

文章编号:1007-2780(2013)04-0521-05

溶液加工条件对聚合物体相异质结 太阳能电池性能的影响

王丽娟¹, 张伟², 秦海涛², 陈金星²,
李佳明², 李野², 宋贵才², 张龙¹

(1. 长春工业大学 化学工程学院, 吉林 长春 130022, E-mail: wlj15@163.com;

2. 长春理工大学 理学院, 吉林 长春 130022)

摘要: 由于有机太阳能电池具有成本低、易加工、可以制作在柔性衬底上等优点备受人们关注。文中采用了溶液旋涂的加工方法,研究了基于聚3-乙基噻吩(P3HT)与富勒烯衍生物(PCBM)共混的有机聚合物体相异质结太阳能电池。在大气条件下完成了器件的制备与测试,通过旋涂条件、质量分数、退火条件等优化提升了器件的光电特性,获得开路电压(V_{oc})为0.62 V,短路电流密度(J_{sc})为14.97 mA/cm²,填充因子(FF)为42.21%,电池效率(PCE)为3.92%的高效聚合物体相异质结太阳能电池。因此,通过对溶液加工条件的优化,可以提高薄膜质量,促进载流子传输和分离的能力。不仅可以提升有机聚合物体相异质结太阳能电池的效率,也为推进有机太阳能电池的量产化奠定了基础。

关键词: P3HT; PCBM 聚合物; 体异质结; 太阳能电池; 溶液加工

中图分类号: O475

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20132804.0521

Influence of Solution-Processed Conditions on Polymer Bulk Heterojunction Solar Cell Performance

WANG Li-juan¹, ZHANG Wei², QIN Hai-tao², CHEN Jin-xing²,
LI Jia-ming², LI Ye², SONG Gui-cai¹, ZHANG Long¹

(1. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology,

Changchun 130022, China, E-mail: wlj15@163.com;

2. School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: The organic solar cells have been extensively studied due to low fabricated cost, easy processability and compatibility with flexible substrates. The bulk heterojunction solar cells based on poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) blends has been prepared with the solution-processed method. Influence of processing conditions on the performance of P3HT:PCBM solar cells were investigated under ambient atmosphere, such as heated-up time of P3HT:PCBM solution on water bath, P3HT:PCBM weight percent, spin-coating speed, and solvent annealing of P3HT:PCBM thin film. P3HT:PCBM solar cells with open circuit voltage of 0.62 V, short circuit current density of 14.97 mA/cm², fill factor of 42.21% and an efficiency of 3.92% were obtained by using the optimum condition. This improvement in the efficiency is possibly due to the homogeneous mixture and

收稿日期: 2012-12-14; 修订日期: 2013-03-13

基金项目: 吉林省自然科学基金资助项目(No. 20101507); 吉林省青年科研基金资助项目(No. 20090141)

作者简介: 王丽娟(1975—), 女, 黑龙江集贤人, 博士, 讲师, 主要从事光电材料与器件的研究。

* 通信联系人, E-mail: wlj15@163.com

higher ordering P3HT:PCBM thin films, which enhanced carrier carrying ability as well as enlarged contact area of the polymer molecules rearrangement. The efficiency of the organic polymer bulk heterojunction solar cells was also improved. The good fabricated environment under ambient atmosphere was benefit to their commercialization.

Key words: P3HT:PCBM polymer; bulk heterojunction; solar cell; solution processing

