum of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) Al 2p; (b) O 1s.

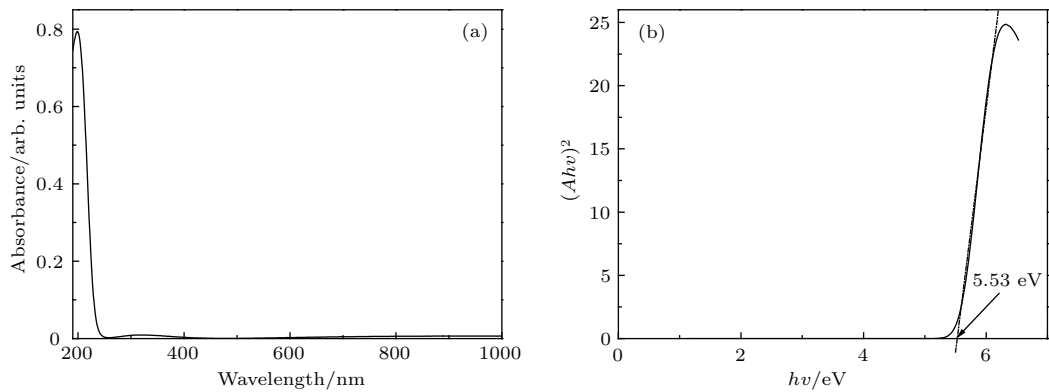


图3 (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的吸收光谱及其 (b) 对应的  $(Ah\nu)^2-h\nu$  线性关系图

Fig. 3. (a) The absorption spectrum of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film and (b) the corresponding  $(Ah\nu)^2-h\nu$  linear diagram.

### 3.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜对 P3HT:PC<sub>61</sub>BM 活性层的表面形貌的影响

为了研究 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜对 P3HT:PC<sub>61</sub>BM 活性层的表面形貌的影响, 首先分析了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前驱体溶液的溶剂 IPA 对活性层的影响. 通过在 P3HT 和 PC<sub>61</sub>BM 薄膜上分别旋涂 IPA 溶剂, 用 UV-vis 分别测试得到旋涂 IPA 前后 P3HT 给体和 PC<sub>61</sub>BM 受体的吸收光谱的变化情况, 如图 4 所示. 从图 4 可以发现, 旋涂 IPA 溶剂后, P3HT 给体薄膜的吸收光谱基本没有变化, 而 PC<sub>61</sub>BM 受体薄膜的吸收光谱有明显降低, 这说明 IPA 溶剂仅对活性层

中的 PC<sub>61</sub>BM 受体有一定的溶解清洗作用.

此外, 通过 SEM 测试分析了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阳极缓冲层对 P3HT:PC<sub>61</sub>BM 活性层表面形貌的影响, 如图 5 所示. 从图 5 可见: P3HT:PC<sub>61</sub>BM 活性层无溶液旋涂时表面形貌较为平坦; 旋涂 IPA 溶剂后在活性层表面上形成了大量的小坑, 根据上面的分析可知这是 IPA 对 P3HT:PC<sub>61</sub>BM 活性层表面中的 PC<sub>61</sub>BM 受体成分有溶解清洗作用造成的; 相对于 IPA 溶剂旋涂的情况, 涂覆 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阳极缓冲层后活性层表面的小坑减少, 这是因为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阳极缓冲层对 IPA 溶剂产生的大量小坑有填充作用, 即增加了复合阳极缓冲层与 P3HT 给体的接触.

