物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

基于PTB7, Bis-$PC_{70}BM$, $PC_{70}BM$的高效率有机三元太阳能电池

金士琪 徐征 赵谡玲 赵蛟 李杨 邓丽娟

Efficient organic ternary solar cells based on PTB7 and $PC_{70}BM$ with Bis-$PC_{70}BM$

Jin Shi-Qi Xu Zheng Zhao Su-Ling Zhao Jiao Li Yang Deng Li-Juan

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 65, 028801 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.028801
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.028801
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I2

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

PTCBI作为阴极修饰层对Rubrene/C_{70}器件性能的影响
Influence of PTCBI as cathode modification on the performances of Rubrene/C_{70} based organic solar cells
物理学报.2015, 64(20): 208801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.208801

氧化锌掺铝绒面薄膜在有机光伏电池中的应用
ZnO:Al textured films for improved performance in organic photovoltaics
物理学报.2015, 64(17): 178801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.178801

多温度阶梯退火对有机聚合物太阳能电池器件性能的影响
Effect of multiple temperature-step annealing on the performances of polymer solar cells
物理学报.2014, 63(4): 048801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.048801

阴极修饰层对SubPc/C_{60}倒置型有机太阳能电池性能的影响
Effect of various cathode modifying layers on the performances of SubPc/C_{60} based inverted organic solar cells
物理学报.2013, 62(12): 128803 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.128803

梯度掺杂体异质结对有机太阳能电池光电转换效率的影响
Influence of gradient doping on photoelectric conversion efficiency of organic photovoltaic devices
物理学报.2013, 62(8): 088801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.088801

基于PTB7, Bis-$PC_{70}BM$, $PC_{70}BM$的高效率有机三元太阳能电池*

金士琪 徐征† 赵谡玲 赵蛟 李杨 邓丽娟

(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)

(北京交通大学光电子技术研究所, 北京 100044)

(2015 年 7 月 8 日收到; 2015 年 10 月 28 日收到修改稿)

我们将 Bis-$PC_{70}BM$ 作为第二种电子受体混入基于 PTB7:$PC_{70}BM$ 的聚合物太阳能电池中, 制备了三元混合聚合物太阳能电池. 相比于 $PC_{70}BM$, Bis-$PC_{70}BM$ 的最低未占分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级更高, 所以掺入 Bis-$PC_{70}BM$ 后器件的开路电压 (V_{OC}) 得到了提升. Bis-$PC_{70}BM$ 在 PTB7 和 $PC_{70}BM$ 之间起到桥梁的作用, 因此在给体/受体界面创造了更多的电荷传递通道. 而且从原子力显微镜中得到的结果来看, 当混入质量比为 3% 的 Bis-$PC_{70}BM$ 后薄膜的表面形貌更为平整, 平均粗糙度从原来的 1.87 nm 降到了 1.80 nm. 能量转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 达到 7.00%, 其中器件的 V_{OC} 为 0.77 V, 短路电流 (J_{SC}) 为 13.92 mA·cm^{-2}, 比 PTB7:$PC_{70}BM$ 的器件效率 6.07% 提高了 15%.

关键词: Bis-$PC_{70}BM$, PTB7:$PC_{70}BM$, 有机三元太阳能电池

PACS: 88.40.jr, 88.40.H–, 85.60.–q, 73.50.Pz **DOI:** 10.7498/aps.65.028801

1 引 言

因为环境污染问题日益严重, 传统能源逐步枯竭, 太阳能电池已经吸引了人们广泛的关注, 特别是体异质结聚合物太阳能电池 (bulkheterojunction polymer solar cells), 这种太阳能电池具备了制备条件简单、质量轻、成本低等诸多优点, 因而成为过去十年间人们研究的重点 [1−9]. 体异质结太阳能电池是典型的三明治结构: ITO 作为阳极, 低功函数的金属作为阴极, 中间则是共轭聚合物给体和受体的混合层 [10]. 为了提高太阳能电池的能量转换效率 (PCE), 人们进行了不同方面的研究 [11−13]. 理想的聚合物给体材料应该在可见光和近红外区具有又宽又强的吸收光谱, 以此来匹配太阳光谱, 同时还要具备较高的空穴迁移率, 从而能够有效地传输电荷. 在合成窄带隙给体材料以及优化聚合物太阳能电池等方面, 各国学者已经付出了相当多的努力. 目前, 诸多实用的窄带隙聚合物给体的太阳能电池的 PCE 已经突破了 10% [14−16].

