

文章编号: 1000-7032(2024)07-1145-11

聚乙烯亚胺包覆氧化锌电子传输材料的制备及其对有机光伏电池空气和紫外稳定性的增强效应

宋海涛^{1†}, 王宇^{2†}, 杨建胜¹, 张小科², 王忠强¹, 王华¹,
杨永珍^{1*}, 魏昌庭^{3*}, 闫翎鹏^{2*}

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024;

3. 南京理工大学材料科学与工程学院 新型显示材料与器件工信部重点实验室, 江苏 南京 210094)

摘要: 活性层与电极之间的界面层材料对有机太阳能电池(OSCs)至关重要,它直接影响器件的性能和稳定运行。作为一种广泛应用的电子传输材料,氧化锌(ZnO)纳米颗粒(NPs)较高的表面缺陷态易在表面吸附水氧,严重影响OSCs的效率和稳定性。因此,本文设计了一种既能钝化表面缺陷又能调节能级的聚乙烯亚胺(PEI)包覆ZnO NPs的协同策略,采用水热法成功合成了ZnO@PEI NPs,并将其作为电子传输层(ETL)应用于基于PM6:BO-4Cl:PC₆₁BM的OSCs中。结果表明,使用ZnO@PEI NPs作为ETL制备的光伏器件的光电转换效率(PCE)略有下降,但由于包覆的PEI钝化了ZnO表面缺陷,ZnO@PEI NPs器件展现出更好的空气和紫外稳定性。本研究提出了一个构建多功能、高稳定性ETL的有效策略,为实现高稳定OSCs提供了一条适用的新途径。

关键词: 有机太阳能电池; 电子传输层; 氧化锌纳米颗粒; 聚乙烯亚胺; 空气稳定性; 紫外稳定性

中图分类号: TM914.4

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240096

Refinement of Polyethyleneimine-coated Zinc Oxide Electron Transport Material and Investigation of Its Enhancing Effect on Air and Ultraviolet Stability of Organic Photovoltaic Devices

SONG Haitao^{1†}, WANG Yu^{2†}, YANG Jiansheng¹, ZHANG Xiaoke², WANG Zhongqiang¹,
WANG Hua¹, YANG Yongzhen^{1*}, WEI Changting^{3*}, YAN Lingpeng^{2*}

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

3. MIIT Key Laboratory of Advanced Display Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering,

Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

* Corresponding Authors, E-mail: yangyongzhen@tyut.edu.cn; ctwei@njut.edu.cn; yanlingpeng@tyut.edu.cn

Abstract: The interfacial layer materials situated between the active layer and electrodes are critical aspect of organic solar cells (OSCs), as they directly affect device performance and stability during operation. Zinc oxide (ZnO) nanoparticles (NPs) are commonly functioned as electron transport layer (ETL) materials. However, their high surface defect states and susceptibility to adsorbing water and oxygen can significantly impact the efficiency and

收稿日期: 2024-04-10; 修订日期: 2024-04-20

基金项目: 国家自然科学基金(61904121); 山西省基础研究计划项目(20210302123164); 山西省回国留学人员科研资助项目(2020-051); 山西省研究生教育创新项目(2022Y289); 江苏省卓越博士后计划(2023ZB844); 中国博士后面上项目(2023M731687)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (61904121); Fundamental Research Program of Shanxi Province (20210302123164); Research Project Supported by Shanxi Scholarship Council of China (2020-051); Shanxi Province Graduate Education Innovation Project (2022Y289); Jiangsu Funding Program for Excellent Postdoctoral Talent (2023ZB844); China Postdoctoral Science Foundation (2023M731687)

†: 共同贡献作者

stability of OSCs. To tackle this issue, a synergistic approach was adopted in this study by employing polyethyleneimine (PEI)-coated ZnO NPs to passivate surface defects and regulate energy levels. The resulting ZnO@PEI NPs was successfully synthesized using a hydrothermal method and served as an ETL in PM6:BO-4Cl:PC₆₁BM-based OSCs. The experimental results indicate that the photovoltaic devices prepared using ZnO@PEI NPs as the ETL exhibit a slight decrease in the power conversion efficiency (PCE). However, due to the encapsulated PEI effectively passivating the surface defects of ZnO, the ZnO@PEI NPs devices demonstrate enhanced air and ultraviolet stability. In conclusion, this study proposes an effective strategy for developing multifunctional and highly stable ETL, presenting a new and practical approach to achieving highly stable OSCs.

Key words: organic solar cells; electron transport layer; zinc oxide nanoparticle; polyethyleneimine; air stability; ultraviolet stability

1 引 言

有机太阳能电池(OSCs)因其灵活性、轻量化和溶液可加工性,被认为将成为新一代光伏技术^[1-2]。OSCs的光电转换效率(PCE)已经超过了19%^[3],这主要归功于光活性材料的快速进展,包括宽带隙共轭聚合物供体和匹配的非富勒烯受体(NFAs)。特别是随着明星分子PM6和Y6的出现,OSCs的PCE开始迅速提高^[4]。高效OSCs由透明导电电极、光活性层和金属电极组成。通常,使用空穴和电子传输层(HTL和ETL)以获得与相应电极更好的欧姆接触。氧化锌纳米颗粒(ZnO NPs)因其出色的N型导电性^[5]、高电子迁移率^[6]、卓越的透光性和可溶液加工特性^[7],已经成为一种广泛应用于OSCs的ETL材料^[8],但其表面缺陷态密度高、易吸附氧等缺陷,严重影响了OSCs的效率和稳定性^[9-11]。因此,为解决这些问题,需要对ZnO NPs表面缺陷进行钝化改性。聚乙烯亚胺(PEI)是一种低功函数的非共轭聚合物,通常用作涂覆在高功函数电极和半导体层之间的表面改性剂,通过在阴极与活性层之间形成界面偶极来降低金属、透明导电金属氧化物等的功函数,以实现它们与有机活性层更好的能级匹配^[12-14]。虽然有报道指出PEI可能会作为亲核剂与非富勒烯受体小分子的C=O发生反应,但周印华等^[15]设计构建了一种PEI-Zn复合材料,Zn离子的配位可以使PEI胺基电子发生转移,抑制其反应活性。因此,利用PEI与ZnO NPs复合可能起到三方面作用:(1)PEI包覆的ZnO NPs有利于钝化其表面缺陷;(2)PEI和ZnO复合,二者配位作用,有利于抑制PEI反应活性;(3)PEI修饰ZnO,可以在传输层和活性层界面形成偶极作用,调节阴极与活性层之间的能级匹配,提高电荷传输能力。鉴于此,本文

通过简单的水热法原位合成PEI包覆ZnO纳米颗粒(ZnO@PEI NPs),表征其微观形貌、表面结构、光学性能,进而将制得的ZnO@PEI NPs作为ETL制备OSCs。考察了基于不同结构ZnO@PEI NPs的OSCs的光伏性能和稳定性,揭示ZnO@PEI NPs结构对器件性能的构效关系,最终优选一系列高导电、高稳定、能级匹配的新型ZnO@PEI NPs界面材料,实现了OSCs空气和紫外稳定性同步提升。