1 引 言

由电子给体聚合物和电子受体富勒烯衍生物共混制成的体相异质结太阳能电池,具有成本低、工艺简单、可制作在柔性衬底上、重量轻等一系列优点,是一种非常有前景的新型太阳能电池^[1-2]。体相异质结太阳能电池中,给体材料和受体材料混合在一起,增大了给体/受体接触面积,提高了光生载流子的分离效率,从而提高了太阳能电池的转换效率。自从1992年 Heeger 和 Yoshino 分别发现共轭聚合物富勒烯存在光诱导电子转移和给体/受体体异质结构以来,经过近十几年,聚合物体相异质结太阳能电池的光电转换效率已经取得了飞快的进步。1995年,采用 PPV 体系的太阳能电池效率低于 1%^[1]。2005年,采用 P3HT 体系的太阳能电池效率已经提高到 4%~5%^[3]。2007年,Heeger 等人制备的叠层结构的聚合物太阳能电池效率可以达到 6%以上。2009年, Yang 课题小组制备的体异质结聚合物太阳能电池是以 PBDTTT 作为给体材料,该电池的光电转换效率可达到 7.3%。此外,通过深入的研究,仔细地设计聚合物材料的禁带宽度和能级,单电池的效率有望达到 10%^[4]。在聚合物有机体相异质结太阳能电池中,其最核心的就是由给体和受体所构成的有源层。因此,在众多给受体材料中,P3HT:PCBM 共混体系作为有源层是研究最为广泛的体相异质结太阳能电池材料^[5]。P3HT:PCBM 共混体系相比于其他共混体系具有不同的特点,其中,在制备过程中的退火可以使 P3HT:PCBM 共混体系所成的薄膜的吸收峰增强并红移,有利于增加器件对太阳光的吸收范围。目前,研究的热点主要集中在研究有源层薄膜的形貌、利用不同的薄膜制备手段及处理方法来提高器件光电转化效率和器件的稳定性等方面。尽管研究人员在这些方面做了大量的研究,但聚合物太阳能电池还存在效率比较低,工艺稳定性和寿命比

较差等关键问题^[6-7]。因此,制作出高效率、高稳定的聚合物太阳能电池,一直是广大研究人员的目标。

本文重点研究了采用溶液旋涂的加工方法制备基于聚 3-乙基噻吩(P3HT)与富勒烯衍生物(PCBM)共混的有机聚合物体相异质结太阳能电池。在大气条件下,制备了 P3HT:PCBM 共混的聚合物体相异质结太阳电池,并通过优化溶液加工条件,如旋涂条件、质量分数、退火条件等,获得了光电转换效率为 3.92%的太阳能电池。不仅可以提升有机聚合物体相异质结太阳能电池的效率,也为推进有机太阳能电池的量产化奠定了基础。

2 实 验

2.1 材料

本文采用的有源层材料是美国 Aldrich 公司生产的聚 3-乙基噻吩(poly(3-hexyl thiophene),为 P3HT)和富勒烯衍生物([6,6]-phenyl-C61-butyric acid-methyl-ester,PCBM),纯度为 99.99%。P3HT 是当前具有代表性的共轭聚合物给体材料,结构规整,在固体薄膜中具有强的链间相互作用,与 PCBM 共混后仍可保持适度的聚集状态^[8],具有高的空穴迁移率($10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$)及良好的环境稳定性。PCBM 具有较好的电子传输能力($2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$)及较高的电子亲合势,是目前比较理想的受体材料。

实验所需的 PEDOT-PSS 购自于北京盛维特科技有限公司。PEDOT 是聚 3,4-乙撑二氧噻吩(poly(3,4-ethylene-dioxythiophene)),PSS 是聚苯乙烯磺酸盐(poly(styrene sulfonate)),两种物质混合在一起极大地提高了 PEDOT 的溶解性^[9]。PEDOT-PSS 纯度为 1.3%,可以修饰 ITO 电极,提高电荷输出效率^[10]和阻挡激子、电子的传输。铝是电极蒸镀材料,纯度为 99.999%。衬底使用的是方块电阻为 $15 \Omega/\square$ 的氧化铟锡(ITO)导电玻璃。

2.2 器件的制作与表征

实验中聚合物体相异质结太阳能电池采用ITO/ PEDOT-PSS/ P3HT:PCBM/Al 结构。取一定质量比的 P3HT 和 PCBM 放入容量瓶,加入 1 mL 的氯仿溶液后密封。在 60 ℃ 的水浴中加热一定时间后取出,静置 1 h,准备旋涂。

ITO 玻璃清洗后,在上面旋涂一层缓冲层 PEDOT-PSS,增加电流密度。旋涂速度为 3 000 r/min,在大气状态下 130 ℃ 退火 10 min。退火后冷却 3 min 进行共混溶液 P3HT:PCBM 旋涂。最后用漏版蒸镀直径为 0.2 cm 的圆点高纯铝作为电池的阴极,电池面积为 0.031 4 cm²。电流密度(*J-V*)测试采用的是 Keithley2400 数字源表,光源采用的是 Scientech SS150 太阳光模拟器模拟光源。测试前采用标准电池进行校准。

