

基于 $\text{MoO}_3/\text{Au}/\text{ZnO}$ 中间层的有机叠层太阳能电池*

黄晋刚**, 郑 巧

(福州大学 物理与信息工程学院, 福州 350108)

摘 要: 采用宽带隙有机材料PTB7-Th: PC₇₁BM作为前电池,窄带隙有机材料PTB7-Th: IEICO-4F作为后电池, $\text{MoO}_3/\text{Au}/\text{ZnO}$ 薄膜作为中间连接层制备叠层电池。在本研究中,利用真空热蒸发和磁控溅射镀膜的方法制备了 $\text{MoO}_3/\text{Au}/\text{ZnO}$ 薄膜,不仅具有高透光率,而且有很好的抗溶剂侵蚀性能。此外,为了进一步降低在旋涂后电池活性层时溶液对前电池的侵蚀,采用低沸点的氯仿作为后电池活性层材料的溶剂,并利用动态旋涂成膜的方法,减少溶剂挥发时间。最后获得了效率为9.35%的有机叠层太阳能电池,与单结有机太阳能电池相比,拥有更高的效率,开路电压高达1.4 V。研究表明: $\text{MoO}_3/\text{Au}/\text{ZnO}$ 薄膜在制备叠层太阳能电池中具有很大的优势。

关键词: 叠层有机太阳能电池;中间层;动态旋涂成膜;效率提升;开路电压

中图分类号: TN304;O472.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-488X(2023)04-0327-05

Tandem Organic Solar Cells Based on $\text{MoO}_3/\text{Au}/\text{ZnO}$ Interconnecting Layer

HUANG Jingang, ZHENG Qiao

(College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, CHN)

Abstract: The wide-band gap organic material PTB7-Th: PC₇₁BM was used as the front cell, the narrow-band gap organic material PTB7-Th: IEICO-4F was used as the rear cell, and the $\text{MoO}_3/\text{Au}/\text{ZnO}$ film was used as the interconnecting layer (ICL) to fabricate a tandem cell. $\text{MoO}_3/\text{Au}/\text{ZnO}$ film was prepared by evaporation and sputtering, which not only had high light transmittance, but also good resistance to solvent erosion. In addition, in order to further reduce the erosion of the solution to the front cell when the cell active layer was spin-coated, chloroform with a low boiling point was selected as the solvent of the rear cell and the dynamic spin coating method was used to reduce the solvent volatilization time. Finally, a tandem organic solar cell with the power conversion efficiency (PCE) of 9.35 % was obtained, which had higher PCE and an open circuit voltage (V_{oc}) of up to 1.4 V compared with single-junction organic solar cells. The results showed that $\text{MoO}_3/\text{Au}/\text{ZnO}$ thin films could have great advantages in the preparation of tandem solar cells.

Key words: tandem organic solar cell; interconnecting layer; dynamic spin coating; efficiency improvement; open circuit voltage

收稿日期:2023-02-01

* 基金项目:国家自然科学基金(61704028);福建省自然科学基金(2019J01217)

作者简介:黄晋刚(1993—),硕士研究生,研究方向为叠层太阳能电池技术;(E-mail:214473049@qq.com)

郑 巧(1984—),副教授,主要从事新型半导体器件、新能源领域的研究。

** 通讯作者

引 言

有机太阳能电池因其成本低、制造工艺简单、可大面积制备等优点而受到广泛关注^[1-3]。近年来,随着有机光伏材料的不断发展和器件结构的不断优化,单结有机太阳能电池的光电转换效率已超过19%^[4-6]。但是,单结有机太阳能电池的发展也遇到了瓶颈。由于单结有机太阳能电池使用单一活性层吸收太阳光,而要提高太阳光的利用率,需要提高有机太阳能电池的吸光层厚度来吸收更多的太阳光^[7,8]。但是,有机材料载流子具有迁移率低、激子扩散距离短^[9]。这就要求有机太阳能电池的活性层厚度不宜过厚,通常为100 nm,否则会造成器件内部电荷的严重复合^[8,10]。因此,有源层的厚度限制了有机太阳能电池的光吸收,进而单结有机太阳能电池高效率的实现也受到了限制。