近年来, 有机三元太阳能电池引起人们越来越浓厚的兴趣, 相比于二元电池, 三元电池在光吸收上的增强使得它们的 PCE 较高. 2012 年, Li 等研究发现, 通过调节给受体之间的比例, 可以改变有机三元太阳能电池的开路电压 [17]. Bonaccorso 等报道, 在 PCDTBT:$PC_{70}BM$ 二元太阳能电池中加入功能性石墨烯纳米片 (GNF-EDNB) 所制备的 PCDTBT:GNF-EDNB:$PC_{70}BM$ 三元太阳能电池的 PCE 相比对应的二元电池提高了 18% [18]. Balis 等报道, 在 PCDTBT:$PC_{70}BM$ 二元太阳能电池中加入还原氧化石墨烯-硫化锑 (rGO-Sb_2S_3) 混合纳米片作为活性层中第三种组分, 所制备得到的三元电池的效率由二元电池的 5.53% 提升到

* 国家自然科学基金 (批准号: 61575019, 11474018)、教育部博士点基金 (批准号: 20130009130001) 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.

† 通信作者. E-mail: zhengxu@bjtu.edu.cn

© 2016 中国物理学会 Chinese Physical Society

6.81%[19]. Goh等制备了基于PTB7, P3HT以及$PC_{70}BM$的三元太阳能电池, PCE达到了较高的8.2%[20]. Gupta等制备的基于PCDTBT:PTB7:$PC_{70}BM$的三元太阳能电池, PCE高达8.9%[21]. Lu等报道, 在PTB7-Th:$PC_{70}BM$二元太阳能电池中添加适量PID2, PCE由二元电池的7.88%提升至三元电池的9.20%[22]. 据我们所知, 目前还没有将Bis-$PC_{70}BM$作为第三种组分掺入二元BHJ电池中制备三元太阳能电池的报道.

理想的受体材料应该具备较高的最低未占分子轨道(LUMO)能级, 以获得较高的开路电压V_{OC}, 较高的电子迁移率以及较强的电子亲和性. 在本文中, 我们在PTB7和$PC_{70}BM$中掺入Bis-$PC_{70}BM$作为第二种电子受体, 三者的化学结构式如图1所示. Bis-$PC_{70}BM$相比于$PC_{70}BM$具有较高的LUMO能级, 因此器件的V_{OC}得到了提升. Bis-$PC_{70}BM$还可以在PTB7和$PC_{70}BM$间起到桥梁的作用, 因此在给体/受体界面电荷的传输变得更加有效率. 而且从原子力显微镜(AFM)图可以看到, 当混入质量比为3%的Bis-$PC_{70}BM$后薄膜的表面形貌更为平整, 平均粗糙度从原来的1.87 nm降到了1.80 nm. 掺入3% Bis-$PC_{70}BM$的器件薄膜变得更加平滑, 有利于活性层和PEDOT:PSS之间的接触, 提升输运效率, 其PCE从未掺杂器件的6.07%增长到了7.00%, 比PTB7: $PC_{70}BM$二元器件的效率提升了15%.

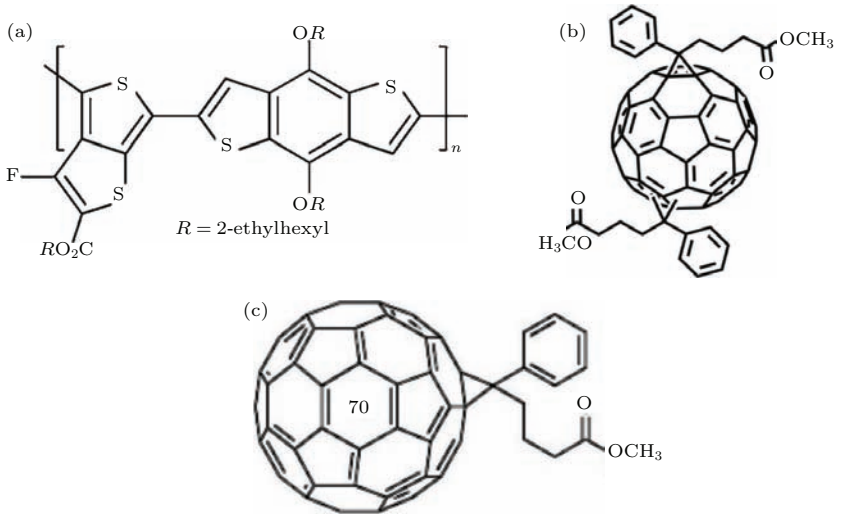

图1 化学结构式 (a) PTB7; (b) Bis-$PC_{70}BM$; (c) $PC_{70}BM$

Fig. 1. Chemical structures: (a) PTB7; (b) Bis-$PC_{70}BM$; (c) $PC_{70}BM$.

