

doi:10.3788/gzxb20184705.0523002

有机三元共混异质结太阳能电池结构理论设计与光伏性能研究

高博文^{1,2}, 孟晓军¹, 苏海霆^{1,2}, 侯新平^{1,2}, 马倩^{1,2}, 孟婧²

(1 泰山学院 机械与建筑工程学院, 山东 泰安 271021)

(2 泰山学院 光伏材料与建筑一体化研究所, 山东 泰安 271021)

摘 要:利用光学近场激发与局域理论,通过光学仿真软件建立银/金方阵微纳结构理论模型,使用高分辨率光刻技术构建基于完美吸收体的聚合物/富勒烯太阳能电池结构,实现活性层对太阳光谱从紫外到近红外全波段光谱的完美吸收,提高了聚合物电池能量转换效率.设计和制备了结构上类似、彼此具备良好的“相容性”、在吸收光谱上互补的新型给体材料.与富勒烯受体材料混合制作三元体系的太阳能电池,以最大程度地匹配太阳光谱,该方法可以有效地提高器件对太阳光的响应能力,产生大量的光生载流子,大幅度地提高短路电流密度和开路电压.本文研究有望为获得新一代高效率、高稳定性的聚合物光伏器件提供参考.

关键词:聚合物富勒烯太阳能电池;三元体系异质结;Ag/Au matrix 微纳结构理论模型;完美吸收体;性能仿真

中图分类号:TN29;O631

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2018)05-0523002-8

Structural Design and Photovoltaic Performance Study of the Organic Ternary Hybrid Heterojunction Solar Cell

GAO Bo-wen^{1,2}, MENG Xiao-jun¹, SU Hai-ting^{1,2}, HOU Xin-ping^{1,2}, MA Qian^{1,2}, MENG Jing²

(1 School of Machinery and Architectural Engineering, Taishan University, Taian, Shandong 271021, China)

(2 Institute of Photovoltaic Materials and Building Integration, Taishan University, Taian, Shandong 271021, China)

Abstract: A theoretical model of Ag/Au micro and nano structure was established based on the optical near-field excitation and the local field theory by optical simulation software. The new structure of polymer/fullerene solar cells based on the perfect absorber are demonstrated by high resolution lithography technology, and the perfect all-optical wavelength absorption of the solar spectrum from the ultraviolet to near-infrared light is achieved in order to improve energy conversion efficiency of solar cells. At the same time, the new donor materials was designed and prepared which have similar structure, good "compatibility" and complementary absorption spectrum. The ternary solar cells were prepared which fabricated with two polymers as the electron donors blended with fullerene acceptor to maximize the matching of the solar spectrum. This method can effectively improve the response of the device to the sunlight, produce a large number of optical carriers, and greatly improve the short circuit current density and the open circuit voltage. Then the new polymer solar cells with high efficiency and high stability are

基金项目:山东省自然科学基金面上项目(No.ZR2017MF007),山东省教育厅高校科技计划项目(No.J16LA02),山东省本科高校教学改革研究项目(No.Z2016M058)和山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(博士基金)(No.BS2011ZZ018)资助

第一作者:高博文(1977-),男,副教授,博士,主要研究方向为有机光伏电池材料与器件的制备工艺以及钙钛矿太阳能电池的优化研究.
Email:gbwhappy@163.com

通讯作者:孟婧(1983-),女,副教授,硕士,主要研究方向为有机光伏电池材料的表征与器件优化.Email:mmmjjjcg@163.com

收稿日期:2017-12-02; **录用日期:**2018-01-05

<http://www.photon.ac.cn>

expected.

Key words: Polymer fullerene solar cells; Ternary heterojunction; Ag/Au matrix micro- nano Structure; Perfect absorber; Performance simulation

OCIS Codes: 230.2090; 250.2080; 220.4000; 160.4670; 120.4820

0 引言

随着社会经济的快速发展,石油、天然气等不可再生型资源日渐枯竭,能源已经成为世界各国普遍关注的战略性问题之一.研究表明,太阳能是国际公认的理想替代能源,是人类可利用的最直接的清洁能源.与晶硅、非晶硅和多元化合物等无机类太阳能电池相比,有机聚合物太阳能电池以聚合物/富勒烯材料为活性层,与柔性衬底可以很好地结合,具有材料来源广、重量轻、制备工艺简单、柔性等优良特点,近十几年来已经成为光伏电池领域中最活跃的研究热点之一.尤其是最近几年科研人员在窄能隙的 D-A-D 型电子给体聚合物材料^[1](Donor)、高最低未占分子轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)能级的富勒烯衍生物电子受体材料^[2](Acceptor)、以及光伏电池的器件结构^[3]方面均取得了极大的进展,聚合物光伏电池的能量转换效率不断提升和刷新.2016-2017 年中科院化学所侯建辉课题组多次刷新世界纪录,分别制备出能量转换效率高达 11.21% 和 13.1% 的光伏器件^[4-5],这预示着聚合物光伏电池产业化时代即将到来.

