

Bathocuproine/Ag 复合电极对于聚合物光伏器件效率和稳定性的影响

杨冰洋 何大伟 王永生

Effects of bathocuproine/Ag composite anode on the performances of stability polymer photovoltaic devices

Yang Bing-Yang He Da-Wei Wang Yong-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 108801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.108801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphys.ac.cn/CN/Y2015/V64/I10>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铜锌锡硫薄膜材料及其器件应用研究进展

[Progress of application research on Cu₂ZnSnS₄ thin film and its device](#)

物理学报.2015, 64(6): 068801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.068801>

钙钛矿太阳能电池中电子传输材料的研究进展

[progress in electron-transport materials in application of perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038802>

预先合成量子点组装制备高效量子点太阳能电池

[Pre-synthesized quantum dot deposition approach to obtain high efficient quantum dot solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038806 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038806>

金属氧化物基杂化型聚合物太阳能电池研究

[Hybrid polymer-based solar cells with metal oxides as the main electron acceptor and transporter](#)

物理学报.2015, 64(3): 038804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038804>

钙钛矿太阳能电池综述

[A review of the perovskite solar cells](#)

物理学报.2015, 64(3): 038805 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.038805>

Bathocuproine/Ag复合电极对于聚合物光伏器件效率和稳定性的影响*

杨冰洋¹⁾²⁾ 何大伟^{1)2)†} 王永生^{1)2)‡}

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)

(2014年11月19日收到; 2014年12月22日收到修改稿)

采用Bathocuproine/Ag (BCP/Ag)复合电极代替Ca/Al复合电极, 制备PTB7:PC71BM作为光敏层的聚合物光伏器件, 并通过改变BCP薄膜厚度来研究BCP/Ag复合电极对于器件光电转换器和稳定性的影响. 研究发现: 在光敏层和金属电极之间插入BCP修饰层后, 器件性能得到了显著的改善, 在BCP厚度为5 nm时, 器件的效率达到了6.82%, 且略高于Ca/Al复合电极的器件效率; 相比于采用Ca/Al复合电极的器件, BCP/Ag复合电极增大了器件的短路电流和外量子效率, 使器件效率得到提高; 同时器件的稳定性得到了显著的改善, BCP/Ag复合电极器件的衰减速率几乎和未插入BCP的器件衰减速率相同, 相对于Ca/Al复合电极器件大幅提高.

关键词: 聚合物光伏器件, 复合电极, 载流子

PACS: 88.40.H-, 88.40.jr, 84.37.+q, 82.35.Cd

DOI: 10.7498/aps.64.108801

1 引言

聚合物光伏器件具有成本低、易于溶液加工、重量轻和可以弯曲等优点, 得到了各国相关领域科研人员的广泛关注^[1-5]. 从体异质结构被采用以来, 聚合物光伏器件的光电转换效率快速提升, 采用P3HT:PCBM作为光敏层的器件效率达到了4%—5%左右^[6]. 为了提高光敏层对于长波段可见光的吸收, 科研人员合成了窄带隙聚合物半导体材料, 使得聚合物光伏器件的效率得到了进一步大幅提升. 华南理工大学曹镛院士课题组和中国科学院化学研究所侯剑辉课题组分别采用PTB7和PBDTTT-C-T作为主体材料, 制备了单层体异质结反向光伏器件, 器件的光电转化效率突破9%^[7,8]. You等^[9]采用叠层结构制备的反向聚

合物光伏器件的光电转换效率突破了10%, 为其商业化应用奠定了坚实的基础. 但是相比于传统的无机半导体光伏器件, 聚合物光伏器件的较低的光电转换效率(PCE)及较差的稳定性限制了其商业化进程. 光敏层与电极之间的界面层可以促进载流子的收集, 并改善光敏层与电极之间的能级匹配. 对于大部分体异质结结构光伏器件, 主要通过光敏层和金属电极界面插入电子传输层或空穴阻挡层来修饰电极. 金属电极界面主要采用LiF和Ca作为修饰层材料^[10,11]. 这些修饰层起到的主要作用是形成隧穿结从而增加内建电场或者形成界面偶极层从而改变电极的功函数^[12,13].