2 实验部分

首先对ITO衬底进行清洗, 利用清洗液进行擦洗, 除去表面的大颗粒及污渍, 然后依次置于乙醇、丙酮、去离子水进行超声清洗15 min, 最后用干燥的氮气将清洗完毕的ITO衬底吹干. 吹好后的ITO衬底进行5 min紫外臭氧处理. 紫外处理所使用的光源为254 nm紫外光源, 距离ITO表面20 mm, 并在处理过程中通入氧气, 增加臭氧的产生量. 在处理后的ITO表面进行PEDOT:PSS的旋涂, 旋涂转速为3000 r/min, 时间为40 s. 在空气中对旋涂有PEDOT:PSS的ITO衬底进行热处理, 除去其中的水分, 退火温度150 °C, 退火时间为15 min, 然后再将基片传入手套箱中, 进行120 °C的退火处理, 退火时间为5 min, 随后自然冷却. 将溶于氯苯的PTB7 (浓度16 mg/ml)和$PC_{70}BM$ (浓度24 mg/ml)溶液按照1∶1比例掺杂, 并进行3%和5%的Bis-$PC_{70}BM$的掺杂, 随后在手套箱里固定旋涂转速为1000 r/min, 时间为120 s. 最后利用真空镀膜机蒸镀1 nm的LiF和80 nm的铝金属电极, 并使用掩膜版来定义相应的器件大小约为6 mm^2.

器件的伏安特性曲线利用计算机控制的Keithley4200数字源表测量, 光源为150 W氙灯光源, 单位面积入射光强为100 mW/cm^2. 聚合物材料的吸收光谱由岛津UV-3101吸收光谱仪测得. EQE光谱使用Zolix Solar Cell Scan 100测得. AFM使用Digital Instruments (DI) NanoscopeIIIa在接触模式下进行测量.

所有的测量均在室温、空气环境下进行, 制备的器件的结构如图2所示.

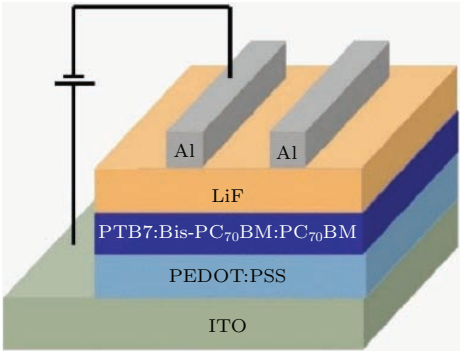

图2 器件结构

Fig. 2. Device structure.

3 结果与讨论

制备的电池结构为ITO/PEDOT:PSS/PTB7:Bis-PC_{70}BM:PC_{70}BM/LiF/Al. PTB7和PC_{70}BM的质量比为1 : 1.5. 图3 (a), (b)分别为混入PTB7和PC_{70}BM中的Bis-PC_{70}BM的重量比为0%(标件), 3%和5%时电池的J-V曲线及EQE曲线. 表1为不同Bis-PC_{70}BM浓度下器件的V_{OC}, 短路电流(J_{SC}), 填充因子(FF)和PCE. 由表1可知, 当Bis-PC_{70}BM浓度为3%时, PCE也是三种器件中最高的, 为7.00%, 其中器件的V_{OC}为0.77 V, J_{SC}为13.92 mA·cm^{-2}, FF为65%. 当Bis-PC_{70}BM浓度进一步增大到5%时, 器件的开路电压稍微降低到0.75 V, 而短路电流和填充因子没有改变, PCE降低至6.79%. 标件具有最高的短路电流, 为13.94 mA·cm^{-2}, 但是其开路电压和填充因子以及能量转换效率都是三者中最低的, 分别为0.74 V, 59%以及6.07%. 我们知道, 并联电阻越大表明活性层的载流子复合越少[23]. 由表1可知, 不同浓度Bis-PC_{70}BM的器件的并联电阻大小次序依次为3% > 0% > 5%. 这就表明当掺杂Bis-PC_{70}BM的浓度为3%时, 活性层的载流子复合是最少的. 器件的短路电流的数值变化可由外量子效率EQE曲线来确认. 如图3 (b), 标件的EQE的最大数值为60.5%, 掺杂3%Bis-PC_{70}BM器件的EQE最大数值为60.3%, 掺杂5%Bis-PC_{70}BM器件的EQE最大数值为60.7%, 而由EQE计算得到的J_{SC}值分别为: 标件13.78 mA·cm^{-2}, 3%掺杂器件13.68 mA·cm^{-2}, 5%掺杂器件13.69 mA·cm^{-2}. 三种器件EQE差异较小, 这也和表1中三种器件的J_{SC}数值变化不大是符合的.

