

文章编号: 0254-0096(2020)04-0026-04

# 高性能厚膜倒置聚合物太阳电池

罗国平

(广东石油化工学院理学院, 茂名 525000)

**摘 要:** 采用 300 nm PffBT4T-2OD:PC<sub>71</sub>BM 活性层, 分别制备倒置结构和正装结构聚合物太阳电池作对比研究。研究发现, 2 种器件的光电特性具有明显差异。实验测量外量子效率、内量子效率和模拟计算结果表明, 这种差距受光吸收效率的影响较小, 即使载流子迁移率不平衡, 倒置器件也拥有更高的内量子效率。载流子收集效率较低是降低正装器件内量子效率, 进一步减小短路电流密度和填充因子的主要因素。

**关键词:** 聚合物太阳电池; 厚膜; 载流子; 光电转换效率

**中图分类号:** TM914.4

**文献标志码:** A

## 0 引 言

聚合物太阳电池作为目前研究的下一代新型薄膜太阳电池中的重要一类, 近年来受到广泛关注, 其光电转换效率已达 16% 以上<sup>[1]</sup>。材料来源广、可溶液加工、易于实现大面积柔性器件、兼容卷对卷生产工艺是其显著优势<sup>[2-3]</sup>。聚合物太阳电池的光吸收层通常是由聚合物电子给体和电子受体构成的具有互穿网络的本体异质结。光吸收层一般只有 100 nm, 而采用卷对卷技术需要相对较厚的光吸收层来确保有效的吸收, 且允许一定的厚度偏差<sup>[4]</sup>。光活性层的厚度与器件的光电转换效率之间的矛盾却难以调和。增加活性层厚度可提高器件的光吸收效率, 同时也可能会增加载流子的复合损耗, 造成短路电流密度的损失和填充因子的下降, 进而降低光电转换效率<sup>[5]</sup>。因此, 有必要通过设计新型电子给体、形貌调控、界面修饰和新颖器件结构等方式来制备高性能的厚膜电池器件<sup>[6]</sup>。

尽管国内外研究者最近在开发高性能的共轭聚合物材料方面做了许多工作, 只有少数基于 300 nm 甚至更厚活性层的聚合物太阳电池能获得 10% 以上的光电转换效率<sup>[7]</sup>。本文以 300 nm 厚的 PffBT4T-2OD:PC<sub>71</sub>BM 作为本体异质结, 制备倒置结构和正装结构聚合物太阳电池。倒置器件实现 10.74% 的光电转换效率, 而正装器件的光电转换效率仅为 5.93%。本文采用实验和理论计算的方法对两者差异进行分析。

## 1 实 验

### 1.1 材料与试剂

本研究所用 Glass/ITO 衬底来自深圳南玻集团, 方块电阻为 15  $\Omega/\square$ , ITO 厚度为 130 nm。聚合物电子给体材料 PffBT4T-2OD 和阴极界面材料 PFN 购自 1-material Chemscitech Inc. (St-Laurent, Quebec, Canada), PEDOT:PSS (Baytron P VP AI 4083) 购自 H. C. Starck Clevios GmbH, 1, 8-二碘辛烷(DIO)、氯苯(CB)、氧化物(MoO<sub>3</sub>)和富勒烯衍生物(PC<sub>71</sub>BM) 购自 Sigma-Aldrich(美国), 甲醇(色谱纯) 购自天津市四友精细化学品有限公司。所用给体和受体材料的化学结构式如图 1 所示。

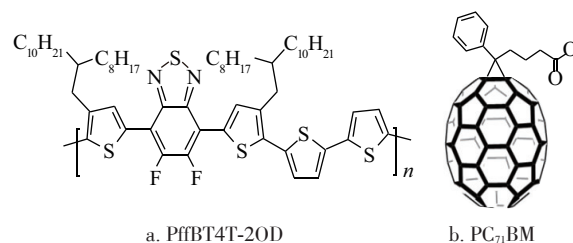


图 1 给体和受体材料的化学结构式

Fig. 1 Chemical structures of donor and acceptor materials

### 1.2 器件制备与测试

先在 ITO 玻璃衬底的背面刻上标号, 然后依次用丙酮、洗液、去离子水和异丙醇各超声清洗 15 min, 之后

收稿日期: 2017-10-11

基金项目: 茂名市科技计划(2017309, mm2017000007); 广东石油化工学院科研基金(2017rc20)

