

表面双重后处理方法提升三元 NiMgO 半导体界面层及其有机太阳能电池的性能^{*}

何新蕊^{a,b} 蔡丽娜^{a,b} 陈汉生^b 尹攀^b
尹志刚^{*,b,c} 郑庆东^{*,b}

(^a 福州大学化学学院 福州 350108)

(^b 中国科学院福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室 福州 350002)

(^c 中国福建光电信息科学与技术创新实验室 福州 350108)

摘要 采用溶胶-凝胶法制备了 Mg 掺杂氧化镍(NiO)的三元氧化物半导体 NiMgO 薄膜, 研究了不同表面后处理方法对薄膜结构、性质和能级的影响. 利用 NiMgO 薄膜作为新型空穴传输界面层构建了非富勒烯有机太阳能电池, 研究了器件性能变化及其物理机制. 结果表明, 以未表面处理 NiMgO 为界面层时, 器件的能量转化效率(PCE)为 5.90%; 使用紫外-臭氧(UVO)表面后处理的 NiMgO 界面层, 器件 PCE 大幅提升至 12.67%. 而 NiMgO 在 UVO 处理前进行润洗, 可以去除表面残留物, 薄膜变平整且透光率增加. 因此, 采用润洗与 UVO 结合的表面双重后处理新策略后, 器件的开路电压不变, 但短路电流密度和填充因子分别提高到 23.48 mA·cm⁻² 和 64.29%, 最终 PCE 达到 13.17%. 该研究为半导体氧化物薄膜及器件的优化提供了一条有效途径.

关键词 有机光伏; 三元氧化物; 空穴传输层; 表面处理; 界面工程

A Dual Post-Treatment Method for Improving the Performance of Ternary NiMgO Semiconductor Interfacial Layers and Their Organic Solar Cells^{*}

He, Xinrui^{a,b} Cai, Lina^{a,b} Chen, Hansheng^b Yin, Pan^b
Yin, Zhigang^{*,b,c} Zheng, Qingdong^{*,b}

(^a College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

(^b State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002)

(^c Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China, Fuzhou 350108)

Abstract Organic solar cells (OSCs) are among the most promising photovoltaic technologies to solve energy and environmental problems. To achieve highly efficient OSCs, controlling over electrode interfacial layers is greatly important for improving charge transportation and collection. Here, ternary metal oxide semiconductor films of Mg-doped NiO (NiMgO) have been prepared via a sol-gel method, and further optimized by several post-treatment strategies. The structures, properties and energy levels of different NiMgO films have been investigated to explore the influence of various post-treatment strategies. Incorporating the ternary NiMgO films as a novel type of hole transport layers (HTLs), non-fullerene OSCs have been fabricated based on a promising bulk-heterojunction of PM6: M36. Their photovoltaic performances and mechanisms of device physics are also investigated. When the sol-gel derived NiMgO film without post-treatment is used as an HTL, the OSCs show a relatively low power conversion efficiency (PCE) of 5.90%. By contrast, after simple ultraviolet-ozone (UVO) post-treatment on the NiMgO HTL, the resulted OSCs exhibit greatly enhanced photovoltaic performances, with an increased open-circuit voltage (V_{oc}) of 0.87 V and an improved PCE of 12.67%. More importantly, a new dual post-treatment combining surface rinse with UVO treatment has been demonstrated to further optimize NiMgO HTLs and improve device performances. The rinse process can remove excess impurities and flatten the surface of NiMgO films as well as increase the transmittance, while the UVO treatment process is beneficial for reducing surface defects of the ternary oxide films. Benefit-

^{*} Dedicated to the 10th anniversary of the Youth Innovation Promotion Association, CAS.

^{*} E-mail: yinzhg@fjirsm.ac.cn; qingdongzheng@fjirsm.ac.cn

Received December 31, 2021; published March 9, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province for Distinguished Young Scholars (No. 2019J06023), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 52130306 and 52173241) and the Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China (No. 2021ZR116).

^{*} 庆祝中国科学院青年创新促进会十年华诞.

项目受福建省杰出青年科学基金(No. 2019J06023)、国家自然科学基金(Nos. 52130306, 52173241)和中国福建光电信息科学与技术创新实验室(闽都创新实验室)主任基金(No. 2021ZR116)资助.

ing from such an efficient dual post-treatment on NiMgO HTLs, the OSCs afford a high PCE of 13.17% with a retained V_{OC} of 0.87 V, an increased short-circuit current density of 23.48 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, and an improved fill factor of 64.29%. These results provide an effective way for surface post-treatment and property optimization of semiconducting metal oxide films, and contribute to the development of high-performance optoelectronic devices.

Keywords organic photovoltaic; ternary oxide; hole transport layer; surface treatment; interface engineering

1 引言

随着经济与社会的快速发展,煤炭、石油和天然气等化石能源已较难满足人类生活质量日益提高的需求.传统的化石燃料不仅储量日益枯竭,且在使用过程中会产生较多温室效应气体,对环境造成污染和破坏.因此,开发利用新型可再生清洁能源(如太阳能、风能、地热能、潮汐能等),推动碳中和的全球目标,是解决严峻能源和环境问题的重要途径^[1].太阳能作为绿色清洁能源的主要代表,在使用过程中不受地域限制,获取方便,开展太阳能的高效能量获取与转化技术研究具有重要意义.

有机太阳能电池是利用光伏效应直接将太阳能转化为电能的一种重要清洁能源发电技术,受到研究人员的高度关注^[2-4].在有机太阳能电池中,活性层材料是吸收光子和产生激子的核心,因此设计高性能给受体材料对于提高器件性能至关重要.过去十多年,富勒烯受体材料的使用促使有机光伏器件的能量转换效率(PCE)得到快速发展^[5-6].基于富勒烯体系的有机(半透明)太阳能电池亦表现出良好稳定性,器件在储存 1~2 年后仍可保持初始效率的 90%以上^[7-8].然而,以富勒烯材料为受体的有机太阳能电池,其 PCE 多数仍局限在 10%~12% 左右^[9].近几年来, A-D-A 型稠环电子受体材料的出现^[10-12],突破了传统富勒烯体系有机太阳能电池的瓶颈,使得有机光伏技术的发展迈上一个新台阶. Zou 等^[13-14]设计的 A-D-A-D-A 型结构的 Y 系列非富勒烯受体材料,使得有机太阳能电池的 PCE 可达 15% 以上.近期,我们课题组基于 A-D-A 型结构设计的 M 系列新型非富勒烯受体材料家族,也同样使有机太阳能电池的 PCE 达到 15%~16% 及以上^[15-16].

有机太阳能电池的发展除了得益于高效的活性层材料外^[17],电极界面层材料对于器件性能的提高也十分重要^[18-21].空穴传输层(HTL)常被用于阳极与活性层之间,可以在电极/半导体活性层界面处形成良好的欧姆接触,有利于空穴的提取与传输,并阻挡电子的注入.目前,聚 3,4-乙撑二氧噻吩:聚苯乙炔磺酸盐(PEDOT:PSS)是广泛使用的 HTL 材料,这得益于它良好的空穴传输性质、高透过性以及和大多数活性层相匹配的高功函数($\approx 5.1 \text{ eV}$)^[22].但是 PEDOT:PSS 具有酸性和吸湿性,容易腐蚀电极,并且易受空气中水氧的破坏^[23].因此,人们将目光转移到价廉、高效且稳定的过渡金属氧化物半导体(V_2O_5 、 WO_3 、 MoO_3 和 NiO 等),将其作为有机太阳能电池的 HTL 材料^[24-26].其中, NiO 的稳定性相较于 PEDOT:PSS 更好,并且具有较高的功函数和更优异

的电荷传输性能,是一类较好的空穴传输材料^[27-28].严格化学计量比的 NiO 电学性质类似绝缘体,电导率只有 $10^{-13} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,但非化学计量比的 NiO 具有典型宽带隙 p 型半导体的特征^[27].由于光透率高、成本低和稳定性好等优点, NiO 在有机太阳能电池中具有用作空穴传输透明界面层的良好潜力^[27-28].