制备叠层电池是解决上述问题的有效途径。叠层电池利用中间层连接两个或多个子电池,形成串联或并联结构^[4,11]。与单结太阳能电池相比,串联电池可以利用不同子电池对不同波段太阳光的吸收实现光谱的互补吸收,提高太阳光的利用率^[12,13]。中间层是叠层电池的重要组成部分,它是连接子电池的关键。此外,中间层还必须具有抗溶剂侵蚀和高透光率的特性,这样不仅可以保护前电池不被后电池破坏,而且可以使更多的光子到达后电池^[14,15]。

因此,为了进一步提高叠层电池的性能,优化叠层电池的中间层非常重要。此外,活性层材料也是影响叠层电池性能的重要因素^[16]。

文章采用带隙为1.57 eV的有机材料PTB7-Th:PC₇₁BM作为前电池吸收高能光子,采用带隙为1.2 eV的有机材料PTB7-Th:IEICO-4F作为后电池吸收低能光子,使叠层电池的各子电池实现了不同波段太阳光的互补吸收。为了保证中间层的高透光率,分别选用具有优异透光特性的MoO₃和ZnO作为中间层的空穴传输层和电子传输层。制备了MoO₃/Au/ZnO的中间层薄膜,并且采用了蒸发法和溅射法制备,提高了中间层的致密性和抗溶剂性。为了减轻后电池活性层旋涂时对前电池损伤,采用低沸点氯仿代替氯苯作为后电池的溶剂,并采用动态旋涂的方法旋涂后电池的活性层,这样减少了溶剂的蒸发时间,使得后电池的活性层可以快速成膜,进而减少后电池对前电池的损害。最终获得了开路电压(V_{oc})为1.4 V,光电转换效率(PCE)为9.35%的有机叠层太阳能电池。

