文章编号：1000-7032(2020)04-0392-07

Ag-ZnO 混合薄膜在聚合物太阳能电池中的应用

薛志超[1]，李 强[2]，于智清[1]，喻明富[2]，郭晓阳[3*]，孙 红[2*]
（1. 沈阳建筑大学 理学院，辽宁 沈阳 110168； 2. 沈阳建筑大学 机械学院，辽宁 沈阳 110168；
3. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 发光学及应用国家重点实验室，吉林 长春 130033）

摘要：采用旋涂法研制了 Ag 浆 SC100-ZnO 混合薄膜，系统研究了不同混合比例 SC100∶ZnO 薄膜作为电子传输层或光散射层对聚合物太阳能电池器件性能的影响，并讨论了其中存在的物理机制。研究发现，采用少量 SC100（1%和2.5%）混合的薄膜作为光散射层，可以提高器件的性能参数（短路电流密度和填充因子），器件的光电转换效率分别提高了4.4%和5%。

关 键 词：光散射层；电子传输层；聚合物太阳能电池
中图分类号：TP394.1；TH691.9 **文献标识码**：A **DOI**：10.3788/fgxb20204104.0392

Application of Ag-ZnO Hybrid Film in Polymer Solar Cell

XUE Zhi-chao[1], LI Qiang[2], YU Zhi-qing[1], YU Ming-fu[2], GUO Xiao-yang[3*], SUN Hong[2*]
(1. *School of Science*, *Shenyang Jianzhu University*, *Shenyang* 110168, *China*;
2. *School of Mechanical Engineering*, *Shenyang Jianzhu University*, *Shenyang* 110168, *China*;
3. *State Key Laboratory of Luminescence and Applications*, *Changchun Institute of Optics*, *Fine Mechanics and Physics*, *Chinese Academy of Sciences*, *Changchun* 130033, *China*)
* *Corresponding Authors*, *E-mail*: *guoxy@ciomp.ac.cn*; *sunhongwxh@sina.com*

Abstract: The silver paste SC100-ZnO hybrid film was prepared and introduced as an electron transport layer or a light scattering layer into the polymer solar cells. The effects of different mixing ratios of SC100∶ZnO on the performance of polymer solar cell devices were systematically studied, and the physical mechanism was discussed. The study found that the device parameters (short circuit current density and fill factor) of the devices can be improved by mixing a small amount of SC100 (1% and 2.5%) in ZnO film as a light scattering layer. As a result, the corresponding power conversion efficiency of the devices was improved by 4.4% and 5%, respectively.

Key words: light scattering layer; electron transport layer; polymer solar cell

1 引 言

随着对能源危机和环境污染等问题的重视，人们开始开发并利用绿色可再生能源。其中，有机太阳能电池作为一类新型绿色可再生能源器件，因其质量轻、成本低、污染少、可大面积集成于柔性衬底等优点而受到广泛关注[1-6]。然而，这里起到光电转换作用的有机材料通常具有较低的

收稿日期：2020-01-01；修订日期：2020-01-17
基金项目：辽宁省自然基金指导计划(2019-ZD-0686)；辽宁省“兴辽英才计划”(XLYC1802045)；国家自然科学基金(51776131)；辽宁省高等学校基本科研项目(LJZ2017047)资助
Supported by Natural Science Fund Guidance Plan of Liaoning Province(2019-ZD-0686); “Revitalize Liaoning Talents Plan” of Liaoning Province(XLYC1802045); National Natural Science Foundation of China(51776131); Fundamental Scientific Research for Universities of Liaoning Province(LJZ2017047)

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

载流子迁移率，光生载流子扩散长度小于有源层的有效吸收厚度，从而导致电荷收集效率低或光吸收效率低，造成了太阳能量的浪费，进而制约了有机太阳能电池的效率提升[7-10]。

为了提高有源层的光吸收效率，其中一种解决办法就是通过在器件中引入微纳米结构来增加光在器件内部传输的路径，从而提高电池活性层对光的吸收[11-17]。如在光敏层引入光栅结构，对入射光起到衍射作用，提高光子的透过率来增加光敏层吸收；或是将光伏器件制备在具有微结构的衬底上，通过理论设计有效地提高器件的光吸收效率；或者利用表面等离子极化场增强作用来增加电池光敏层对光的吸收。