2 实 验

2.1 材料表征与合成

通过采用颗粒沉淀法合成的ZnO NPs与PEI进行水热反应合成ZnO@PEI NPs,其具体合成如下(图1):(1)以醋酸锌和氢氧化钾为原料溶于甲醇,通过颗粒沉淀法制备得到ZnO NPs的甲醇分散液。(2)将ZnO NPs的甲醇分散液与PEI混合后置于高压反应釜中进一步反应,分别将不同比例的PEI加入到ZnO NPs的甲醇溶液中,PEI含量相对于ZnO NPs的固含量质量比计算,具体为0%、5%、8%、10%和15%(所需质量分别为0,15,24,30,45 mg),所需ZnO NPs质量为300 mg,浓度为10 mg/mL,反应条件为180 °C,10 h。实验过程现象显示,掺杂PEI样品反应结束后纳米粒子析出,呈淡黄色。但作为对照组的ZnO NPs分散液在无聚乙烯亚胺加入情况下即使高温反应10 h后未发生沉淀,也未发生颜色变化。根据上述实验现象初步推测ZnO@PEI NPs已成功合成。(3)去除上清液之后,利用甲醇作为洗涤剂进行3次洗涤并离心之后得到一系列基于不同PEI比例的ZnO@PEI NPs,标定浓度后备用。

2.2 器件制备

本研究使用的电池器件结构为ITO/ZnO

(ZnO@PEI)/Active layer/MoO₃/Al, 活性层选取 PM6:BO-4Cl:PC₆₁BM,以研究 ZnO@PEI NPs 作为 ETL用于 OSCs中的可行性。具体制备流程为:

(1)ITO玻璃清洗:蚀刻的ITO玻璃基板依次用洗涤剂、去离子水、丙酮、异丙醇定时超声处理30 min,最后置于烘干箱烘干待用。制备器件前,预先对ITO玻璃进行30 min的紫外-臭氧辐射(UVO)处理。(2)ETL制备:将ZnO NPs和ZnO@PEI NPs溶液分别以3 000 r/min和4 000 r/min的转速旋涂成膜。然后,将所制得薄膜在130 °C热退火10 min以除去溶剂。随后,将这些处理好的样品转移到充满氮气的手套箱中待后续涂覆活性层。(3)活性层制备:PM6:BO-4Cl:PC₆₁BM质量比为1:1:0.2的活性层材料溶解在氯仿中,并在30 °C下加热搅拌约1 h,直到混合物完全溶解。然后,在活性层旋涂前10 min,向活性层溶液中加入0.5%体积比的1,8-二碘辛烷(DIO),进而以3 000 r/min转速旋涂活性层成膜,随后将薄膜在100 °C下热退火10 min。(4)电极蒸镀:将空穴传输层MoO₃(8 nm)和Al电极(120 nm)在 4.4×10^{-5} Pa的真空环境中通过热蒸发依次沉积在活性层上,薄膜厚度和生长速率均由膜厚监测仪进行监测。器件的有效面积为0.045 cm²。

2.3 分析测试

采用透射电镜(TEM, JEM-2100plus)对合成

的ZnO NPs和ZnO@PEI NPs进行微观形貌和表面形貌表征。通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, BRUKER TENSOR 27)对ZnO NPs和ZnO@PEI NPs的表面官能团进行分析。使用紫外-可见光谱仪(UV-Vis, JH-756MC)表征ZnO NPs和ZnO@PEI NPs的光学性能。利用X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific KAlpha)对ZnO NPs和ZnO@PEI NPs的元素组成以及化学态进行分析。采用紫外光电子能谱(UPS)对ETL的电子结构、界面性质和表面电荷状态进行表征。电流-电压(*J-V*)曲线测量采用Keithley 2400数字源表在AM 1.5G(100 mW/cm²)的太阳光模拟器照明下进行,测量OSCs的器件性能,最后基于软件处理得到器件*J-V*曲线。太阳模拟灯的光照强度由National Renewable Energy Laboratory验证的标准硅电池校准为100 mW·cm⁻²。外量子效率(EQE)曲线通过Newport公司的Oriel IQE 200测试系统测得。器件中ETL的厚度通过Bruker AXS Dektak XT型台阶仪测量。

3 结果与讨论

3.1 ZnO@PEI NPs的形貌与微观结构

通过采用颗粒沉淀法合成的ZnO NPs与PEI进行水热反应合成ZnO@PEI NPs的合成路线如图1所示。

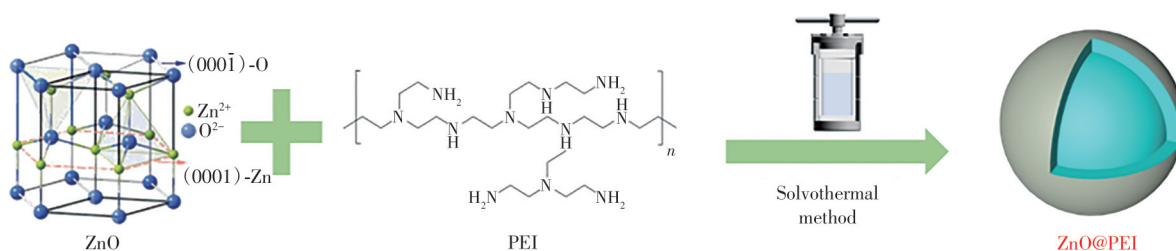


图1 ZnO@PEI NPs的合成路线

Fig.1 Synthetic process of the ZnO@PEI NPs

为了验证ZnO@PEI NPs的成功制备,本文首先通过TEM表征了ZnO NPs和ZnO@PEI NPs的微观形貌,如图2所示。ZnO NPs呈球形,平均直径为 (12.34 ± 1.6) nm,而ZnO@PEI NPs平均粒径为 (14.51 ± 0.5) nm,这表明随着聚乙烯亚胺的添加,使得ZnO NPs表面附着层厚度增加。进一步利用HRTEM对ZnO@PEI NPs样品的微观形貌和结构进行了表征分析。结果表明,ZnO NPs与ZnO@PEI NPs中均可观测到间距为0.24 nm的晶格条纹,其归属于ZnO NPs的(101)晶面。而且从

ZnO@PEI NPs的HRTEM(图2(b))可以看出,在ZnO NPs外层包覆了一层无定形壳层。通过对ZnO@PEI NPs进行元素分析,发现Zn、O、N元素均匀分布于样品中(图2(d)~(g)),说明PEI均匀包覆在ZnO NPs的表面^[16]。

利用FT-IR和XPS进一步分析ZnO@PEI NPs的元素组成和化学结构。FT-IR结果如图3(a)所示,在ZnO NPs中观察到位于 $3\ 200 \sim 3\ 500$ cm⁻¹的—OH的伸缩振动峰,而对于ZnO@PEI NPs,对应—OH的伸缩振动峰减弱,且在 $3\ 418$ cm⁻¹处的宽峰归于