大部分窄带隙聚合物光敏层材料不适合采用LiF作为金属电极修饰层, 主要采用Ca作为金属电极修饰层和Al作为金属电极^[14]. 然而, Ca和Al化学稳定性较差, 即使外部环境有微量水和氧也

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CB932700, 2011CB932703)、国家自然科学基金(批准号: 61335006, 61378073)和北京市自然科学基金(批准号: 4132031)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dwhe@bjtu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yshwang@bjtu.edu.cn

会使两种材料氧化, 进而大幅降低器件金属电极的载流子传输和收集能力, 并降低器件的寿命. 研究发现, 采用空穴阻挡层 Bathocuproine (BCP) 作为金属电极的修饰层和 Ag 代替 Al 作为金属电极材料, 形成 BCP/Ag 复合电极, 可以降低电极的消光系数并增强光敏层对于可见光的吸收^[15]. BCP 在有机电致发光领域被广泛用作空穴阻挡层, 因为 BCP 薄膜具有几乎不吸收可见光和较好的稳定性的优点^[16], 所以采用 BCP 作为金属电极的修饰层可以起到增强金属电极对可见光的反射, 增大短路电流的作用. 同时根据有机半导体材料的理论, 载流子在聚合物侧链上采取跳跃的方式传输, 所以只要较好地控制 BCP 的薄膜厚度, BCP 薄膜既能够起到优化金属电极载流子收集和传输的作用, 又能够起到改善器件稳定性的作用^[17,18]. Ag 电极相对于 Al 电极, 具有反射能力强和化学性质稳定的优点, 被广泛应用于制备反向有机光电器件领域^[19,20].

针对 Ca 和 Al 所存在的问题, 本文采用 BCP 代替 Ca 作为金属电极的修饰层, 采用 Ag 电极代替 Al 电极作为聚合物光伏器件的背电极; 采用 PTB7 和 PC71BM 的共混膜作为器件的光敏层, PEDOT : PSS 作为器件的空穴传输层, 制备结构为 ITO/PEDOT : PSS/PTB7 : PC71BM/BCP/Ag 的光伏器件, 研究 BCP 薄膜厚度对于器件光电转换效率和寿命的影响; 为了更好地说明 BCP/Ag 复合电极的器件性能, 制备结构为 ITO/PEDOT : PSS/PTB7 : PC71BM/Ca/Al 的器件作为参照对比器件, 重点研究不同厚度 BCP 薄膜对于器件效率的影响. 为了进一步说明 BCP/Ag 复合电极对于可见光反射的优势, 研究了两个复合电极对于太阳光的反射, 器件寿命测试结果说明了采用 BCP/Ag 复合电极代替 Ca/Al 复合电极所具有的优势.

2 研究方法

2.1 实验材料

PTB7 和 PC71BM 分别购于 1-material 公司和 Sigma-Aldrich 公司; PEDOT : PSS (Clevios P V AI4083) 购于 HC Starck 公司; 三氯甲烷 (ODCB) 和二碘辛烷 (DIO) 购于 Sigma-Aldrich 公司; BCP 购于机光科技公司; Ca, Al 和 Ag 购于 Alfa Aesar 公司.

2.2 器件制备

将 PTB7 和 PC71BM (PTB7 : PC71BM 等于 1 : 1.5) 混合物溶解于 ODCB 有机溶剂中, PTB7 浓度为 $15 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, 3 wt% 的二碘辛烷作为添加剂. 将 ITO 导电玻璃经过乙醇、丙酮、去离子水清洗三遍之后, 用氮气吹干, 并对 ITO 玻璃表面进行紫外臭氧处理 20 min. 首先, 在处理后的 ITO 表面旋涂 30 nm 厚的 PEDOT : PSS 薄膜, 并将薄膜在空气中进行 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理 10 min. 然后在 PEDOT:PSS 薄膜上旋涂 PTB7:PC71BM 混合溶液, 通过控制转速将光敏层薄膜厚度控制在 90 nm, 并将薄膜在手套箱内进行 $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理 15 min. BCP/Ag 复合电极和 Ca/Al 复合电极通过真空热蒸发镀膜机制备, BCP 薄膜厚度根据实验进行调节, 光敏层有效面积为 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$.