然而过渡金属氧化物薄膜存在较多固有本征缺陷以及其它外在缺陷,会显著影响它们的光电性质等^[29].值得注意的是,金属氧化物半导体的电子结构与特性可以通过杂原子的引入而发生改变.例如,使用 Li、Na、K 等掺杂取代 Ni 原子,可以显著提高 NiO 材料的空穴浓度^[30-32]. Cu 原子掺杂也可以提升 NiO 的电荷传输能力,使得相应 Cu: NiO 空穴传输层有机太阳能电池的 PCE 提高至 7.05%^[33].由于 Mg 和 Ni 有相似的离子半径,两者的氧化物更容易形成固溶体;并且 MgO 的带隙宽达 7.8 eV,因此在 p 型 NiO 半导体中引入 Mg 可以调节 NiO 的带隙及光电性质^[34],有望应用于光伏器件中提高性能.然而,目前尚无利用三元 NiMgO 薄膜充当有机太阳能电池空穴传输材料的相关研究.

本工作通过溶液法制备了三元 NiMgO 薄膜,并将其作为一类新型空穴传输界面层制备了高效的非富勒烯有机太阳能电池.对所制备的 NiMgO 薄膜进行了不同表面后处理方法研究,包括只进行润洗的表面后处理、只进行紫外-臭氧(UVO)的表面后处理和润洗后再 UVO 的表面双重后处理,分析了不同表面后处理方式对 NiMgO 薄膜结构与性质的影响.并将不同后处理方法获得的 NiMgO 薄膜用作有机太阳能电池的空穴传输层材料,考察了其对器件性能的影响和器件物理机制.结果表明,采用润洗结合 UVO 的新型表面双处理方法不仅会改善 NiMgO 薄膜的光电性质,而且能够显著提高有机太阳能电池的光伏性能.基于表面双重后处理的 NiMgO 薄膜作为 HTL 时,器件的 PCE 可提升至 13.17%,开路电压(V_{OC})、短路电流密度(J_{SC})和填充因子(FF)也均得到明显提高,分别为 0.87 V、23.48 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 64.29%.

2 结果与讨论

2.1 NiMgO 薄膜的制备与后处理方法

通过采用便捷的溶胶-凝胶法,设计制备了 Mg 掺杂 NiO 的三元金属氧化物 NiMgO 薄膜(其中 Mg 元素的摩尔含量占 Mg 和 Ni 元素的 25%).将 0.1 mol/L 的前驱液旋涂在氧化铟锡(ITO)上,在 120 $^{\circ}\text{C}$ 预退火后转移到 290 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中退火 1 h,制备了 NiMgO 薄膜.文献报

道表明, 在 290 °C 的温度下退火, 有助于形成 NiO 半导体^[27], 但是, 在 290 °C 相对较低退火温度下由溶胶-凝胶法所制备的 NiMgO 薄膜, 表面容易存在较多缺陷和残留部分前驱体杂质, 可能导致 NiMgO 薄膜作为空穴传输层时有机太阳能电池的性能较差。

为了改善低温退火 NiMgO 薄膜的性质, 提高有机太阳能电池的器件性能, 对 290 °C 制备的溶胶-凝胶 NiMgO 薄膜进行了不同方法的表面后处理。此前, 我们研究发现对三元金属氧化物 ZnMgO 进行溶剂润洗后处理可以大幅提高有机太阳能电池的光伏性能^[35], 借鉴这一方法, 我们引入水和乙醇交替润洗的后处理工艺对 NiMgO 薄膜进行优化, 希望薄膜性质及相应光伏器件性能得到改善。同时, UVO 处理也是一种行之有效的表面后处理方法, 常用于对 NiO 等无机氧化物薄膜进行表面缺陷的钝化和改性^[36], 因此我们也引入 UVO 表面后处理方法以优化 NiMgO 薄膜和器件的性能。考虑到润洗与 UVO 的双重积极作用, 本工作首次将二者结合起来提出一种新型表面双重后处理的方法, 以期提升氧化物半导体薄膜的性质及其光伏器件的性能。因此, 本工作设计对比了不同表面后处理方法制备的四种 NiMgO 薄膜, 包括未进行表面后处理的 NiMgO(简记为 N1)、只进行水和乙醇交替润洗表面后处理的 NiMgO (N2)、只进行 UVO 表面后处理的 NiMgO (N3)以及水/醇润洗后再结合 UVO 的新型表面双重后处理 NiMgO (N4)。并对这些 NiMgO 薄膜进行了结构与性质的表征分析及其有机太阳能电池应用的研究, 系统探索不同表面后处理方法对 NiMgO 空穴传输界面层及其有机光伏器件性能提高的影响。

2.2 NiMgO 薄膜的组成表征

采用 X 射线光电子能谱(X-Ray photoelectron spectroscopy, XPS)对所制备薄膜的组成成分进行了分析表征(图 1)。四个薄膜样品中均可观察到 Ni 2p_{3/2}、Mg 1s、Mg 2p 和 O 1s 的结合能特征峰, 表明三元镍镁氧化物薄

膜已成功形成^[7,27,36]。其中, 在大约 855.2 eV 处的特征峰对应于 NiO, 860.8 eV 处的峰归因于 NiO 结构中存在的重组过程^[27,36]。同时, Mg 1s (1303.6 eV)和 Mg 2p (49.9 eV)的特征峰均出现在四个薄膜样品的 XPS 光谱中^[7], 表明 Ni²⁺被 Mg²⁺部分取代, 从而证实碱土金属 Mg 元素在 NiO 中成功掺杂并形成三元宽带隙 NiMgO 半导体薄膜。另外, 在 O 1s 的图谱中有两个结合能峰值, 分别对应于 Ni—O/Mg—O 键中的 O²⁻离子(≈529.3 eV)和吸附在表面的羟基氧化镍等含氧基团(≈531.1 eV)^[27,36]。可以看出, 经过表面双重后处理的 NiMgO 薄膜样品在≈531.1 eV 处的峰面积变小, 说明表面双重后处理过程有助于去掉薄膜表面吸附的含氧基团等残留杂质。

2.3 不同表面后处理 NiMgO 薄膜的表面结构和性质

空穴传输界面层的表面结构和性质对于活性层的成膜以及电荷的传输都至关重要。因此, 用原子力显微镜(Atomic force microscopy, AFM)表征了不同表面后处理方法对薄膜表面形貌的影响。图 2a~2d 是不同表面后处理 NiMgO 薄膜的高度图, 图 2e~2h 是相对应的粘度图。结果表明, 所制备的 NiMgO 薄膜表面由大量纳米胶粒组成。未进行表面后处理的 NiMgO 薄膜(N1)表面较粗糙, 其均方根(RMS)粗糙度为 2.66 nm, 但在润洗后, 薄膜(N2)表面会更加平整, RMS 粗糙度明显降低到 2.16 nm。该现象同样也在 UVO 之前进行润洗的表面双重后处理过程中出现。只采用 UVO 表面后处理的 NiMgO 薄膜(N3), 其 RMS 粗糙度为 2.55 nm 和未处理的 N1 薄膜相当。加入润洗后, 表面双处理的 NiMgO 薄膜(N4)其 RMS 粗糙度降低到 2.21 nm。由此可见, 润洗后处理工艺可以使 NiMgO 薄膜表面变平整, 这可能是因为经水和乙醇的交替润洗, 薄膜表面的残留前驱物和溶剂等被洗掉, 使得薄膜更为平整和致密。空穴传输层与活性层之间存在的缺陷和孔洞会捕获载流子, 使载流