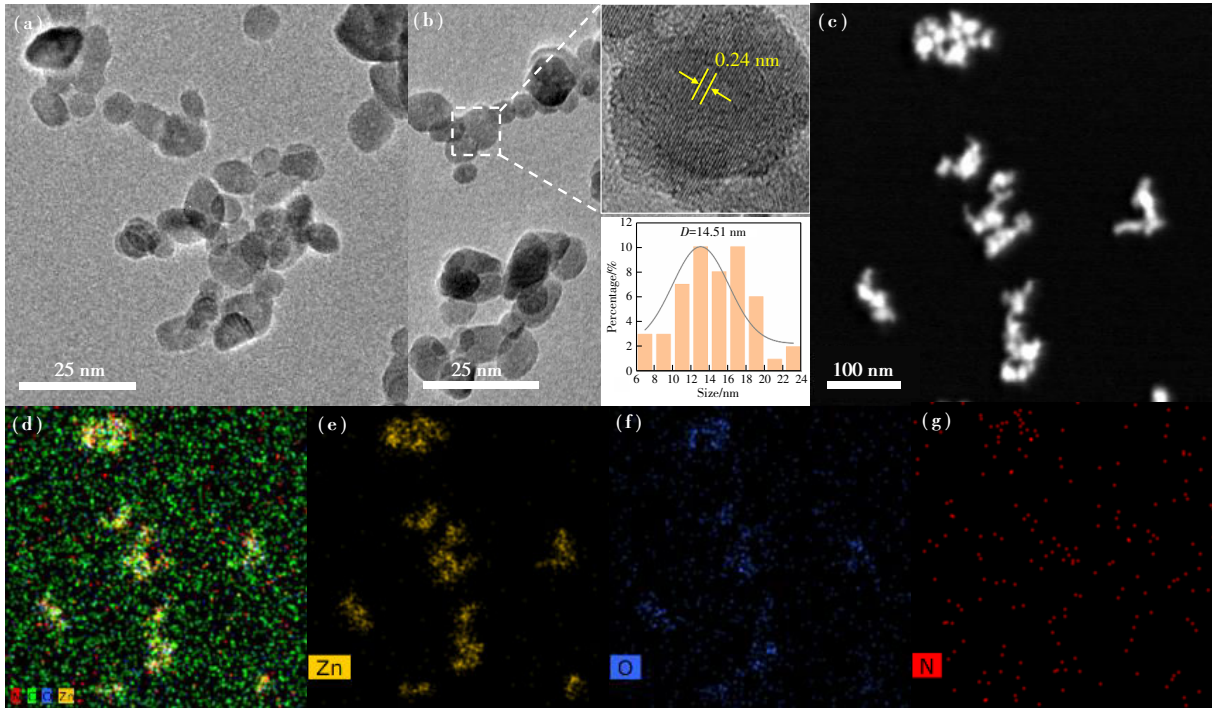


图2 ZnO NPs(a)和ZnO@PEI NPs(b)的TEM图(插图为HRTEM图像和粒径分布直方图);(c)ZnO@PEI中的EDS图谱;(d)所有元素分布图;Zn(e)、O(f)和N(g)的元素分布图

Fig. 2 TEM of ZnO NPs(a) and ZnO@PEI NPs(b) (insets are HRTEM images and histograms of particle size distributions). (c)EDS profiles. (d)All elemental distributions. Elemental distributions of Zn(e), O(f), N(g) in ZnO@PEI NPs

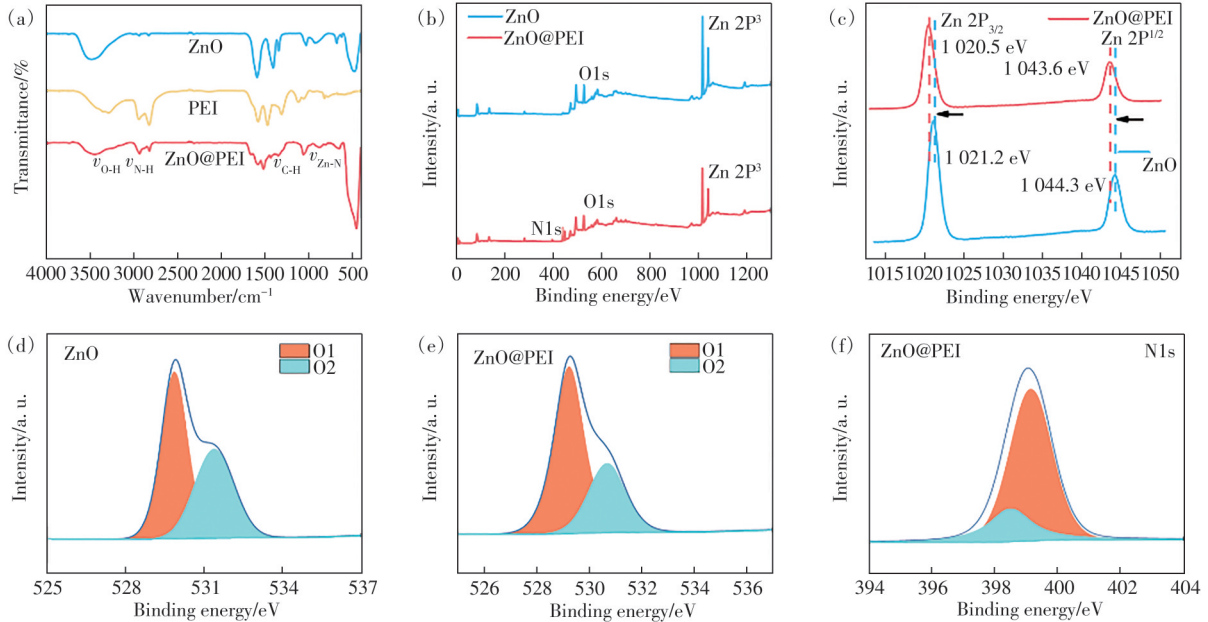


图3 (a) ZnO NPs、PEI和ZnO@PEI NPs的FT-IR图;(b) ZnO NPs和ZnO@PEI NPs薄膜的XPS全谱图;(c) ZnO NPs和ZnO@PEI NPs中Zn 2p_{3/2}和Zn 2p_{1/2}的XPS谱图;ZnO NPs(d)和ZnO@PEI NPs(e)的O 1s的高分辨率XPS图谱;(f) ZnO@PEI NPs的N 1s的高分辨率XPS图谱

Fig.3 (a) FT-IR spectra of ZnO NPs, PEI, and ZnO@PEI NPs. (b) XPS spectra of ZnO NPs and ZnO@PEI NPs thin films. (c) XPS spectra of Zn 2p_{3/2} and Zn 2p_{1/2} in ZnO NPs and ZnO@PEI NPs. High-resolution XPS spectra of O 1s for ZnO NPs(d) and ZnO@PEI NPs(e). (f) High-resolution XPS spectra of N 1s for ZnO@PEI NPs

N—H伸缩振动^[17]。另外,在ZnO@PEI NPs中,出现了一个约685 cm⁻¹处对应于Zn—N的峰^[18-19],这

可能是由于ZnO@PEI NPs中的N原子与ZnO NPs晶格中的Zn原子之间的配位作用。上述结果表

明,PEI表面的氨基通过化学反应参与了ZnO@PEI NPs的形成。图3(b)为ZnO NPs和ZnO@PEI NPs薄膜的XPS全谱图,可以看出O 1s、Zn 2P、N 1s等特征信号。通过分峰拟合进一步分析了ZnO NPs和ZnO@PEI NPs中Zn和O的XPS能谱峰,如图3(c)~(e)所示。1 021.2 eV和1 044.3 eV处的两个峰分别归属于Zn 2p_{3/2}和Zn 2p_{1/2},表明ZnO NPs和ZnO@PEI NPs薄膜中Zn元素的化学状态^[20]。对于ZnO@PEI NPs薄膜,Zn元素的结合能均向低结合能方向移动了0.74 eV。结合能的降低表明Zn元素周围的电子浓度增强,PEI与ZnO NPs的相互作用改变了ZnO NPs表面的电子态。推测PEI中的给电子基团(—NH₃)可能通过Zn—O—C键将电子转移到Zn原子上,这进一步表明ZnO NPs通过从PEI获得电子而增加了电子密度,并提高了ZnO NPs的费米能级,进而提高了其ZnO NPs的表面功函数。O元素的分峰可更清楚地观察到ZnO NPs以及ZnO@PEI NPs中缺陷态的变化。O 1s可以分为两个峰,位于530.8 eV处的峰具有较低的结合能,是ZnO NPs的晶格氧(Zn—O键);而位于532.3 eV处的峰具有较高的结合能,是缺陷氧,如氧空位和—OH中氧的化学吸附,晶格氧与缺陷氧的比例越大,ZnO缺陷越少^[21-22]。如图3(d)~(e)所示,图中O1代表晶格氧分峰,O2代表缺陷氧分峰。结果表明,ZnO NPs中的晶格氧所占比例为43.96%,缺陷氧所占比例为56.04%;而ZnO@PEI NPs中的晶格氧所占比例分别为50.46%,缺陷氧所占比例为49.54%,ZnO@PEI NPs中的晶格氧含量高于ZnO NPs,且ZnO@PEI NPs晶格氧与缺陷氧的比例明显大于ZnO NPs,进一步表明在对ZnO NPs进行改性后进一步有效钝化了ZnO NPs表面缺陷。此外,在ZnO@PEI NPs薄膜中检测到397.4 eV的N 1s信号(图3(f)),而在ZnO NPs中则未检测到该信号,这进一步证明了ZnO@PEI NPs的形成。

