

掺杂 ZnO 薄膜作为电子传输层的高效聚合物光伏电池研究

王传坤¹ 李萌² 马恒² 张星¹

(1.兴义民族师范学院,兴义 562400;2.河南省光伏材料重点实验室,新乡 453007)

摘要 采用 Al 或 Mg 掺杂 ZnO 作为电子传输层层,制备了基于 P3HT:PCBM 的聚合物太阳能电池(PSCs)。采用原子力显微镜和紫外-可见分光光度计研究了 Al、Mg 浓度对传输层表面形貌和光学性能的影响。结果表明:Al 或 Mg 掺杂浓度对器件的性能有一定的影响。掺杂质量为 3% 的 Al 掺杂 ZnO 层太阳能电池光电转化效率最高为 1.96%。通过 Al 或 Mg 掺杂 ZnO 层作为电子传输层太阳能电池性能的研究,结果表明器件性能与活性层与电子传输层界面材料粗糙度有关。

关键词 聚合物太阳能电池,铝掺杂 ZnO,镁掺杂 ZnO,阴极缓冲层

Efficient PSCs using doped ZnO composite film as cathode buffer layer

Wang Chuankun¹ Li Meng² Ma Heng² Zhang Xing¹

(1.Xingyi Normal University for Nationalities,Xingyi 562400;
2.Henan Key Laboratory of Photovoltaic Materials,Xinxiang 453007)

Abstract Polymer solar cells (PSCs) based on P3HT:PCBM bulk heterojunction was fabricated using aluminum (Al) or magnesium (Mg) doped ZnO as cathode buffer layer. The influences of Al or Mg concentration on the surface morphology of buffer layer and optical properties were investigated by atomic force microscopy and UV/visible spectrophotometer. The results indicated that Al or Mg concentration had a certain influence on characteristics of the device. The effects of Al or Mg concentration in cathode buffer layer were also observed in the J - V (current density-voltage) characteristics of the PSCs. The solar cell using Al doped ZnO layer with doping concentration of 3wt% shown the best J - V characteristics with the highest power conversion efficiency. These characteristics seem to be correlated with the properties of Al or Mg doped ZnO layer and its interface with the active layer.

Key words polymer solar cells, Al doped ZnO, Mg doped ZnO, cathode buffer layer

有机太阳能电池(OSCs)在光伏领域具有显著的优势,如制作成本较低和可大规模制作,甚至制作成柔性太阳能电池,是第三代光伏发电的潜在目标之一。有机太阳能电池作为一种廉价、清洁、可持续的可再生能源^[1-3],其光电转化效率(PCE)在标准模拟光照下已经达到 17.7%^[4]。但是,要实现大规模的商业化应用,还需要进一步改善大面积的生产和稳定性问题。

有机太阳能电池的光电转化主要包括以下几个过程:(1)活性层材料吸收光子并产生激子同时激子扩散到供体和受体界面;(2)激子在内建电场的作用下分离成空穴和电子;(3)空穴和电子通过相应的通道传输到相应的电极形成电流。分离的空穴和电子

在传输过程中容易复合,为了减少载流子复合损失,同时降低串联电阻。一般在无机电极和有机活性层之间插入空穴传输层或者电子传输层。目前,最常用、利用最广泛的阳极与活性层界面进行改性的空穴输运材料是聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS),该材料具有导电性优越和透明性好等优点^[5-7]。不同研究小组采用 PEDOT:PSS 作为空穴传输层的有机太阳能电池的光电转化效率在 5%~7%^[8]。近年来,以过渡金属氧化物为空穴传输层材料如 MnO_3 ^[9]、 V_2O_5 ^[10-12]、 WO_3 ^[13]等并取得了优异的性能。与空穴传输层相比,电子传输层依然是有机太阳能电池领域研究的热点。ZnO 材料是常见的电子传输层材料,该材料具有良好的

基金项目:国家自然科学基金(61540016);黔西南州科技局项目(2019-2-55);贵州省大学生创新创业项目(201710666037);贵州省教育厅基金(黔教合 KY[2014]318);贵州省科技厅基金(黔科合字 LH[2014]7410)