标准光源为光强为 $100 \times 10^{-3} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 AM1.5 XES-70S1 型标准光源模拟器 (日本 SAN-EI 公司), 电流密度-电压 (J - V) 曲线由 Keithley 2400 半导体测试系统测得, 薄膜的吸收光谱由岛津 UV-3101 型吸收光谱仪测量, 所有测试都在大气环境和常温下进行, 器件寿命研究在手套箱内进行.

3 结果分析

首先研究了不同厚度的 BCP 修饰层对器件性能的影响. 制备的器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC71BM/BCP/Ag, 器件结构和能级如图 1 所示.

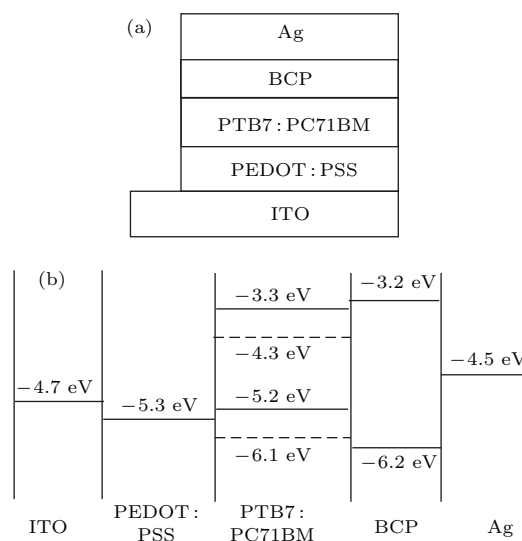


图1 (a) 器件结构; (b) 材料的能级

Fig. 1. (a) The schematic of the polymer solar cell; (b) energy level diagram of the device.

表1 采用不同厚度BCP薄膜作为阴极修饰层和Ca作为阴极修饰层的器件参数

Table 1. Device characteristic parameters of the devices with different BCP thickness and Ca.

BCP厚度/nm	V_{oc}/V	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$FF/\%$	$PCE/\%$
0	0.7	8.6	43.5	2.62
3	0.75	12.5	60.3	5.65
5	0.76	14.7	61.1	6.82
8	0.76	14.1	61.4	6.58
10	0.75	13.5	60.8	6.16
Ca/Al	0.76	14.1	61.6	6.61

图2(a)为最佳BCP厚度、未插入BCP薄膜和采用Ca作为修饰层的器件的 $J-V$ 曲线,表1为BCP/Ag复合电极器件的性能参数.从图2(a)和表1中可以看出,BCP薄膜的不同厚度对于器件性能有很大的影响.在未插入金属电极修饰层时,器件的 PCE 只有2.62%,开路电压(V_{oc})、短路电流(J_{sc})和填充因子(FF)分别为0.7 V, 8.6 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和43.5%.而在插入BCP作为金属电极修饰层之后,器件性能有了很大的提升,当BCP厚度为5 nm时,达到了最佳的光伏性能,相应的 PCE , V_{oc} , J_{sc} 和 FF 分别为6.82%, 0.76 V, 14.7 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和61.1%.随着厚度的进一步增加,器件的性能呈现出轻微的降低.当厚度在8 nm时,效率降低了4%左右,当厚度达到10 nm时,降低比例也不超过10%.以上实验数据证明,BCP作为阴极修饰层的器件具有厚度调控窗口较大的优势,为今后工业中大规模制备打下了基础.图2(b)是采用最佳参数BCP/Ag和Ca/Al复合电极器件的 EQE 曲线.通过图2(b)可以看出,采用Ca/Al作为复合电极的器件光谱响应达到了62%,采用BCP/Ag作为复合电极的器件 EQE 有所提高,达到了68%.两个器件较高的外量子效率,说明器件的短路电流与 EQE 曲线具有较好的匹配度.而BCP/Ag作为复合电极的器件外量子效率相对于Ca/Al复合电极的器件有了一定程度的提升,说明BCP/Ag具有较好的载流子收集和传输的能力,同时能够进一步降低电子传输势垒^[21].而两个器件的 EQE 曲线形状和位置变化很少,说明光敏层内部的吸收、载流子产生和传输基本没有受到影响^[22].因此,BCP电极修饰层的引入并未对光敏层的光吸收和内部结构产生影响,而器件性能的提升主要是由于增大了金属电极的电子收集和传输的效率.从另一个角度分析,可能是因为BCP/Ag较高的光反射性改善了

太阳光在薄膜内部的吸收,所以提高了器件的光电转换效率.为了研究BCP/Ag作为复合金属电极是否具有改善光反射的作用,后期工作将会进一步研究BCP/Ag的光反射特性.