结合以上微观形貌和结构表征分析,可以发现PEI通过配位键作用成功键合并包覆在ZnO NPs表面,这不仅有效钝化了ZnO NPs的表面缺陷,而且形成了PEI-Zn配位作用,二者综合作用,有望有效抑制ZnO@PEI NPs基OSC_s界面电荷复合并提高器件的稳定性。

3.2 ZnO@PEI NPs基有机太阳能电池的器件性能

本文设计的ZnO@PEI NPs界面材料最终目

标是将其用于大面积OSC_s印刷制备。因此,选用印刷兼容的氯苯溶剂体系的富勒烯第三组分掺杂非富勒烯基活性层的高效三元体系(PM6:BO-4Cl:PC₆₁BM)^[23],制备了器件结构为ITO/ZnO(ZnO@PEI)/PM6:BO-4Cl:PC₆₁BM/MoO₃/Al的OSC_s,器件结构和活性层分子结构如图4(a)所示,器件的*J-V*曲线如图4(b)所示,器件参数汇总于表1。ZnO NPs基器件的PCE为15.46%,其*V*_{oc}为0.841 V,*J*_{sc}为25.58 mA/cm²,FF为71.88%;对于PEI基器件,由于*J*_{sc}和FF较低,PCE仅为11.94%。而对于ZnO@PEI NPs基器件,PCE为15.06%,*V*_{oc}为0.830 V,*J*_{sc}为25.51 mA/cm²,FF为71.13%。从图中可以明显地看出,在PEI包覆ZnO NPs之后,器件*V*_{oc}降低,与此同时其*J*_{sc}和FF也略有下降。可见,PEI包覆ZnO NPs表面后,电池器件的性能没有以预想的提升,初步推测一方面可能是因为PEI本身为绝缘聚合物,利用其包覆ZnO NPs后降低了其导电性;另一方面也可能归因于ZnO@PEI NPs的能级不匹配。

为了进一步理解ZnO@PEI NPs基电池性能下降的机理,对两类材料的能级结构、电荷传输性能以及基于它们器件的电荷分离、收集和复合性能进行对比分析。ZnO@PEI NPs基电池的*V*_{oc}均低于ZnO NPs基器件,这可能是归因于ZnO NPs的功函数发生变化。OSC_s中,界面层的能级会影响电池中的电场驱动力,而电池驱动力主要作用于活性层和电极界面处的电荷分离与传输。为了验证设想,采用UPS对ZnO和ZnO@PEI薄膜表面功函数进行表征,并对照器件各功能层能级(图4(c))。结果表明,相比于ZnO NPs(3.42 eV),ZnO@PEI NPs的功函数(3.66 eV)明显提高(图4(d))。ZnO@PEI NPs功函数的提高归因于ZnO NPs与PEI的质子化胺相互作用引起的表面偶极子效应,而功函数的提高减弱了电池内部电场驱动力,增加了电子从活性层向ZnO@PEI NPs的传输阻力^[24]。这种电荷传输阻力会导致光生电子在界面处被阻滞或损失,进而导致器件*V*_{oc}降低。

为了进一步了解ZnO@PEI NPs作为ETL对OSC_s中载流子复合的影响,在不同的光照强度下测量了具有不同ETL的OSC_s的*J-V*曲线。图5(a)为具有不同ETL的OSC_s的*J*_{sc}和*P*_{light}的关系图。*J*_{ph}和*P*_{light}之间的关系可以用方程*J*_{ph}∝(*P*_{light})^α表示^[25],其中α是复合参数,α=1时表明器件中电荷

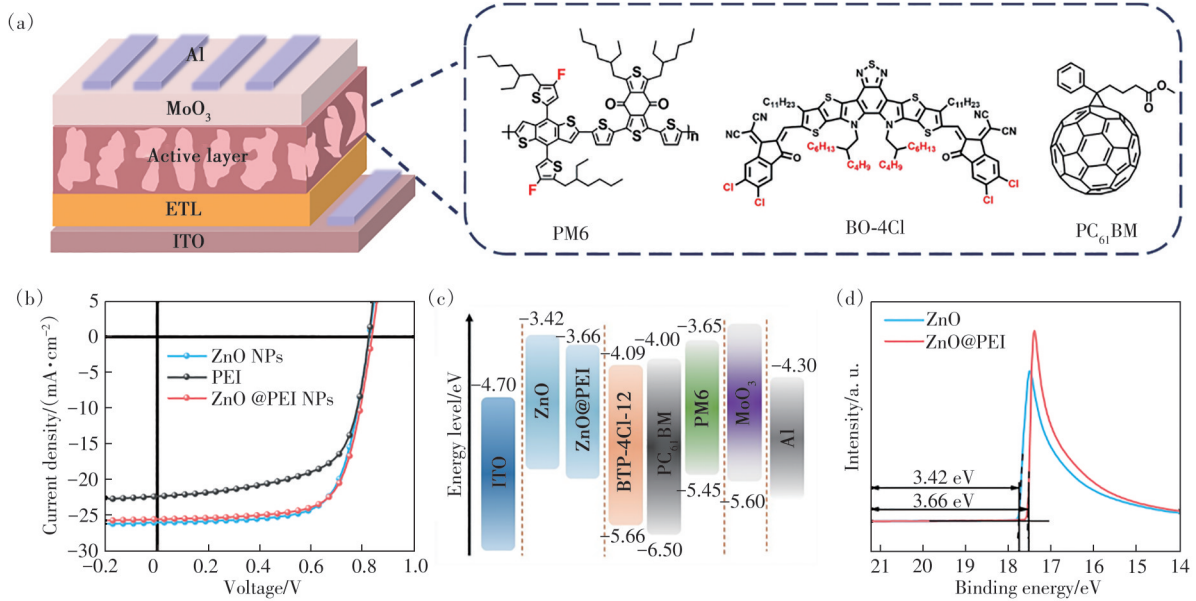


图 4 (a) OSCs 的结构示意图以及 PM6、BO-4Cl、PC₆₁BM 的分子结构图; (b) 基于不同 ETL 的 OSCs 的 J - V 曲线; (c) OSCs 的能级图; (d) ZnO NPs 和 ZnO@PEI NPs 的 UPS 谱图

Fig. 4 (a) Structure diagram of OSCs and molecular structures of PM6, BO-4Cl, PC₆₁BM. (b) J - V curves of OSCs based on different ETL. (c) Energy level diagram of the OSCs. (d) UPS spectra of the ZnO NPs and ZnO@PEI NPs