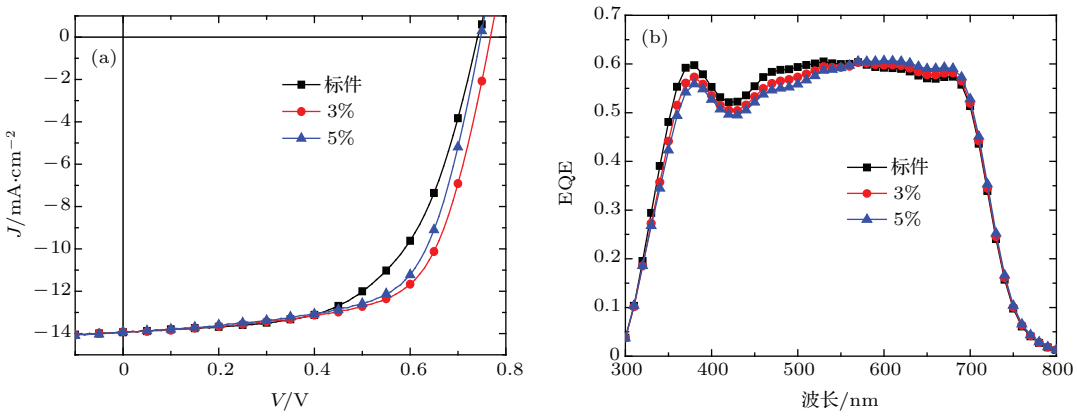

图3 不同Bis-PC_{70}BM浓度的器件光电特性 (a) J-V曲线; (b) EQE曲线

Fig. 3. Photovoltaic characteristics of devices with different amount of Bis-PC_{70}BM: (a) J-V curves; (b) EQE spectra.

表1 器件光电性能参数

Table 1. Photovoltaic performance parameters.

Bis-PC_{70}BM/%	V_{OC}/V	J_{SC}/mA·cm^{-2}	FF/%	PCE/%	R_{sh}/Ω·cm^2
0	0.74	13.94	59	6.07	824.1
3	0.77	13.92	65	7.00	902.5
5	0.75	13.92	65	6.79	711.3

图 4 为三种不同 Bis-$PC_{70}BM$ 浓度的器件的活性层吸收图. 由此可知三条吸收曲线几乎重合, 说明加入 Bis-$PC_{70}BM$ 并没有增强活性层的吸收能力, 该结果也正好佐证了掺杂后器件的短路电流没有明显的变化.

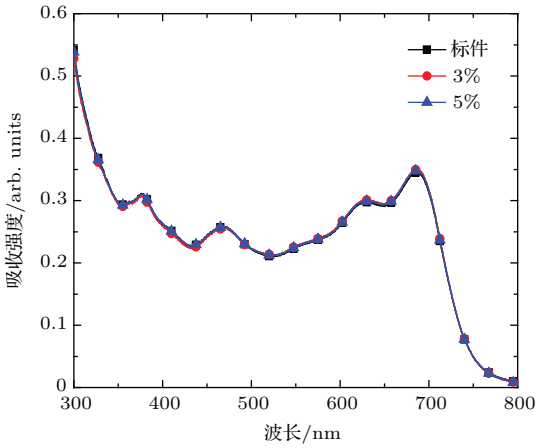

图 4 (网刊彩色) 不同 Bis-$PC_{70}BM$ 浓度的器件活性层薄膜吸收图

Fig. 4. (color online) Absorption spectra for the films with different amount of Bis-$PC_{70}BM$.

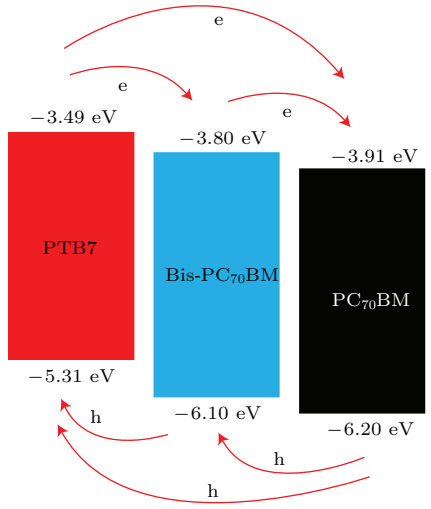

图 5 PTB7, Bis-$PC_{70}BM$ 以及 $PC_{70}BM$ 的能级图

Fig. 5. Relative energy levels of PTB7, Bis-$PC_{70}BM$ and $PC_{70}BM$.