目前聚合物太阳能电池有两个主要的瓶颈问题急需解决,一是传统结构电池的局限性使得活性层对于太阳光的吸收效率偏低,导致光电转换效率难以大幅度提高^[6];二是进一步提高光伏电池的稳定性和降低多结电池生产工艺的复杂性^[7].为了解决这一难题,研究人员提出了一种新颖的电池结构,即把两种吸收上存在互补的材料与富勒烯共混涂膜,制备出包含双给体-单受体三元共混体系的太阳能单异质结电池.三元体系电池不仅解决了传统电池单一给体吸收受限的问题,而且在制作工艺和成本上和制备单电池同样简单和节省,提高了电池的稳定性,但并没有增加工艺的复杂度.总体来说科研人员对于三元体系电池内部的界面物理机制目前研究还不充分,比如两种给体材料的“相容性”问题,与富勒烯材料的能级搭配问题,以及三者的相分离机制和多界面载流子迁移过程与太阳能电池能量转换效率的内在关系等,还存在许多值得深入探讨的空间.2011 年 YOU Wei 课题组把结构类似的两种聚合物 DTfBT 和 DTPyT 与 PC₆₁BM 共混涂膜,制备了一种 PBHJ 结构的电池^[8].在 PBHJ 中,自由电荷的传输是通过其各自相应的给体聚合物互联通道和富勒烯的域传递到共用的正负电极上,两者互不干扰,相当于一个平行状连接.PBHJ 太阳能电池的短路电流密度 J_{sc} 几乎等同于两个“子电池”的短路电流密度之和,而开路电压 V_{oc} 则处于两个“子电池”的开路电压之间.2014 年, YU Lu-ping 课题组制备出结构为氧化锡(ITO)/3,4-乙炔二氧噻吩聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)/PTB7:PID2:PC₇₁BM/Ca/Al 的三元共混体系电池,通过实验发现在 PTB7:PC₇₁BM 体系中加入 10% PID2 的共混太阳能电池可以极大地提高活性层对光的捕获能力,形成良好的纤维状结构和更小的域.从而有效地提高激子的分离和传输,同时抑制电荷的复合效率,器件效率达到了 8.22%^[9].2015 年,香港中文大学 XU Jian-bin 课题组制备了 ITO(180 nm)/PEDOT:PSS(40 nm)/PTB7/PCDTBT:PC₇₁BM(100 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)结构的三元电池,优化的器件效率达到 7.81%,研究人员提出 PCDTBT 的加入可以形成理想的三元级联能级排列,从而有效改善 PTB7:PC₇₁BM 界面的电荷转移能力,降低三元体系的载流子复合率^[10].虽然研究人员对于三元体系光伏电池中的载流子传输与提取进行了研究,但研究结论之间还存在较大的争议,没有形成一个统一的令人信服的结论.针对这个问题本课题组创造性提出构建一个有效的双给体-单受体三元体系光伏器件,其必须要遵循的原则为:1)在材料性能方面,三元体系的核心问题是制备结构上类似并且具有良好的“相容性”,在吸收光谱上具有互补性的新型给体材料.两种给体材料在化学性质上类似,可以共溶于有机溶剂中,形成良好的分散体系;2)在能级搭配上,两种给体材料的能级和受体富勒烯材料的能级可以形成有序阶梯,其能级差在 0.4 eV 以上;3)在微观结构方面,三元体系中的形貌调控非常重要,其目标是使得两种给体材料和受体最终形成双连续的交叉贯穿网状结构,在活性层内部建立了空穴与自由电子的传输通道,降低表面陷阱密度.

综上所述,本文针对三元体系光伏器件微纳结构的设计问题,设计和制备了在化学性能和结构上类似并且具有良好的“相容性”、在吸收光谱上具有互补性的新型给体材料,与富勒烯受体材料混合制作三元体系的共混异质结太阳能电池(dual donors-single acceptor),用以取代传统的二元体系的电池(single donor-single

acceptor),以最大程度地匹配太阳光谱,提高太阳能电池的光电转换效率.在此基础上采用 Ag/Au matrix 作为中间修饰层,利用其对光的近场激发和局域效应来实现对光的完美吸收;这种结构既避免了破坏活性层或者其它修饰层的完整性,又可以有效地把光生载流子传导到电极,从而大幅度地提高了光伏器件的能量转换效率.

1 中间修饰层 Ag/Au matrix 的微纳器件结构理论模型

本课题组利用光学近场激发与局域理论,通过光学仿真软件建立 Ag/Au matrix 微纳结构理论模型,使用高分辨率光刻技术实现基于完美吸收体的聚合物/富勒烯太阳能电池结构.为了分析中间修饰层 Ag/Au matrix 增强光吸收的原理,可将普通的有机太阳能电池器件结构简化设置为二元体系的四层结构,本课题组选取自制的 PBDTTPD:PC₆₁BM 作为活性层,如图 1 所示.为了增强对太阳光的吸收效率,Ag/Au 的方阵微纳结构作为中间修饰层放置在 PEDOT:PSS 和活性层之间,如图 2 所示.