表 1 基于不同 ETL 的 PM6:BO-4Cl:PC₆₁BM 为活性层的有机太阳能电池器件参数

Tab. 1 Device parameters of PM6:BO-4Cl:PC₆₁BM OSCs based on different ETLs

ETL	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
ZnO	0.841±0.001 (0.841)	25.47±0.16 (25.58)	71.99±0.16 (71.88)	15.37±0.13 (15.46)
PEI	0.829±0.001 (0.829)	22.78±0.57 (23.18)	63.23±1.76 (64.47)	11.93±0.02 (11.94)
ZnO@PEI	0.831±0.001 (0.830)	25.49±0.03 (25.51)	71.04±0.13 (71.13)	15.04±0.04 (15.06)

被有效收集未被复合,而 α 偏离 1 则说明发生了双分子复合。ZnO NPs 和 ZnO@PEI NPs 作为 ETL 的 OSCs 的 α 值分别为 0.87 和 0.88,证明两种 ETL 器件中主要表现为双分子复合,且双分子复合程度接近。图 5(b) 为具有不同 ETL 的 OSCs 的 V_{oc} 和光照强度 (P_{light}) 之间的关系图。根据 $V_{oc} \propto n(K_B T/q) \ln P_{light}$ 可知,斜率为 $nK_B T/q$,其中 K 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度, q 是元电荷, n 值为理想因子,如果 n 值接近 2,说明存在严重的陷阱辅助复合^[26]。以 ZnO NPs 和 ZnO@PEI NPs 为 ETL 的 OSCs 的 n 系数分别为 1.05 和 1.14。结果表明,与 ZnO NPs 基器件相比,ZnO@PEI NPs 的陷阱辅助复合增加,这可能是由于其能级改变导致的界面电荷分离与传输受阻导致^[27]。

为了研究 PEI 包覆 ZnO 对 OSCs 中激子解离和载流子收集的影响,测试了以 ZnO NPs 和 ZnO@PEI NPs 作为 ETL 的 OSCs 的光生电流密度 (J_{ph})-有效电压 (V_{eff}) 曲线,如图 5(c) 所示。 J_{ph} 定义为 $J_{ph} = J_L - J_D$,其中 J_L 和 J_D 分别是照明下和黑暗

中的电流密度。 V_{eff} 定义为 $V_{eff} = V_0 - V_{appl}$,其中 V_0 是 $J_{ph} = 0$ 时的电压, V_{appl} 是外加电压^[28]。在高的 V_{eff} 下 (> 1 V), OSCs 的 J_{ph} 可以达到饱和状态 (J_{sat}),意味着几乎所有的激子都被解离,而光生载流子几乎完全被电极收集。器件的激子解离概率(定义为 P_{diss} , 作为电场 E 或温度 T 的函数)可以通过短路条件下的 J_{ph} 与 J_{sat} 的比值得到。器件的电荷收集概率 (P_{coll}) 可以通过最大输出功率下的 J_{ph} 和 J_{sat} 的比值得到。以 ZnO NPs 为 ETL 的 OSCs 的 P_{diss} 和 P_{coll} 分别为 96.5% 和 87.6%,而 ZnO@PEI NPs 为 ETL 的 OSCs 的 P_{diss} 和 P_{coll} 分别为 95.8% 和 85.5%。以 ZnO NPs 为 ETL 的 OSCs 具有更高的 P_{diss} 和 P_{coll} ,这意味着加入 PEI 包覆 ZnO NPs 作为 ETL 后, OSCs 与标准氧化锌相比其激子解离和载流子提取能力均有所下降。

进一步探究了不同阴极界面传输材料对器件激子解离以及电荷传输的影响,测试并分析了 ZnO NPs 和 ZnO@PEI NPs 为 ETL 的 OSCs 的暗态 J - V 曲线,拟合曲线如图 5(d) 所示。结果表明,

ZnO@PEI NPs 相比于 ZnO NPs 基器件具有更大的串联电阻(R_s)和并联电阻(R_{sh})。对于 OSCs 器件来说, R_s 更大意味着更多的光电能量会消耗在电阻上,而不是转化为电流输出,从而降低了器件 J_{sc} 。 R_{sh} 的高低会反映各层薄膜界面处由针孔与陷阱导致的漏电流, R_{sh} 越高,漏电流越小,载流子能够更多地传输至电极。本实验中,PEI 包覆 ZnO NPs 能有效钝化其表面缺陷,从而提高电池的 R_{sh} ,但不幸的是,这会导致器件的 R_s 增大,最终使器件的 J_{sc} 略有下降。进一步探究 ZnO@PEI NPs 作为 ETL 对 OSCs 中载流子复合的影响,在黑

暗条件下,在 1 MHz~1 Hz 的频率范围内,在 V_{oc} 施加的偏压下进行了 EIS 测量。相关结果如图 5(e) 所示,并用 Z-View 软件拟合了 OSCs 的奈奎斯特曲线。因为在黑暗条件下不存在光子的生成,所以载流子复合电阻(R_{rec})值的大小取决于器件中的非辐射复合。ZnO NPs 以及 ZnO@PEI NPs 作为 ETL 的 OSCs 的 R_{rec} 值分别为 55 Ω 和 164 Ω 。通过引入 PEI,以 ZnO@PEI NPs 作为 ETL 的 OSCs 具有更高的 R_{rec} 值,这意味着载流子复合的概率更小。结果进一步证明 PEI 的包覆抑制了 ZnO NPs 的表面缺陷,增大了器件的 R_{sh} 。

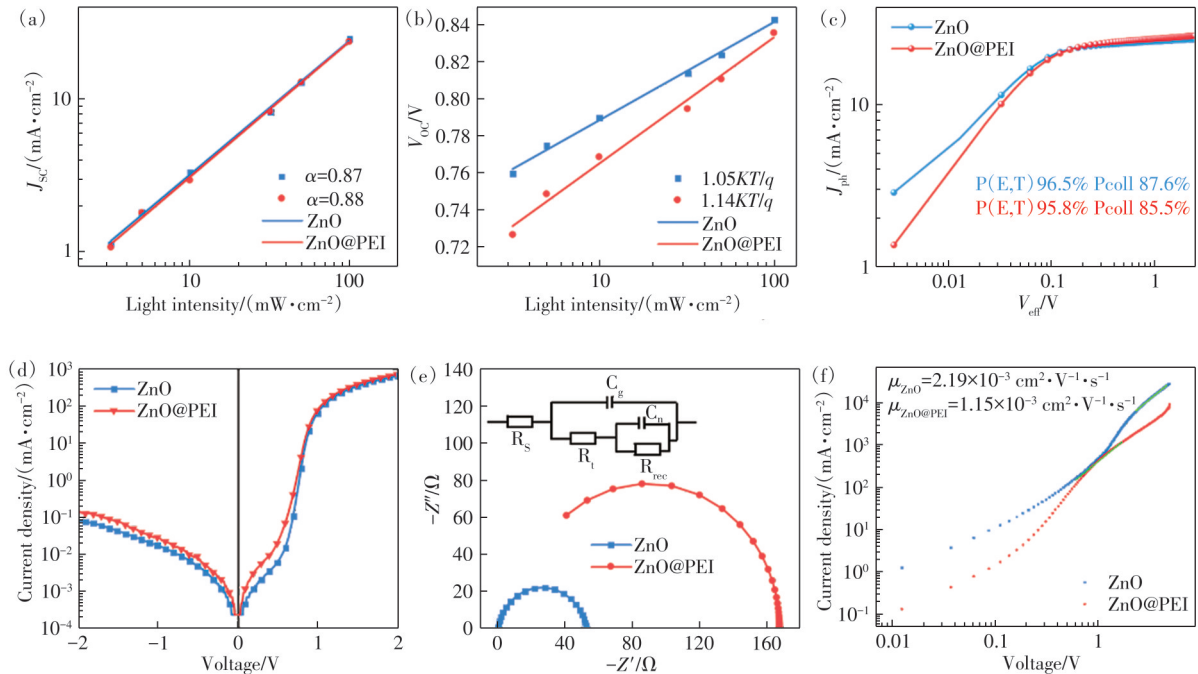


图 5 (a) J_{sc} 随光强的变化曲线;(b) V_{oc} 随光强的变化(c) $J_{ph}-V_{eff}$ 特性曲线;(d) 暗态 $J-V$ 曲线;(e) 阻抗图;(f) ITO/ZnO (ZnO@PEI)/Al 器件结构的 SCLC