作者简介:王传坤(1985-),男,硕士,副教授,主要研究方向为有机半导体器件。

光透过性、导电性以及稳定性。同时该材料具有电子迁移率较高,能级与有机材料能级相匹配等特点,通常被用作太阳能电池的电子缓冲层^[14]。Upama等^[15]采用 ZnO 作为电子传输层的有机太阳能电池的光电转化效率为 12%。许多研究者采用不同元素掺杂 ZnO 材料如 Li-ZnO^[16]、Al-ZnO^[17]、Mg-ZnO^[18]等,通过不同元素的掺杂能改变 ZnO 材料的光学带隙、透光度以及导电性等性能。

本研究主要采用蒸镀的方式蒸镀了 Al 或 Mg 掺杂 ZnO 复合膜作为电子传输层, PEDOT:PSS 作为空穴传输层。主要研究 ZnO 中掺杂 Al 或 Mg(3% 或 10%, wt, 质量分数,下同)和未掺杂 ZnO 材料作为电子传输层对器件性能的影响。研究发现 Al 或 Mg 掺杂 ZnO 复合薄膜不仅具有高透明度,而且具有良好的电子输运能力,从而可以对电子传输层/本体异质结(BHJ)的界面性能进行微调,提高光伏性能。经优化的 Al 掺杂 ZnO 复合材料作为有机太阳能电池的电子传输层的器件的光电转化效率和 ZnO 作为电子传输层的器件相比,光电转化效率大大增加了 21.7%。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

ITO 导电玻璃的平均面电阻为 15Ω/□,透光率 85%;供体材料 3-己基噻吩的聚合物(P3HT)、洛阳光电材料有限公司、受体材料为富勒烯衍生物(PCBM),材料发光技术集团;空穴传输层材料聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS),材料发光技术集团;1,2-二氯苯、阴极 Al,上海化学试剂有限公司。

超声清洗机(F-0303 型),深圳市钰洁清洗设备有限公司;蒸镀仪(ZHD-300 型),北京泰科诺科技有限公司;太阳能光谱测试系统(Labtrace2.9),北京赛凡光电科技有限公司;旋涂仪(E24 型),江苏雷博科学仪器有限公司;AFM(1B3E3 型),布鲁克公司。

1.2 样品的制备

有机太阳能电池采用 ITO 导电玻璃作为阳极,在旋涂不同导电薄膜之前,ITO 导电玻璃首先进行清洗,清洗顺序为水洗/丙酮/酒精/去离子水(每次 15min,30℃,超声波)。清洗后的 ITO 导电玻璃在空气中自然干燥。其次在清洗后的 ITO 导电玻璃上旋涂空穴传输层材料 PEDOT:PSS(转速为 1500r/m,15s),PEDOT:PSS 薄膜在空气氛围下保

持 110℃,退火 30min。配制好的活性层溶液(P3HT 10mg、PCBM 9mg、1,2 氯苯 1mL,温度为 50℃,搅拌 20h),转速控制 700r/min,旋涂好的活性层薄膜在 110℃下退火 10min。然后采用电子束沉积法制备 ZnO、Al 掺杂 ZnO(3%、10%,wt,质量分数,下同)、Mg 掺杂 ZnO(3%、10%)/ZnO(99.5%)、Al(99%)和 Mg(99%)作为电子传输层;最后采用蒸镀(真空度 5×10^{-4} Pa)的方式蒸镀 Al(99.995%)电极(100nm)作为阴极。有机太阳能电池的结构和材料能级结构图见图 1。根据 Al 和 Mg 掺杂浓度的不同,所得样品分别记做 ZnO-Al(3%)、ZnO-Al(10%)、ZnO-Mg(3%)和 ZnO-Mg(10%)。

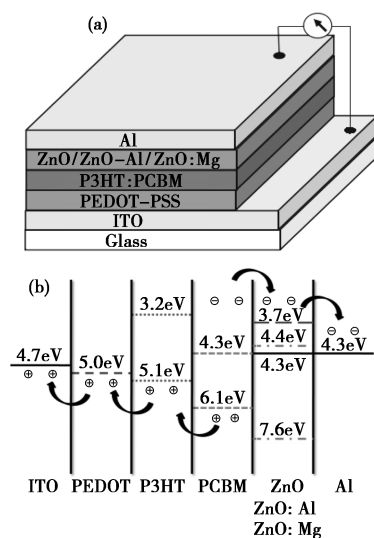


图1 聚合物太阳能电池基本结构(a)和能级图(b)