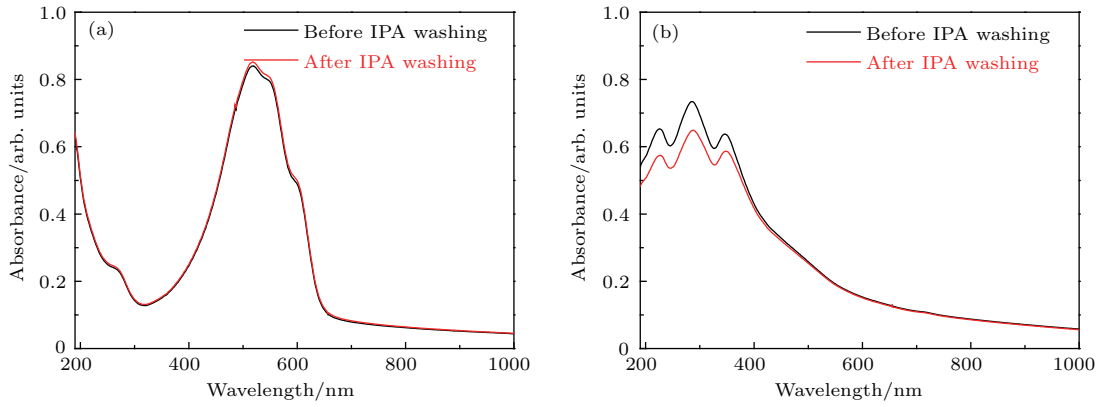


图4 旋涂 IPA 溶剂前后的吸收光谱 (a) P3HT 给体薄膜; (b) PC<sub>61</sub>BM 受体薄膜

Fig. 4. The absorption spectra of before and after IPA solvent by spin coating; (a) P3HT donor film; (b) PC<sub>61</sub>BM acceptor film.

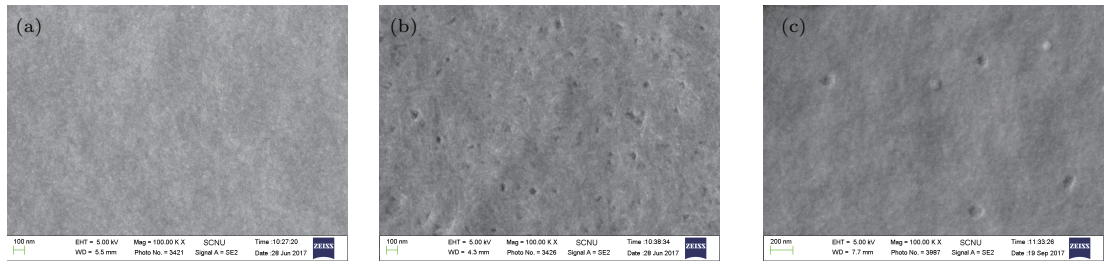


图5 不同溶液旋涂后 P3HT:PC<sub>61</sub>BM 活性层的 SEM 图 (a) 无溶液旋涂; (b) IPA 溶剂旋涂; (c) 涂覆 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阳极缓冲层

Fig. 5. The SEM images of P3HT:PC<sub>61</sub>BM active layers before and after different solution spin coating; (a) No solution spin coating; (b) IPA spin coating; (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spin coating.

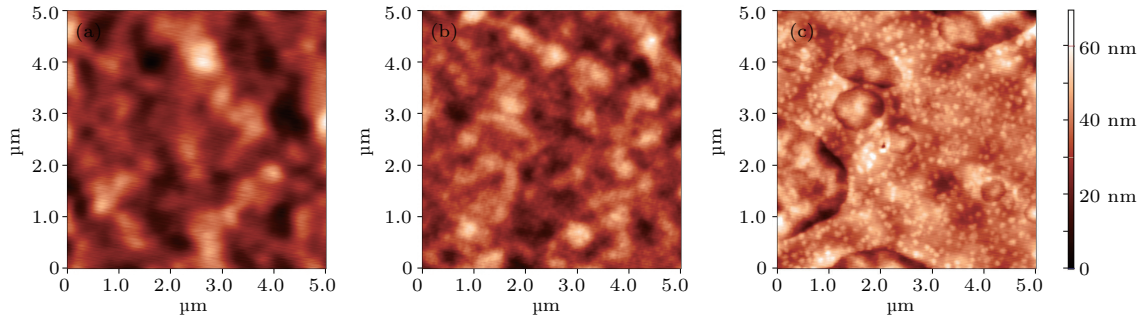


图6 不同溶液旋涂后 P3HT:PC<sub>61</sub>BM 活性层的 AFM 图 (a) 无溶液旋涂; (b) IPA 溶剂旋涂; (c) 涂覆 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阳极缓冲层

Fig. 6. The AFM images of P3HT:PC<sub>61</sub>BM active layers before and after different solution spin coating; (a) No solution spin coating; (b) IPA spin coating; (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spin coating.

此外, 利用 AFM 测试分析了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阳极缓冲层对 P3HT:PC<sub>61</sub>BM 活性层表面形貌的影响, 如图 6 所示. 图 6(a) 为无溶液旋涂时的 P3HT:PC<sub>61</sub>BM 活性层的 AFM 图, 其表面平均粗糙度为 6.89 nm. 图 6(b) 为 IPA 溶剂旋涂后的 P3HT:PC<sub>61</sub>BM 活性层的 AFM 图, 其表面平均粗糙度明显增大, 达到 7.63 nm, 这是由于 IPA 溶解

清洗掉了活性层表面的 PC<sub>61</sub>BM 受体形成了大量小坑而造成活性层表面粗糙度增大. 图 6(c) 为涂覆 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阳极缓冲层后的 P3HT:PC<sub>61</sub>BM 活性层的 AFM 图, 其表面平均粗糙度为 7.17 nm, 相对于 IPA 溶液旋涂后的情况有减小, 这说明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阳极缓冲层的存在使得 P3HT:PC<sub>61</sub>BM 表面的平整度变好, 这和前面的分析是一致的.