Fig. 5 J_{sc} -light intensity (a) and V_{oc} -light intensity (b) fitting lines. $J_{ph}-V_{eff}$ curves (c), dark $J-V$ curves (d), Nyquist plot (e) of the optimized binary and ternary OSCs. (f) ITO/ZnO (ZnO@PEI)/Al structure of devices SCLC

前述的研究结果表明,使用 ZnO@PEI NPs 作为 ETL 的 OSCs 具有更大的阻抗,这可能是由于 PEI 包覆 ZnO NPs 降低了其导电性。因此,为了探究具有不同 ETL 的 OSCs 的载流子传输特性,使用空间电荷限制电流(SCLC)方法测试了 ETL 的电子迁移率。纯电子器件的结构分别为 ITO/ETL/Al。界面上的欧姆接触是 SCLC 测量的一个基本要求,当界面接触为欧姆接触时,由于注入的载流子可以忽略不计,在低电压下, $\lg J$ 对 $\lg V$ 的斜率应该正好为 1。在较高的外加电压下, $\lg J$ 对 $\lg V$ 的斜率约为 2,这说明注入载流子的速率高于复合的速率,导致了 SCLC 电流区的形成。根据 Mott-

Gurney 公式求得材料的电子迁移率:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{L^3}, \quad (1)$$

其中 L 代表 ZnO 薄膜的厚度,为 100 nm; ϵ_0 代表自由空间的介电常数,为 8.85×10^{-12} F/m; ϵ 为材料的相对介电常数,ZnO 为 8.66; V 为施加偏压,由图 5(f) 曲线中切线斜率 $k=1$ 处的欧姆区和 $k=2$ 处的空间限制电流区二者的交点处的横坐标值得到; J 值则为图中 V 所对应的纵坐标值。通过将 V 和 J 值代入公式,得到了 ZnO NPs 和 ZnO@PEI NPs 的电子迁移率 μ 值,ZnO NPs 和 ZnO@PEI NPs 的电子迁移率分别为 $2.19 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $1.15 \times$

$10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。结果表明, ZnO@PEI NPs 的电子迁移率确实较 ZnO NPs 有所下降, 因而导致器件 R_s 增大, 这是造成器件 J_{sc} 下降的主要原因。

综上所述, ZnO@PEI NPs 基 OSCs 器件性能下降主要归因于两个方面, 一方面由于 PEI 偶极作用提高了复合材料功函数, 降低了器件内电场驱动力, 导致器件内双分子复合增加, 进而造成器件 V_{oc} 下降; 另一方面由于 PEI 的绝缘特性, 其表面包覆 ZnO NPs 虽然有效抑制了其表面缺陷, 但是降低了其导电性, 增加了界面的电荷传输阻碍, 因而导致器件 R_s 增大和 J_{sc} 降低。

3.3 ZnO@PEI NPs 基有机太阳能电池的稳定性

OSCs 的稳定性一直是影响光伏器件发展的重要因素^[29-31]。在没有任何封装的情况下, 研究了 ITO/ZnO (ZnO@PEI)/PM6:BO-4Cl:PC₆₁BM/MoO₃/Al 结构的 OSCs 在连续暴露于空气条件下的空气稳定性, 如图 6(a) 所示, 可以看出, 原始 ZnO NPs 器件的性能迅速下降, PCE 在空气暴露 16 h 后下降至初始值的 78%。相比之下, 含有 ZnO@PEI NPs 的器件在相同时间后的效率保持在其初始值的 96% 左右。与 ZnO NPs 对比器件相比, 以 ZnO@PEI NPs 作为 ETL 的 OSCs 显著提高了空气稳定性。ZnO NPs 器件在空气中老化主要是由于 ZnO NPs 表面存在缺陷, 例如氧空位、氧缺陷等。这些缺陷一方面会成为电荷捕获和重组中心; 另一方面, 器件暴露在空气中, 这些表面缺陷会吸附水氧气, 从而导致 ZnO NPs 的功函数发生变化, 使其与活性层能级结构失配, 进一步增加了电荷传输的阻力。相反, 利用 PEI 表面包覆 ZnO NPs 后, 其表面缺陷态被有效钝化, 阻止了空气中水氧对 ZnO 的侵蚀, 从而大幅提高了器件的空气稳定性^[32-33]。

此外, 在太阳能电池中, 紫外辐射可能会对活性层材料以及界面材料产生不利影响, 导致器件性能下降^[34-35]。因此, 评估 ZnO@PEI NPs 基 OSCs 的紫外稳定性至关重要, 紫外稳定性通常涉及对材料在紫外光照射下的稳定性和性能变化的研究。因此, 进一步对比了 ZnO NPs 和 ZnO@PEI NPs 基 OSCs 的紫外稳定性。图 6(b) 为基于 ZnO NPs 和 ZnO@PEI NPs 为 ETL 的 OSCs 在强紫外光辐照下的性能变化曲线。结果表明, ZnO@PEI NPs 基 OSCs 的紫外稳定性有很明显的提升, 在紫外光照射 14 h 后, ZnO NPs 基器件性能衰减为起

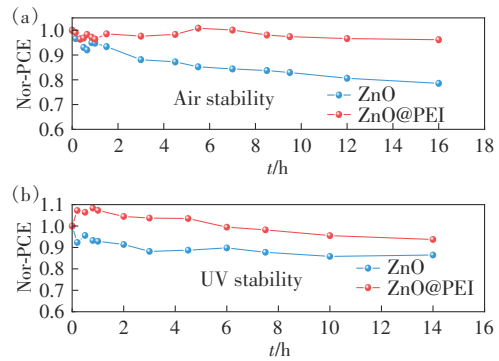


图 6 以 ZnO NPs 和 ZnO@PEI NPs 作为 ETL, 基于 PM6:BO-4Cl:PC₆₁BM 的器件在 40% 湿度下的 PCE 归一化衰减图(a)及在紫外光下的 PCE 的衰减(b)

Fig.6 The normalized decay of PCE under 40% humidity (a) and decay of PCE under ultraviolet (UV) light (b) for devices based on PM6:BO-4Cl:PC₆₁BM with ZnO NPs and ZnO@PEI NPs as the electron transport layers