图 5 为三种材料的能级图, PTB7, Bis-$PC_{70}BM$ 和 $PC_{70}BM$ 三者的 LUMO 能级分别为 −3.49 eV [24], −3.80 eV [25] 以及 3.91 eV [26], 最高占据分子轨道能级分别为 −5.31 eV [24], −6.10 eV [25] 以及 −6.20 eV. Bis-$PC_{70}BM$ 和 $PC_{70}BM$ 都能够将电子传递到阴极. 因为 Bis-$PC_{70}BM$ 比 $PC_{70}BM$ 的 LUMO 能级高, 因此掺杂了 Bis-$PC_{70}BM$ 的器件, V_{OC} 得到提高. Bis-$PC_{70}BM$ 具有桥联作用, 所以掺入了 Bis-$PC_{70}BM$ 的电池给体/受体界面处的电荷传输得到了促进. 加入 Bis-$PC_{70}BM$ 的三元太阳能电池中电荷传输有三个途径, 分别是 PTB7-Bis-$PC_{70}BM$, Bis-$PC_{70}BM$ -$PC_{70}BM$ 以及 PTB7-$PC_{70}BM$, 而标件的二元电池只有一条途径 (PTB7-$PC_{70}BM$). 同时, $PC_{70}BM$ 可以提供一个驱动力, 将 Bis-$PC_{70}BM$ 的 LUMO 能级上的电子传递到较低的 $PC_{70}BM$ 的 LUMO 能级上, 这可以促进 PTB7 上电荷向 Bis-$PC_{70}BM$ 的传递. Bis-$PC_{70}BM$ 掺入三元电池中可以提高 V_{OC}, 并最终使得 PCE 得到提高.

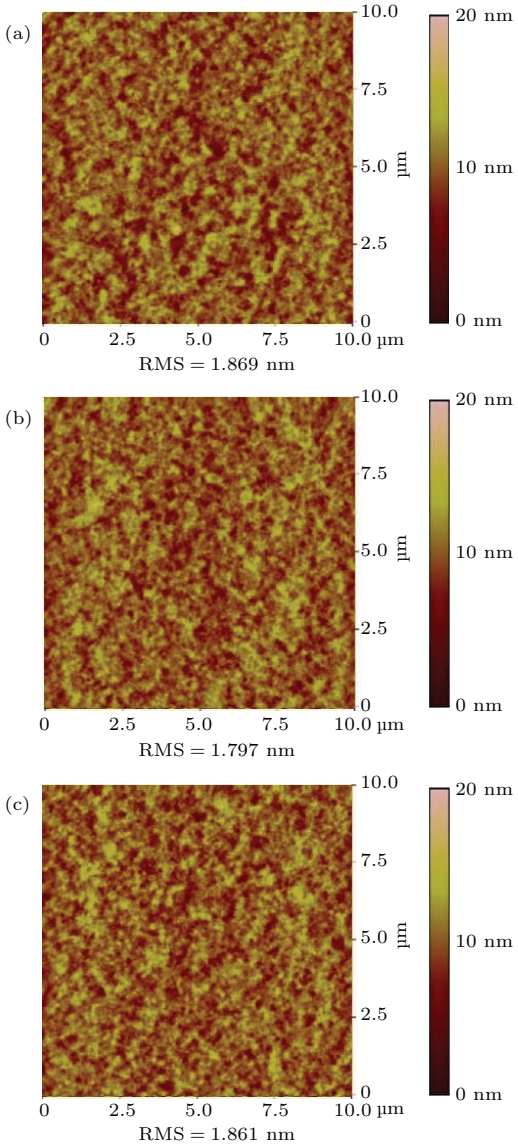

图 6 (网刊彩色) 不同器件的 AFM 表面形貌图 (a) 标件; (b) 3% Bis-$PC_{70}BM$; (c) 5% Bis-$PC_{70}BM$

Fig. 6. (color online) Atomic Force Microscopy (AFM) images of different devices: (a) 0% Bis-$PC_{70}BM$; (b) 3% Bis-$PC_{70}BM$; (c) 5% Bis-$PC_{70}BM$.

图 6 是掺杂不同 Bis-$PC_{70}BM$ 浓度活性层的 AFM 图. 从图中可知, Bis-$PC_{70}BM$ 的加入, 并没

有引起明显的形貌变化. 标件的均方根粗糙度为1.87 nm, 在掺杂了3%的Bis-$PC_{70}BM$后, 器件的均方根粗糙度下降到1.80 nm, 薄膜变得更加平滑, 有利于活性层和PEDOT:PSS以及金属电极之间的接触, 提升电荷输运效率. 在掺杂5%的Bis-$PC_{70}BM$后, 器件薄膜的均方根再次增大到1.86 nm.