3 结果与讨论

3.1 溶液水浴加热对器件性能的影响

实验制备了共混溶液水浴中加热时间分别为 8 h、12 h、16 h 的 3 种器件,光敏层旋涂速度为 3 500 r/min,退火温度为 130 ℃,退火时间为 10 min。3 种条件下获得的光电特性曲线如图 1。由图 1 可知,当溶液水浴时间为 12 h 的器件电学性能较为优越。提取的性能参数如表 1。随着水浴时间的增长器件表现出的性能先上升后又下降,这可能是因为水浴时间较短时,溶液中溶质溶解不充分,P3HT 和 PCBM 混合不均匀,影响旋涂膜质量,造成器件性能下降。而水浴时间过长,可能导致溶液中溶剂挥发,使得溶液质量分数增高,器件性能下降。当溶液水浴时间在 12 min 左右时溶液中溶质溶解彻底,使得 P3HT 和 PCBM 能充分的相互分离,增大了给体材料和受体材料的接触面

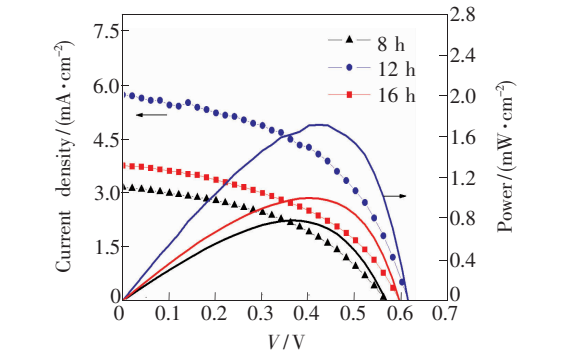


图 1 不同水浴加热时间下器件 *J-V* 特性曲线
Fig. 1 *J-V* curves of devices on the various heated-up time in water bath

表 1 不同水浴加热时间下的电性能参数

Table 1 Electrical characteristic parameters on the various heated-up time in water bath

水浴时间/h	<i>V</i> _{oc} /V	<i>J</i> _{sc} /(mA·cm ⁻²)	<i>FF</i> /%	<i>PCE</i> /%
8	0.56	3.16	44.10	0.78
12	0.62	5.73	48.39	1.72
16	0.60	3.75	44.73	1.00

积,从而增大了有机体异质结结面积,有利于光生激子的分离和输运,提高了器件性能。

同时,用 8 h、12 h、16 h 水浴加热时间配置的溶液制作了多个有机体相异质结太阳能电池,电池效率如图 2。由图 2 可以看出,水浴加热 12 h 可以获得较高的效率,是比较好的水浴加热时间。

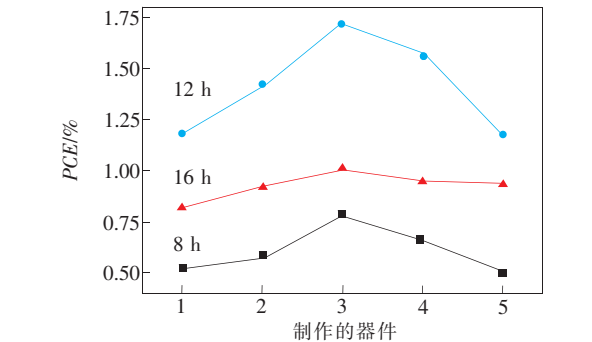


图 2 不同水浴时间下制作的多个器件效率对比
Fig. 2 Efficiency of the solar cells on the various heated-up time in water bath

3.2 光敏层旋涂条件对器件性能的影响

光敏层 P3HT:PCBM 的旋涂速度决定薄膜的厚度和质量,是影响器件性能的关键因素。为选择好的光敏层 P3HT:PCBM 旋涂条件,实验中分别采用 3 500 r/min、4 000 r/min、4 500 r/min 3 种转速,旋涂时间为 60 s 来制作光敏层薄膜。3 种旋涂条件制作的电池光电特性曲线如图 3。由图 3 可知,4 000 r/min 的转速下光电性能比较好。提取的电池参数见表 2,在 4 000 r/min 的转速下,获得的电池效率 *PCE* 为 2.07%,开路电压 *V*_{oc} 为 0.62 V,电流密度 *J*_{sc} 为 6.56 mA/cm²,填充因子 *FF* 为 49.30%。这可能是由于在 4 000 r/min 条件下 P3HT:PCBM 共混溶液形成的薄膜表面规整,P3HT 和 PCBM 相分离更加有序,易形成良好的互穿网络结构,提高了光生载流子的迁移率,有利用光生激子的收集和分离。