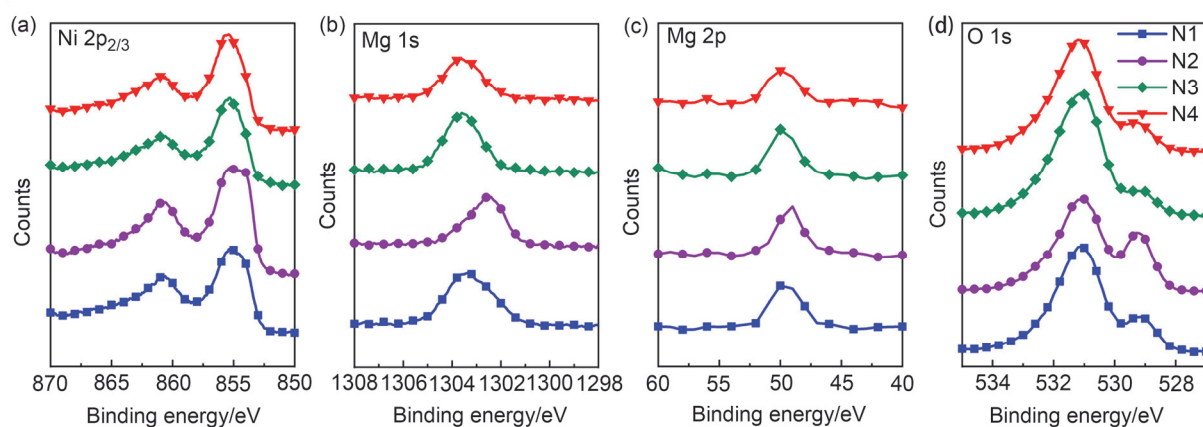


图 1 不同后处理 NiMgO 薄膜的 X 射线光电子能谱(XPS)图谱

Figure 1 X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of NiMgO films derived from different post-treatment methods

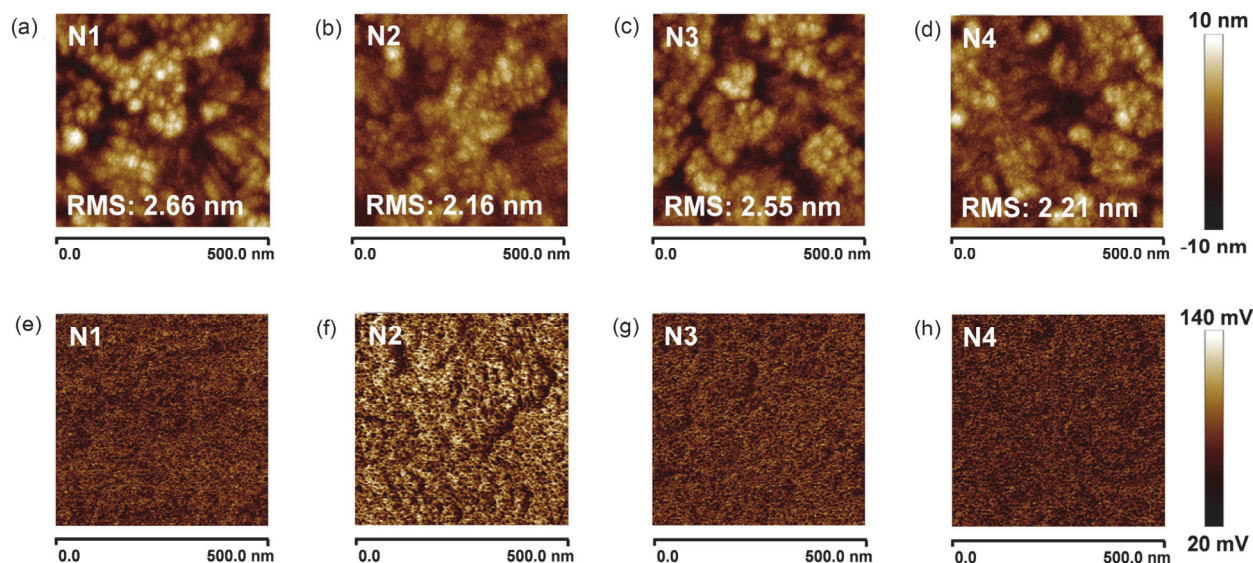


图2 不同后处理 NiMgO 薄膜的(a~d)高度图和(e~h)粘度图

Figure 2 (a~d) Height images and (e~h) viscosity images of NiMgO films derived from different post-treatment methods

子发生复合,不利于空穴的提取与传输.经过表面双重后处理的薄膜具有平整致密的表面,从而容易与活性层形成良好的界面接触,降低接触电阻,这些都有利于提高有机太阳能电池的短路电流密度和填充因子.

之后,对不同表面后处理获得薄膜的疏水性进行了测试,去离子水在 NiMgO 薄膜的表面接触角如图 3 所示.未经表面后处理的 NiMgO 薄膜(N1)的接触角为 28.5° ,UVO 处理后增加到 44.0° ,表明 UVO 处理可以使薄膜表面的疏水性得到一定的改善.然而在 UVO 前进行润洗会使薄膜表面的疏水性有略微的降低,但变化不大,因此较之于未处理的 NiMgO 薄膜,表面双重后处理可以改善薄膜的疏水性.这可能是因为经过表面双重处理后,吸附在 NiMgO 薄膜表面的羟基氧化镍等亲水基团减少(如图 1 的 O 1s 图谱在 ≈ 531.1 eV 处结合能峰面积变小所示),使得薄膜疏水性相对增加.

2.4 不同表面后处理 NiMgO 薄膜的光学性质

为了分析 NiMgO 空穴传输界面材料的光透性质,将不同表面后处理 NiMgO 薄膜制备在 ITO 玻璃上并测试了它们的透过光谱(图 4a).在可见光波长范围内,四个 ITO/NiMgO 薄膜样品的平均透光率均在 80%左右,表明所制备的 NiMgO 薄膜材料具有良好的光学透过特性.较之未进行表面后处理的 NiMgO 薄膜(N1),润洗后的 NiMgO 薄膜(N2)具有更高的透过率.然而,只经 UVO 表面处理的 NiMgO 薄膜(N3)透过率有所降低,因此在 UVO 之前结合润洗的双处理可以增加 NiMgO 薄膜(N4)的光学透过性质,允许更多的光到达活性层,有利于器件短路电流密度提高.从图中可以看出,尽管后处理方法不同,但光学透过曲线形状相近,在 500~600 nm 的范围内透过最高.