图7是光生电流密度J_{ph}和有效电压V_{eff}的关系图. J_{ph}由公式$J_{ph} = J_L - J_D$得到, 其中J_L和J_D分别是光照下和暗环境下的电流密度. $V_{eff} = V_o - V_a$, 其中V_o是J_{ph}为0时的电压, V_a是外加电压. 可以发现标件和掺杂3% Bis-$PC_{70}BM$的器件的J_{ph}都能达到一个稳定水平. 通常, 饱和的J_{ph}表明所有的光生激子都分离成自由电荷, 并且所有的电荷都被电极所收集而没有任何双分子的复合[27,28]. 在我们的实验中, 标件的饱和光电流密度J_{sat}(J_{ph}在$V_{eff} = 1.3$ V时的值)为13.91 mA/cm^2, 而掺杂了3%Bis-$PC_{70}BM$的器件的J_{sat}为14.44 mA/cm^2. 增加的J_{sat}意味着器件中大量激子的产生[29]. 在$V_{eff} < 0.3$ V的范围内, 两个器件的J_{ph}-V_{eff}特性表现出较大的差异. 在$V_a = 0$ V时, 标件和掺杂3%Bis-$PC_{70}BM$的J_{ph}分别是各自J_{sat}的96%和97%. 因为J_{ph}/J_{sat}是激子分离效率和电荷收集效率的乘积[30,31], 所以J_{ph}/J_{sat}的提升表明要么是激子分离效率提高, 要么是电荷收集效率提高. 从表1可知, 标件和掺杂3% Bis-$PC_{70}BM$的器件的FF分别是59%和65%. 上述结果表明在低电压下掺杂3%的Bis-$PC_{70}BM$更有利于激子解离和电荷收集.

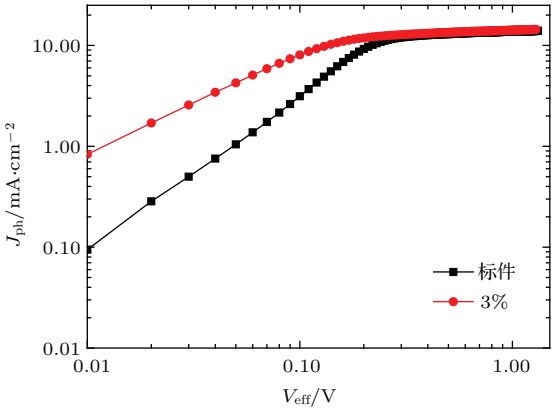

图7 标件和掺杂了3%Bis-$PC_{70}BM$的器件J_{ph}-V_{eff}特性

Fig. 7. J_{ph}-V_{eff} characteristics of standard device and device with 3% Bis-$PC_{70}BM$.

为了进一步确认电池中载流子的输运和收集情况, 我们制备了纯空穴的器件, 使用高功函数的金属Au作为阴极来阻挡电子的注入. 图8为结构为ITO/PEDOT:PSS/PTB7:Bis-$PC_{70}BM$:$PC_{70}BM$/Au (70 nm)的器件在黑暗条件下的J-V特性. 当一个充分的电压加在这个器件上时, 受空间电荷积累的影响, 聚合物薄膜中的空穴传输会受到限制. 空间电荷限制电流(space charge limited current)可由公式表示[32,33]为

$$J = \frac{9}{8}\varepsilon\mu\frac{V^2}{d^3} = \frac{9}{8}\varepsilon_0\varepsilon_r\mu\frac{V^2}{d^3},$$

其中ε_0是自由空间介电常数, ε_r是混合材料的介电常数, μ是空穴迁移率, V是器件内的电压降, d是活性层的厚度. 空穴可以被ITO电极收集, 这和有机电池中空穴传输过程较为相似. 根据J-V曲线, 3%掺杂的器件和标件的空穴电流密度接近, 且二者都大于5%掺杂的器件. 这说明掺杂适量的Bis-$PC_{70}BM$并没有改变器件的空穴迁移率.

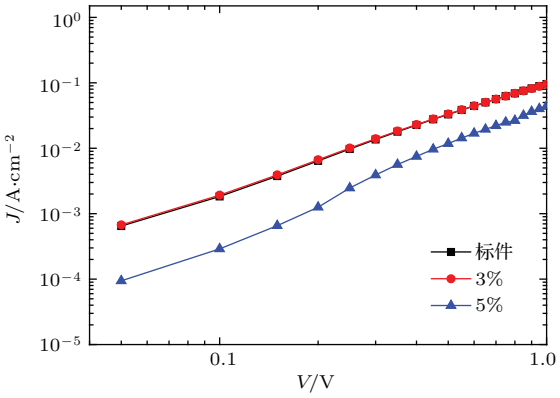

图8 (网刊彩色) 结构为ITO/PEDOT:PSS/PTB7:Bis-$PC_{70}BM$:$PC_{70}BM$/Au (70 nm)的器件的J-V特性

Fig. 8. (color online) J-V characteristics of the device with the structure ITO/PEDOT:PSS/PTB7: Bis-$PC_{70}BM$:$PC_{70}BM$/Au(70 nm).