### 3.3 基于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ 复合阳极缓冲层的倒置聚合物太阳能电池的光伏性能

研究了不同浓度的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  前驱体溶液制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  复合阳极缓冲层对倒置聚合物太阳能电池器件性能的影响, 制备的器件结构为:  $\text{ITO}/\text{ZnO}/\text{P3HT}:\text{PC}_{61}\text{BM}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (浓度为  $x\%$ )/ $\text{MoO}_3/\text{Ag}$ , 并进行了  $J$ - $V$  测试. 图 7 为采用不同浓度的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0, 0.1%, 0.15%, 0.3%, 0.6%)/ $\text{MoO}_3$  复合阳极缓冲层的聚合物太阳能电池器件的  $J$ - $V$  曲线, 表 1 为对应的性能参数, 其中 W/O 为  $\text{MoO}_3$  单缓冲层时的情况, IPA 为仅用溶剂 IPA 对活性层旋涂清洗的情况. 从图 7(a) 和表 1 可知, 不同浓度的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  前驱体溶液制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  复合阳极缓冲层对器件性能影响很大. 其中,  $\text{MoO}_3$  单缓冲层的倒置聚合物太阳能电池器件的  $V_{\text{oc}}$ ,  $J_{\text{sc}}$ , 填充因子 (FF) 和光电转换效率 (PCE) 分别为 0.64 V, 8.62  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 63.86% 和 3.85%. 随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  前驱体溶液的浓度的增加, 采用  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  复合阳极缓冲层的太阳能电池器件的光伏性能先大幅增加后逐渐减小. 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  前驱体溶液的浓度为 0.15% 时, 倒置太阳能电池器件的光伏性能达到最佳,  $V_{\text{oc}}$ ,  $J_{\text{sc}}$ , FF 和 PCE 分别为 0.65 V, 11.04  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 64.46% 和 4.64%. 将其与  $\text{MoO}_3$  单缓冲层的电池光伏性能对比可以发现:  $V_{\text{oc}}$  基本保持不变, 这是由于聚合物太阳能电池的开路电压主要由给体的最高占据分子轨道与受体的最低占据分子轨道的差值决定 [23]; 器件的  $J_{\text{sc}}$  和 PCE 均有不同程度的增大, 其中  $J_{\text{sc}}$  增大非常明显, 将近 28%, 这是由于在活性层表面形成  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  复合阳极缓冲层的过程中,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  前驱体溶液中的 IPA 溶剂对  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  受体有溶解清洗作用使得在活性层表面产生大量小坑, 同时这些小坑被  $\text{Al}_2\text{O}_3$  填充使活性层更加平整地与复合阳极缓冲层接触, 进而减小了活性层与阳极之间的接触电阻, 提高了倒置太阳能电池阳极对空穴的收集而使  $J_{\text{sc}}$  增大, 从而 PCE 也得到增大. 但是当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  前驱体溶液的浓度进一步增大,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  厚度达到一定时, 其本身的电阻性逐渐占主导而使光生载流子很难穿过复合阳极缓冲层到达阳极, 如浓度为 0.6% 时出现了线性的  $J$ - $V$  曲线而导致器件性能

大幅降低.

器件的暗电流主要来自于活性层与界面层的载流子复合电流, 即电子与空穴复合越多, 暗电流越大. 如图 7(b) 所示, 相比于  $\text{MoO}_3$  单缓冲层的电池器件情况, 基于  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  复合阳极缓冲层的倒置太阳能电池有更小的暗电流, 这是由于 IPA 溶剂对活性层表面的  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  受体的溶解清洗作用极大地减小了  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  受体与阳极缓冲层的接触面积, 同时在活性层表面产生的大量小坑被  $\text{Al}_2\text{O}_3$  填充而使其更加平整地与复合阳极缓冲层接触, 从而降低了电子和空穴在界面层中的复合, 也即减小了暗电流的产生. 此外,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  所具有的高导带和低表面态缺陷密度的特性, 使得复合阳极缓冲层可以更加有效地阻挡电子的跃迁, 进一步减小暗电流的产生.