始值的 86%, 而 ZnO@PEI NPs 基器件仍然保持了原始效率的 94%, 展示出更强的紫外稳定性。ZnO 薄膜长期暴露在紫外光下会产生—OH 自由基, 从而催化非富勒烯受体材料的裂解, 造成活性层材料在界面处的降解, 对器件的稳定性产生不利影响^[35]。因此, 推测基于 ZnO@PEI NPs 器件的紫外稳定性增强可能主要归因于 PEI 对 ZnO 缺陷的钝化, 从而抑制了其催化反应。据报道, PEI 可用作亲核试剂, 易与非富勒烯受体小分子的 C=O 发生反应, 造成 OSCs 性能大幅衰减。本文合成的 ZnO@PEI NPs 中, Zn 离子的配位会使 PEI 的胺基电子发生转移, 抑制其反应活性^[45]。因此, 本文设计的核壳结构 ZnO@PEI 同样也抑制了 PEI 的催化活性。为进一步验证 ZnO@PEI NPs 基器件紫外稳定性提升机理, 制备了 BO-4Cl、ZnO/BO-4Cl 和 ZnO@PEI/BO-4Cl 三种薄膜, 并将它们同时置于紫外光下持续辐照, 测量三种薄膜吸收的变化, 如图 7(a) ~ (c)。可以看出, BO-4Cl 薄膜本身比较稳定, 紫外光照 15 h 后吸收强度几乎没有变化。但 ZnO/BO-4Cl 薄膜在紫外辐照下吸收强度下降很快, 紫外照射 15 h 后, 吸收强度下降了 45%。值得强调的是, 相比于 ZnO/BO-4Cl 薄膜, ZnO@PEI/BO-4Cl 薄膜紫外稳定性明显提升, 在紫外光下持续辐照 15 h 后, 吸收强度衰减了 26% (图 7(d))。与 ZnO 薄膜相比, ZnO@PEI/BO-4Cl 薄膜表现出更好的紫外稳定性, 证明 PEI 包覆 ZnO NPs 以后对非富勒烯受体的破坏受到抑制。

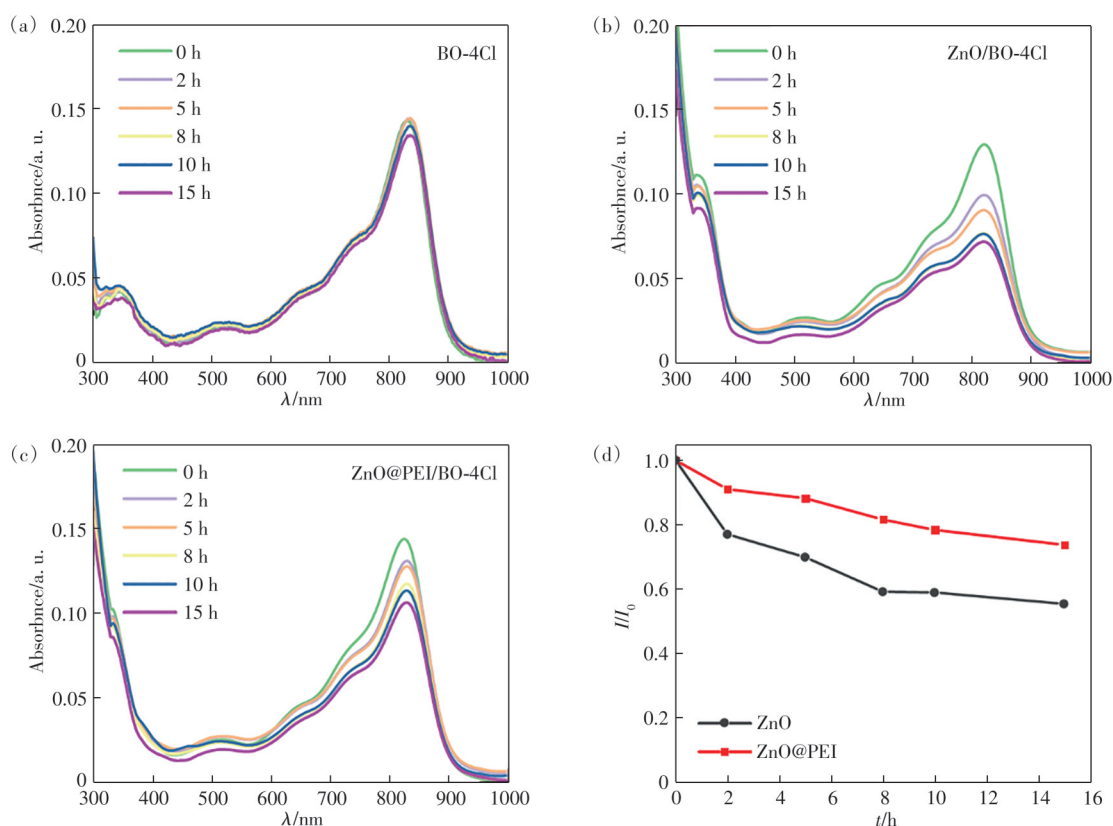


图7 BO-4Cl(a)、ZnO/BO-4Cl(b)、ZnO@PEI/BO-4Cl(c)薄膜的紫外-可见吸收光谱;(d)薄膜在光照下的吸收衰减速率
 Fig. 7 The UV-Vis absorption spectra of BO-4Cl(a), ZnO/BO-4Cl(b), ZnO@PEI/BO-4Cl(c) films. (d) The absorption decays rate of those films under illumination

4 结 论

本研究采用水热法原位合成了 ZnO@PEI NPs,并将其作为 ETL 用于 PM6:BO-4Cl:PC₆₁BM 基 OSCs 中,其 PCE 为 15.06%,略低于使用 ZnO NPs 作为 ETL 制备的器件(15.46%)。器件性能下降的主要原因是 PEI 包覆 ZnO NPs 后功函数增加,从而削弱了电池内部的电场驱动力,导致器件内部的双分子复合增加,进而导致器件的 V_{oc} 下降。另一方面,PEI 的绝缘特性降低了界面上的电荷传输效率,导致器件 R_s 增加, J_{sc} 下降。此外, ZnO@PEI NPs 作为 ETL 可以显著提高 OSCs 的空气和紫外稳定性。在湿度为 40% 的空气中老化

16 h 后, ZnO@PEI NPs 器件的性能下降了 4%,而 ZnO NPs 器件下降了 22%。在紫外光强辐照 14 h 后, ZnO NPs 器件的性能衰减至初始值的 86%,而 ZnO@PEI 器件仅衰减了 6%。这是因为 PEI 包覆 ZnO NPs 后有效阻挡了水分和氧气对 ZnO NPs 的侵蚀,并抑制了 ZnO NPs 与非富勒烯受体的光催化反应。综上所述,本研究提出了一种构建多功能高效 ETL 的有效策略,并为实现稳定的 OSCs 提供了新思路。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240096>.

参 考 文 献:

- [1] LIANG R Z, ZHANG Y M, SAVIKHIN V, *et al.* Higher mobility and carrier lifetimes in solution-processable small-molecule ternary solar cells with 11% efficiency [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9(7): 1802836.
 - [2] 张利忠, 吴明晓, 田金鹏, 等. TiO₂ 阴极缓冲层对 Rubrene/C₇₀ 有机太阳能电池性能的改善 [J]. *发光学报*, 2017, 38(3): 359-364.
- ZHANG L Z, WU M X, TIAN J P, *et al.* Improvement of TiO₂ cathode buffer layer to the performance of rubrene/C₇₀