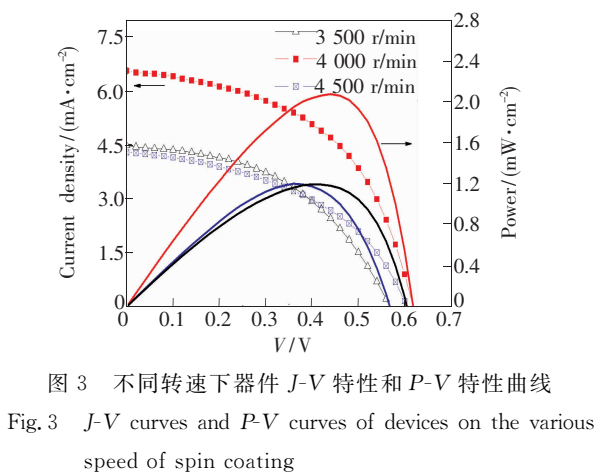


图 3 不同转速下器件 J - V 特性和 P - V 特性曲线

Fig.3 J - V curves and P - V curves of devices on the various speed of spin coating

表 2 不同旋涂条件下的电性能参数				
Table 2 Electrical characteristic parameters on the various speed of spin coating				
光敏层转速/ ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	$V_{\text{oc}}/$ V	J_{sc} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$FF/\%$	$PCE/$ %
3 500	0.56	4.48	47.69	1.20
4 000	0.62	6.56	49.30	2.07
4 500	0.60	4.29	46.32	1.19

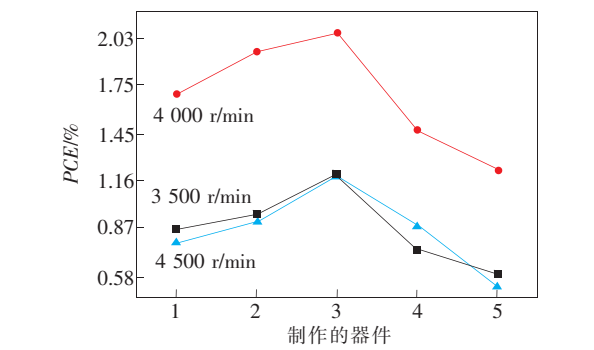


图 4 不同旋涂条件下制作的多个器件效率对比

Fig. 4 Efficiency of the different solar cells on the various speed of spin coating

为确定 4 000 r/min 转速的可靠性,制作了多个器件,分别进行了效率的对比,如图 4。由图 4 可以看出,光敏层 P3HT:PCBM 的旋涂在 4 000 r/min 转速下普遍可以获得较高的效率,同时也证明了旋涂的光敏层薄膜的厚度和质量决定着器件的性能。

3.3 光敏层质量分数对器件性能的影响

实验中制备了 P3HT:PCBM 质量分数 ω 分

别为 0.9%、1.0%、1.1% 的 3 种条件的器件。光敏层旋涂速度为 4 000 r/min,退火温度为 130 $^{\circ}\text{C}$,退火时间为 10 min。3 种条件下获得的光电特性曲线如图 5。由图 5 可知,当溶液质量分数为 1.0% 时,电学性能较为优越。提取的性能参数如表 3。1.0% 的质量分数溶液中的 PCBM 含量已经能使其建立起尺寸上足够大的连续路径来帮助电子有效传输到电极上,从而使器件的效率得到提高。而溶液的浓度较低时,薄膜中的相分离状态基本还没有出现,电子传输所需的连续网络还未建立起来,电荷传输时碰到空间陷阱等因素而复合掉很大一部分,因而 0.9% 的性能较差。当溶液质量分数大于 1.0% 时,随溶液浓度增加 PCBM 继续增加,体异质结中的 PCBM 微岛逐渐合并为大岛,导致互穿网络的衰退,电池性能逐渐下降。