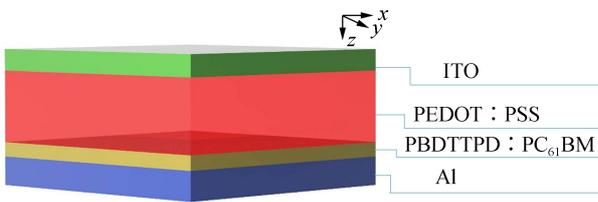


图 1 光伏器件普通结构单元简化示意图
Fig.1 Simplified schematic diagram of normal structure of photovoltaic devices

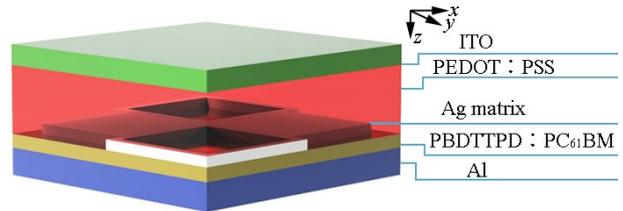


图 2 基于中间修饰层 Ag/Au matrix 的微纳器件结构
Fig.2 Micro-nano device structure based on intermediate modified layer Ag/Au matrix

采用波动光学模拟薄膜太阳能电池对光的吸收,其传播规律遵循 Maxwell 方程.模拟模型的几何参数如表 1 所示,从表 1 中可以看出,Ag/Au 的方阵微纳结构光栅的周期变化和厚度变化,对于不同波段的光的等离子激元效应是不同的,存在最佳实验条件.

表 1 Ag/Au 的方阵微纳结构光栅的不同周期和厚度下的等离子激元效应

Table 1 Plasma excitation effect at different period and thickness of Ag/Au's matrix micro-nano gratings

Ag-matrix cycle length/nm	Ag-matrix thickness/nm	Square width/nm	Hollow block width/nm	Light enhancement effect/(average value %)
200	10	60	100	35%
240	10	80	120	60%
280	10	100	140	82%
320	10	120	160	80%
360	10	140	180	60%
400	10	160	200	30%
200	20	60	100	35%
240	20	80	120	60%
280	20	100	140	90%
320	20	120	160	80%
360	20	140	180	60%
400	20	160	200	30%
200	30	60	100	35%
240	30	80	120	60%
280	30	100	140	85%
320	30	120	160	80%
360	30	140	180	60%
400	30	160	200	30%

实验采用参数为:金属电极 Al 的厚度 $h_4=100$ nm,活性吸收层的厚度 $h_3=90$ nm, PEDOT:PSS 的厚度 $h_2=40$ nm;Ag 的方阵微纳结构的周期长度 $p=280$ nm,厚度为 $h_1=20$ nm,实心方块的宽度为 $w_1=100$ nm;空心方块的宽度为 $w_2=140$ nm.采用时域有限差分法对 Maxwell 方程进行离散求解,与氧化锡锡(ITO)表

面平行的两个方向分别定义为 X 、 Y 方向,与 ITO 表面垂直的方向定义为 Z 方向.求解时入射波采用调制高斯脉冲,沿着 Z 轴正方向入射,入射波的偏振方向采用两个正交的方向,一个是电场沿着 X 方向偏振,另一个是电场沿着 Y 方向偏振,由于太阳光是非偏振光,因此应该取两种偏振的平均效果,由于结构的对称性,两个正交方向的偏振光计算的结果是一样的. Z 轴上下面分别采用完美匹配层边界条件, X 、 Y 方向采用周期性边界条件.为了精确计算活性层对光的吸收效率,采用体积分求吸收率的方法,计算时先对整个计算区域进行网格划分,把整个计算区域划分成一个个小的结构单元,然后求得整个计算区域的电磁场分布,采用式(1)得到每一个结构单元的吸收.

$$P_{\text{unit}} = 1/2\omega |\mathbf{E}|^2 \text{Im}(\epsilon) \quad (1)$$

式中, ω 为入射电场角频率, $|\mathbf{E}|^2$ 为电场模值的平方, $\text{Im}(\epsilon)$ 为计算单元材料介电常数的虚部.将每个结构单元吸收率对体积进行积分,就可以得到整个吸收区域的光吸收功率,再除以入射光的功率,得到该区域对光的吸收率,即

$$A(\lambda) = \frac{P_{\text{abs}}}{P_{\text{in}}} = \frac{\int P_{\text{unit}} dV}{P_{\text{in}}} \quad (2)$$

式中, P_{abs} 为活性层对光的吸收率, P_{in} 为入射光功率.

吸收光子数定义为

$$\text{Num}(\lambda) = \frac{A_{\text{act}}(\lambda) \cdot I_{\text{AM1.5}}(\lambda)}{hc/\lambda} \quad (3)$$

式中, $A_{\text{act}}(\lambda)$ 为活性层对光的吸收功率, $I_{\text{AM1.5}}(\lambda)$ 为标准太阳光谱辐照度, h 为普朗克常数, c 为光速.计算结果如图 3,从图 3 可以看出,引入 Ag 的方阵微纳结构后,在波长 320~700 nm 的范围内,吸收的光子数目明显增加,峰值处增加了近一倍,与普通结构相比,吸收曲线趋势相同,但是吸收带宽变得更宽,新结构器件相对于普通结构器件的吸收红移了 20 nm 左右,吸收效果更佳.