通信作者: 罗国平(1988—), 男, 博士、讲师, 主要从事光电材料与器件方面的研究。guopingluo@126.com

将衬底移入 80 ℃烘箱中烘干备用。PffBT4T-2OD 与 PC<sub>71</sub>BM 按质量比 1.0: 1.4 配制, 以氯苯为溶剂, PffBT4T-2OD 浓度为 7 mg/mL, 按与溶剂的体积比(97:3)加入适量的 DIO, 100 ℃加热搅拌 3 h 以上备用。PFN 以 2 mg/mL 的浓度溶解于甲醇溶液中, 加入少量乙酸促进溶解。正装器件的 ITO 衬底经氧气等离子体处理 5 min 后以 2500 r/min 旋涂 40 nm 厚的 PEDOT:PSS, 接着在空气中以 150 ℃加热 15 min, 随后移入充满 N<sub>2</sub> 的布劳恩手套箱。倒置器件的 ITO 衬底无需等离子体处理, 直接传入手套箱中以 2000 r/min 在其表面旋涂 10 nm 厚的 PFN。旋涂 PffBT4T-2OD:PC<sub>71</sub>BM 时, 控制膜厚在 300 nm, 然后放到中间过渡仓中抽干活性层中残留的添加剂 DIO。将旋涂好活性层薄膜的衬底放入真空蒸镀仓内, 在低于 10<sup>-4</sup> Pa 的真空度下蒸镀电极。倒置器件蒸镀 10 nm 的 MoO<sub>3</sub> 和 100 nm 的 Ag 电极。而正装器件蒸镀 10 nm 的 Ca 和 100 nm 的 Al 电极。器件的面积由电极掩模板确定为 0.16 cm<sup>2</sup>。蒸镀完金属电极的器件用环氧树脂固化剂和透明盖玻片经紫外固化进行封装。除 PEDOT:PSS 在空气中旋涂加热外, 其余器件制备过程均在布劳恩手套箱中完成。

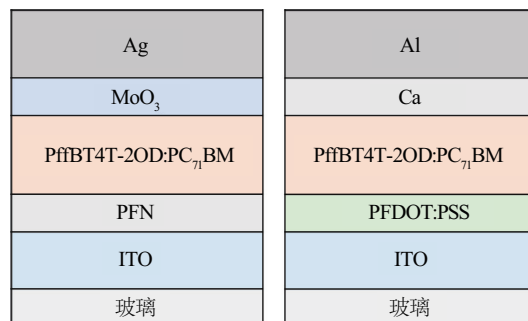
聚合物太阳电池的光电转换效率在太阳模拟器(XES-70S1, San-Ei Electric Co.)的照射下进行测试, 测试条件为 1 个太阳, AM 1.5G, 光照强度为 100 mW/cm<sup>2</sup>。光照强度采用美国可再生能源实验室校准过的单晶硅参考电池进行校正。光照下的电流密度-电压(*J-V*)特性曲线用 Keithley 2400 电流电压源记录。外量子效率光谱采用经校准过的单晶硅参考电池校正后的太阳电池-光探测响应测试系统(QE-R, Enlitech)进行测试。PEDOT:PSS 和活性层的厚度由表面轮廓仪(Tenco, Alpha-500)确定。蒸镀电极的厚度由石英晶体膜厚计(STM-100/MF, Sycon)进行监控。