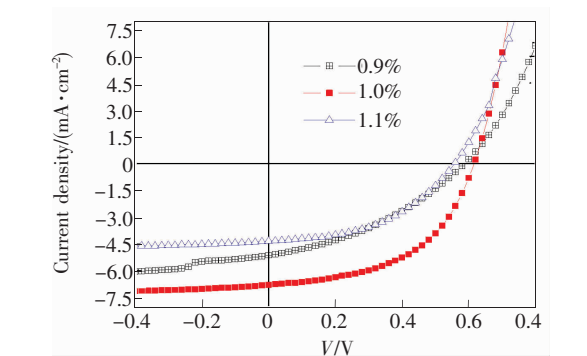


图 5 不同 P3HT:PCBM 质量分数下器件 J - V 特性和 P - V 特性曲线

Fig. 5 J - V curves and P - V curves of devices on the various weight percent (%) of P3HT:PCBM

表 3 不同 P3HT:PCBM 质量分数下的电性能参数				
Table 3 Electrical characteristic parameters on the various weight percent (%) of P3HT:PCBM				
$\omega/\%$	V_{oc}/V	$J_{\text{sc}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$FF/\%$	$PCE/\%$
0.9	0.58	5.13	37.27	1.11
1.0	0.62	6.78	50.58	2.13
1.1	0.56	4.36	45.58	1.11

同时,也制作了不同质量分数的多个体相异质结太阳能电池,其电池效率分别为图 6。由图 6 可以看出, P3HT:PCBM 的质量分数在 1.0% 普遍可以获得较高的效率。

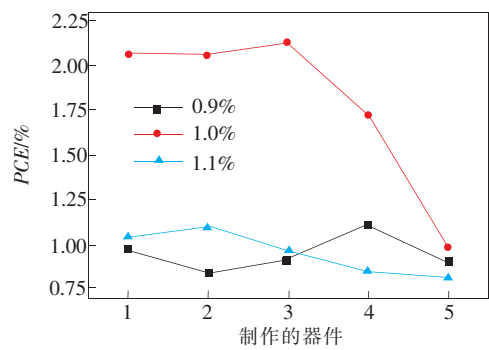


图 6 不同 P3HT:PCBM 质量分数下制作的多个器件效率对比

Fig. 6 Efficiency of the different solar cells on the various weight percent (%) of P3HT:PCBM

3.4 光敏层退火条件对器件性能的影响

实验中采用优化后的条件质量分数为 1.0%，水浴加热时间为 12 h，光敏层旋涂速度为 4 000 r/min，制备了光敏层 P3HT:PCBM 薄膜。薄膜在大气条件下进行退火，退火条件分别为恒温 150℃、恒温 130℃、80~130℃连续升温，3 种条件下获得的光电特性曲线如图 7。由图 7 可知，光敏层 80~130℃连续升温的电学性能最为优越。提取的性能参数如表 4。

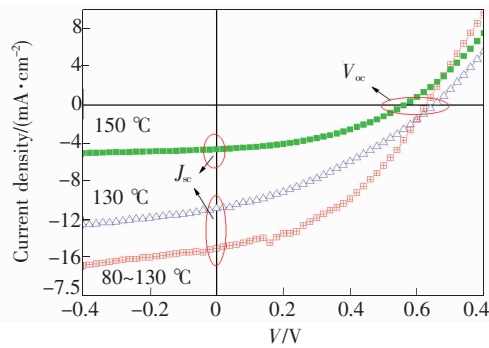


图 7 光照下 J-V 特性曲线

Fig. 7 J-V curves of devices under illuminated condition

表 4 不同光敏层退火条件下的电性能参数

Table 4 Electrical characteristic parameters on the various annealing conditions of P3HT:PCBM thin film

光敏层 退火温度/℃	V_{oc}/V	$J_{sc}/$ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$FF/\%$	$PCE/\%$
恒温 150	0.56	4.63	41.31	1.07
恒温 130	0.66	10.86	33.37	2.39
80~130 升温	0.62	14.97	42.21	3.92

由图 7 可知,大气条件下 150℃恒温退火时,噻吩类材料的氧化程度加剧,膜的有序性降低,导致导电性能降低,所构成的太阳能电池器件的效率大大降低。在大气条件下连续升温退火和恒温 130℃退火相比,器件在 J_{sc} 和 FF 获得了较大提升。 J_{sc} 和 FF 的提升可能是由于在连续升温退火条件下 P3HT 的结晶速度比 PCBM 快, P3HT 与 PCBM 形成了良好接触,且阻止了 PCBM 分子大范围的扩散^[11],从而限制了大尺寸 PCBM 颗粒的形成,使得 PCBM 以纳米晶粒均匀地分散在 P3HT 所形成的网络中,并且 PCBM 也形成了连续的和 P3HT 网络互相贯穿的网络路径,为载流子的高效传输提供了必要的路径。所以经过连续升温退火后器件的 J_{sc} 和 FF 得到了较大提高。