有机太阳能电池的性能参数测量是采用模拟光源 AM 1.5G, 100mW/cm² 的氙灯(1000W),采用 Keithley 2400 四线法测定有机太阳能电池的性能。不同薄膜材料的光透过率和吸收率由紫外-可见分光光度计测定。有机太阳能电池的内量子效率(IPCE)由光栅单色仪测定。内量子效率按式(1)计算。

$$IPCE = \frac{1240 \times J_{sc}}{\lambda \times P_{in}} \quad (1)$$

式中, J_{sc} 为短路电流密度, A/cm²; λ 为波长, nm; P_{in} 为入射光功率, W/m²。

2 结果与讨论

2.1 J-V 光伏分析

在光照条件下(AM 1.5G), ZnO、ZnO-Al(3%)、ZnO-Al(10%)、ZnO-Mg(3%)和 ZnO-Mg(10%)所制器件的 J-V 光伏曲线见图 2。由图可

见, ZnO-Al(3%)和 ZnO-Mg(3%)所制有机太阳能电池的短路电流密度(J_{sc})与未掺杂时相比,短路电流密度(J_{sc})具有增加的趋势。但随着掺杂浓度的进一步增加(10%),短路电流密度(J_{sc})呈下降趋势,进而导致器件光电转化效率下降。在 Al 或 Mg 掺杂 ZnO 层中,开路电压(V_{oc})不随掺杂浓度的变化而变化。一般认为有机半导体太阳能器件的开路电压是给体的 HOMO 能级和受体的 LUMO 能级差决定,可以表述为式(2)。

$$V_{oc} = \frac{1}{q}([E_{HOMO}^{Donor}] - [E_{LUMO}^{Acceptor}]) - 0.3 \quad (2)$$

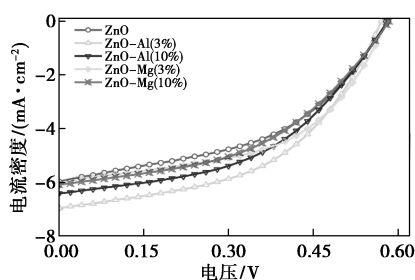


图2 光照条件下(AM 1.5G), ZnO、ZnO-Al(3%)、ZnO-Al(10%)、ZnO-Mg(3%)和 ZnO-Mg(10%)所制器件的 J-V 光伏曲线图

2.2 ZnO 掺杂浓度对所制有机太阳能电池性能的影响

表 1 为 ZnO、ZnO-Al(3%)、ZnO-Al(10%)、ZnO-Mg(3%)和 ZnO-Mg(10%)所制有机太阳能电池的性能参数。

表 1 ZnO、ZnO-Al(3%)、ZnO-Al(10%)、ZnO-Mg(3%)和 ZnO-Mg(10%)所制有机太阳能电池的性能参数

	$V_{oc}/$ mV	$J_{sc}/$ (mA·cm ⁻²)	$FF/$ %	$PCE/$ %	$R_s/$ Ω	$R_{sh}/$ Ω
ZnO	0.58	5.975	46	1.61	937	6212
ZnO-Al(3%)	0.57	6.975	49	1.96	741	9254
ZnO-Al(10%)	0.58	6.425	47	1.77	885	8888
ZnO-Mg(3%)	0.58	5.975	51	1.79	800	8904
ZnO-Mg(10%)	0.58	6.100	46	1.64	926	8804

注: V_{oc} 为开路电压; J_{sc} 为短路电流密度; FF 为填充因子; PCE 为光电转化效率; R_s 为串联电阻; R_{sh} 为并联电阻。

从表 1 可以看出, ZnO 作为电子传输层的有机太阳能电池短路电流密度 J_{sc} 为 5.98 mA/cm², 开路电压 V_{oc} 为 0.58 V, 填充因数 FF 为 46%, 光电转化效率 PCE 为 1.61%。3% Al 掺入 ZnO 后, 有机太阳能电池器件短路电流呈上升的趋势, 其中光电转化效率提高到了 1.96%, 提高了 21.7%。但无论是 Al 掺入 ZnO, 还是 Mg 掺入 ZnO 对有机太阳能电池的开路电压几乎没有影响。通过公式(2)可以看