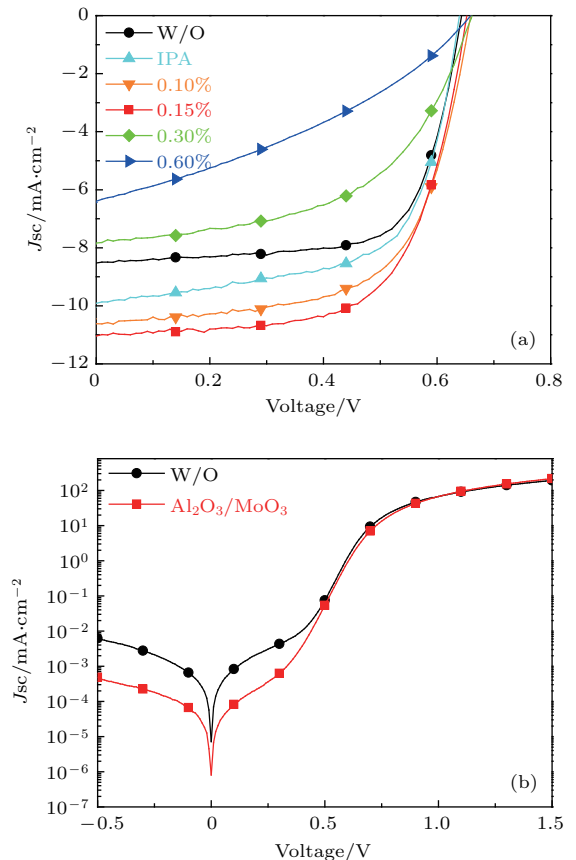


图 7 基于不同浓度的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  复合阳极缓冲层的倒置太阳能电池的光伏性能曲线 (a) 在光照下; (b) 在暗导下

Fig. 7. The photovoltaic performance curves of inverted polymer solar cells based on  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  composite anode buffer layer with different concentrations: (a) Under illumination; (b) in the dark.

表 1 基于不同浓度的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> 复合阳极缓冲层的倒置聚合物太阳能电池器件的性能参数

Table 1. The performance parameters of inverted polymer solar cells based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> composite anode buffer layer with different concentrations.

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 前驱液浓度	V <sub>oc</sub> /V	J <sub>sc</sub> /mA·cm <sup>-2</sup>	FF/%	PCE/%	R <sub>s</sub> /Ω·cm <sup>-2</sup>	R <sub>sh</sub> /Ω·cm <sup>-2</sup>
W/O	0.64	8.62	63.86	3.85	11.9	853
IPA	0.64	9.92	63.37	4.02	9.9	553
0.1%	0.66	10.61	62.97	4.40	8.9	850
0.15%	0.65	11.04	64.46	4.64	8.1	1513
0.3%	0.66	7.84	53.34	2.77	16.5	548
0.6%	0.66	6.40	34.92	1.47	219	42.8

R<sub>s</sub>: 串联电阻, 由 J-V 曲线靠近 V<sub>oc</sub> 处的反向斜率推算得到; R<sub>sh</sub>: 并联电阻, 由 J-V 曲线靠近 J<sub>sc</sub> 处的反向斜率推算得到.

聚合物太阳能电池器件的串联电阻 R<sub>s</sub> [24] 主要来源于有机半导体和电极之间的接触电阻以及各层材料的体电阻. 如表 1 所列, 随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前驱体溶液浓度的增加, R<sub>s</sub> 先减小后迅速增大, 这是由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前驱体溶液对 PC<sub>61</sub>BM 受体有溶解清洗作用并且 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 填充产生的小坑, 从而在活性层表面形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> 复合阳极缓冲层, 增大了 P3HT 给体与缓冲层的接触面积, 减小了活性层与阳极之间的接触电阻, 即使得 R<sub>s</sub> 减小, 但当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前驱体溶液的浓度超过 0.3% 后, R<sub>s</sub> 增大明显, 这是由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 厚度达到一定时, 其电阻性占主导而使 R<sub>s</sub> 迅速增大, 当浓度达到 0.6% 时, R<sub>s</sub> 为 219 Ω·cm<sup>2</sup> 表现出明显的电阻性. 器件的并联电阻 R<sub>sh</sub> 来源于器件内部或界面处载流子的各种复合通道和薄膜缺陷带来的漏电通道等. 从表 1 可知, 相比于 MoO<sub>3</sub> 单缓冲层的电池器件, 基于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> 复合阳极缓冲层的电池的 R<sub>sh</sub> 变大, 这说明一定厚度的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> 复合阳极缓冲层能够使活性层与阳极之间的缺陷更少, 这与器件的暗电流的分析相一致.