- organic solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(3): 359-364. (in Chinese)
- [3] HU H W, LIU S, XU J Y, *et al.* Over 19% efficiency organic solar cells enabled by manipulating the intermolecular interactions through side chain fluorine functionalization [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2024, 63(15): e202400086.
- [4] 张彩霞, 张湘鹏, 张家豪, 等. 非富勒烯有机太阳能电池研究进展: 从器件物理到磁场效应 [J]. *发光学报*, 2020, 41(12): 1598-1613.
- ZHANG C X, ZHANG X P, ZHANG J H, *et al.* Advances in non-fullerene organic solar cells: from device physics to magnetic field effects [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(12): 1598-1613. (in Chinese)
- [5] CHEN Z, WANG J, WU H B, *et al.* A transparent electrode based on solution-processed ZnO for organic optoelectronic devices [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 4387.
- [6] LI S T, FU Q, MENG L X, *et al.* Achieving over 18% efficiency organic solar cell enabled by a ZnO-based hybrid electron transport layer with an operational lifetime up to 5 years [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61(34): e202207397.
- [7] 苏晶, 刘玉荣, 莫昌文, 等. ZnO基薄膜晶体管有源层制备技术的研究进展 [J]. *液晶与显示*, 2013, 28(3): 315-322.
- SU J, LIU Y R, MO C W, *et al.* Research development on preparation technologies of active layer preparation of ZnO-based thin film [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2013, 28(3): 315-322. (in Chinese)
- [8] CHEN X, ZHANG Z, ZHAO C W, *et al.* Functional ligand-decorated ZnO nanoparticles as cathode interlayers for efficient organic solar cells [J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2022, 5(1): 1291-1297.
- [9] JIANG Y Y, SUN L L, JIANG F Y, *et al.* Photocatalytic effect of ZnO on the stability of nonfullerene acceptors and its mitigation by SnO₂ for nonfullerene organic solar cells [J]. *Mater. Horiz.*, 2019, 6(7): 1438-1443.
- [10] WEI J F, JI G Q, ZHANG C J, *et al.* Silane-capped ZnO nanoparticles for use as the electron transport layer in inverted organic solar cells [J]. *ACS Nano.*, 2018, 12(6): 5518-5529.
- [11] GÜNTHER M, LOTFI S, RIVAS S S, *et al.* The neglected influence of zinc oxide light-soaking on stability measurements of inverted organic solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(13): 2209768.
- [12] LI M Y, ZHA W S, HAN Y F, *et al.* Balanced shelf and operational stability of the PM6:Y6 solar cells by using ZnO:PEI composite electron transporting layer [J]. *Org. Electron.*, 2021, 96: 106257.
- [13] NIE H B, BUSIREDDY M R, SHIH H M, *et al.* High-performance inverted organic solar cells *via* the incorporation of thickness-insensitive and low-temperature-annealed nonconjugated polymers as electron transport materials [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(1): 1718-1725.
- [14] YANG M Y, QIN F, WANG W, *et al.* A metal chelation strategy suppressing chemical reduction between PEDOT and polyethylenimine for a printable low-work function electrode in organic solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A.*, 2021, 9(7): 3918-3924.
- [15] QIN F, WANG W, SUN L L, *et al.* Robust metal ion-chelated polymer interfacial layer for ultraflexible non-fullerene organic solar cells [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 4508.
- [16] JIANG K, SUN S, ZHANG L, *et al.* Red, green, and blue luminescence by carbon dots: full-color emission tuning and multicolor cellular imaging [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 127(18): 5450-5453.
- [17] YANG C X, DONG W P, CUI G W, *et al.* Highly-efficient photocatalytic degradation of methylene blue by PoPD-modified TiO₂ nanocomposites due to photosensitization-synergetic effect of TiO₂ with PoPD [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7(1): 3973.
- [18] ZHANG X, LI G F, WANG J X, *et al.* Revisiting the structure and electrochemical performance of poly(*o*-phenylenediamine) as an organic cathode material [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(24): 27968-27978.
- [19] HILLMAN F, JEONG H K. Linker-doped zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) and their ultrathin membranes for tunable gas separations [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2019, 11(20): 18377-18385.
- [20] ZHANG H, LI W J, QIN G P, *et al.* Effect of surface carbon contamination on the chemical states of N-doped ZnO thin films [J]. *Appl. Phys. A.*, 2018, 124(2): 147.
- [21] POLYDOROU E, SAKELLIS I, SOULTATI A, *et al.* Avoiding ambient air and light induced degradation in high-efficiency polymer solar cells by the use of hydrogen-doped zinc oxide as electron extraction material [J]. *Nano Energy.*, 2017, 34: 500-514.
- [22] CHEN M, WANG X, YU Y H, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-

- doped ZnO films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, 158(1-2): 134-140.
- [23] ZHOU Z C, XU S J, SONG J N, *et al.* High-efficiency small-molecule ternary solar cells with a hierarchical morphology enabled by synergizing fullerene and non-fullerene acceptors [J]. *Nat. Energy.*, 2018, 3(11): 952-959.
- [24] WANG Y F, ZHENG Z, WANG J Q, *et al.* New method for preparing ZnO layer for efficient and stable organic solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(5): 2208305.
- [25] COWAN S R, WANG J, YI J, *et al.* Intensity and wavelength dependence of bimolecular recombination in P3HT:PCBM solar cells: A white-light biased external quantum efficiency study [J]. *J. Appl. Phys.*, 2013, 113(15): 154504.
- [26] WETZELAER G A H, KUIK M, LENES M, *et al.* Origin of the dark-current ideality factor in polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(15): 153506.
- [27] YU R N, WEI X Q, WU G Z, *et al.* Efficient interface modification *via* multi-site coordination for improved efficiency and stability in organic solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2022, 15(2): 822-829.
- [28] BLOM P W M, MIHAILETCHI V D, KOSTER L J A, *et al.* Device physics of polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2007, 19(12): 1551-1566.
- [29] LAN W X, GU J L, WU S W, *et al.* Toward improved stability of nonfullerene organic solar cells: Impact of interlayer and built-in potential [J]. *EcoMat.*, 2021, 3(5): e12134.
- [30] LIMBU S, PONT S, DOUST A B, *et al.* Impact of initial bulk-heterojunction morphology on operational stability of polymer: fullerene photovoltaic cells [J]. *Adv. Mater. Interfaces.*, 2019, 6(6): 1801763.
- [31] ZHOU K K, XIAN K H, MA R J, *et al.* Correlating miscibility, mechanical parameters, and stability of ternary polymer blends for high-performance solar cells [J]. *Energy Environ. Sci.*, 2023, 16(11): 5052-5064.
- [32] KUMAR S G, RAO K S R K. Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(5): 3306-3351.
- [33] LIN C T, HSIEH C T, MACDONALD T J, *et al.* Water-insensitive electron transport and photoactive layers for improved underwater stability of organic photovoltaics [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, 32(40): 2203487.
- [34] HU L, JIANG Y Y, SUN L L, *et al.* Significant enhancement of illumination stability of nonfullerene organic solar cells *via* an aqueous polyethylenimine modification [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(10): 2607-2614.
- [35] LIU B W, HAN Y F, LI Z R, *et al.* Visible light-induced degradation of inverted polymer: nonfullerene acceptor solar cells: initiated by the light absorption of ZnO layer [J]. *Solar RRL.*, 2021, 5(1): 2000638.



宋海涛(1998-),男,山西长子县人,硕士研究生,2021年于内蒙古农业大学获得学士学位,主要从事有机光伏稳定性的研究。

E-mail: htsong2022@sinano.ac.cn



魏昌庭(1991-),男,江苏兴化人,博士,2022年于南京理工大学获得博士学位,主要从事低维半导体光电器件及印刷显示关键材料与技术等方面的研究。

E-mail: ctwei@njust.edu.cn



王宇(1998-),男,山西灵石人,硕士研究生,2020年于太原工业学院获得学士学位,主要从事功能碳纳米材料及其光伏应用的研究。

E-mail: w17696027600@163.com



闫翎鹏(1989-),男,山西平遥人,博士,副研究员,2017年于太原理工大学获得博士学位,主要从事碳纳米功能材料制备、功能化及其光伏应用方面的研究。

E-mail: yanlingpeng@tyut.edu.cn



杨永珍(1969-),女,山西翼城人,博士,教授,2007年于太原理工大学获得博士学位,主要从事碳纳米功能材料制备、功能化及其光电和生物医用方面的研究。

E-mail: yangyongzhen@tyut.edu.cn