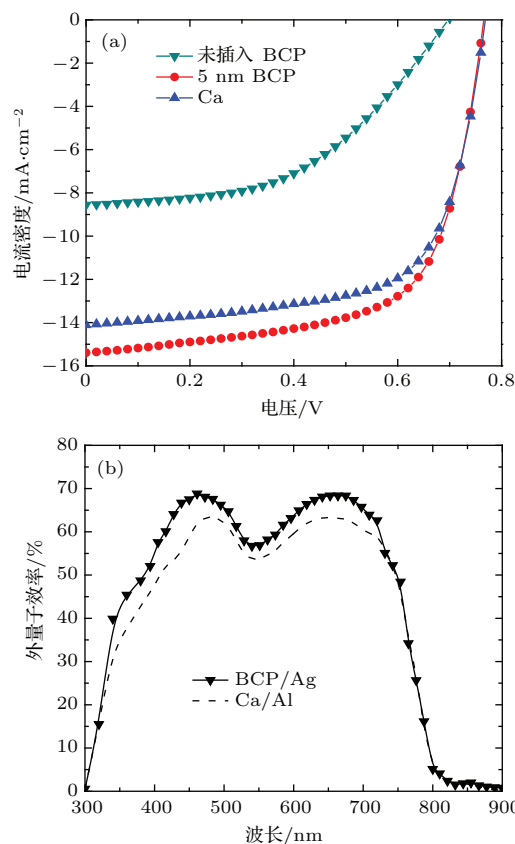


图2 (网刊彩色) (a)采用最佳BCP厚度和未插入BCP薄膜的器件的 $J-V$ 曲线,采用Ca作为阴极修饰层的器件作为参照;(b)采用BCP/Ag和Ca/Al作为复合电极的器件的外量子效率(EQE)曲线

Fig. 2. (color online) (a) Current density-voltage characteristics based on BCP with the optimized thickness, free BCP and Ca respectively; (b) corresponding external quantum efficiency curves for (a).

图3是BCP/Ag和Ca/Al两个复合薄膜的反射光谱.可以看出BCP/Ag复合薄膜具有较高的反射率,通过origin积分反射光谱曲线所包围的面积发现,BCP/Ag复合薄膜的反射率相对于Ca/Al复合薄膜提高了大约12%,尤其是在长波长波段.所以较高的反射率解释了为什么采用BCP/Ag复合电极的光伏器件比Ca/Al复合电极的光伏器件具有较高的短路电流的原因.结合外量子效率曲线和反射光谱曲线可知,BCP/Ag复合电极器件比Ca/Al复合电极器件有较高的外量子效率,说明采用BCP/Ag复合电极后,器件对于可见光的利用率得到了提高^[23].

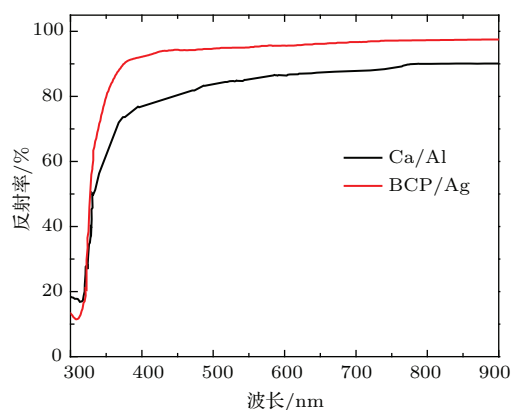


图3 (网刊彩色) BCP/Ag 和 Ca/Al 复合电极的反射光谱
Fig. 3. (color online) The reflectivity of the electrodes BCP/Ag, Ca/Al on top of fused silica.