### 3.4 基于不同浓度的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> 复合阳极缓冲层的太阳能电池器件的交流阻抗谱

交流阻抗谱分析是研究载流子在半导体体内和电极界面传输及分离的电化学过程的工具 [25]. 为了更好地理解载流子在聚合物太阳能电池活性层和电极之间的传输过程, 我们进一步在非光照条件下挑选测试了 MoO<sub>3</sub> 单缓冲层和有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> 复合阳极缓冲层的太阳能电池器件的交流阻抗谱. 图 8 为器件在 0.8 V 偏压和频率范围为 10 Hz—10 MHz 下测得的交流阻抗谱的奈奎斯特图 [26] 及其拟合电路, 拟合值见表 2. 其中串

联电阻 R<sub>s</sub> 主要是由电极和活性层的体电阻和界面的接触电阻组成. 而 R<sub>p</sub> 主要体现了载流子在各界面间的传输过程. 常相角元件阻抗 CPE-P 值反映电池界面的理想程度 [27]. 从图 8 (a) 和表 2 可知, 相对于 MoO<sub>3</sub> 单缓冲层的情况, 有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> 复合阳极缓冲层的太阳能电池器件的 R<sub>s</sub> 要稍小一点, 这是由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> 复合阳极缓冲层减小了活性层与电池阳极之间的接触电阻, 这与前面对 J-V 的分析相一致. 另外, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> 复合阳极缓冲层的存在使得 R<sub>p</sub> 明显增大, 说明有复合阳极缓冲层的聚合物太阳能电池的活性层和阳极缓冲层之间的电子和空穴的复合通道减少. 图 8 (b) 给出了有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> 复合阳极缓冲层电池的波特图. 从图 8 (b) 可以观察到每个图在高频处都有一个特征频率峰, 其与电荷在电极表面的迁移有关 [28]. MoO<sub>3</sub> 单缓冲层和有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> 复合阳极缓冲层的太阳能电池器件对应的峰值分别为 112000 Hz 和 251000 Hz. 载流子的传递时间常数 τ 可以由 τ = 1/(2πf<sub>max</sub>) 求得. 因此有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> 复合阳极缓冲层的太阳能电池器件有更小的 τ 值, 也说明载流子在活性层和缓冲层中的运动时间更短. 因此, τ 值的减小可以提高 J<sub>sc</sub>, 从而增加了倒置聚合物太阳能电池器件的 PCE.

表 2 相对应倒置太阳能电池进行交流阻抗谱拟合后的性能参数

Table 2. The fitting performance parameters of alternating current impedance spectra corresponding to inverted solar cells.

器件	R <sub>s</sub> /Ω	R <sub>p</sub> /Ω	CPE-T/nF	CPE-P
W/O	16.1	246	514	0.77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.3	444	1540	0.63

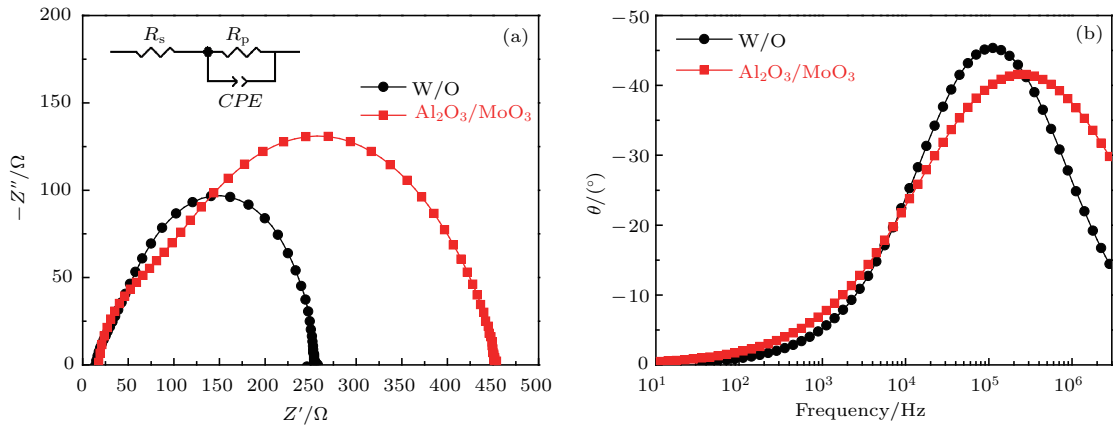


图 8 非光照条件下挑选的基于不同阳极缓冲层的倒置太阳能电池器件的交流阻抗谱 (a) 奈奎斯特图及其拟合电路图; (b) 波特图

Fig. 8. Alternating current impedance spectroscopy in the dark of the selected inverted solar cells based on different anode buffer layers: (a) Nyquist plot and the corresponding fitting-circuit diagram; (b) the Bode plot.