1 器件的制备与表征

1.1 有机叠层太阳能电池的制备

图1为有机叠层太阳能电池的制备流程。

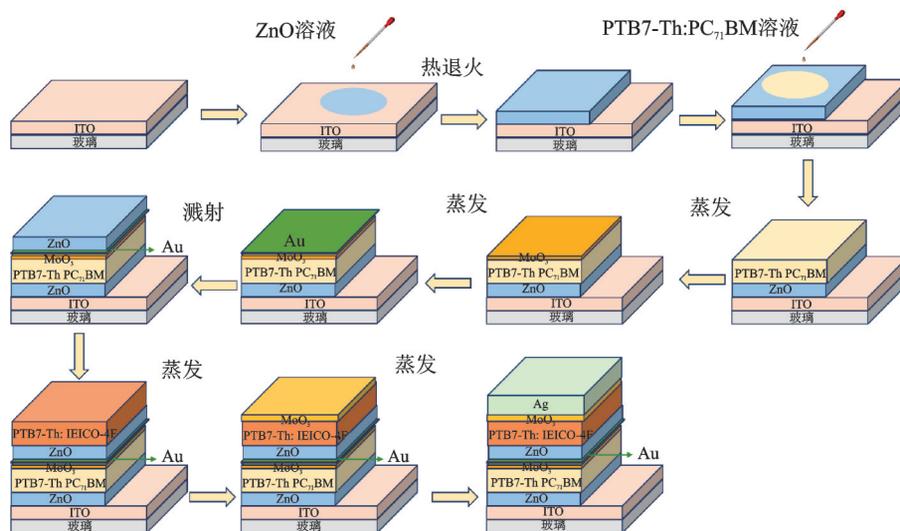


图1 有机叠层太阳能电池制备流程图

Fig.1 Preparation flow chart of tandem organic solar cells

(1)衬底处理:分别用去离子水、丙酮、乙醇和异丙醇在30℃下依次超声清洗ITO玻璃基底,各清洗20 min。

(2)ZnO电子传输层制备:采用溶胶-凝胶的方法制备ZnO前驱体溶液。将440 mg的Zn(CH₃COO)₂·2H₂O溶于4 ml CH₃OCH₂CH₂OH溶液

中,再添加 120 μl $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。将制备得到的混合液放在磁力搅拌台,温度控制在 $60\text{ }^\circ\text{C}$,搅拌台转速控制在 $600\text{ rad}\cdot\text{min}^{-1}$ 。最后,将制备的 ZnO 前驱体溶液以 $3\ 000\text{ rad}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度旋涂在 ITO 上面,并在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 30 min,最终形成一层约 50 nm 厚的 ZnO 薄膜。

(3)PTB7-Th:PC₇₁BM活性层薄膜制备:将 2 mg PTB7-Th 给体和 3 mg PC₇₁BM 受体溶于 200 μl 氯苯中,并添加 6 μl 1,8-二碘辛烷(DIO),在室温下搅拌过夜形成前驱体溶液。最后将前驱体溶液以 $3\ 200\text{ rad}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度旋涂在 ZnO 薄膜上。

(4)中间层制备:采用蒸镀膜和溅射镀膜的方法,在 PTB7-Th:PC₇₁BM 活性层薄膜上蒸镀 10 nm 的 MoO₃作为中间层的空穴传输层,之后在 MoO₃上蒸发 1 nm 的金作为中间层的复合层,最后,采用溅射的方法溅射一层 ZnO 作为中间层的电子传输层。

(5)PTB7-Th:IEICO-4F 活性层薄膜制备:将 2 mg PTB7-Th 给体和 3 mg IEICO-4F 受体溶于 500 μl 氯仿,并添加 15 μl 氯代萘(CN),在室温下搅拌过夜形成前驱体溶液。最后将前驱体溶液以 $2\ 500\text{ rad}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度旋涂在中间层上。

(6)空穴传输层和电极制备:最后在高真空蒸发室($8.5\times 10^{-5}\text{ Pa}$)蒸发 10 nm 的 MoO₃薄膜和 100 nm Ag 电极。

1.2 表征与测试

对制备的有机叠层太阳能电池器件进行测试。使用扫描电子显微镜(Helios G4 CX)表征叠层器件的截面形貌,放大倍数为 100 000 倍;使用紫外可见近红外分光光度计(LAMBDA800 PE)测量薄膜的吸收和透过,测试波长范围为 300~1 100 nm;使用太阳光模拟器(Keithley 2400)测量器件的电流密度-电压(J - V)特性曲线,采用 AM1.5 的标准光谱,模拟太阳光的功率密度为 $100\text{ mW}/\text{cm}^2$,器件测试电压范围为 $-0.5\text{ V}\sim 1.5\text{ V}$ 。

2 结果与讨论

图 2(b)是叠层器件各层的能带图,为了保证电子可以在各层之间无障碍传输,分析了各层材料的能级。从图中可以看出,前电池吸光层 PTB7-Th:PC₇₁BM 传输的电子可以通过 ZnO 到达 ITO,进而被 ITO 电极收集。吸光层 PTB7-Th:PC₇₁BM 的空穴沿着 MoO₃ 传输,到达