由于 Ca 和 Al 具有较活泼的化学性质, 极易与周围环境微量的水和氧发生氧化反应生成 Ca 和 Al 的氧化物, 破坏复合电极的载流子收集和传输的性能, 同时容易造成复合薄膜电极的缺陷而导致激子湮没, 所以解决复合电极的抗氧化性对于改善聚合物光伏器件的稳定性至关重要. BCP 和 Ag 都具有较好的稳定性, 采用 BCP/Ag 复合电极代替 Ca/Al 复合电极, 可以有效提高器件的稳定性, 所以本部分工作重点是研究 BCP/Ag 复合电极器件的稳定性. 首先采用 BCP 最佳厚度制备器件, Ca/Al 复合电极器件和未插入 BCP 的器件作为参照器件. 图 4 为三组器件的寿命衰减曲线, 插入图为归一化效率-时间衰减曲线, 所有测试全部在空气环境中完成. 从衰减测试可知, 采用 Ca/Al 复合电极的器件具有较大的衰减速率, 在空气中静置 50 h 后, 器件的衰减比例几乎达到 70%; 而采用 BCP/Ag 复合电极代替 Ca/Al 复合电极的器件衰减速率大幅降低, 在 50 h 的静置之后, 器件的归一化效率仍然有 75% 左右, 且衰减速率几乎和未插入 BCP 修饰层的衰减速率相当. 实验结果证明, BCP 具有较好的稳定性, 在 50 h 的测试过程中, 器件的光电转换效率的衰减较小.

文献 [24, 25] 报道, 采用 Ca 作为修饰层的器件相对于采用 LiF 作为修饰层的器件衰减速率较高, 本实验结果基本与文献 [24, 25] 报道的结果相同. 采用 Ca/Al 复合电极器件的较快衰减速率除了因为 Ca 和 Al 两种材料在空气中易于被氧化而降低了载流子收集和传输能力之外, 另一个原因是在真空蒸镀过程中, Ca 原子容易嵌入光敏层表面, 破坏光敏层表面的完整性, 从而导致光敏层形成缺陷并降低器件的效率 [26]. 相反, BCP 属于

有机材料, 在光敏层/BCP 界面能够形成较好的接触, 所以 BCP/Ag 复合电极的器件在效率和寿命方面具有较大的优势. 我们在测试过程中发现, Ca/Al 复合电极器件效率降低的主要原因是短路电流和填充因子的迅速降低, 而开路电压降低较小. 开路电压的主要决定因素是 PTB7 的最高被占有能级 (HOMO) 和 PC71BM 的最低未被占有能级 (LUMO) 之差 [27,28], 开路电压较小的变化说明器件光敏层的化学性质和物理性质较稳定. 而短路电流和填充因子主要由载流子的收集和传输决定 [29,30], 所以短路电流和填充因子的大幅降低也从另一个角度说明了 Ca/Al 复合电极的不稳定性造成了金属电极的载流子收集和传输效率的降低, 进而影响了器件的性能.

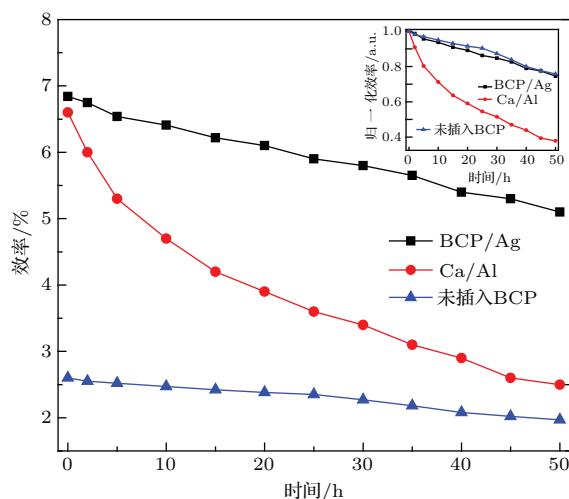


图4 (网刊彩色) 采用不同缓冲层的器件效率-时间曲线, 插入图为相应器件的归一化效率-时间曲线
Fig. 4. (color online) The PCE-time curve with the different BCP thickness and the insert figure with the normalized PCE-time curve.