### 3.5 基于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ 复合阳极缓冲层的太阳能电池器件的稳定性研究

聚合物太阳能电池的稳定性也是衡量器件性能好坏的重要条件之一. 首先采用 0.2 mm 厚的涂

有环氧树脂的盖玻片直接盖在聚合物太阳能电池的有效部分, 然后用紫外灯照射使其固化, 从而简单地使太阳能电池器件隔绝了水氧. 为了方便比较, 我们对器件的光伏参数做了归一化处理. 图 9 为挑选的  $\text{MoO}_3$  单缓冲层和  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  复合阳极

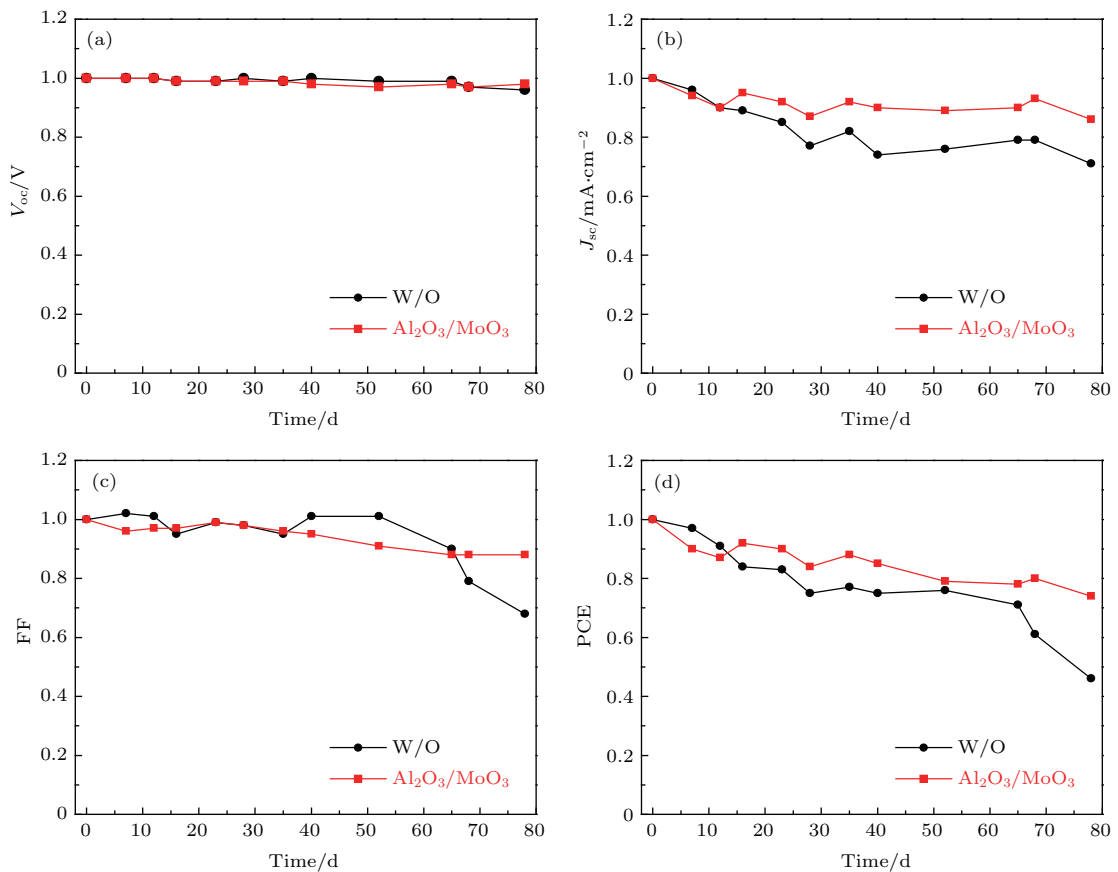


图 9 挑选的基于不同阳极缓冲层的电池器件的光伏参数随时间的衰减曲线 (a)  $V_{oc}$ ; (b)  $J_{sc}$ ; (c) FF; (d) PCE

Fig. 9. The photovoltaic parameter attenuation curves over time of the selected inverted solar cells based on different anode buffer layers: (a)  $V_{oc}$ ; (b)  $J_{sc}$ ; (c) FF; (d) PCE.



