

文章编号:1007-2780(2015)04-0596-06

胆甾液晶应用于 P3HT : PCBM 聚合物光伏器件研究

姜璐璐, 刘海瑞, 李梦菲, 李 萌, 蒋玉荣, 马 恒*

(河南师范大学 物理与工程学院 河南省光伏材料重点实验室, 河南 新乡 453007)

摘要:本研究利用液晶材料的自组装特性,将胆甾醇油酸酯 3β -Hydroxy-5-cholestene 3-oleate 掺杂有机聚合物太阳能电池活性层 P3HT:PC61BM 内,制备出不同掺杂比例的光伏器件。实验结果表明,液晶掺杂质量比为 0.3% 时,器件的光电转换效率最高。说明液晶分子可诱导活性层材料分子在结晶过程中有序排列,减少层内分子团簇,减少活性层薄膜缺陷,形成有效的载流子传输通道。适当的掺杂比例,增大了器件并联电阻和填充因子,器件性能得到改善。

关键词:胆甾液晶;聚合物太阳能电池;活性层有序化;填充因子

中图分类号:O472⁺.1 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20153004.0596

Application of cholesteric liquid crystal in P3HT : PCBM photovoltaic device

JIANG Lu-lu, LIU Hai-rui, LI Meng-fei, LI Meng, JIANG Yu-rong, MA Heng*

(*Department of Physics, Henan Normal University, Henan Key Laboratory of
Photovoltaic Materials, Xinxiang 453007, China*)

Abstract: Using the self-assembly properties of liquid crystal materials, a cholesteric phase liquid crystal 3β -Hydroxy-5-cholestene 3-oleate (CLC) is doped into the active layer of P3HT : PC61BM of organic polymer solar cells to manufacture photovoltaic devices with different doping proportion. The result shows that the efficiency of the device is highest when the CLC doping ratio is 0.3%. In conclusion, the self-assembly properties of CLC can promote the active layer molecules to be arranged more orderly during its crystallization proceeding. The effective crystallization results in a reduction of the molecular clusters and the layer defects in the active layer; and therefore it is useful to form a well transport channel for carrier transport. With the proper doping ratio, a high shunt resistor and fill factor of the device are obtained. The performance of the device is improved.

Key words: cholesteric phase liquid crystal; polymer solar cells; active layer ordering; fill factor

收稿日期:2014-11-18;修订日期:2015-01-07.

基金项目:国家自然科学基金(No. 11074066)

* 通信联系人, E-mail: hengma@henannu.edu.cn

1 引言

随着能源消耗的日益增长,新能源的发现与利用迫在眉睫。利用低成本、环保以及高效率的材料制成光伏器件也得到了广泛研究和探索。太阳能电池凭借其巨大的潜在应用价值成为诸多研究人员研究的课题^[1-2]。由于当前太阳能电池市场的无机太阳能电池成本高、高能耗且制作工艺复杂,关于有机太阳能电池(Organic Solar cells, OSCs)的研究日渐得到关注,提高其光电转换效率也成为首要目的^[3-6]。在众多 OSC 中,活性层材料是起决定作用的,其中最为有效和常用的是 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) (电子给体) 和 [6, 6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PC61BM) (电子受体) 的混合物。然而,OSC 的性能并不是仅仅由此决定,影响其性能的因素包括由开路电压(open-circuit voltage) (V_{oc})、短路电流(short-circuit current) (I_{sc})、填充因子(fill factor) (FF)、串联电阻(series resistor) (R_s) 以及并联电阻(shunt resistor) (R_{sh}) 等^[7-9]。通过改善这些参数,能够有效提高 OSC 效率。而这些因素往往由活性层膜的结晶状态决定,因此,通过改善活性层分子有序化提高结晶度是提高电池性能的一种有效方法^[10]。由于液晶(Liquid Crystals, LCs)材料本身具有有序性,能改善电池活性层有机分子的排列,所以掺杂液晶是其中一种有效方法^[11]。