4 结 论

本文采用 BCP/Ag 复合电极代替 Ca/Al 复合电极, 采用 PTB7 : PC71 BM 作为光敏层, 制备了结构为 ITO/PEDOT : PSS/PTB7 : PC71BM/BCP/Ag 的光伏器件, 重点研究了不同 BCP 薄膜厚度对于器件光电转换效率和稳定性的影响. 研究发现, 5 nm 厚的 BCP 薄膜可以起到改善光敏层和金属电极之间载流子收集和传输的作用, 提高了器件的光电转换效率. 对 BCP/Ag 复合薄膜和 Ca/Al 复合薄膜的反射光研究发现, BCP/Ag 对于太阳光具有较高的反射率, 尤其是红光波段的反射效果更好. 所以相对于 Ca/Al 复合电

极的器件, 采用BCP/Ag复合电极能够进一步提高器件对于太阳光的利用. 器件稳定性研究发现, 相对于Ca/Al复合电极, BCP/Ag复合电极具有较高的化学稳定性, 所以采用BCP/Ag复合电极的器件在空气中的稳定性方面具有较高的优势. 本文的研究说明, 采用BCP/Ag复合电极代替Ca/Al复合电极的器件, 在光电转换效率和稳定性方面具有较高的性能.

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] Liu Z F, Zhao S L, Xu Z, Yang Q Q, Zhao L, Liu Z M, Chen H T, Yang Y F, Gao S, Xu X R 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 068402 (in Chinese) [刘志方, 赵谔玲, 徐征, 杨倩倩, 赵玲, 刘志民, 陈海涛, 杨一帆, 高松, 徐叙塔 2014 物理学报 **63** 068402]
- [4] Li Y F 2012 *Acc. Chem. Res.* **45** 723
- [5] Williams G, Wang Q, Aziz H 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 2239
- [6] Ma W L, Yang C Y, Gong X, Lee K H, Heeger A J 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1617
- [7] He Z, Zhong C, Su S, Xu M, Wu H, Cao Y 2012 *Nat. Photon.* **6** 591
- [8] Guo X, Zhang M, Ma W, Ye L, Zhang S Q, Liu S J, Ade H, Huang F, Hou J H 2014 *Adv. Mater.* **26** 4043
- [9] You J B, Dou L, Yoshimura K, Kato T, Ohya K, Moriarty T, Emery K, Chen C C, Gao J, Li G, Yang Y 2013 *Nat. Commun.* **4** 1446
- [10] Pan H B, Zuo L J, Fu W F, Fan C C, Andreasen B, Jiang X Q, Norrman K, Krebs F C, Chen H Z 2013 *Org. Electron.* **14** 797
- [11] Shrotriya V, Li G, Yao Y, Chu C W, Yang Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 073508
- [12] Zhao C, Qiao X F, Chen B B, Hu B 2013 *Org. Electron.* **14** 2192
- [13] Chen B B, Qiao X F, Liu C M, Zhao C, Chen H C, Wei K H, Hu B 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 193302
- [14] Huang Z Y, Li G L, Li K, Zhen H Y, Shen W D, Liu X D, Liu X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 048801 (in Chinese) [黄卓寅, 李国龙, 李衍, 甄红宇, 沈伟东, 刘向东, 刘旭 2012 物理学报 **61** 048801]
- [15] Alberto M O, Xavier E, Rafael B, Jordi M 2013 *Adv. Opt. Mater.* **1** 37
- [16] Liu X D, Xu Z, Zhang F J, Zhao S L, Zhang T H, Gong W, Yan G, Kong C, Wang Y S, Xu X R 2011 *Chin. Phys. B.* **20** 068801
- [17] Verploegen E, Mondal R, Bettinger C J, Sork S, Tongey M F, Bao Z N 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 3519
- [18] Mihailetschi V D, Xie H X, Boer B D, Koster L J A, Blom P W M 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 699
- [19] He Z C, Zhong C M, Su S J, Xu M, Wu H B, Cao Y 2012 *Nat. Photon.* **6** 591
- [20] Li Q, Li H Q, Zhao J, Huang J, Yu J S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 128803 (in Chinese) [李青, 李海强, 赵娟, 黄江, 于军胜 2013 物理学报 **62** 128803]
- [21] Manceau M, Chambon S, Rivaton A, Gardette J L, Guillerez S, Lemaître N 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 1572
- [22] Gallardo D E, Bertoni C, Dunn S, Gaponik N, Eychmüller A 2007 *Adv. Mater.* **19** 3364
- [23] Schafferhans J, Baumann A, Wagenpfahl A, Deibel C, Dyakonov V 2010 *Org. Electron.* **11** 1693
- [24] Tavakkoli M, Ajeian R, Badrabad M N, Ardestani S S, Feiz S M H, Nasab K E 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 1964
- [25] Das A J, Narayan K S 2013 *Adv. Mater.* **25** 2193
- [26] Cai W Z, Gong X, Cao Y 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. C* **94** 114
- [27] Zhao G J, He Y J, Li Y F 2010 *Adv. Mater.* **22** 4355
- [28] Zhao G J, He Y J, Xu Z, Hou J H, Zhang M J, Min J, Chen H Y, Ye M F, Hong Z R, Yang Y, Li Y F 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 1480
- [29] Yang X N, Loos J, Veenstra S C, Verhees W J H, Wienk M M, Kroon J M, Michels M A J, Janssen R A J 2005 *Nano Lett.* **5** 579
- [30] Krebs F C, Tromholt T, Jørgensen M 2010 *Nanoscale* **2** 873