出, V_{oc} 主要来源于供体的最高占据分子轨道(HOMO)与受体的最低未占据分子轨道(LUMO)之间的能量差。同时发现随着元素浓度的增加, ZnO 掺杂后的有机太阳能电池的光电转化效率呈降低的趋势。造成这种现象的原因可以推测是有机太阳能电池的光电性能下降的趋势与电子传输层电阻率的增加有关。如表 1 所示, Al 和 Mg 掺杂浓度从 3% 上升到 10% 时, 相应的有机太阳能电池串联电阻是从 741 Ω 增加到 885 Ω 和 800 Ω 增加到 926 Ω。这表明元素掺杂 ZnO 对传输层和光学吸收层附近的导电率和界面形貌具有重要影响, 导致泄漏电流较大, 串联电阻较大。

2.3 吸收光谱分析

在 Al 或 Mg 掺杂 ZnO 情况下, ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM 结构的不同电子传输层的吸收光谱图见图 3。由图可见, 与未掺杂 ZnO 器件薄膜吸收谱相比, 在相同波长范围内, ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/ZnO: Al(或 Mg)的薄膜对光的吸收略微增强。吸收强度随掺杂浓度增加而逐渐增大。另外, Al 或 Mg 掺杂的有机太阳能电池薄膜在吸收峰上没有波长位移。

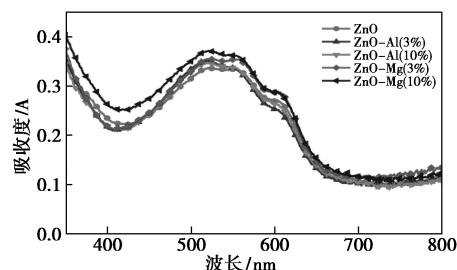


图3 不同电子传输层 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM 薄膜的吸收光谱图

2.4 机理分析

为了进一步研究有机太阳能电池中光电流增加的机理, 测量了有机太阳能电池的入射光-电子转换效率(IPCE)特性。而 IPCE 依赖于光的吸收和电荷的聚集, 电荷的聚集依赖于激子的扩散、分离和电子载体的输运。ZnO、ZnO-Al(3%)、ZnO-Al(10%)、ZnO-Mg(3%)和 ZnO-Mg(10%)所制有机太阳能电池的 IPCE 曲线见图 4。由图可见, 将 Mg 特别是 Al 掺杂 ZnO 后, 该器件在 350~700 nm 波长范围内的光电流明显增加。特别是 Al 掺杂有机太阳能电池器件的 IPCE 曲线在 450 nm 和 560 nm 处出现了增强峰。IPCE 的增加归因于电子传输层中的金属粒子提高了电子的运输能力, 增加了电子传输层的导电性。

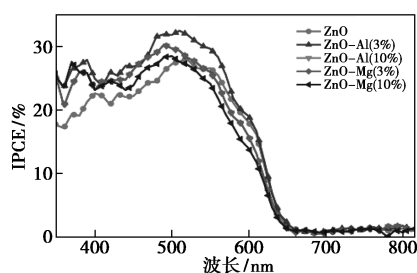


图4 ZnO、ZnO-Al(3%)、ZnO-Al(10%)、ZnO-Mg(3%)和 ZnO-Mg(10%)所制有机太阳能电池的 IPCE 曲线图

如表1所示,当Al和Mg掺杂浓度从3%增加到10%时,有机太阳能电池的串联电阻从741 Ω 增加到885 Ω 和800 Ω 增加到926 Ω 。这表明电子传输层对光学吸收层附近的界面形貌具有重要的影响。从表1发现,器件导致泄漏电流和串联电阻较大。图5为ZnO、ZnO-Al(3%)、ZnO-Al(10%)、ZnO-Mg(3%)、ZnO-Mg(10%)的AFM图。由图可见,5种薄膜的均方根粗糙度分别为4.91nm、1.62nm、3.17nm、4.79nm和5.18nm。通过AFM形貌的测定支持了本课题组的假设:光滑的表面形貌可以避免较大的泄漏电流,从而产生良好的界面接触,提高了器件性能。