## 2 结果和讨论

### 2.1 厚膜器件的 *J-V* 特性曲线

本文采用 2 种器件结构来研究厚膜聚合物太阳电池的性能。倒置器件结构为: 玻璃/ITO/PFN/PffBT4T-2OD:PC<sub>71</sub>BM/MoO<sub>3</sub>/Ag, 而正装器件结构为: 玻璃/ITO/PEDOT:PSS/PffBT4T-2OD:PC<sub>71</sub>BM/Ca/Al, 如图 2 所示。光照下厚膜聚合物太阳电池的 *J-V* 特性曲线如图 3 所示, 相应的光电性能参数总结于表 1。倒置器件的开路电压为 0.77 V, 短路电流密度为 19.53 mA/cm<sup>2</sup>, 填充因子为 71.4%, 光电转换效率为 10.74%。而正装器件的

开路电压为 0.74 V, 短路电流密度为 16.15 mA/cm<sup>2</sup>, 填充因子为 49.6%。正装器件各性能参数均比倒置器件的更低, 特别是短路电流密度和填充因子。



a. 倒置

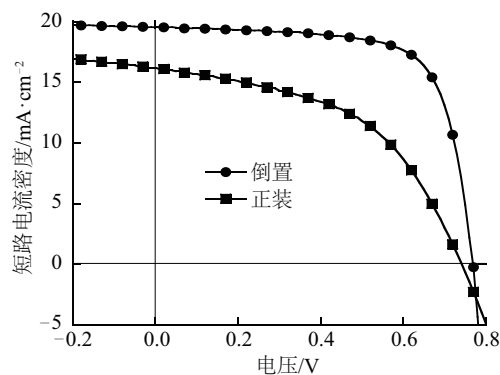
b. 正装

图2 倒置和正装聚合物太阳电池的结构示意图

Fig. 2 Schematic drawing of inverted and conventional polymer solar cells

表1 在 AM 1.5G, 100 mW/cm<sup>2</sup> 光照下的光电性能Table 1 Photovoltaic parameters measured under AM 1.5G, 100 mW/cm<sup>2</sup> illumination

器件结构	倒置	正装
开路电压/V	0.77	0.74
短路电流密度/mA·cm <sup>-2</sup>	19.53	16.15
填充因子/%	71.4	49.6
能量转换效率/%	10.74	5.93

图3 在 AM 1.5G, 100 mW/cm<sup>2</sup> 光照下的 *J-V* 特性曲线Fig. 3 *J-V* characteristics measured under AM 1.5G, 100 mW/cm<sup>2</sup> illumination

### 2.2 厚膜器件的外量子效率

聚合物太阳电池的外量子效率( $\eta_{EQE}$ )定义为活性层光吸收效率( $\eta_{ABS}$ ), 激子扩散效率( $\eta_{ED}$ ), 激子分离效率( $\eta_{CT}$ )和电荷收集效率( $\eta_{CC}$ )的乘积, 即  $\eta_{EQE} = \eta_{ABS} \eta_{ED} \eta_{CT} \eta_{CC}$ 。厚膜聚合物太阳电池的外量子

效率如图 4 所示。倒置器件在主要吸收区域(400~700 nm)具有较高的外量子效率,特别是在 500~620 nm 波段,外量子效率可达 80%以上。而正装器件的外量子效率在主要吸收区域均比倒置器件的更低。正装器件的外量子效率最大值位于 510 nm 波长,仅为 70.7%。倒置器件和正装器件由外量子效率和 AM1.5G 光谱积分计算得到的短路电流密度分别为 18.92 和 15.79 mA/cm<sup>2</sup>,与  $J$ - $V$  特性曲线导出的实验数据十分接近,误差约为 3%。

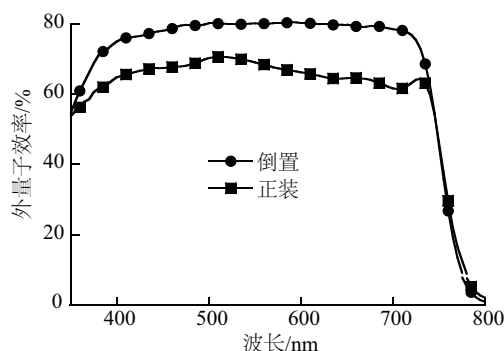


图 4 厚膜器件的外量子效率

Fig. 4 External quantum efficiency characteristics of thick film devices

外量子效率光谱的形状受到光学效应的调控,如器件内部的干涉和除活性层之外的附加吸收。外量子效率的差异可能来源于 2 个方面,一是活性层的光吸收效率,二是器件的内量子效率。先假设 2 种器件的内量子效率均为 100%,采用一维光学传输矩阵法<sup>[8]</sup>分析 2 种器件活性层的光吸收效率。计算得到器件最大短路电流密度随活性层厚度的变化趋势,如图 5 所示。当活性层厚度为 300 nm,倒置器件和正装器件的最大短路电