缓冲层的太阳能电池器件在实验室环境下的光伏参数随时间的衰减变化情况. 从图 9 可见: 经过 80 天持续老化测试, 两种样品的  $V_{oc}$  基本保持稳定;  $J_{sc}$  随时间不断下降, 但有  $Al_2O_3/MoO_3$  复合阳极缓冲层时  $J_{sc}$  下降得很小. 相比  $MoO_3$  单缓冲层的情况, 有  $Al_2O_3/MoO_3$  复合阳极缓冲层的太阳能电池器件的 PCE 性能下降得更慢, 仍保留在初始值的 76%, 而单缓冲层的器件 PCE 已经下降到 50% 以下. 综合比较分析, 可以得出有  $Al_2O_3/MoO_3$  复合阳极缓冲层的倒置聚合物太阳能电池器件表现出更好的稳定性.

## 4 结 论

采用  $Al_2O_3/MoO_3$  复合阳极缓冲层制备了以 P3HT:PC<sub>61</sub>BM 为活性层的倒置聚合物太阳能电池, 研究了采用不同浓度的  $Al_2O_3$  前驱体溶液制备的  $Al_2O_3/MoO_3$  复合阳极缓冲层对太阳能电池器件性能的影响. 结果表明: 当  $Al_2O_3$  前驱体溶液的浓度为 0.15% 时形成的  $Al_2O_3/MoO_3$  复合阳极缓冲层能够减小活性层与阳极之间的接触电阻, 增加电池阳极对空穴的收集, 提升了倒置聚合物太阳能电池的短路电流和 PCE. 此外, 相对于  $MoO_3$  单缓冲层的情况,  $Al_2O_3/MoO_3$  复合阳极缓冲层的倒置聚合物太阳能电池器件表现出较好的器件稳定性.

## 参考文献

- [1] Li Z, Wong H C, Huang Z, Zhong H, Tan C H, Tsoi W C, Kim J S, Durrant J R, Cabral J T 2013 *Nat. Commun.* **4** 2227
- [2] He Z C, Xiao B, Liu F, Wu H B, Yang Y L, Xiao S, Wang C, Russell T P, Cao Y 2015 *Nat. Photon.* **9** 174
- [3] Weickert J, Sun H, Palumbiny C, Hesse H C, Mende L S 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 2371
- [4] Kim K J, Kim Y S, Kang W S, Kang B H, Yeom S H, Kim D E, Kim J H, Kang S W 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 1303
- [5] Norrman K, Madsen M V, Gevorgyan S A, Krebs F C 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 16883
- [6] Kawano K, Pacios R, Poplavskyy D, Nelson J, Bradley D C, Durrant J R 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 3520
- [7] Irwin M D, Buchholz D B, Hains A W, Chang R P, Marks T J 2008 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **105** 2783
- [8] Espinosa N, Dam H F, Tanenbaum D M, Andreasen J W, Jorgensen M, Krebs F C 2011 *Materials* **4** 169
- [9] Long Y 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 744
- [10] Qin P L, Fang G J, Sun N H, Fan X, Zheng Q, Chen F, Wan J W, Zhao X Z 2011 *Thin Solid Films* **519** 4334
- [11] Zhao D W, Tan S T, Ke L, Liu P, Kyaw A K K, Sun X W, Lo G Q, Kwong D L 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **94** 985
- [12] Kim D Y, Subbiah J, Sarasqueta G, So F, Ding H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 093304
- [13] Cheng F, Fang G J, Fan X, Liu N S, Sun N H, Qin P L, Zheng Q, Wan J W, Zhao X Z 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **95** 2914
- [14] Qin P L, Fang G J, Ke W J, Zheng Q, Wen J W, Lei H W, Zhao X Z 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 2742
- [15] Kim J H, Liang P W, Williams S T, Cho N, Chueh C C, Glaz M S, Ginger D S, Jen A K 2015 *Adv. Mater.* **27** 695
- [16] Li Z Q, Guo W B, Liu C Y, Zhang X Y, Li S J, Guo J X, Zhang L 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 20839
- [17] Vitanov P, Harizanova A, Ivanova T 2009 *Thin Solid Films* **517** 6327
- [18] Zhang H, Sui N, Chi X C, Wang Y H, Liu Q H, Zhang H Z, Ji W Y 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 31385
- [19] Zhou L, Zhuang J Y, Tongay S, Su W M, Cui Z 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 074506
- [20] Peng J, Sun Q J, Zhai Z C, Yuan J Y, Huang X D, Jin Z M, Li K Y, Wang S D, Wang H Q, Ma W L 2013 *Nanotechnology* **24** 484010
- [21] David E A, Mott N F 1970 *Philos. Mag.* **22** 903
- [22] Gao L H, Wang F C, Ma Z, Liao Y B, Li D R, Shen L N 2009 *Rare Metal Mat. Eng.* **38** 773
- [23] Lu L, Xu T, Chen W, Landry E S, Yu L 2014 *Nat. Photon.* **8** 716
- [24] Cai P, Zhong S, Xu X F, Chen J W, Chen W, Huang F, Ma Y G, Cao Y 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **123** 104
- [25] Kuwabara T, Kawahara Y, Yamaguchi T, Takahashi K 2009 *ACS Appl. Mater. Inter.* **1** 2107
- [26] Wagner N, Schnurnberger W, Müller B, Lang M 1998 *Electrochim. Acta* **43** 3785
- [27] Zhu G, Xu T, Lü T, Pan L K, Zhao Q F, Sun Z 2011 *J. Electroanal. Chem.* **650** 248
- [28] Zhu K, Neale N R, Miedaner A, Frank A J 2007 *Nano Lett.* **7** 69