2 结果分析与讨论

为了验证该理论是否可以应用到三元体系的光伏器件之中,设计和制备了一系列在化学结构上类似并且具有良好“相容性”、在吸收光谱上具有互补性的给体材料,与富勒烯受体材料搭配旋涂成膜,比如 PBDTTPD 与 PC₂₀BDTDPP 等,如图 5 所示.在材料性能方面,两种给体材料在化学性质上类似,可以共溶于有机溶剂中(比如氯苯,邻二氯苯等),可以形成良好的分散体系.在能级搭配上,两种给体材料的能级和受体富勒烯材料的能级可以形成有序阶梯,其能级差在 0.4 eV 以上.另外,Ag/Au matrix 微纳结构与活性层界面物理特性,其核心部分需要解决以下几个问题:

1) 微纳结构薄膜表面等离子体激元(Surface Plasmon Polaritons, SPP)作用的光谱范围应该和活性层相互配合和补充,使得光伏材料的 SPR 峰位于可见和近红外波段;

2) 薄膜有效激发 SPP 需要达到一定的厚度,比如 20 nm 左右;然而较厚的金属薄膜会抑制光入射,本项目通过设计不同周期长度的虚实相间方阵微纳结构来最大程度地增强光的吸收效率,同时降低对入射光强的抑制;

3) 金属膜靠近有源层有可能引起激子淬灭,其产生的等离子基元/表面电场与材料的形貌有关,可以通过调控活性层形貌来降低激子淬灭,提高载流子迁移率和优化器件串联和并联电阻.

为了解决上述问题,本课题组进行了相关的分析和研究.图 4 是 PBDTTPD 与 PC₂₀BDTDPP 活性层薄膜吸收特性,从图中可以看出,PBDTTPD 与 PC₂₀BDTDPP 可以形成良好的光谱搭配,PBDTTPD 膜的吸收带是 300~650 nm,PC₂₀BDTDPP 膜较强的吸收带是 600~950 nm,因此两者共混以后的吸收可以从 300 nm 一直扩展到 950 nm,大大地提高了共混器件的吸光能力,为产生高效率的光伏电池奠定了物理基础.

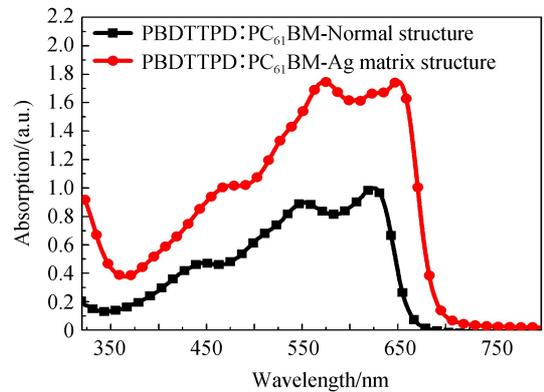
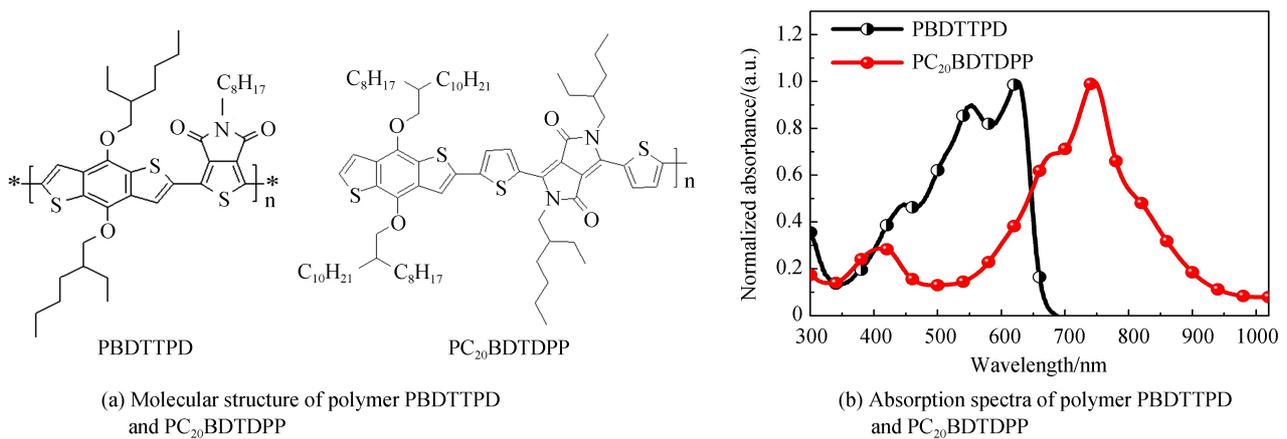
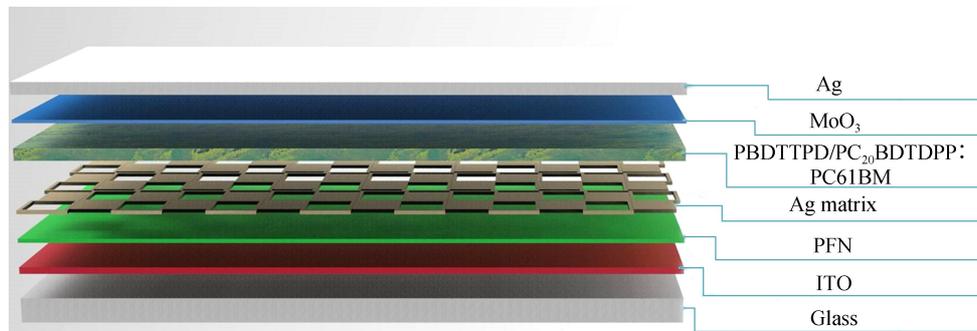