本文采用 Ag 浆 SC100 混合 ZnO 薄膜作为阴极电子传输层或光散射层来改善聚合物太阳能电池光吸收效率，提高器件性能。系统研究了不同混合比例 SC100∶ZnO 薄膜作为电子传输层或光散射层对聚合物太阳能电池器件性能的影响，并讨论了其中存在的物理机制。研究发现，采用少量 SC100 混合（1% 和 2.5%）的光散射层制备的器件可以提高器件的性能参数（短路电流密度和填充因子），进而提高器件的光电转换效率。

2　实　　验

2.1　试剂与仪器

光敏层共轭聚合 PBDTTT-C-T、富勒烯衍生物 $PC_{70}BM$ 和聚噻吩衍生物聚（3,4-乙烯基二氧噻吩）（PEDOT）混合聚苯乙烯磺酸（PSS）均购于 Solarmer 公司，二碘辛烷 DIO、二氯苯、Ag 浆 SC100、LiF、Al 购自 Sigma-Aldrich 公司。ZnO 采用文献[18]方法自行合成。

通过表面轮廓仪（XP-1，Ambios，USA）对 SC100∶ZnO 薄膜的厚度进行校准；使用紫外可见分光光度计（Shimadzu UV-3101PC spectrophotometer）对 SC100∶ZnO 薄膜的透过谱进行测试；利用光学轮廓仪（XI-100，Ambios，USA）对薄膜表面形貌进行研究；光伏测试采用 AM 1.5G 的太阳光模拟器，在照射强度为 100 mW/cm^2 的条件下，通过计算机控制 Keithley 2611 电源提供电压测试器件的电流密度-电压（*J-V*）曲线；通过使用太阳能电池光谱性能测试系统测试（7-SCSpec）器件的外量子效率曲线。

2.2　器件制备

首先，配制共轭聚合 PBDTTT-C-T 和富勒烯衍生物 $PC_{70}BM$ 的混合溶液，将 1∶1.5 的 PBDTTT-C-T∶$PC_{70}BM$ 加 3% 的二碘辛烷 DIO 溶于二氯苯中，然后放在 60 ℃的热台上搅拌。同时配制 ZnO 和 Ag 浆 SC100 的混合溶液，将 Ag 浆 SC100 以 1∶6的质量比溶于正丁醇溶剂，之后，分别按照不同的体积比 1%、2.5%、5%、10% 配制 SC100 与 ZnO 的混合溶液。然后，将清洗干净的 ITO 玻璃衬底放入紫外臭氧处理机中进行 UVO 处理 20 min 后取出，放置在旋涂仪托架上，通过 0.45 μm 的过滤头，将 PEDOT∶PSS 溶液均匀涂满整个片子，以 2 500 r/min 旋涂 1 min，使 PEDOT∶PSS 在透明电极的表面上形成一层30 nm 厚的阳极修饰层，放入 120 ℃的烘箱内加热 30 min。随后，将上述衬底转移至手套箱中的旋涂仪托架上，用滤头将配好的 PBDTTT-C-T∶$PC_{70}BM$ 混合溶液滴在衬底表面，用 800 r/min 旋转 2 min。对于 SC100∶ZnO 作为电子传输层的器件，此时将配制好的不同比例的 SC100∶ZnO 溶液以2 500 r/min 的速度旋涂 1 min。最后将旋涂好的样品放到真空镀膜室内，等到真空度抽到 4×10^{-4} Pa 时开始蒸镀 100 nm Al。

对于将 SC100∶ZnO 作为光散射层的器件，在 ITO 衬底玻璃一侧用同样的条件旋涂不同比例的 SC100∶ZnO 溶液。此时，所有器件阴极为 1 nm LiF 和 100 nm Al。

3　结果与讨论

3.1　Ag 浆 SC100 与 ZnO 混合前后透过率对比

我们首先利用不同的旋涂速率制备出一系列不同厚度的 SC100 薄膜，并对其光学透过率进行测试，如图 1 所示。较薄的 SC100 薄膜（24 nm）在 600 nm 以上波长范围具有很高的透过率，其主要吸收峰位于 450 nm 左右，这个吸收峰源于 Ag 纳米粒子的局域表面等离子共振效应（Surface plasmon resonance，SPR）。随着 SC100 厚度的逐渐增加，薄膜透过率逐渐降低，并且主要 SPR 吸收峰红移到 490 nm 附近，且半峰宽有一定程度的展宽。这些变化主要是由于在较厚的薄膜中，Ag 纳米粒子更倾向聚集成更大尺寸的纳米颗粒，所以当其粒径增大时，往往会导致 SPR 吸收峰向长波方向移动。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