同时,制作了恒温 150℃、恒温 130℃、80~130℃连续升温 3 种条件的多个有机体相异质结太阳能电池,电池效率如图 8。由图 8 可以看出,80~130℃连续升温普遍可以获得较高的效率,是比较好的薄膜退火条件。

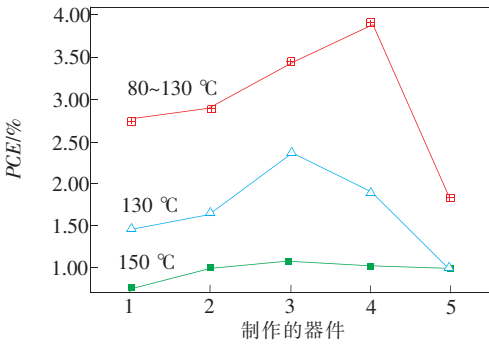


图 8 不同光敏层退火条件下制作的多个器件效率对比

Fig. 8 Efficiency of the solar cells under the various annealing conditions

4 结 论

制备了基于 P3HT:PCBM 共混体系的聚合物体相异质结太阳能电池。通过实验研究了旋涂条件、溶液水浴时间、光敏层质量分数、大气条件下热退火温度等对聚合物体相异质结太阳能电池的电学特性的影响。经过实验对比研究发现,在水浴加热时间为 12 h,质量分数为 1.0%,溶液可以均匀地混合。在光敏层旋涂速度为 4 000 r/min,大气条件下连续升温退火,溶剂缓慢蒸发的条件下,共混聚合物形成高有序高结晶的薄膜,可获得

比较理想的电池效率为 3.92%。因此,P3HT:PCBM 溶液的制备和有源层薄膜制作条件的优化对电池器件的性能有直接的影响。本文在大气条件下对器件进行了制备,为实现有机太阳能电

池的产业化奠定了基础。

致谢:感谢中国科学院长春应用化学研究所
在电池的测试及光源的校准下给予的帮助。

参 考 文 献:

- [1] Yu G, Gao J, Hummelen J C, *et al.* Polymer photovoltaic cells;enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions [J]. *Science*, 1995, 270(5243):1789-1791.
- [2] Liang Y Y, Xu Z, Xia J B, *et al.* For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4% [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(20): E135-E138.
- [3] Li G, Shrotriya V, Huang J S, *et al.* High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends [J]. *Nat. Mater.*, 2005, 4(11): 864-868.
- [4] Scharber M C, Whlbacher D, Koppe M, *et al.* Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells-towards 10% energy-conversion efficiency [J]. *Adv. Mater.*, 2006, 18(6) 789-794.
- [5] Brabec C J, Gowrisanker S, Halls J J M, *et al.* Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(34): 3839-3856.
- [6] Seemann A, Sauermann T, Lungenschmied C, *et al.* Reversible and irreversible degradation of organic solar cell performance by oxygen [J]. *Sol. Energy*, 2011, 85(6): 1238-1249.
- [7] Yang X N, Van Duren J K J, Janssen R A J, *et al.* Morphology and thermal stability of the active layer in poly(phenylenevinylene)/methanofullerene plastic photovoltaic devices [J]. *Macromolecules*, 2004, 37 (6): 2151-2158.
- [8] Thompson B C, Frechet J M J. Polymer-fullerene composite solar cells [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47 (1): 58-77.
- [9] 景亚宽, 胡文华, 张平, 等. 喷墨印刷沉积的 PEDOT/PSS 薄膜导电性能 [J]. *液晶与显示*, 2010, 25(5): 656-660.
- [10] Choulis S A, Choong V E, Patwardhan A, *et al.* Interface modification to improve hole-injection properties in organic electronic devices [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16(8): 1075-1080.
- [11] Li G, Yao Y, Yang H, *et al.* "Solvent annealing" effect in polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and methanofullerenes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17(10): 1636-1644.