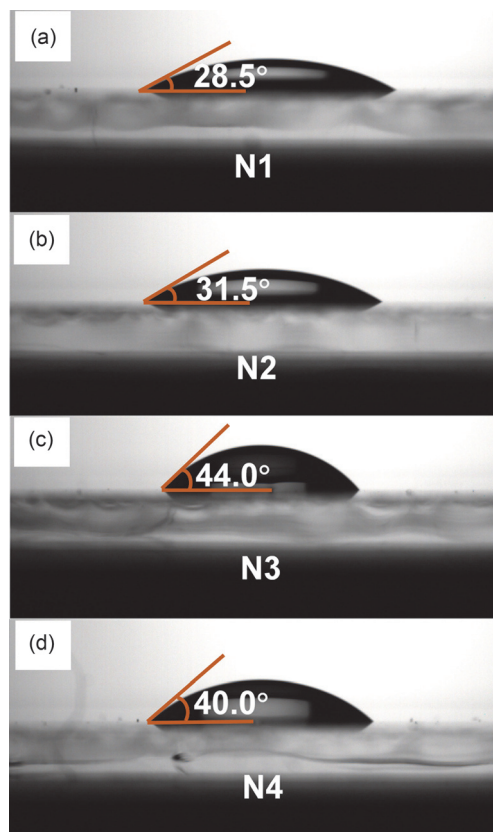


图3 (a)不处理、(b)只润洗、(c)只 UVO 处理和(d)双重后处理 NiMgO 薄膜(N1 至 N4)与水的接触角

Figure 3 Contact angles of water and NiMgO films derived from different conditions including (a) without post-treatment, (b) only rinse, (c) only UVO treatment, and (d) dual post-treatment

为了计算不同材料光学带隙(Band gap, E_g),进一步对 NiMgO 薄膜进行了紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱测试(图 4b),结果如表 1 所示. N1、N2 薄膜的带隙为 4.18

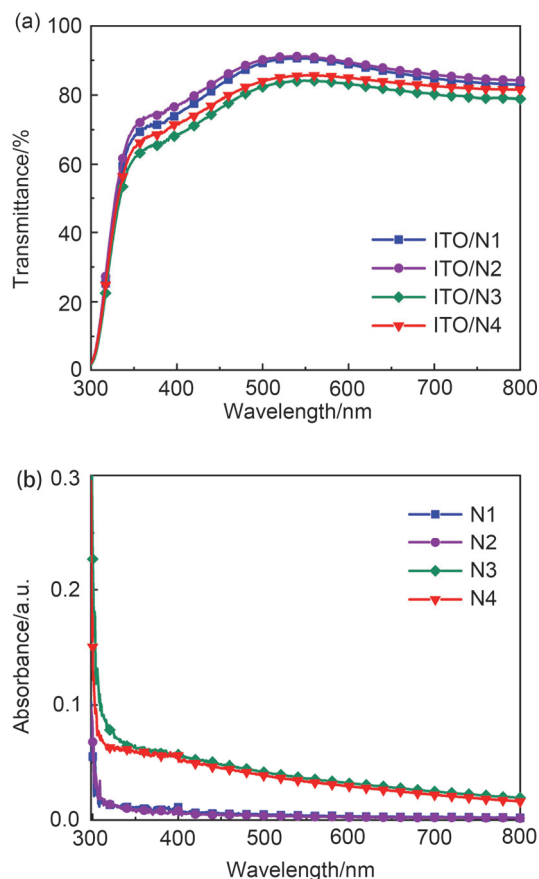


图4 不同后处理 NiMgO 薄膜的(a)透过光谱和(b)吸收光谱
Figure 4 (a) Transmission and (b) absorption spectra of NiMgO films derived from different post-treatment methods

和 4.16 eV, 采用 UVO 表面后处理的 NiMgO 薄膜(N3)带隙则显著降低至 4.03 eV, 而采用润洗和 UVO 双处理后的 NiMgO 薄膜(N4)带隙同样也明显降低到 4.09 eV. 可见, 对 NiMgO 样品的 UVO 表面后处理反映薄膜的光学吸收规律与透过光谱结果相吻合.

表1 不同 NiMgO 薄膜的能级水平参数及光学带隙
Table 1 Energy level parameters and optical bandgap values of different NiMgO films

NiMgO film	$E_{\text{onset}}/\text{eV}$	$E_{\text{cutoff}}/\text{eV}$	VBM/eV	CBM/eV	E_g^a/eV
N1	0.20	16.92	-4.50	-0.32	4.18
N2	0.13	17.15	-4.20	-0.04	4.16
N3	1.59	17.24	-5.57	-1.54	4.03
N4	1.49	17.42	-5.29	-1.20	4.09

^a E_g is calculated from $1240/\lambda$, where λ is the absorption edge obtained from the absorption spectra of NiMgO films.

2.5 表面后处理对 NiMgO 薄膜能级性质的影响

有机太阳能电池中的电荷传输过程受材料能级性质的影响, 空穴传输层合适的能级位置可以与活性层形成良好的欧姆接触, 有利于空穴的攫取与传输, 因此, 我们采用紫外光电子能谱(Ultraviolet photoelectron

spectroscopy, UPS)测试分析了 NiMgO 薄膜的能级性质(图 5). 从 UPS 谱图的高结合能端(图 5c)可以得到二次电子截止边(Secondary electron cutoff edge, E_{cutoff}), 从低结合能端(图 5b)得到价带边(Valence band edge, E_{onset}). 材料的价带最大值(Valence band maximum, VBM)可以根据公式: $\text{VBM} = 21.22 \text{ eV} - E_{\text{cutoff}} + E_{\text{onset}}$ 计算得到, 因此, 不同表面后处理 NiMgO 薄膜的 VBM 分别为 -4.50、-4.20、-5.57 和 -5.29 eV, 对应于 N1、N2、N3 和 N4 薄膜. 可以看出, 润洗后材料的 VBM 数值呈现减小趋势, 而 UVO 处理后材料的 VBM 数值变大. 羟基氧化镍等含氧基团会在 NiMgO 薄膜表面形成较大表面偶极子, 对样品功函数和能级产生影响^[36]. 根据图 1 的 XPS 结果可知, 从 N1 到 N4 样品, 吸附在表面的羟基氧化镍等含氧基团先减少后增加再减少. 因而导致不同表面后处理 NMO 薄膜材料的 VBM 呈现先减小后增大再减小的趋势. 结合从吸收光谱中所得到的带隙, 可以计算 NiMgO 薄膜的导带最小值(Conduction band minimum, CBM), 相应参数总结于表 1 中. 结果表明, 不同表面后处理方法可以有效调控 NiMgO 薄膜的能级, 从而有助于后续优化有机太阳能电池的器件性能.

2.6 不同表面后处理 NiMgO 界面层的有机太阳能电池及其光伏性能

为了探究不同表面后处理 NiMgO 半导体薄膜的光伏器件应用, 我们将这四种 NiMgO 薄膜用作新型空穴传输界面层, 制备了有机太阳能电池. 研究中采用聚合物给体 PM6 和我们团队此前发现的小分子受体 M36^[15] 作为本体异质结活性层材料, 该非富勒烯有机太阳能电池的器件结构(ITO/NiMgO/PM6:M36/PDIN/Ag)和光伏活性材料的分子结构如图 6a 所示. 图 6b 为器件所用材料的能级分布图. 电极界面层和光伏活性材料的能级匹配是影响电荷提取的关键因素之一, 对器件性能的提高至关重要. 我们发现未处理(N1)和只润洗处理(N2)的 NiMgO 空穴传输薄膜的 VBM 分别为 -4.50 和 -4.20 eV, 该能级与给体材料 PM6 的最高占据分子轨道(HOMO)能级(-5.50 eV)差异较大, 这种能级的不匹配会引起较大的抽出势垒, 不利于空穴的提取, 最终导致器件性能的大幅降低. 而 UVO 处理(N3)和双处理(N4)的 NiMgO 薄膜其 VBM 值分别达到 -5.57 和 -5.29 eV, 与 PM6 材料的能级相近, 有利于电荷的提取与传输, 可以有效提高器件的光伏性能.