# Enhanced performance of inverted polymer solar cell based on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ as composite anode buffer layer\*

Li Qi<sup>1)</sup> Zhang Yong<sup>1)2)†</sup>

1) (Laboratory of Nanophotonic Functional Materials and Devices, Institute of Optoelectronic Materials and Technology, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

2) (Guangdong Engineering Technology Research Center of Low Carbon and Advanced Energy Materials, Guangzhou 510631, China)

( Received 26 October 2017; revised manuscript received 29 November 2017 )

## Abstract

Inverted polymer solar cell with P3HT:PC<sub>61</sub>BM as an active layer is fabricated based on  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  composite anode buffer layer. Effects of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  composite anode buffer layers with the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  precursor solutions of different concentrations on the device performance are investigated. It can be found that the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  composite anode buffer layer can effectively enhance the photovoltaic performance and device stability of inverted polymer solar cell. The open-circuit voltage ( $V_{oc}$ ), short-circuit current ( $J_{sc}$ ), filling factor (FF), and photoelectric conversion efficiency (PCE) are 0.64 V, 8.62 mA/cm<sup>2</sup>, 63.86%, and 3.85% respectively for the control device with  $\text{MoO}_3$  single buffer layer. In addition, with the increase of the concentration of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  precursor solution, the photovoltaic performance of the inverted polymer solar cell with  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$  composite anode buffer layer is gradually improved. For the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  precursor solution of 0.15%, the photovoltaic performance of the device reaches an optimal value, and the corresponding  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF, and PCE are 0.65 V, 11.04 mA/cm<sup>2</sup>, 64.46%, and 4.64%, respectively. The  $J_{sc}$  and PCE significantly increase by 28% and 20%, respectively, compared with those of the control device with  $\text{MoO}_3$  single buffer layer. Moreover, after 80 days of measuring the device lifetime, the PCE of the device with the composite anode buffer layer remains at 76% of the original value while the PCE with the single buffer layer is reduced below 50%. The improvement of the device performance should be attributed to the PC<sub>61</sub>BM receptor near the anode dissolved and washed by isopropyl alcohol solvent from the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  precursor solution. At the same time, a large number of pits on the surface of the active layer are filled with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to make it more smoothly contact the composite anode buffer layer. Therefore, the contact resistance between the active layer and the anode decreases, which enhances hole collection performance of the anode. Simultaneously, the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer can passivate the active layer of the device, thus improving the photovoltaic performance and device stability of inverted polymer solar cell.

**Keywords:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , composite anode buffer layer, inverted polymer solar cells, ac impedance spectroscopy

**PACS:** 72.40.+w, 84.60.Jt, 85.60.Bt, 88.40.Hj

**DOI:** 10.7498/aps.67.20172311

\* Project supported by the Nature Science Foundation of China (Grant Nos. 61377065, 61574064) and the Science and Technology Planning Project of Guangdong Province, China (Grant Nos. 2013B040402009, 2014B090915004, 2015B010132009).

† Corresponding author. E-mail: [zycq@scnu.edu.cn](mailto:zycq@scnu.edu.cn)