然而,当将 SC100 掺入 ZnO 溶胶凝胶溶液中以后,我们对混合含量为 5% 的薄膜进行了光谱测试,发现混合薄膜在整个可见光到近红外区域均具有非常高的透过率(超过 90%),因此这将非常有利于其作为功能层引入有机太阳能电池中。

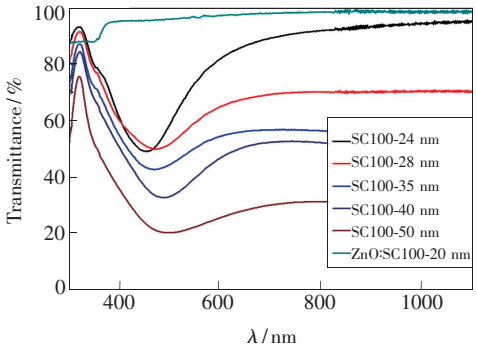


图 1 Ag 浆 SC100 与 ZnO 混合前后透过光谱对比图

Fig. 1 Transmittance spectra of ZnO: SC100 and silver paste with different thicknesses

3.2 不同 Ag 浆 SC100 与 ZnO 混合比例的薄膜形貌

我们首先对不同混合比例的 SC100: ZnO 薄膜的形貌进行观察研究。图 2 给出了不同混合比例的 SC100: ZnO 薄膜的光学形貌图像。当混合比例为 1% 时,薄膜上有微小颗粒状物质均匀分散在表面,这主要是 Ag 浆中的 Ag 纳米粒子。随着混合比例的增加,薄膜表面可以看见明显的颗粒凸起,并且颗粒的尺寸随着混合浓度的增加而增大,这主要是由于随着混合浓度的增加,Ag 纳米粒子聚集更加明显,导致混合薄膜中 Ag 纳米颗粒尺寸增加。这样不规则的微观凸起的一个个小颗粒将有望成为散射中心,在光伏器件中起到增加光程、提高光敏层对光的有效利用率的作用。