4 结 论

我们在PTB7:$PC_{70}BM$电池中掺入Bis-$PC_{70}BM$制备了三元混合有机太阳能电池. 通过能级对比发现, 因为Bis-$PC_{70}BM$的LUMO能级比$PC_{70}BM$高, 所以掺入Bis-$PC_{70}BM$可以提高电池的V_{OC}. Bis-$PC_{70}BM$在PTB7和$PC_{70}BM$之间起到了桥梁的作用, 因此在给受体界面处提供了更多的电荷传输通道. 与二元电池相比, 当掺入质量比为3%Bis-$PC_{70}BM$的三元电池时, 器件内的复合情况降低, 表面形貌更为平整, 表现出更好的V_{OC}, FF和PCE, 最终器件PCE达到了7.00%, 其中V_{OC}为0.77 V, J_{SC}为13.92 mA·cm^{-2}, FF为65%. 我们

的实验结果表明, 使用Bis-$PC_{70}BM$掺杂制备三元太阳能电池是提高聚合物太阳能电池性能的一种前景广阔的方法.

参考文献

[1] Cheng Y J, Yang S H, Hsu C S 2009 *Chem. Rev.* **109** 5868

[2] Günes S, Neugebauer H, Sariciftci N S 2007 *Chem. Rev.* **107** 1324

[3] Dang M T, Hirsch L, Wantz G, Wuest J D 2013 *Chem. Rev.* **113** 3734

[4] Duan C, Zhang K, Zhong C, Huang F, Cao Y 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 9071

[5] Li G, Zhu R, Yang Y 2012 *Nat. Photonics* **6** 153

[6] Krebs F C, Espinosa N, Hösel M, Søndergaard R R, Jørgensen M 2014 *Adv. Mater.* **26** 29

[7] Yip H L, Jen A K Y 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 5994

[8] Lin Y, Li Y, Zhan X 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 4245

[9] Zhao X, Zhan X 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 3728

[10] Li Y F 2012 *Acc. Chem. Res.* **45** 723

[11] Bahrami A, Mohammadnejad S, Abkenar N J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 028803

[12] Samadpour M, Zad A I, Molaei M 2014 *Chin. Phys. B* **23** 047302

[13] Ahmadi M, Dafeh S R 2015 *Chin. Phys. B* **24** 0117203

[14] Liu Y, Zhao J, Li Z, Mu C, Ma W, Hu H, Jiang K, Lin H, Ade H, Yan H 2014 *Nat. Commun.* **5** 5293

[15] Zhang S Q, Ye L, Zhao W C, Yang B, Wang Q, Hou J H 2015 *Sci. China Chem.* **58** 248

[16] Chen J D, Cui C H, Li Y Q, Zhou L, Ou Q D, Li C, Li Y F, Tang J X 2015 *Adv. Mater.* **27** 1035

[17] Li H, Zhang Z G, Li Y F, Wang J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 163302

[18] Bonaccorso F, Balis N, Stylianakis M M, Savarese M, Adamo C, Gemmi M, Pellegrini V, Stratakis E, Kymakis E 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 3870

[19] Balis N, Konios D, Stratakis E, Kymakis E 2015 *Chem. Nano. Mat.* **1** 346

[20] Goh T, Huang J S, Bartolome B, Sfeir M Y, Vaisman M, Lee M L, Taylor A D 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 18611

[21] Gupta V, Bharti V, Kumar M, Chand S, Heeger A J 2015 *Adv. Mater.* **27** 4398

[22] Lu L Y, Chen W, Xu T, Yu L P 2015 *Nat. Commun.* **6** 7327

[23] Janssen R A J, Nelson J 2013 *Adv. Mater.* **25** 1847

[24] Cheng P, Li Y, Zhan X 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 2005

[25] Ye L, Zhang S, Qian D, Wang Q, Hou J 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 25360

[26] He Y, Zhao G, Peng B, Li Y 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 3383

[27] Peet J, Kim J, Coates N E, Ma W L, Moses D, Heeger A J, Bazan G C 2007 *Nat. Mater.* **6** 497

[28] Shuttle C G, Hamilton R, O'Regan B C, Nelson J, Durrant J R 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **107** 16448

[29] Lu L Y, Xu T, Chen W, Lee J M, Luo Z Q, Jung I H, Park H I, Kim S O, Yu L P 2013 *Nano Lett.* **13** 2365

[30] Mihailetchi V D, Koster L J A, Hummelen J C, Blom P W M 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 216601

[31] Shrotriya V, Yao Y, Li G, Yang Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 63505