通过太阳光模拟器, 在 AM 1.5G 的光照条件, 对所制备的有机太阳能电池进行电流密度-电压($J-V$)特性曲线测试, 结果如图 7a 所示, 器件的光伏性能参数列于表 2 中. 从 $J-V$ 曲线可以看出, 未进行表面后处理的 NiMgO 界面薄膜(N1)其器件效率只达到了 5.90%, 相应 V_{oc} 、 J_{sc} 和 FF 分别为 0.63 V、21.77 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 43.20%. 使用润洗表面后处理的 NiMgO 界面层(N2)后, 器件

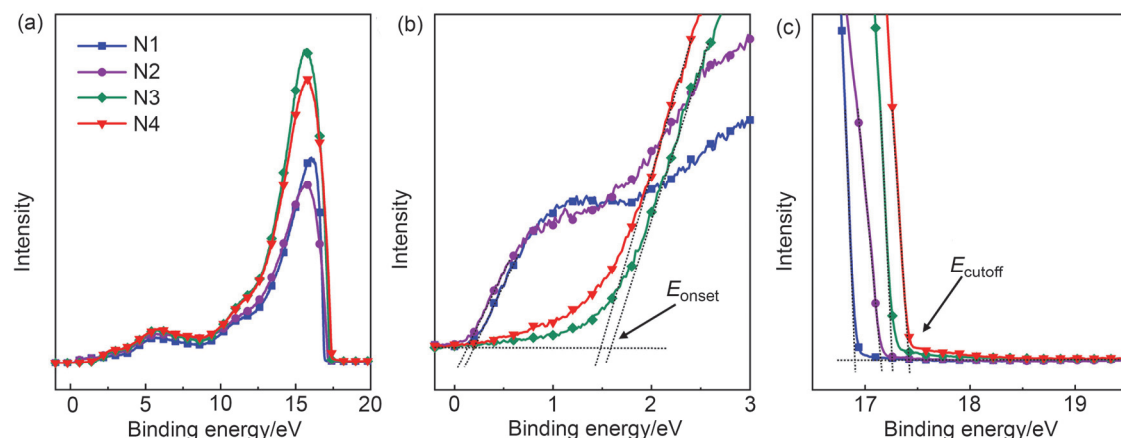


图5 不同 NiMgO 薄膜的(a)UPS 图谱及其(b)低结合能端和(c)高结合能端的放大图谱

Figure 5 (a) UPS spectra of different NiMgO films and their enlarged views on (b) the low binding energy side and (c) the high binding energy side

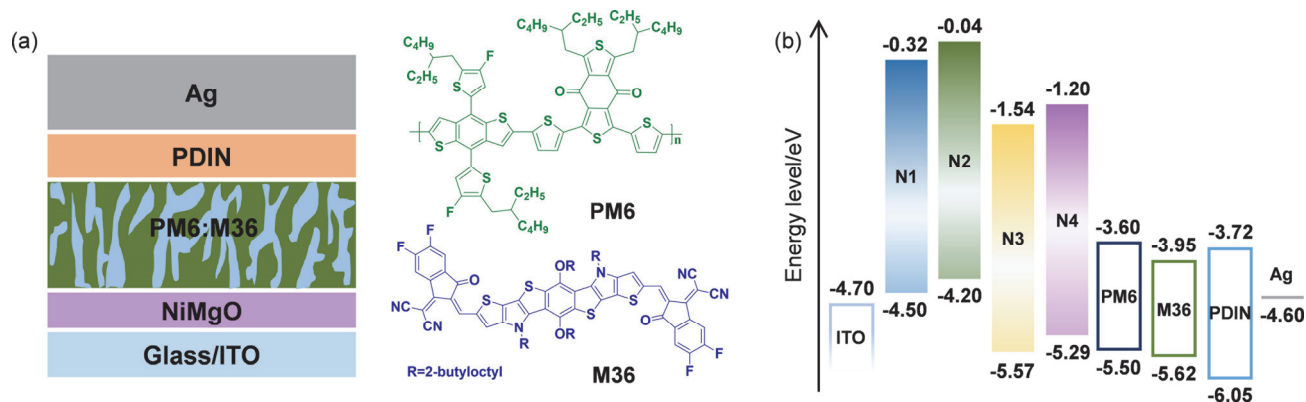


图6 (a)有机太阳能电池结构示意图和PM6与M36的分子结构式以及(b)器件组成材料的能带图

Figure 6 (a) Schematic structure of OSCs and molecular structures of PM6 and M36 as well as (b) energy band diagram of materials used in the device

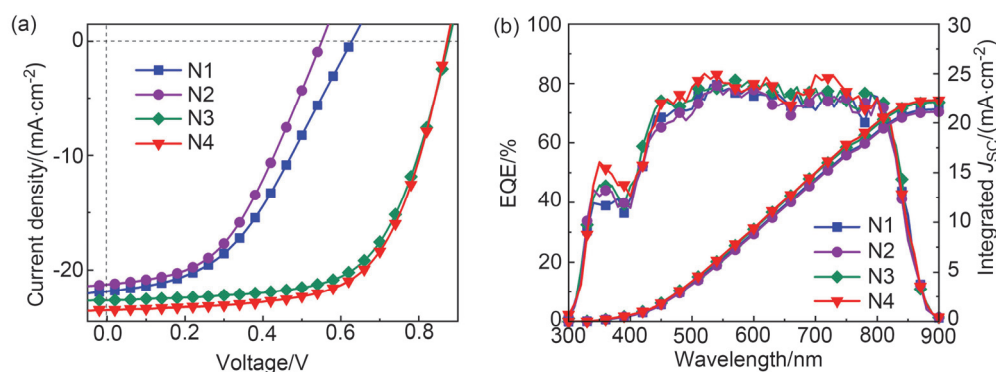


图7 基于不同 NiMgO 空穴传输层有机太阳能电池的(a) $J-V$ 曲线和(b) EQE 图谱及其积分电流密度曲线

Figure 7 (a) $J-V$ curves as well as (b) EQE spectra and integral current density curves of OSCs based on different NiMgO HTLs

表2 基于不同 NiMgO 薄膜作为空穴传输层的有机太阳能电池器件性能参数

Table 2 Device parameters of OSCs based on different NiMgO films as HTLs

NiMgO HTLs	V_{OC}/V	$J_{SC}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%		$R_{SH}/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
				Best	Avg.		
N1	0.63	21.77	43.20	5.90	5.18	0.25	15.40
N2	0.55	21.19	46.30	5.40	5.05	0.29	11.45
N3	0.87	22.64	63.82	12.67	12.03	0.94	6.92
N4	0.87	23.48	64.29	13.17	12.61	0.93	6.02