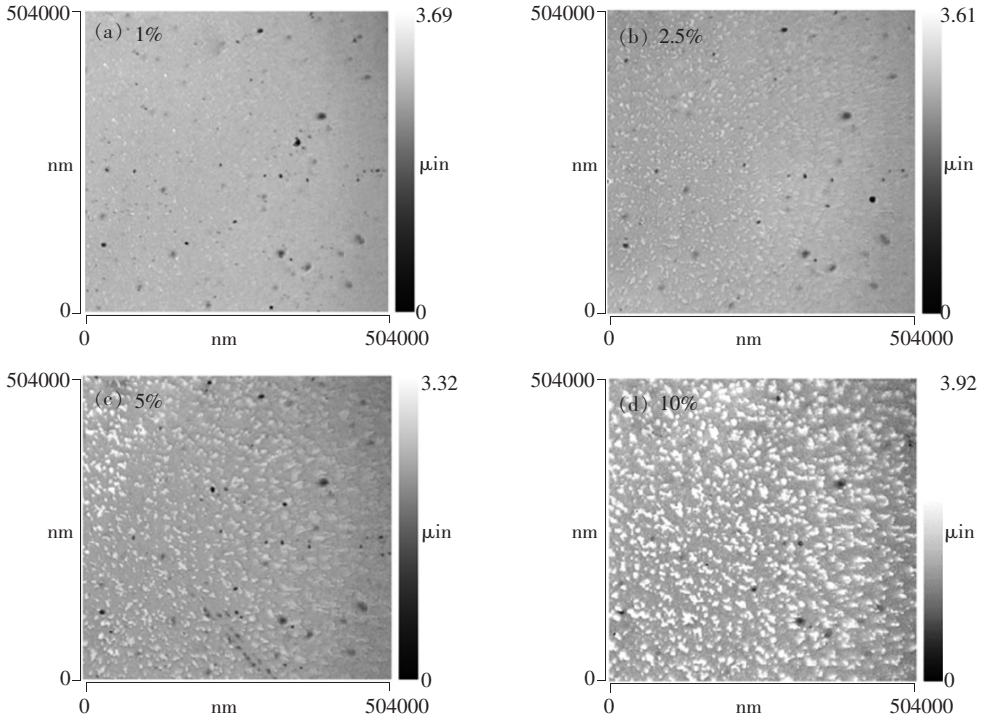


图 2 不同 Ag 浆 SC100 与 ZnO 混合比例的薄膜形貌

Fig. 2 AFM images of different ratios of ZnO: SC100

3.3 Ag 浆 SC100 与 ZnO 混合后作为电子传输层对有机太阳能电池性能的影响

基于上述实验,我们首先尝试将 SC100: ZnO 薄膜作为阴极电子传输层引入有机太阳能电池中,制备了结构如图 3 所示的聚合物太阳能电池。为了找到最佳制备条件,我们制备了不同混合比例 SC100: ZnO 薄膜作为电子传输层的器件。图 4 给出了这些器件的 *J-V* 及 EQE 曲线,器件的性能参数列于表 1 中。当采用纯的 ZnO 作为阴极电子传输层时(0%),器件的开路电压 V_{oc} 为 0.75 V,短路电流密度 J_{sc} 为 12.93 mA/cm^2,填充因子 FF 为 0.55,能量转换效率 PCE 为 5.31%。随着 1%、2.5%、5% SC100 混合比例增加时,器件的开路电压逐渐降低至 0.56 V,FF 降低至 0.35,器件能量转换效率降低至 2.17%,比参比器件降低了 60%,并没有实现预计的增加光吸收的作用。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

为了找到器件性能变差的原因，我们进一步计算了上述器件的串联电阻，发现随着混合比例的增加，器件的串联电阻逐渐增大，由参比器件的 10 Ω · cm² 增加到 5% 混合器件的 21 Ω · cm²，这主要是由于 Ag 和吸光层的直接接触导致激子猝灭，器件中的非辐射复合增强，引起电压衰减，且随着混合比例的增加，导致 SC100: ZnO 薄膜的粗糙度增加，从而使得 SC100: ZnO 薄膜与光敏层之间接触电阻增大，进而影响电子的传输和收集，最终导致器件性能降低。

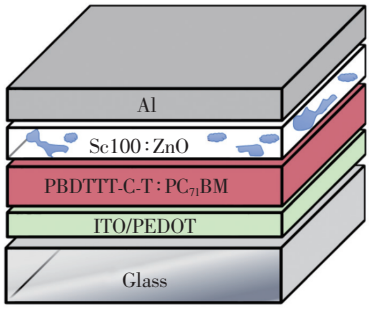


图 3　SC100: ZnO 作为电子传输层的有机太阳能电池结构示意图

Fig. 3　Configuration of the OPV based on SC100: ZnO electron transport layer

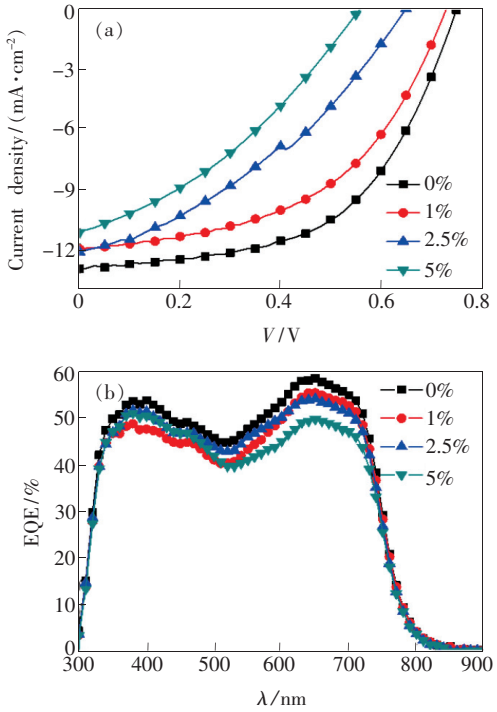


图4　不同混合比例 SC100: ZnO 作为电子传输层的 *J-V* 特性曲线(a)与 EQE 光谱(b)