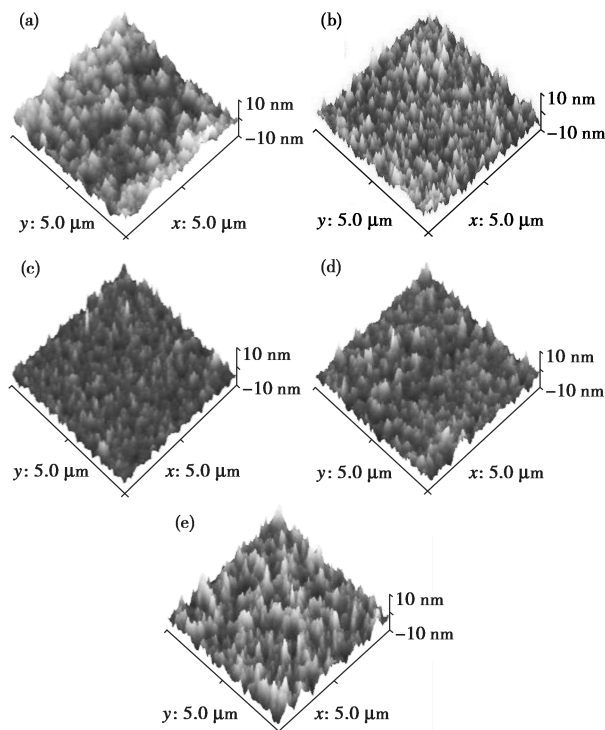


图5 ZnO(a)、ZnO-Al(3%)(b)、ZnO-Al(10%)(c)、ZnO-Mg(3%)(d)和 ZnO-Mg(10%)(e)的 AFM 图

3 结论

采用 P3HT:PCBM 聚合物作为有机太阳能电

池的光学吸收层,研究 Al 和 Mg 掺杂 ZnO 作为电子传输层对器件性能的影响。研究结果表明,Al 和 Mg 掺杂 ZnO 的有机太阳能电池的短路电流密度 J_{sc} 增加,开路电压 V_{oc} 不变。与未掺杂的器件相比,光电转化效率最高提高了 21.7%。AFM 研究发现,Al 和 Mg 掺杂 ZnO 对电子传输层的表面形貌影响很大,使电子传输层与电极界面接触良好,最终避免了漏电流,提高了器件性能。同时有机太阳能电池器件性能的提高主要是由于 Al 和 Mg 掺杂 ZnO 后,薄膜粗糙度得到改变,3% Al 掺杂 ZnO 薄膜光学和电学性能得到提高,导致光电流明显增强。

参考文献

- [1] Hou J, Inganäs O, Friend R H, et al. Organic solar cells based on non-fullerene acceptors[J]. *Nature Materials*, 2018, 17(2): 119.
- [2] Li W, Ye L, Li S, et al. A High-efficiency organic solar cell enabled by the strong intramolecular electron push-pull effect of the nonfullerene acceptor[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(16): 1707170.
- [3] Laudani A, Fulginei F R, De Castro F, et al. Irradiance intensity dependence of the lumped parameters of the three-diodes model for organic solar cells[J]. *Solar Energy*, 2018, 163: 526-536.
- [4] Ahmadi M, Dafeh S R, Ghazanfarpour S, et al. Inverted organic solar cells with solvothermal synthesized vanadium-doped TiO_2 thin films as efficient electron transport layer[J]. *Chinese Physics B*, 2017(9): 406-410.
- [5] Meng L, Zhang Y, Wan X, et al. Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency[J]. *Science*, 2018, 361(6407): 1094-1098.
- [6] Gregori A, Tournèize A, Schumann S, et al. The role of donor polymer and PEDOT:PSS formulation on adhesion processes in inverted organic solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 174: 25-33.
- [7] Ha S R, Park S, Oh J T, et al. Water-resistant PEDOT:PSS hole transport layers by incorporating a photo-crosslinking agent for high-performance perovskite and polymer solar cells[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(27): 13187-13193.
- [8] Nazim M, Ameen S, Akhtar M S, et al. D- π -A- π -D type thiazolo [5,4-d] thiazole-core organic chromophore and graphene modified PEDOT:PSS buffer layer for efficient bulk heterojunction organic solar cells[J]. *Solar Energy*, 2018, 171: 366-373.
- [9] Wang D, Elumalai N K, Mahmud M A, et al. V_2O_5 -PEDOT:PSS bilayer as hole transport layer for highly efficient and stable perovskite solar cells[J]. *Organic Electronics*, 2018, 53: 66-73.
- [10] Girotto C, Voroshazi E, Cheyns D, et al. Solution-processed MoO_3 thin films as a hole-injection layer for organic solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(9): 3244-3247.

(下转第 72 页)