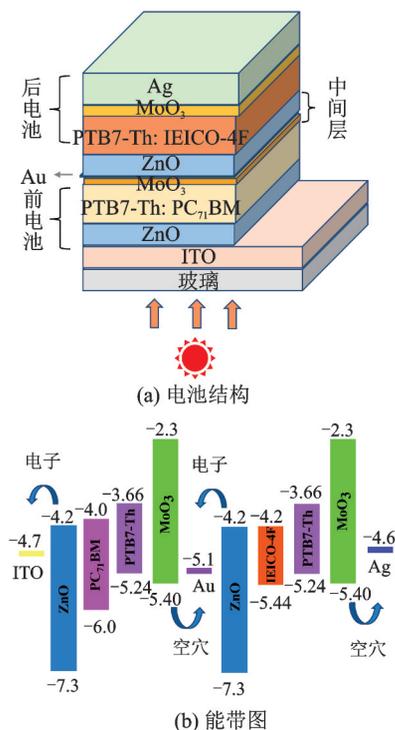


图 2 叠层器件结构分析

Fig.2 Structural analysis of tandem device

Au,并与后电池经由 ZnO 传输过来的电子进行复合。后电池的空穴沿着 MoO₃ 传输,最后被 Ag 电极收集。

在叠层器件制备过程中,中间层是否具有抗溶剂性是器件制备能否成功的关键。实验中制备出了一种具有强抗溶剂性能的中层,为了表征中间层的抗溶剂性能,文章通过紫外可见近红外分光光度计对薄膜进行了分析测试。图 3(a)为用后电池活性层溶剂氯仿冲洗未制备中间层的前电池。结果显示用氯仿冲洗未制备中间层的前电池后,前电池的吸收光谱发生了很大的变化。图 3(b)是用氯仿冲洗制备了中间层的前电池,结果显示用氯仿冲洗制备了中间层的前电池后,前电池的吸收光谱和未用氯仿冲洗的前电池的吸收光谱相似。从图 3(a)和图 3(b)可以看出,用活性层溶剂氯仿冲洗前电池时,没有中间层保护的前电池受到了极大的破坏,而有中间层保护的前电池的吸收光谱几乎没有变化,这说明了中间层具有很强的抗溶剂性能,能够保护前电池免受后电池溶剂的损害。

在叠层电池具有了坚固中间层的基础上,为了进一步降低后电池活性层旋涂过程中对前电池的损害。研究将后电池的溶剂换成了具有更低沸点的氯仿,并采用了动态旋涂的方式来代替通常的静

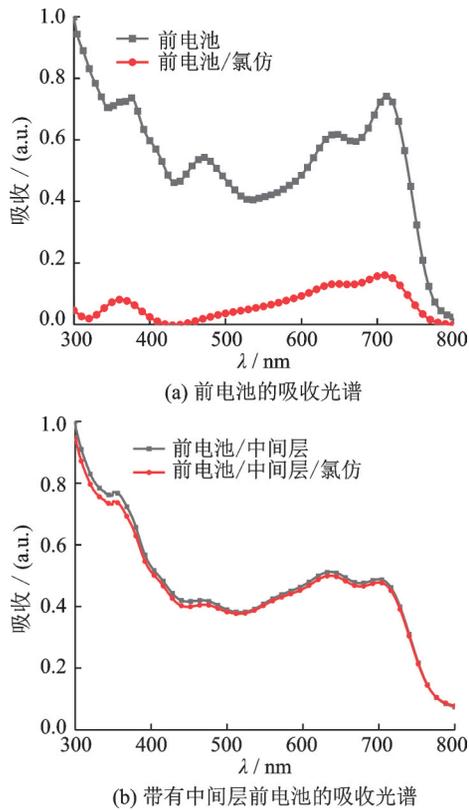


图 3 中间层抗溶剂性能分析

Fig.3 Analysis of solvent resistance of interlayer

态旋涂成膜方法,加速成膜过程,进而减低后电池溶液旋涂过程中对前电池的溶剂侵蚀损害。图 4(a)和图 4(b)分别是 PTB7-Th:IEICO-4F 活性层采取动态旋涂和静态旋涂成膜后器件的剖面图。如图所示,当采用静态旋涂方式旋涂后电池活性层 PTB7-Th:IEICO-4F 时,由于溶剂存留时间长,会渗透到中间层,进而对前电池造成一定的损害。当采用动态旋涂成膜的方式后,器件的各膜层之间分界明显,不会相互影响。因此,在制备叠层器件的过程中,动态旋涂是降低后电池对前电池破坏的一种可行性方法。