Fig. 4　*J-V* characteristics(a) and EQE spectra(b) of OPVs based on different ratios of SC100: ZnO electron transport layer

表1　不同混合比例 SC100: ZnO 作为电子传输层的有机太阳能电池性能

Tab. 1　Performance of OPVs based on different ratios of SC100: ZnO electron transport layer

SC100/%	V_{oc}/V	J_{sc}/(mA · cm⁻²)	FF	PCE/%	J_{EQE}/(mA · cm⁻²)	R_S/(Ω · cm²)
0	0.75 ± 0.01	12.93 ± 0.13	0.55 ± 0.01	5.31 ± 0.22	12.58	10
1	0.73 ± 0.01	11.97 ± 0.12	0.50 ± 0.01	4.37 ± 0.18	11.71	11
2.5	0.65 ± 0.01	12.12 ± 0.10	0.37 ± 0.01	2.89 ± 0.15	11.82	19
5	0.56 ± 0.02	11.13 ± 0.12	0.35 ± 0.01	2.17 ± 0.16	11.07	21

3.4　Ag 浆 SC100 与 ZnO 混合后作为光散射层对有机太阳能电池性能的影响

我们又尝试将 SC100: ZnO 薄膜作为光散射层应用于有机太阳能电池中，制备了如图 5 所示的聚合物太阳能电池器件。这次我们没有直接将 SC100: ZnO 薄膜引入器件功能层中，而是将其作为光散射层制备在 ITO 玻璃电极的另外一侧，避免了由于 SC100: ZnO 薄膜粗糙度大带来的器件内阻的增加。图 6 给出了不同混合比例 SC100: ZnO 薄膜作为光散射层的器件的 *J-V* 及 EQE 曲线，对应的器件性能参数列于表 2 中。对于不加光散射层的器件，其开路电压、短路电流密度、填充因子和能量转换效率分别为 0.77 V、14.61 mA/cm²、0.56 和 6.35%。当采用混合比例为 1% 的薄膜作为光散射层后，器件的开路电压保持不变，短路电流密度和填充因子略有增加，所以器件的能量转换效率有所提高(6.63%)；当混合比例增加到 2.5% 时，开路电压仍然保持不变，短路电流密度略微降低，填充因子略微增加，器件的能量转换效率基本不变(6.67%)；当混合比例进一步增加到 5% 和 10% 时，器件的短路电流密度和填充因子明显降低，导致器件效率降低(6.35% 和 5.84%)。通过器件 EQE 谱图可以看出，混合 1% 的器件在 450 ~ 600 nm 波长的 EQE 比参比器

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

件略微提高,即对应的短路电流密度提高。这可能是由于 SC100: ZnO 薄膜在一定程度上减弱了入射到光敏层上的光强度,从而在一定程度抑制了光敏层内部的双分子复合,进而提高了器件的短路电流密度和填充因子[19-20];而当混合比例逐渐提高,器件的 EQE 在 400 ~ 600 nm 波段的光谱响应逐渐降低,这主要是由于 SC100 在该波长范围具有 SPR 吸收(图 1),当 SC100 比例增加时,SPR 吸收增加,从而降低了光敏层在该范围的吸收;而同样是由于 SC100: ZnO 薄膜对光在一定程度的吸收和散射,使得入射到器件内部的光强减