图 3 普通结构器件和 Ag matrix 结构器件中活性层的吸收光谱

Fig.3 Absorption spectra of active layer in normal devices and Ag matrix devices

图4 聚合物 PBDTTPD 与 PC₂₀BDTDPP 的结构和吸收光谱Fig.4 Molecular structure and absorption spectra of polymer PBDTTPD and PC₂₀BDTDPP

为了进一步研究三元体系结构电池的性能,本课题组根据给受体材料的能级关系和功函数匹配原则进行搭配,使用高分辨率光刻技术实现基于完美吸收体的聚合物/富勒烯太阳能电池结构,制备了基于 PBDTTPD/PC₂₀BDTDPP:PC₆₁BM(三者最佳共混比例为 1:1:2)三元体系器件,器件结构如图 5. 聚合物太阳能电池的具体制备工艺基于的器件结构为 ITO/PFN/Ag matrix/PBDTTPD/PC₂₀BDTDPP:PC₆₁BM/MoO₃/Ag.首先设定匀胶机转速为 3 000 r/min,时间为 30 s.在 ITO 导电玻璃基片上旋涂 PFN 获得 ~75 nm 的薄膜,待匀胶机停转后用镊子把 ITO 正面向上放在热台上在 150℃ 热退火 20 min.接着自然降温后,采用高分辨率光刻技术来实现 Ag/Au 方阵微结构(~20 nm),在光照作用下,借助光致抗蚀剂(又名光刻胶)将掩模版上的图形转移到基片上.然后放入培养皿中,转移到手套箱内(水和氧的含量均要小于 1×10⁻⁶).预先配制的 PBDTTPD/PC₂₀BDTDPP:PC₆₁BM/不同比例的溶液(聚合物浓度为 10 mg/ml),本实验中使用 1:1,1:2 和 1:3 三个比例,光谱纯的邻二氯苯作为溶剂.使用不同转速(800~2 000 r/min)可以旋涂出不同厚度的活性层膜(100~120 nm).接下来进行溶剂退火处理,具体做法是把带有活性层膜的基片放入培养皿中,在手套箱里放置 12 h 以上,使得薄膜慢慢变干成膜,完成自组装过程.接着设定匀胶机为 2 000 转/秒和旋涂时间为 30 s,滴入少量的 MoO₃ 溶液,旋涂出约为 20 nm 的薄膜.最后,把处理后的膜转移到蒸镀腔体内.在 3×10⁻⁴ Pa 大气压下蒸镀 Ag 电极层(80 nm).制作的电池的有效面积为 0.04 cm².测试采用太阳光模拟器(Oriel model 69911,300 W)作为光源,在光强为 AM 1.5 (100 mW/cm²)的条件下,用 Keithley 2611 数字源表进行 I-V 特性曲线测定.外量子效率(Monochromatic Incident Photon-to-electron Conversion Efficiency,IPCE)测试采用 Model QTest Station Series 1000(美国颐光科技)来完成.活性层的形貌采用 AFM 观察.

图5 三元体系 PBDTTPD/PC₂₀BDTDPP:PC₆₁BM 器件结构Fig.5 Schematic structure of the ternary PBDTTPD/PC₂₀BDTDPP:PC₆₁BM device

实验采用高分辨率光刻技术实现 Ag/Au 方阵微结构,在光照作用下,借助光致抗蚀剂(又名光刻胶)将掩模版上的图形转移到基片上.其主要工艺过程为:首先紫外光通过掩模版照射到附有一层光刻胶薄膜的基片表面,引起曝光区域的光刻胶发生化学反应;再通过显影技术溶解去除曝光区域或未曝光区域的光刻胶(前

者称正性光刻胶,后者称负性光刻胶),使掩膜版上的图形被复制到光刻胶薄膜上;最后利用刻蚀技术将图形转移到基片上.该试验中采用波长为 200~450 nm 的紫外光作为图像信息载体,以光致抗蚀剂为中间(图像记录)媒介实现图形的变换、转移和处理,最终把图像信息传递到晶片(主要指硅片)或介质层.首先是光复印工艺:经曝光系统将预制在掩模版上的器件或电路图形按所要求的位置,精确传递到预涂在晶片表面或介质层上的光致抗蚀剂薄层上.然后是刻蚀工艺:利用化学或物理方法,将抗蚀剂薄层未掩蔽的晶片表面或介质层除去,从而在晶片表面或介质层上获得与抗蚀剂薄层图形完全一致的图形,通过该工艺获得的实际器件的纵切面如图 6,器件各层的最佳参数为:ITO 玻璃为 80 nm,PFN 为 75 nm,Ag/Au 方阵微结构 20 nm,PBDTTPD/PC₂₀BDTDPP:PC₆₁BM 活性层厚度为 120 nm,MoO₃ 厚度为 30 nm,Ag 电极的厚度为 80 nm.