Effects of bathocuproine/Ag composite anode on the performances of stability polymer photovoltaic devices*

Yang Bing-Yang¹⁾²⁾ He Da-Wei^{1)2)†} Wang Yong-Sheng^{1)2)‡}

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 19 November 2014; revised manuscript received 22 December 2014)

Abstract

In this work, the composite anode of BCP/Ag replaces the composite anode of Ca/Al, and the PTB7 : PC71BM acts as an active layer for polymer solar cells. Calcium (Ca) is not a desirable candidate as electron extraction layer (EEL) for long-term stability polymer solar cells (PSCs) on account of its nature of active metal. And then, due to the poor stability of Al, which is not a desirable candidate as electrode, the bathocuproine (BCP) layer acts as an exciton blocking layer in organic device such as OLEDs and small molecule solar cells, which has a k value that is close to zero for a broad range of wavelengths. The Ag has the nature of better chemical stability and conductivity than Al. In the device architecture described below, we replace the typical back metal electrode composed of a thin Ca layer and a thicker Al electrode by a few nanometer thick bathocuproine (BCP) layer and a thick 150 nm Ag layer. We investigate the effects of BCP thickness on the power conversion efficiency (PCE) and stability. The results reveal that the photovoltaic performances are improved, and a PCE of 6.82% at the 5 nm of BCP thickness, higher than the PCE of Ca/Al acted composite anode, is achieved. The substitution of BCP for Ca, can largely enhance light harvesting and exhibits an optimal light absorption by the active layer. This enhanced reflectivity of the buffer layer/electrode back contact results in an increase of the short circuit current. Compared with the devices of Ca/Al composite anode, it increases J_{sc} and external quantum efficiency with BCP/Ag composite anode. At the same time, it has the better stability of BCP/Ag composite anode of device, and almost the same PCE decrease ratio as free BCP devices and significantly improves the stability compared with Ca/Al composite anode. The stability test shows the better stability of BCP/Ag as composite anode than that of Ca/Al composite anode. The PCE of the device with Ca/Al as composite anode rapidly decreases by about 70% after 50 hour servicing due to the poor stabilities of Ca and Al. The device with BCP/Ag as composite anode shows favorable stability, owing to the PCE moderate decrease by less than 30% after the same story time. Our results indicate that substitution of BCP/Ag for Ca/Al composite anode is an alternative candidate for high performance and longterm photo stability PSCs.

Keywords: polymer solar cells, composite anode, charge carrier

PACS: 88.40.H-, 88.40.jr, 84.37.+q, 82.35.Cd

DOI: 10.7498/aps.64.108801

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CB932700, 2011CB932703), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61335006, 61378073), and the Beijing Natural Science Foundation, China (Grant No. 4132031).

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

‡ Corresponding author. E-mail: yshwang@bjtu.edu.cn