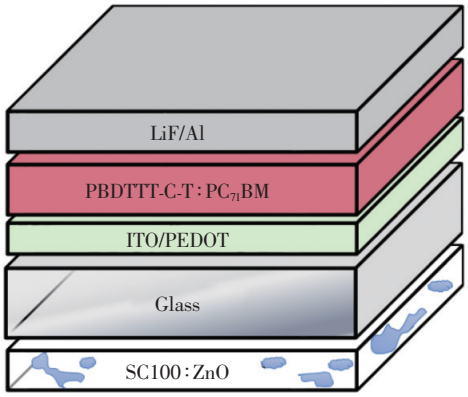


图 5 SC100: ZnO 作为光散射层的有机太阳能电池结构示意图

Fig. 5 Configuration of the OPVs based on SC100: ZnO light scattering layer

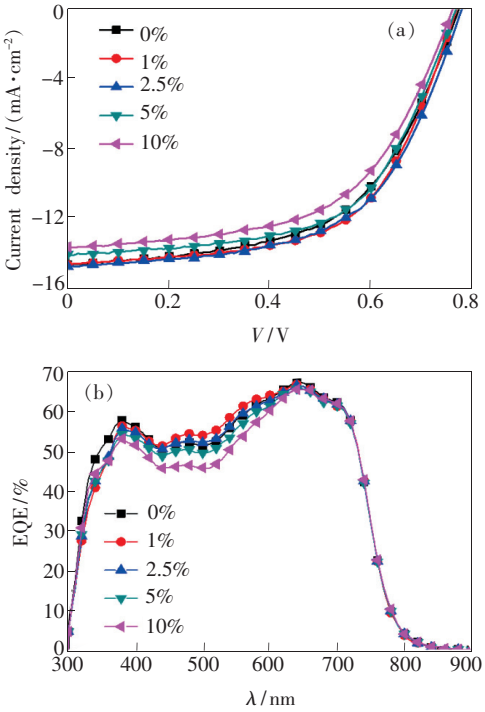


图6 SC100: ZnO 作为光散射层的 J-V 特性曲线(a)与 EQE 光谱(b)

Fig. 6 J-V characteristics(a) and EQE spectra(b) of OPVs based on SC100: ZnO light scattering layer

弱,从而在一定程度上减少了器件内部双分子复合,提高了器件的填充因子;但是当混合比例较大时(10%),散射层又严重影响了器件内部光生载流子的产生,从而降低了器件性能。

表 2 不同混合比例 **SC100: ZnO** 作为光散射层的有机太阳能电池性能

Tab. 2 Performance of OPVs based on different ratios of SC100: ZnO light scattering layer

SC100/%	V_{oc}/V	J_{sc}/(mA · cm^{-2})	FF	PCE/%	J_{EQE}/(mA · cm^{-2})
0	0.77 ± 0.01	14.61 ± 0.13	0.56 ± 0.01	6.35 ± 0.23	14.27
1	0.77 ± 0.01	14.76 ± 0.10	0.58 ± 0.01	6.63 ± 0.24	14.36
2.5	0.77 ± 0.01	14.38 ± 0.18	0.60 ± 0.01	6.67 ± 0.28	14.18
5	0.77 ± 0.01	14.01 ± 0.21	0.59 ± 0.01	6.35 ± 0.28	13.87
10	0.76 ± 0.01	13.63 ± 0.20	0.56 ± 0.01	5.84 ± 0.26	13.52

4 结 论

本文系统研究了不同混合比例 SC100: ZnO 薄膜作为电子传输层或光散射层对聚合物太阳能电池器件性能的影响,并讨论了其中存在的物理机制。研究发现,采用少量 SC100 混合(1% 和 2.5%)的光散射层制备的器件可以提高器件的性能参数。当 1% 的 SC100 混合 ZnO 时,短路电流密度和填充因子分别为 14.76 mA/cm^2 和 0.58,器件光电转换效率提高了 4.4%;当 2.5% 的 SC100 混合时,短路电流密度和填充因子分别为 14.38 mA/cm^2 和 0.60,器件光电转换效率提高了 5%。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

参 考 文 献：

[1] MENG L X, YI Y Q Q, WAN X J, *et al.*. A tandem organic solar cell with PCE of 14.52% employing subcells with the same polymer donor and two absorption complementary acceptors [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(18): 1804723-1-6.

[2] TANG H H, FENG H R, WANG H K, *et al.*. Highly conducting MXene-silver nanowire transparent electrodes for flexible organic solar cells [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(28): 25330-25337.

[3] XUE Z C, LIU X Y, ZHANG N, *et al.*. High-performance NiO/Ag/NiO transparent electrodes for flexible organic photovoltaic cells [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(18): 16403-16408.

[4] FENG H R, YI Y Q Q, KE X, *et al.*. New anthracene-fused nonfullerene acceptors for high-efficiency organic solar cells: energy level modulations enabling match of donor and acceptor [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9(12): 1803541.

[5] LI Y W, XU G Y, CUI C H, *et al.*. Flexible and semitransparent organic solar cells [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8(7): 1701791-1-28.

[6] 张梁，孙强，朱阳阳，等. PbSe 量子点调控的聚合物太阳能电池性能 [J]. 发光学报, 2019, 40(10): 1267-1273.
ZHANG L, SUN Q, ZHU Y Y, *et al.*. Improving performance of polymer solar cells by regulating PbSe quantum dots [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(10): 1267-1273. (in Chinese)

[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]. *Nat. Commun.*, 2014, 5(1): 5293-1-8.