实验发现,在功率为 100 mW/cm² 的模拟太阳光源照射下普通结构的 PBDTTPD/PC₂₀BDTDPP:PC₆₁BM 器件能量转换效率为 1.2%,而加入 Ag 的方阵微纳结构以后,基于 PBDTTPD/PC₂₀BDTDPP:PC₆₁BM-Ag matrix 的效率达到了 3.35%.器件效率提升明显,增加了近 2 倍.为了进一步优化器件,对器件做后期处理,即进行溶剂退火处理,具体做法是把带有活性层膜的基片放入培养皿中,在手套箱里放置 12 h 以上,使得薄膜慢慢变干成膜,完成自组装过程,通过测试溶剂退火处理器件的效率,该器件最终获得了 5.16% 的能量转换效率.与普通结构的 PBDTTPD/PC₂₀BDTDPP:PC₆₁BM (PCE=1.2%) 和 PBDTTPD/PC₂₀BDTDPP:PC₆₁BM-Ag matrix (PCE=3.35%) 相比,能量转换效率最大提升了近 5 倍,如图 7 和表 2 所示.分析如下:Ag/Au matrix 对于器件的短路电流密度(J_{sc}),开路电压(V_{oc})及填充因子(FF)均有影响,即可以大幅度地提高 J_{sc} 和 V_{oc} ,而 FF 略有下降.这主要是因为 Ag/Au matrix 提高了器件对太阳光的响应能力,可以产生大量的光生载流子,因此其短路电流密度比普通结构的电池要高.另外共混体系的器件的开路电压 V_{oc} 有所提升,依据分析可知,器件的开路电压上升可能和叠加的内建电场有关,因为在三元共混体系器件中,PBDTTPD:PC₆₁BM 和 PC₂₀BDTDPP:PC₆₁BM 可以分别形成独立的内建电场,这两个电场的叠加可以增强空穴和自由电子向各自电极的传输效率,导致更多的载流子注入到阴极和阳极,促使器件开路电压上升.另外其填充因子与两个单电池相比有所下降,意味着该器件存在着内部缺陷,这三种材料在共混体系当

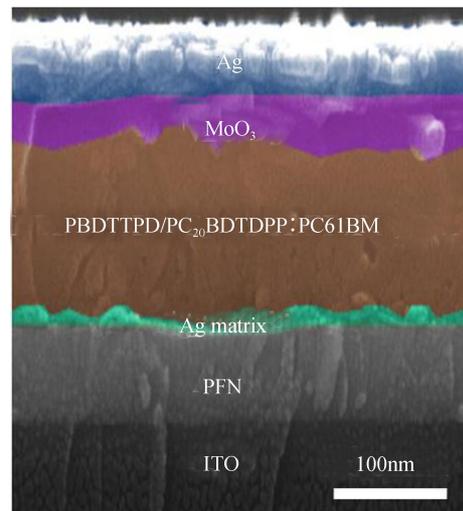


图 6 三元体系 PBDTTPD/PC₂₀BDTDPP:PC₆₁BM 器件纵切面 SEM 示意图

Fig.6 SEM schematic diagram of the longitudinal section of the new ternary PBDTTPD/PC₂₀BDTDPP:PC₆₁BM device

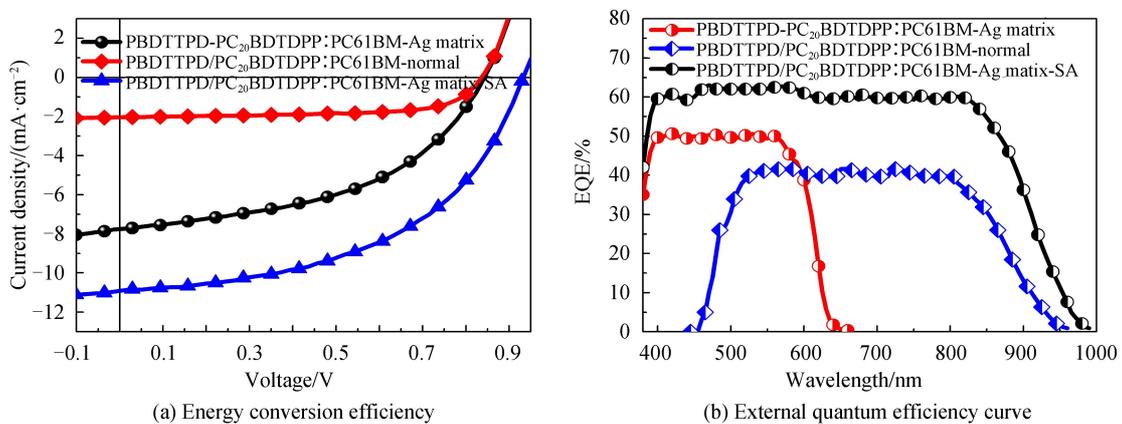


图 7 基于 PBDTTPD-PC₂₀BDTDPP:PC₆₁BM 三元器件的能量转换效率和外量子效率曲线
Fig.7 Energy conversion efficiency and external quantum efficiency curve of the devices based on PBDTTPD-PC₂₀BDTDPP:PC₆₁BM

表 2 基于不同处理的 PBDTTPD-PC₂₀BDTDPP : PC₆₁BM 三元器件的性能参数Table 2 Performance parameters of the devices based on PBDTTPD-PC₂₀BDTDPP : PC₆₁BM with different post treatments

D/A	Ratio	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
PBDTTPD- PC ₂₀ BDTDPP : PC ₆₁ BM-normal	1 : 2	0.85	2.02	67.0	1.20
PBDTTPD- PC ₂₀ BDTDPP : PC ₆₁ BM-Ag matrix	1 : 2	0.86	7.86	53.0	3.35
PBDTTPD- PC ₂₀ BDTDPP : PC ₆₁ BM-Ag matrix SA	1 : 1 : 2	0.92	10.91	52.0	5.16