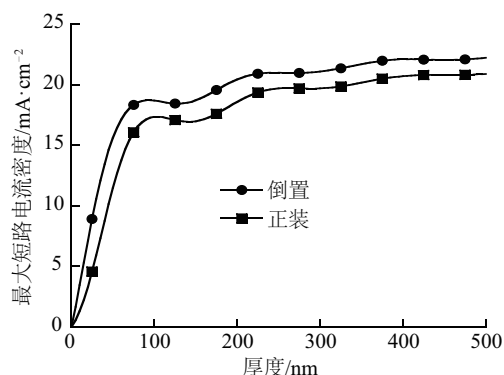


图 5 最大短路电流密度与 PffBT4T-2OD:PC<sub>71</sub>BM 厚度的关系

Fig. 5 Maximum  $J_{sc}$  versus thickness of PffBT4T-2OD:PC<sub>71</sub>BM blend films

流密度分别为 21.11 和 19.71 mA/cm<sup>2</sup>。表明器件结构会影响活性层的光吸收效率,倒置器件具有更高的光吸收效率。倒置器件和正装器件短路电流密度的实验值与计算值的比值分别为 92.52% 和 81.94%,说明倒置器件和正装器件的内量子效率并不一致。

### 2.3 厚膜器件的内量子效率

聚合物太阳能电池的内量子效率( $\eta_{IQE}$ )定义为电极抽取的电子数与活性层吸收的光子数的比值,即  $\eta_{IQE} = \eta_{EQE} / \eta_{ABS} = \eta_{ED} \eta_{CT} \eta_{CC}$ 。通过测量器件的反射率,计算电极和界面层的附加吸收,根据公式  $\eta_{ABS} = 1 - \text{反射率} - \text{附加吸收}$ ,可得到活性层的净吸收<sup>[8]</sup>。进一步得到厚膜聚合物太阳能电池的内量子效率,如图 6 所示。倒置器件和正装器件的内量子效率在 420~710 nm 波段都表现得十分平坦,平均的内量子效率分别为 87% 和 77%,而内量子效率的最大值分别为 90% 和 80%。聚合物太阳能电池的激子扩散效率和激子分离效率接近 100%。由此可见,倒置器件对载流子的收集效率更高、电学性能更好。多种因素都可能造成聚合物太阳能电池载流子收集效率的下降,如载流子迁移率偏低<sup>[9]</sup>、载流子传输不平衡<sup>[10]</sup>、载流子分布不均和电极/活性层之间未形成欧姆接触等。PffBT4T-2OD:PC<sub>71</sub>BM 本体异质结的空穴迁移率比电子迁移率高一个数量级左右,倒置器件仍具有较高内量子效率,可见载流子传输不平衡的影响较小。正装器件载流子收集效率较低的原因还有待进一步探究。

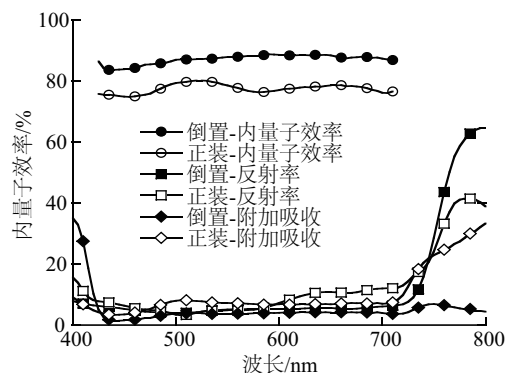


图 6 厚膜器件的内量子效率、反射率和附加吸收

Fig. 6 Internal quantum efficiency, reflectance and parasitic absorption characteristics of thick film devices