性能没有明显改善,效率也只有 5.40%,但器件的 FF 有了一定提升,达到 46.30%。然而,在对 NiMgO 薄膜进行 UVO 表面后处理之后,器件的性能有了大幅提升。其中, V_{OC} 提高至 0.87 V, J_{SC} 和 FF 也分别增加到 $22.64 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 63.82%, 最终 UVO 表面后处理 NiMgO 界面层(N3)的器件效率提高到 12.67%。进一步采用润洗与 UVO 结合起来的表面双重后处理 NiMgO 空穴传输层(N4), 所获有机太阳能电池的性能最优,器件的 V_{OC} 为 0.87 V, J_{SC} 和 FF 提高至 $23.48 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 64.29%, 最终器件效率提高至 13.17%。相比于未进行表面后处理和只进行润洗或 UVO 后处理的 NiMgO 器件,表面双重后处理的 NiMgO 界面层可以显著提高器件的光伏性能。此外,在 UVO 之前进行润洗处理使有机光伏器件的串联电阻(R_s)由 $6.92 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 降低到 $6.02 \Omega\cdot\text{cm}^2$, 这与器件 J_{SC} 增大的规律相吻合; 并联电阻(R_{sh})变化不大,因此在 UVO 之前的润洗处理对于器件的开路电压影响较小。这些结果表明,对溶胶-凝胶法制备的 NiMgO 空穴传输界面薄膜进行润洗和 UVO 相结合的表面双重后处理是提高其器件性能的一种有效新策略。进一步,我们将表面双重后处理的 NiMgO 界面层(N4)与传统空穴传输界面层 PEDOT:PSS 进行对比,制备了 ITO/PEDOT:PSS/PM6:M36/PDIN/Ag 器件。基于 PEDOT:PSS 器件的 $J-V$ 特性曲线及光伏性能参数(图 S1)表明,在相同条件下,基于 NiMgO 界面层的器件(PCE = 13.17%)和基于 PEDOT:PSS 的器件(PCE = 13.25%)具有相当的光电转换效率。我们也考察对比了基于 NiMgO 和 PEDOT:PSS 器件的稳定性(图 S2),在空气中储存 10 d 后,基于 NiMgO 器件的 PCE 可保持初始值的 72.1%,而基于 PEDOT:PSS 器件的性能衰减较快,其 PCE 只有初始值的 50.3%。性能最优的基于 NiMgO 器件和基于 PEDOT:PSS 器件在储存长达三个月后, PCE 分别为 7.12%和 3.65%,保持在相应初始值的 54.1%和 27.5%(图 S2b)。因此,本工作制备的新型 NiMgO 薄膜较之于传统 PEDOT:PSS 界面层具有长期稳定的优势,可作为有机光伏器件稳定高效的空穴传输材料。

同时,对不同有机太阳能电池的外量子效率(EQE)

光谱进行了测试,结果如图 7b 所示。不同后处理方法所制备的 NiMgO 空穴传输层对于器件 EQE 光谱曲线的形状没有显著影响,在可见光区域内都可以达到较高的 EQE 值,表明 NiMgO 界面层器件在工作状态下具有高效的光-电转换过程。将 EQE 光谱与 AM 1.5G 太阳光谱拟合,积分后计算得到基于不同 NiMgO 界面层(N1、N2、N3 和 N4)器件的 J_{SC} 分别为 21.36、21.12、22.10 和 $22.32 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,与 $J-V$ 曲线中所测得的 J_{SC} 数值的误差在 5%以内,证实了 NiMgO 器件的可靠性。

2.7 器件的物理机制分析

为了考察不同 NiMgO 空穴传输界面层器件性能提高的因素,进一步测试分析了器件的激子解离和电荷载流子复合机制。通过测量光生电流密度($J_{ph} = J_{light} - J_{dark}$)与有效电压($V_{eff} = V_0 - V_a$)的特性关系曲线(图 8a),计算了不同器件的激子解离效率,即 $P(E,T)$ 。其中, J_{light} 和 J_{dark} 分别对应于器件在光照和黑暗条件下的电流密度, V_0 是 J_{ph} 为 0 时的电压, V_a 是测试时实际应用的电压。N1 与 N2 器件的 $P(E,T)$ 较低,分别为 83%和 76%。UVO 处理的 NiMgO 界面层可以显著提高器件的激子解离效率,其 $P(E,T)$ 提升到 93%。而润洗和 UVO 结合的双处理 NiMgO 薄膜可以使器件的 $P(E,T)$ 提高到 95%,有效的激子解离是相应器件获得较高 J_{SC} 的一个重要器件物理机制。

从短路电流密度和开路电压与光照强度(P_{light})的依赖关系可以分析器件的载流子复合机制。短路电流密度与光强的关系可以表示为: $J_{SC} \propto P_{light}^\alpha$ 。指数因子 α 可以由图 8b 中的 $\lg(J_{SC}) - \lg(P_{light})$ 的斜率得到。未处理 NiMgO 薄膜(N1)器件的 α 为 0.83,润洗后处理 NiMgO 薄膜(N2)器件的 α 值降低到 0.80。但经过 UVO 处理和润洗与 UVO 结合的双重后处理 NiMgO 薄膜(N3 和 N4)器件的 α 均提升到 0.84,更接近 1,说明 UVO 和双处理后 NiMgO 的器件中存在更少的双分子复合。同时,开路电压与光强的依赖关系公式为 $V_{OC} \propto nkT/q \ln(P_{light})$,其中 k 是玻尔兹曼常数, T 是开尔文温度, q 是基本电荷。根据图 8c 中 $V_{OC} - \ln(P_{light})$ 的线性关系,可以计算出斜率

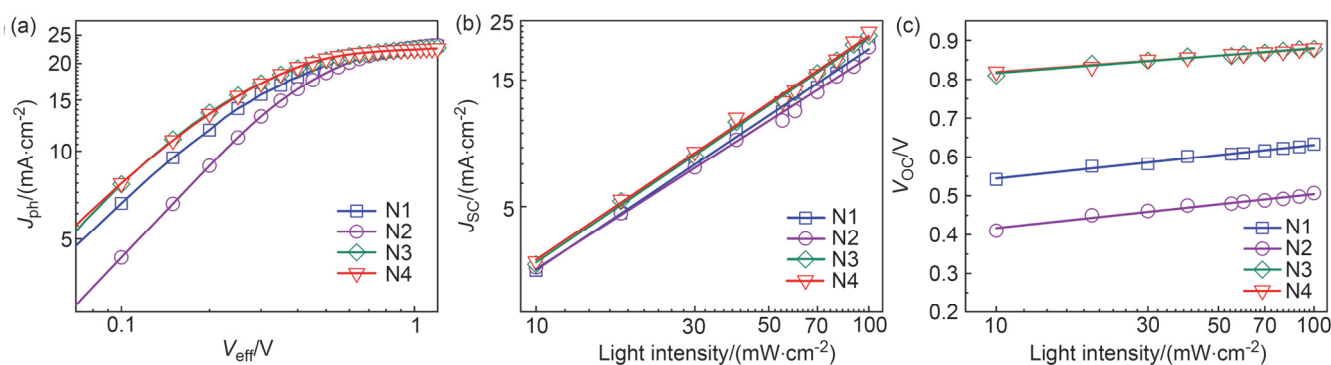


图 8 不同 NiMgO 空穴传输层有机太阳能电池的(a) $J_{ph}-V_{eff}$ 曲线以及(b) J_{sc} 与(c) V_{oc} 对光强的依赖关系曲线

Figure 8 (a) $J_{ph}-V_{eff}$ curves, and light intensity dependent curves of J_{sc} (b) and V_{oc} (c) of OSCs based on different NiMgO HTLs

nkT/q , 从而得到不同器件的 n 值. 当 n 接近 1 时, 表明器件中的电荷复合主要是双分子复合机制; n 接近 2 时, 器件中主要是缺陷复合. 结果显示, 基于 N1 和 N2 器件的 n 值分别为 1.44 和 1.47, 说明两个器件中存在较多的缺陷复合. 而双处理 NiMgO 薄膜(N4)器件的 n 值为 1.02, 要低于单纯 UVO 后处理 NiMgO 薄膜(N3)器件的 n 值 1.08, 可见基于双处理 NiMgO 薄膜的器件中缺陷复合更少.