中没有形成良好的分散体系,增加了器件串联电阻和导致较大的漏电流,同样地其 EQE 外量子效率提升同样非常明显,平均值由原来的 38%和 48%达到了 60%,这进一步说明 g/Au matrix 提高了器件对于太阳光的响应能力,可以产生大量的光生载流子。

根据空间电荷控制电流法测量载流子迁移率 (Space-Charge-Limited Current, SCLC),按照式(4)分别测定基于 PBDTTPD/PC₂₀BDTDPP : PC₆₁BM 器件的载流子空穴迁移率和器件电阻如表 3 所示。

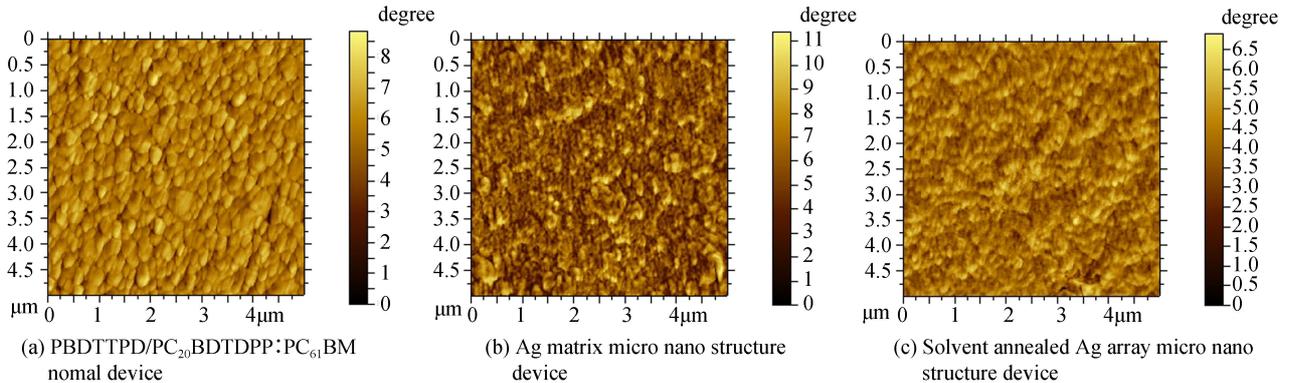
$$J = 9\epsilon_0\epsilon_r\mu V^2/8L^3 \quad (4)$$

表 3 基于不同处理的 PBDTTPD/PC₂₀BDTDPP : PC₆₁BM 薄膜器件的空穴迁移率Table 3 Hole mobility of PBDTTPD/PC₂₀BDTDPP : PC₆₁BM thin film devices based on different processing

Device structure	Carrier mobility	$R_{sh}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
PBDTTPD/PC ₂₀ BDTDPP : PC ₆₁ BM-normal	$1.95 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{S})$	1 500	230
PBDTTPD/PC ₂₀ BDTDPP : PC ₆₁ BM-Ag matrix	$4.25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{S})$	2 000	120
PBDTTPD/PC ₂₀ BDTDPP : PC ₆₁ BM-Ag matrix+SA	$6.12 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{S})$	4 000	80

由表3可以看出,基于PBDTTPD/PC₂₀BDTDPP : PC₆₁BM薄膜器件的空穴迁移率为 $1.95 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{S})$,器件的串联电阻和并联电阻分别为 $230 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $1 500 \Omega \cdot \text{cm}^2$,加入 Ag matrix 以后空穴迁移率增大了数量级,通过溶剂退火处理后,其迁移率进一步提升为 $6.12 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{S})$,增加了近 3 倍,与此同时器件的串联电阻下降到 $80 \Omega \cdot \text{cm}^2$,并联电阻则高达 $4 000 \Omega \cdot \text{cm}^2$.这意味着 Ag 方阵微纳结构薄膜具有良好的电荷传输能力,可以和金属电极形成良好的欧姆接触,降低了器件的缺陷,有效地提升了器件的短路电流密度.另外可以看出,Ag 方阵微纳结构金属薄膜并没有引起有源层明显的激子淬灭现象。

在微观结构方面,三元体系中的形貌调控非常重要,其目标是使得两种给体材料和受体最终形成双连续的交叉贯穿网状结构,在活性层内部建立空穴与自由电子的传输通道.通过改变 Ag/Au 方阵微观结构参数和活性层膜厚等因素,研究器件对光谱响应的影响.为了进一步揭示其内在机理,测得 PBDTTPD/PC₂₀BDTDPP : PC₆₁BM 器件结构的 AFM 形貌图,如图 8 所示.从 AFM 图可以得出,普通结构器件的活性层表面粗糙度和相分离尺寸大小分别为 10.5 nm 和 120 nm,这显然不利于有效的激子解离和电荷传输.新型 Ag 方阵微纳结构太阳能电池表现出更精细的结构域,相分离尺寸和粗糙度明显降低(分别为 80 nm 和 8.2 nm).与此同时,溶剂退火处理极大地优化了 Ag 方阵微纳结构薄膜的表面形貌,相分离尺寸达到 30 nm,表面变得更为光滑,粗糙度仅为 1.2 nm;并且形成了 PBDTTPD/PC₂₀BDTDPP : PC₆₁BM 的结晶态和清晰的互穿网络结构,这种理想结构有利于给受体材料在纳米尺度下激子分离和电荷载流子的传输^[11-13].