[8] SHI S B, CHEN P, CHEN Y, *et al.*. A narrow-bandgap n-type polymer semiconductor enabling efficient all-polymer solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(46): 1905161.

[9] ZHAO W C, QIAN D P, ZHANG S Q, *et al.*. Fullerene-free polymer solar cells with over 11% efficiency and excellent thermal stability [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(23): 4734-4739.

[10] YANG J, XIAO B, TANG A L, *et al.*. Aromatic-diimide-based n-type conjugated polymers for all-polymer solar cell applications [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 31(45): e1804699.

[11] 郭凯，张传升. 铜铟镓硒薄膜太阳能电池新型图形化透明前电极研究 [J]. 发光学报, 2019, 40(2): 204-208.
GUO K, ZHANG C S. Improved performance of $CuInGaSe_2$ solar cells with patterned front contact [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(2): 204-208. (in Chinese)

[12] 金玉，王康，邹道华，等. 表面等离子体-微腔激元对顶入射有机薄膜太阳能电池光吸收效率的增强 [J]. 发光学报, 2017, 38(11): 1532-1538.
JIN Y, WANG K, ZOU D H, *et al.*. Plasmon-cavity polaritons enhance the absorption efficiency of top-incident organic thin-film solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(11): 1532-1538. (in Chinese)

[13] ZHU J F, XUE M, SHEN H J, *et al.*. Plasmonic effects for light concentration in organic photovoltaic thin films induced by hexagonal periodic metallic nanospheres [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(15): 151110-1-5.

[14] 白昱，郭晓阳，刘星元. 利用蛾眼结构提高有机太阳能电池光吸收效率的理论研究 [J]. 发光学报, 2015, 36(5): 539-544.
BAI Y, GUO X Y, LIU X Y. Theoretical study on the improvement of light absorption efficiency of organic solar cells by moth eye structures [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(5): 539-544. (in Chinese)

[15] 李雪，张然，袁新芳，等. 基于金纳米棒@二氧化硅表面等离子体共振增强的有机太阳能电池 [J]. 发光学报, 2018, 39(11): 1579-1583.
LI X, ZHANG R, YUAN X F, *et al.*. Surface Plasmon resonance-enhanced organic solar cells based on Au nanorods@SiO_2 core-shell structures [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(11): 1579-1583. (in Chinese)

[16] MENG X Q, DROUARD E, GOMARD G, *et al.*. Combined front and back diffraction gratings for broad band light trapping in thin film solar cell [J]. *Opt. Express*, 2012, 20(5): A560-A571.

[17] XU C Y, HU W, WANG G, *et al.*. Coordinated optical matching of a texture interface made from demixing blended polymers for high-performance inverted perovskite solar cells [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(1): 196-203.

[18] KWAK J, BAE W K, LEE D, *et al.*. Bright and efficient full-color colloidal quantum dot light-emitting diodes using an inverted device structure [J]. *Nano Lett.*, 2012, 12(5): 2362-2366.

[19] STUART A C, TUMBLESTON J R, ZHOU H X, *et al.*. Fluorine substituents reduce charge recombination and drive

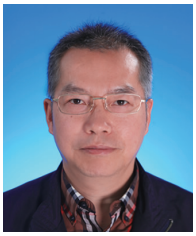
(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

structure and morphology development in polymer solar cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(5): 1806-1815.

[20] CHEN B B, QIAO X F, LIU C M, *et al.*. Effects of bulk and interfacial charge accumulation on fill factor in organic solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102: 193302-1-4.

薛志超(1987 -),女,吉林通化人,博士,讲师,2015 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事光电材料与器件方面的研究。

E-mail: ningning040587@163.com



孙红(1968 -),男,湖南邵阳人,博士,教授,2005 年于西安交通大学获得博士学位,主要从事清洁能源方面的研究。

E-mail: sunhongwxh@sina.com

郭晓阳(1982 -),女,吉林长春人,博士,副研究员,2010 年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事新型透明导电薄膜及其在有机光电器件中应用的研究。

E-mail: guoxy@ciomp.ac.cn

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net