## 3 结 论

本实验以 300 nm PffBT4T2OD:PC<sub>71</sub>BM 本体异质结为基础,制备倒置和正装聚合物太阳能电池器件。2 种器件的光电性能参数表现出显著差异,倒置器件和正装器

件的光电转换效率分别为 10.74% 和 5.93%。实验和模拟结果表明,即使载流子迁移率不平衡,倒置器件仍具有较高的内量子效率,获得  $19.53 \text{ mA/cm}^2$  的短路电流密度和 71.4% 的填充因子。载流子收集效率较低是造成正装器件内量子效率下降,进一步减小短路电流密度和填充因子的主要因素。高迁移率的聚合物电子给体有望用于制备高性能的倒置厚膜器件。

### [参考文献]

- [1] XU X P, FENG K, BI Z Z, et al. Single-junction polymer solar cells with 16.35% efficiency enabled by a platinum (II) complexation strategy [J]. *Advanced materials*, 2019, 31(29): 1901872.
- [2] LI G, ZHU R, YANG Y. Polymer solar cells[J]. *Nature photonics*, 2012, 6(3): 153-161.
- [3] 李永舫. 聚合物太阳电池高效共轭聚合物给体和富勒烯受体光伏材料[J]. *高分子通报*, 2011(10): 33-49.
- LI Y F. High efficiency Conjugated polymer donor and fullerene derivative acceptor photovoltaic materials for polymer solar cells[J]. *Polymer bulletin*, 2011(10): 33-49.
- [4] ZHAO J B, LI Y K, YANG G F, et al. Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents [J]. *Nature energy*, 2016, 1(2): 15027.
- [5] CABANETOS C, EL LABBAN A, BARTELT J A, et al. Linear side chains in benzo[1,2-b:4,5-b'] dithiophene-thieno[3,4-c] pyrrole-4, 6-dione polymers direct self-assembly and solar cell performance [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(12): 4656-4659.
- [6] 彭瑛, 李永舫. 聚合物太阳电池阴极修饰层研究进展[J]. *中国科学:化学*, 2017, 47(5): 532-553.
- PENG Y, LI Y F. Research progress of cathode buffer layers of the polymer solar cells [J]. *Scientia sinica: chimica*, 2017, 47(5): 532-553.
- [7] LIU Y H, ZHAO J B, LI Z K, et al. Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells [J]. *Nature communications*, 2014, 5: 5295.
- [8] BURKHARD G F, HOKE E T, MCGEHEE M D. Accounting for interference, scattering, and electrode absorption to make accurate internal quantum efficiency measurements in organic and other thin solar cells [J]. *Advanced materials*, 2010, 22(30): 3293-3297.
- [9] MATTIAS A L, CHRISTIAN M, BADADA B H, et al. Mobility and fill factor correlation in geminate recombination limited solar cells [J]. *Journal of applied physics*, 2011, 110(2): 024509.
- [10] TRESS W, MERTEN A, FURNO M, et al. Correlation of absorption profile and fill factor in organic solar cells: the role of mobility imbalance [J]. *Advanced energy materials*, 2013, 3(5): 631-638.

## HIGH EFFICIENCY THICK FILM INVERTED STRUCTURE POLYMER SOLAR CELLS

Luo Guoping

(College of Science, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

**Abstract:** Using 300 nm thick PffBT4T2OD:PC71BM active layer, inverted and conventional structure polymer solar cells were prepared for comparative study. The results indicate that the photovoltaic characteristics is significant difference among the two type of devices. The experimental external and internal quantum efficiency and simulated results show that light absorption efficiency has unobvious influence on the difference. The inverted device has better internal quantum efficiency even if the carrier mobility is unbalanced. The lower charge carriers collection efficiency is the main reason to reduce the internal quantum efficiency and further decrease the short circuit current density and fill factor of conventional devices.

**Keywords:** polymer solar cells; thick films; charge carriers; power conversion efficiency