叠层太阳能电池中间层的透光性和载流子的复合能力对器件性能的影响是非常重要的。为了

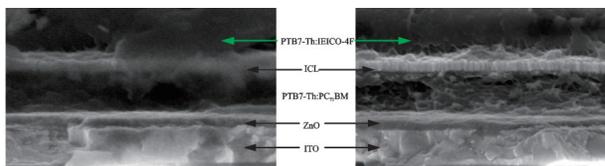
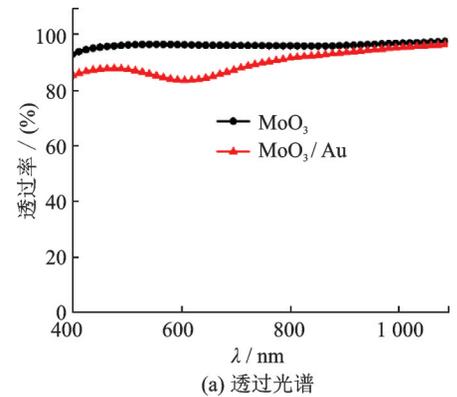


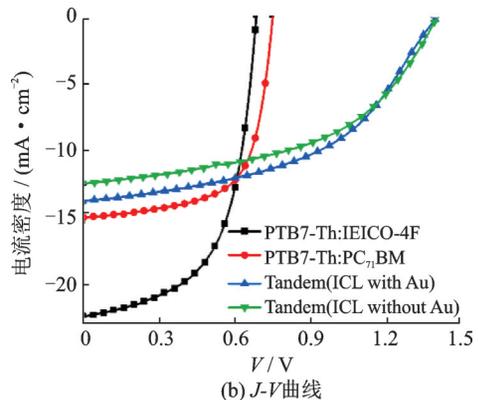
图 4 PTB7-Th:IEICO-4F 不同旋涂方式的叠层器件 SEM 截面分析

Fig.4 SEM cross-sectional analysis of tandem device with PTB7-Th:IEICO-4F different spin coating methods

分析叠层器件中间层的透光性,使用紫外可见近红外分光光度计仪器测试了中间层对不同波段光的透过性能。为了增加中间层对载流子的复合能力,在中间层的中间插入了一层超薄(1 nm)的金。超薄的金主要复合来自 MoO₃的空穴和 ZnO 的电子。图 5(a)是中间层有金和没有金的透射光谱,可以发现,虽然带有超薄金中间层的透射光谱在 400~800 nm 光波段有明显的下降,但是带有超薄金的中间层在整个 400~1 100 nm 光波段仍然具有超过 83% 的光透过率,并且带有超薄金中间层的叠层器件显示出更高的短路电流和更优异的器件性能,具体数据显示在图 5(b)和表 1 中。最后,制备出了具有 ITO/ZnO/活性层/MoO₃/Ag 结构的单结器件和具有 ITO/ZnO/PTB7-Th:PC₇₁BM/MoO₃/Au/ZnO/PTB7-Th:IEICO-4F/MoO₃/Ag 结构的叠层器件。图 5(b)是单结电池和不同器件结构叠层电池的 J-V 曲线图,表 1 是详细的器件性能参数。如图所示,在制备的叠层器件中,开路电压得到了明显的提升。叠层器件开路电压的值接近两个单结器件的电压之和。此外,叠层器件的效率也达到了 9.35%,对比单结器件 8.15% 和 8.91% 的效率,叠层器件的效率也是最高的。



(a) 透过光谱



(b) J-V 曲线

图 5 光电性能分析

Fig.5 Analysis of photoelectric performance

表1 单结器件和叠层器件的光电参数

Tab.1 Optimal performance of the single-cell and tandem cell

电池	V_{oc}/V	$J_{sc}/$ (mA·cm ⁻²)	FF/ (%)	PCE/ (%)
PTB7-Th:PC ₇₁ BM 电池	0.77	15.22	69	8.15
PTB7-Th:IEICO-4F 电池	0.68	22.37	58	8.91
叠层电池(中间层带有金)	1.40	13.76	48	9.35
叠层电池(中间层没有金)	1.40	12.45	49	8.63