3 结论

利用低温溶胶-凝胶法成功制备了三元 NiMgO 薄膜, 并将它们用作一类新型空穴传输界面层材料制备了高效的 PM6:M36 体系非富勒烯有机太阳能电池. 利用表面润洗和 UVO 处理的优势, 将两种表面后处理工艺相结合, 成功设计了一种表面双重后处理新方法, 可以有效优化 NiMgO 半导体薄膜性质和提高有机太阳能电池的性能. 结果发现, 未进行表面后处理的 NiMgO 薄膜作为 HTL 时, 有机太阳能电池的 PCE 只有 5.90%, 器件的 V_{OC} (0.63 V)、 J_{SC} ($21.77 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 和 FF (43.20%) 均相对较低. 而对 NiMgO 薄膜进行表面双重处理后, 器件性能较之未处理和单处理(润洗、UVO) NiMgO 的器件明显增加. 将润洗与 UVO 处理相结合, 不仅可以调节 NiMgO 薄膜的 VBM, 使其与活性给体材料的 HOMO 能级相匹配, 促进空穴的提取与传输; 还可以增加薄膜的透光率, 并且会平整化薄膜表面, 减少与活性层的接触电阻、界面缺陷和电荷复合, 使得器件的 J_{SC} 和 FF 获得提升. 将基于表面双重后处理的 NiMgO 薄膜作为 HTL 时, 有机太阳能电池的效率大幅提升至 13.17%, 并且 V_{OC} 、 J_{SC} 和 FF 均明显提高, 分别为 0.87 V、 $23.48 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 64.29%. 我们的研究结果不仅表明三元 NiMgO 薄膜是一类新的高效稳定光伏界面材料, 同时提供了一种润洗结合 UVO 的新型表面双重后处理方法, 可用于提升各类半导体薄膜材料的性质, 推动高性能太阳能电池和其它光电子器件的发展.

4 实验部分

4.1 实验材料

醋酸镍四水合物 [$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99.0%]、乙酸镁四水合物 [$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99.5%]、乙醇胺 (99.5%) 和 2-甲氧基乙醇 (99.8%) 等均由 Sigma-Aldrich 公司生产. 共轭聚合物 PM6 ($M_w \approx 97000$) 购自 Solarmer Energy 公司, M36 材料为实验室自制. 其他原料或试剂均为商业购买, 且未再进一步提纯而直接使用.

4.2 实验过程

NiMgO 前驱液的配置: 各称取定量的金属盐 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (其中 Mg 元素在整体金属元素中的摩尔含量控制为 25%), 然后将

其溶解于 2-甲氧基乙醇中, 并加入与金属元素物质的量的比为 1:1 的乙醇胺作为稳定剂, 制备 0.1 mol/L 的前驱液, 搅拌 10 h 至完全溶解成透明澄清液.

NiMgO 薄膜制备与表面后处理: 首先将 ITO 玻璃 (方阻约 $15 \Omega/\square$) 依次经过洗涤剂、水、丙酮和异丙醇进行超声清洗, 之后在 75 °C 烘箱中烘干过夜. 然后, 将 NiMgO 前驱液以 3500 r/min 的转速旋涂到 ITO 玻璃上, 并立即放在 120 °C 的基底加热台上预退火 10 min, 之后转移到 290 °C 的烘箱中, 退火 1 h, 再冷却至室温. 最后, 将制备好的薄膜进行不同的表面后处理工艺, 获得一系列不同 NiMgO 界面层薄膜, 具体包含: (1) 不进行后处理, 直接转移到手套箱内备用的 NiMgO 薄膜(N1); (2) 用水和乙醇交替润洗表面后处理, 具体为使用去离子水对薄膜表面冲洗(用量约 3 mL, 润洗时间约 2 s), 再用乙醇溶剂继续对薄膜表面冲洗(用量约 3 mL, 润洗时间约 2 s), 重复上述水和乙醇交替润洗薄膜过程三遍后, 再用 200 °C 烘箱烘干残留溶剂获得的 NiMgO 薄膜(N2); (3) 用 UVO 进行表面后处理 10 min 的 NiMgO 薄膜(N3); (4) 对薄膜进行水和乙醇交替润洗后再结合 UVO 处理 10 min 的新型表面双重后处理 NiMgO 薄膜(N4).

有机太阳能电池的制备: 将制备有不同后处理 NiMgO 空穴传输层的 ITO 基底转移到充满 N_2 的手套箱内. 并预先将 PM6 和 M36 按质量比 1:1 溶解于氯仿中制备 19 mg/mL 的活性层溶液, 添加氯萘(体积分数为 0.05%)作为添加剂, 在 50 °C 下搅拌 6 h. 然后, 将 PM6 和 M36 的混合活性层溶液旋涂(3700 r/min, 45 s)在 ITO/NiMgO 表面, 随即在 90 °C 加热台上退火 5 min 获得活性层薄膜. 之后, 将 2 mg/mL 的花二酰亚胺衍生物 (PDIN) 溶液以 3200 r/min 的转速旋涂在活性层上作为电子传输层. 最后, 将器件转移到真空镀膜仪中, 在大约 10^{-4} Pa 的高真空下, 通过掩模板连续热蒸镀 100 nm 的 Ag 作为阴极. 所制备器件的有效面积为 4 mm^2 .

4.3 薄膜表征与器件测试

薄膜表征: 薄膜的紫外-可见吸收光谱和透过光谱是采用 Lambda35 分光光度计在室温下测得. 薄膜的表面形貌及粗糙度通过扫描探针显微镜 (Dimension Icon, Bruker) 在空气中测试样品的 AFM 图像确定. 薄膜的组分与能级采用 X 射线光电子能谱仪 (ESCALAB 250Xi) 测试分析 XPS 及 UPS 图谱获得. 使用接触角测试仪 (JC2000D1) 测试薄膜的水接触角.

器件性能测试: 在 AM 1.5G 照射条件下, 通过 Oriel Sol3A 太阳光模拟器 (Newport) 测量有机太阳能电池的光伏性能. 光源强度使用美国国家可再生能源实验室 (NREL) 认证的硅标准电池进行精确校准. 采用 Keithley 2440 半导体分析仪测试获得不同器件的 $J-V$ 曲线和光强依赖特性曲线, 通过 Newport 的 EQE 测试系统, 测得器件的 EQE 图谱.