图 8 基于 PBDTTPD/PC₂₀BDTDPP : PC₆₁BM 薄膜器件的活性层 AFM 形貌Fig.8 The AFM diagram of active layer based on PBDTTPD/PC₂₀BDTDPP : PC₆₁BM thin film devices

3 结论

本课题组研究了基于 Ag/Au 方阵微观结构完美吸收体的三元体系光伏电池;建立了基于中间修饰层 Ag/Au matrix 的微纳器件结构理论模型;并且选择两种具有合适能级结构、吸收互补的聚合物给体和富勒烯衍生物受体,制作了基于 PBDTTPD/PC₂₀BDTDPP:PC₆₁BM 作为光活化层的器件.在此基础上探索了 Ag 方阵对于增强光活化层吸收的机制,分析三元体系的“相容性”与相分离机制以及多界面载流子迁移过程与太阳能电池能量转换效率的内在关系.研究发现,基于 PPBDTTPD/PC₂₀BDTDPP:PC₆₁BM 薄膜器件引入 Ag/微纳方阵以后,其空穴迁移率提升到 $6.12 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{S})$,与此同时器件的串联电阻下降到 $80 \Omega \cdot \text{cm}^2$,并联电阻则高达 $4000 \Omega \cdot \text{cm}^2$,新型 Ag 方阵微纳结构太阳能电池表现出更精细的结构域,溶剂退火处理极大地优化了 Ag 方阵微纳结构薄膜的表面形貌,相分离尺寸达到 30 nm,表面粗糙度仅为 1.2 nm.通过测试器件,获得了 5.16% 的能量转换效率,与普通结构的 PBDTTPD:PC₆₁BM 和 PC₂₀BDTDPP:PC₆₁BM 相比,PCE 最大提升了近 5 倍,其 EQE 外量子效率提升同样非常明显,平均值达到了 60%.

参考文献

- [1] SUBBIAH J, PURUSHOTHAMAN B, WONG W, *et al.* Organic solar cells using a high-molecular-weight benzodithiophene-benzothiadiazole copolymer with an efficiency of 9.4%[J]. *Advanced Materials*, 2015, **27**(4): 702-705.
- [2] LIU Yu-hang, ZHAO Jin-biao. Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells[J]. *Nature Communication*, 2014, **5**(5): 5293-5293.
- [3] HE Zhi-cai, XIAO Bing, CAO Yong, *et al.* Single-junction polymer solar efficiency and photovoltage[J]. *Nature Photonics*, 2015, **9**: 174-179.
- [4] ZHAO Wei, QIAN Dong, HOU Jian-hui, *et al.* Fullerene-free polymer solar cells with over 11% efficiency and excellent thermal stability[J]. *Advanced Materials*, 2016, **28**(23): 4734-4739.
- [5] ZHAO Wei, ZHANG Yang, HOU Jian-hui, *et al.* Molecular optimization enables over 13% efficiency in organic solar cells[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2017, **139**(21): 7148-7151.
- [6] CHU Tao-ying, TSANG S, TAO Ye, *et al.* High-efficiency inverted solar cells based on a low band gap polymer with excellent air stability[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2012, **96**(12): 155-160.
- [7] LI Xin-hui, HOU Jian-hui, YANG Yang. Dual plasmonic nanostructures for high performance inverted organic solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2012, **24**(22): 3046-3052.
- [8] YANG Ling-qiang, ZHOU Hua-xin, PRICE S, *et al.* Parallel-like bulk heterojunction polymer solar cells[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2012, **134**: 5432-5435.
- [9] LU Lin-ping, XU Tao, YU Lu-ping, *et al.* Ternary blend polymer solar cells with enhanced power conversion efficiency[J]. *Nature Photonics*, 2014, **8**: 716-722.
- [10] XIAO Ying-bao, WANG Hua, XU Jian-bin. Efficient ternary bulk heterojunction solar cells with PCDTBT as hole-cascade material[J]. *Nano Energy*, 2016, **19**: 476-485.
- [11] GAO Bo-wen, MENG Jing, QUE Wen-xiu. Fluorine substituted thienyl-quinoxaline copolymer to reduce the HOMO level and increase open-circuit voltage for organic solar cells[J]. *Materials Express*, 2016, **6**(1): 19-27.
- [12] GAO Bo-wen, MENG Jing. Ternary blend bulk heterojunction polymer solar cells based on double donors and single acceptor with ultra wideband absorption[J]. *Materials Express*, 2015, **5**(6): 489-496.
- [13] GAO Bo-wen, WU Hai-mei, WEI Wei. The performance of new polymer solar cells based on thiophene and thienyl-quinoxaline with the post treatments[J]. *Materials Letters*, 2014, **122**(5): 74-77.

Foundation item: The Shandong Natural Science Foundation of China(No.ZR2017MF007), Shandong Science and Technology Plan Project of Higher Education Institutions (No. J16LA02), Shandong Teaching Reform Research Project of Undergraduate Colleges (No. Z2016M058), Shandong Province Outstanding Young Scientists Scientific Research Award Fund (No.BS2011ZZ018)