3 结 语

设计并制备了ITO/ZnO/PTB7-Th:PC₇₁BM/MoO₃/Au/ZnO/PTB7-Th:IEICO-4F/MoO₃/Ag的叠层电池结构。通过蒸发镀膜和磁控溅射镀膜的方法制备了具有高透光率、强溶剂抵抗性的MoO₃/Au/ZnO中间层。在制备出来强抗溶剂性中间层的基础上,为了进一步降低在溶液处理过程中后电池对前电池的破坏,采用了更容易挥发的氯仿作为后电池的溶剂,并采用动态旋涂的方式降低后电池溶液处理过程中对前电池的影响。最终通过中间层把有不同带隙的子电池连接起来,实现了各子电池对光谱的分波段吸收,获得了高开路电压、高效率的叠层太阳能电池。相比于单结器件,叠层器件的电压约等于两个单结电池的电压之和,效率也达到了9.35%,高于两个单结器件的效率。研究表明,MoO₃/Au/ZnO薄膜在制备叠层太阳能电池中具有很大的优势,能够很好的连接叠层电池的前后子电池。

参 考 文 献

- [1] Li Y X, Lin J D, Che X Z, et al. High efficiency near-infrared and semitransparent non-fullerene acceptor organic photovoltaic cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(47): 17114-17119.
- [2] Wadsworth A, Moser M, Marks A, et al. Critical review of the molecular design progress in non-fullerene electron acceptors towards commercially viable organic solar cells[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 48(6): 1596-1625.
- [3] Li X, Yang H, Du X. High-performance layer-by-layer organic solar cells enabled by non-Halogenated solvent with 17.89% efficiency[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 139496:2-8.
- [4] Liu Q, Jiang Y, Jin K, et al. 18% Efficiency organic solar cells [J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(4): 272-275.
- [5] Cui Y, Xu Y, Yao H, et al. Single-junction organic photovoltaic cell with 19% efficiency[J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(41): 2102420.
- [6] He C L, Shen Q, Gao Y, et al. Manipulating the D:A interfacial energetics and intermolecular packing for 19.2% efficiency organic photovoltaics[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(6): 2537-2544.
- [7] Zhu M, Cuib T, Varahramyan K. Organic tandem solar cells: A review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2009, 2(4): 347-363.
- [8] Ameri T, Li N, Brabec C J. Highly efficient organic tandem solar cells: A follow up review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(8):2390-2413.
- [9] Ullah F, Chen C C, Choy W C H. Recent developments in organic tandem solar cells toward high efficiency[J]. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2021, 2: 2000050.
- [10] Xu X, Li Y, Peng Q. Recent advances toward highly efficient tandem organic solar cells[J]. *Small Structures*, 2020, 1: 202000016.
- [11] Liu G, Jia J, Zhang K, et al. 15% efficiency tandem organic solar cell based on a novel highly efficient wide-bandgap nonfullerene acceptor with low energy loss[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(11):1803657.
- [12] Huang Y Z, Meng L X, Liang H Z, et al. Tandem organic solar cells with 18.67% efficiency via careful subcell design and selection[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(20): 11238-11245.
- [13] Ho C, Kim T, Xiong Y, et al. High-performance tandem organic solar cells using hsolar as the interconnecting layer[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(25): 2000823.1-2000823.10.
- [14] Lu S, Ouyang D, Choy W C H, et al. Recent progress of interconnecting layer for tandem organic solar cells[J]. *Science China(Chemistry)*, 2017, 60(4):460-471.
- [15] Brinkmann K O, Becker T, Zimmermann F, et al. Perovskite-organic tandem solar cells with indium oxide interconnect [J]. *Nature*, 2022, 604(7905): 280-286.
- [16] Wang D, Zhou G Q, Li Y H, et al. High-performance organic solar cells from non-halogenated solvents[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(4): 2107827.1-2107827.8.