致谢 感谢马云龙博士和林文源等在光伏材料 M36 合成及测试方面的帮助, 感谢张健研究员和朱音迪在接触角测试上的帮助。

References

- [1] Wang, F.; Harindintwali, J. D.; Yuan, Z.; Wang, M.; Wang, F.; Li, S.; Yin, Z.; Huang, L.; Fu, Y.; Li, L.; Chang, S. X.; Zhang, L.; Rinklebe, J.; Yuan, Z.; Zhu, Q.; Xiang, L.; Tsang, D.; Xu, L.; Jiang, X.; Liu, J.; Wei, N.; Kästner, M.; Zou, Y.; Ok, Y. S.; Shen, J.; Peng, D.; Zhang, W.; Barceló, D.; Zhou, Y.; Bai, Z.; Li, B.; Zhang, B.; Wei, K.; Cao, H.; Tan, Z.; Zhao, L.; He, X.; Zheng, J.; Bolan, N.; Liu, X.; Huang, C.; Dietmann, S.; Luo, M.; Sun, N.; Gong, J.; Gong, Y.; Brahushi, F.; Zhang, T.; Xiao, C.; Li, X.; Chen, W.; Jiao, N.; Lehmann, J.; Zhu, Y.; Jin, H.; Schäffer, A.; Tiedje, J. M.; Chen, J. M. *The Innovation* **2021**, 2, 100180.
- [2] Classen, A.; Chochos, C. L.; Lüer, L.; Gregoriou, V. G.; Wortmann, J.; Osvet, A.; Forberich, K.; McCulloch, I.; Heumüller, T.; Brabec, C. J. *Nat. Energy* **2020**, 5, 711.
- [3] Wang, W.; Wang, J.; Zheng, Z.; Hou, J. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 382 (in Chinese). (王文璇, 王建邱, 郑众, 侯剑辉, 化学学报, **2020**, 78, 382.)
- [4] Lv, M.; Zhou, R.; Lv, K.; Wei, Z. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 284 (in Chinese). (吕敏, 周瑞敏, 吕琨, 魏志祥, 化学学报, **2021**, 79, 284.)
- [5] Guo, X.; Cui, C.; Zhang, M.; Huo, L.; Huang, Y.; Hou, J.; Li, Y. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7943.
- [6] Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudi, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, 270, 1789.
- [7] Yin, Z.; Zheng, Q.; Chen, S.; Cai, D.; Ma, Y. *Adv. Energy Mater.* **2016**, 6, 1501493.
- [8] Yin, Z.; Wei, J.; Chen, S.; Cai, D.; Ma, Y.; Wang, M.; Zheng, Q. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 3888.
- [9] Zhao, J.; Li, Y.; Yang, G.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Ma, W.; Yan, H. *Nat. Energy* **2016**, 1, 15027.
- [10] Lin, Y.; Wang, J.; Zhang, Z.; Bai, H.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 1170.
- [11] Li, T.; Zhan, X. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 257 (in Chinese). (李腾飞, 占肖卫, 化学学报, **2021**, 79, 257.)
- [12] Zhang, J.; Tan, H.; Guo, X.; Facchetti, A.; Yan, H. *Nat. Energy* **2018**, 3, 720.
- [13] Yuan, J.; Zhang, Y.; Zhou, L.; Zhang, G.; Yip, H.; Lau, T.; Lu, X.; Zhu, C.; Peng, H.; Johnson, P. A.; Leclerc, M.; Cao, Y.; Ulanski, J.; Li, Y.; Zou, Y. *Joule* **2019**, 3, 1140.
- [14] Li, C.; Zhou, J.; Song, J.; Xu, J.; Zhang, H.; Zhang, X.; Guo, J.; Zhu, L.; Wei, D.; Han, G.; Min, J.; Zhang, Y.; Xie, Z.; Yi, Y.; Yan, H.; Gao, F.; Liu, F.; Sun, Y. *Nat. Energy* **2021**, 6, 605.
- [15] Ma, Y.; Cai, D.; Wan, S.; Yin, P.; Wang, P.; Lin, W.; Zheng, Q. *Nat. Sci. Rev.* **2020**, 7, 1886.
- [16] Tang, C.; Ma, X.; Wang, J.; Zhang, X.; Liao, R.; Ma, Y.; Wang, P.; Wang, P.; Wang, T.; Zhang, F.; Zheng, Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 19314.
- [17] Liu, Y.; Liu, B.; Ma, C.; Huang, F.; Feng, G.; Chen, H.; Hou, J.; Yan, L.; Wei, Q.; Luo, Q.; Bao, Q.; Ma, W.; Liu, W.; Li, W.; Wan, X.; Hu, X.; Han, Y.; Li, Y.; Zhou, Y.; Zou, Y.; Chen, Y.; Li, Y.; Chen, Y.; Tang, Z.; Hu, Z.; Zhang, Z.; Bo, Z. *Sci. China: Chem.* **2022**, 65, 224.
- [18] Yin, Z.; Wei, J.; Zheng, Q. *Adv. Sci.* **2016**, 3, 1500362.
- [19] Ma, C.; Fu, W.; Huang, G.; Chen, H.; Xu, M. *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73, 949 (in Chinese). (马春燕, 傅伟飞, 黄国伟, 陈红征, 徐明生, 化学学报, **2015**, 73, 949.)
- [20] Guang, S.; Yu, J.; Wang, H.; Liu, X.; Qu, S.; Zhu, R.; Tang, W. J. *Energy Chem.* **2021**, 56, 496.
- [21] Zhang, C.; Luo, Q.; Wu, H.; Li, H.; Lai, J.; Ji, G.; Yan, L.; Wang, X.; Zhang, D.; Lin, J.; Chen, L.; Yang, J.; Ma, C. *Org. Electron.* **2017**, 45, 190.
- [22] Yip, H.; Jen, A. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 5994.
- [23] Liu, J.; Xue, Y.; Gao, Y.; Yu, D.; Durstock, M.; Dai, L. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 2228.
- [24] Yin, Z.; Zheng, Q.; Chen, S.; Cai, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 9015.
- [25] Lou, Y. H.; Wang, Z. K. *Nanoscale* **2017**, 9, 13506.
- [26] Zhan, T.; Ren, P.; Huang, X.; Zhang, X.; Chen, G.; Xiong, J.; Xue, X.; Cai, P.; Zhang, J.; Chen, J. *Solar Energy* **2021**, 216, 211.
- [27] Manders, J. R.; Tsang, S.; Hartel, H. J.; Lai, T.; Chen, S.; Amb, C. M.; Reynolds, J. R.; So, F. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 2993.
- [28] Jiang, F.; Choy, W. C. H.; Li, X.; Zhang, D.; Cheng, J. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 2930.
- [29] Hossain, M. A.; Zhang, T.; Zakaria, Y.; Lambert, D.; Burr, P. A.; Rashkeev, S. N.; Abdallah, A.; Hoex, B. *IEEE J. Photovolt.* **2021**, 11, 1176.
- [30] Zhang, J. Y.; Li, W. W.; Hoye, R. L. Z.; Macmanus-Driscoll, J. L.; Budde, M.; Bierwagen, O.; Wang, L.; Du, Y.; Wahila, M. J.; Piper, L. F. J.; Lee, T. L.; Edwards, H. J.; Dhanak, V. R.; Zhang, K. H. L. *J. Mater. Chem. C* **2018**, 6, 2275.
- [31] Denny, Y. R.; Lee, K.; Park, C.; Oh, S. K.; Kang, H. J.; Yang, D.; Seo, S. *Thin Solid Films* **2015**, 591, 255.
- [32] Wang, N.; Liu, C. Q.; Wen, C. Q. L. B.; Wang, H. L.; Liu, S. M.; Jiang, W. W.; Ding, W. Y.; Chai, W. P. *Thin Solid Films* **2016**, 616, 587.
- [33] Huang, S.; Wang, Y.; Shen, S.; Tang, Y.; Yu, A.; Kang, B.; Silva, S. R. P.; Lu, G. J. *Colloid Interface Sci.* **2019**, 535, 308.
- [34] Mares, J. W.; Boutwell, C. R.; Scheurer, A.; Falanga, M.; Schoenfeld, W. V. *Proc. SPIE* **2010**, 7603, 76031B.
- [35] Yin, Z.; Zheng, Q.; Chen, S.; Cai, D.; Zhou, L.; Zhang, J. *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4, 1301404.
- [36] Zhai, Z.; Huang, X.; Xu, M.; Yuan, J.; Peng, J.; Ma, W. *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3, 1614.

(Zhao, C.)