[32] Malliaras G, Salem J, Brock P, Scott C 1998 *Phys. Rev. B* **58** R13411

[33] Wang Z, Zhang F, Li L, An Q, Wang J, Zhang J 2014 *Appl. Surface Sci.* **305** 221

Efficient organic ternary solar cells based on PTB7 and $PC_{70}BM$ with Bis-$PC_{70}BM$*

Jin Shi-Qi Xu Zheng† Zhao Su-Ling Zhao Jiao Li Yang Deng Li-Juan

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

(*Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China*)

(Received 8 July 2015; revised manuscript received 28 October 2015)

Abstract

In recent years, solar cells, especially the bulk heterojunction (BHJ) polymer solar cells (PSCs), have attracted considerable attention. BHJ PSCs have several advantages such as easy fabrication, light weight, low cost and flexibility. The research on ternary BHJ PSCs will become a hot topic since incorporating near infrared region (NIR) low bandgap polymer materials into the donor/acceptor system can easily extend the absorption spectral range and improve the photon harvesting. In this paper, we investigate the ternary PSCs based on poly{4, 8-bis[(2-ethylhexyl)-oxy]benzo[1, 2-b : 4, 5-b']dithiophene-2, 6-diyl-alt-3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl) carbonyl]thieno[3, 4-b]thiophene-4, 6-diyl} (PTB7): Bis adduct of phenyl-C_{71}-butyric acid methyl ester (Bis-$PC_{70}BM$): [6, 6]-phenyl-C_{71}-butyric-acid-methyl-ester ($PC_{70}BM$). The performance of PSCs based on PTB7 and $PC_{70}BM$ may be improved by doping with Bis-$PC_{70}BM$ which is used as an electron-cascade acceptor material. Ternary blend PSCs with 3% Bis-$PC_{70}BM$ exhibit a power conversion efficiency (PCE) of 7.00%, higher than that (6.07%) of the PTB7 :$PC_{70}BM$ binary blend. The open-circuit voltage (V_{OC}) is 0.77 V, the short-circuit current (J_{SC}) is 13.92 mA·cm^{-2} and the fill factor (FF) is 65%. However, in our research, the absorption spectra for the films with different amount of Bis-$PC_{70}BM$ are hardly changed, implying that doping with Bis-$PC_{70}BM$ would not improve the photon harvesting. The LUMO (HOMO) energy levels of PTB7, Bis-$PC_{70}BM$ and $PC_{70}BM$ are −3.49 eV (−5.31 eV), −3.80 eV (−6.10 eV) and −3.91 eV (−6.20 eV), respectively. Due to the higher LUMO energy levels of Bis-$PC_{70}BM$ relative to $PC_{70}BM$, the V_{OC} increases when Bis-$PC_{70}BM$ is used. The cascade-like energy levels of ternary blend PSCs can facilitate the charge transfer at the donor/acceptor interface owing to the bridging effect. There are three routes for charge transfer (PTB7–Bis-$PC_{70}BM$, Bis-$PC_{70}BM$–$PC_{70}BM$ and PTB7–$PC_{70}BM$) in ternary PSCs, more than that one in the binary PTB7:$PC_{70}BM$ counterpart. Moreover, $PC_{70}BM$ can provide a driving force to transfer the electrons on the LUMO of Bis-$PC_{70}BM$ to a lower energy orbital (the LUMO of $PC_{70}BM$), which can facilitate charge transfer from PTB7 to Bis-$PC_{70}BM$. Atomic force microscopy images show that when 3% Bis-$PC_{70}BM$ is used, the film of the ternary blend active layer becomes smoother and the root-mean-square (RMS) roughness decreases from 1.87 nm to 1.80 nm. The decreased roughness is likely good for the contact between the PEDOT:PSS and the active layer, improving the transport rate. We have fabricated hole-only devices using a high-work-function material (Au) as the cathode to block the back injection of electrons in order to investigate charge carrier transport and collection in the PSCs. Result shows that doping with Bis-$PC_{70}BM$ may not change the hole mobility in the device. Besides, the J_{ph}-V_{eff} characteristics shows that doping with 3% Bis-$PC_{70}BM$ can facilitate exciton dissociation and charge collection at a low voltage. Our results indicate that using Bis-$PC_{70}BM$ as an electron-cascade acceptor material in PTB7:$PC_{70}BM$ blend to fabricate ternary blend PSCs is a promising way to improve the PCE.

Keywords: Bis-$PC_{70}BM$, PTB7:$PC_{70}BM$, organic ternary solar cells

PACS: 88.40.jr, 88.40.H–, 85.60.–q, 73.50.Pz **DOI:** 10.7498/aps.65.028801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61575019, 11474018), the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (Grant No. 20130009130001), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. 2012JBZ001).

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