LC 材料是一类能够在分子以及超分子水平上通过自组织形成有序排列的材料^[12-14]。作为添加剂,LC 分子参与诱导活性层材料有序结晶,改善异质结界面及微观结构^[15-16],提高激子解离效率和载流子输运能力,达到提高 OSC 光电转换效率的目的。在这方面,有不少的研究者进行过尝试,例如,Jeong^[17] 将向列相液晶 4-cyano-40-pentylbiphenyl 和 4-cyano-40-octylbiphenyl 掺杂进活性层 P3HT:PC61BM 中,相比未添加向列相液晶的 OPV,器件光电转换效率从 2.14% 提高到 3.72%。Zheng^[18] 将盘状液晶 [2, 3, 6, 7, 10, 11]-Hex-abutoxytriphenylene (HAT4) 掺杂进入活性层材料,作为电子和空穴的运输通道,提高 OSC 的开路电压和填充因子,相比未添加液晶的 OSC,器件效率从 2.1% 提高到 3.5%。

本研究将 CLC 掺杂到活性层材料中进行光电性能测试及评价。经过不同比例的掺杂,发现掺杂 CLC 后,器件的光电性能有显著变化,器件性能参数随着掺杂 CLC 比例的变化呈现出一定规律的变化,表明液晶材料的掺杂能够有效改善器件性能。

2 实验

实验材料、器件制备以及测试过程如下。

2.1 实验材料

氧化铟锡(ITO):导电层厚度(180 ± 25 nm)/电阻($\leq 10 \Omega/\square$)/(珠海凯为电子元器件有限公司生产)(电池正极);

空穴传输层:PEDOT:PSS Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate)北京百灵威化学试剂公司生产);

活性层材料:(P3HT:PC61BM)活性层材料溶剂邻二氯苯(北京百灵威化学试剂公司生产);

铝:纯度大于 99%(电池负极);

液晶材料:胆甾醇油酸酯 Cholesteryl oleic acid ester (CLC) ($C_{45}H_{78}O_2$);(北京百灵威化学试剂公司生产)液晶材料占活性层材料比例:0.1%-0.3%-0.5%-0.9%

胆甾相液晶(Cholesteric phase liquid crystal, CLC)是向列相液晶的一种特殊形式,如图 1,其不同分子层的分子长轴取向彼此有一个扭转角,多层分子排列取向逐渐扭转成螺旋线,并沿着分子层的法线方向排列成螺旋结构^[19]。将其掺杂到 OSC 活性层材料中,CLC 在自身形成这样螺旋排列结构时,由于分子间相互作用,CLC

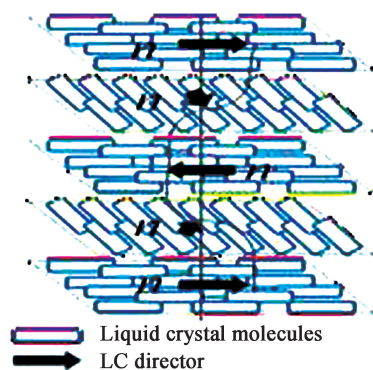


图1 液晶分子结构

Fig. 1 Nematic phase of CLC molecules

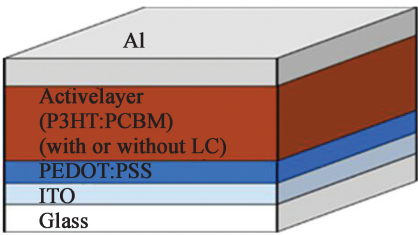


图 2 有机太阳能电池结构
Fig. 2 Structure of OSC

分子可能在退火处理过程中诱导活性层分子结晶时更加有序化。有机太阳能电池器件结构如图 2 所示。

实验所用材料分子结构式如图 3 所示。

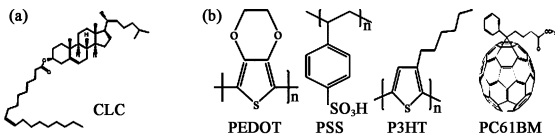


图 3 分子结构式
Fig. 3 Molecular structural formula

2.2 器件制备

活性层混合液：P3HT : PC61BM : CLC (CLC 所占比例 0.1 %/0.3 %/0.5 %/0.9 %), 搅拌 24 h 基片清洗：(超声清洗)洗洁精 + 去离子水 (15 min)/NaOH + 去离子水 (15 min)/丙酮 (15 min) (2 次)/酒精 (15 min) (2 次)/去离子水 (4 min)

薄膜旋涂：PEDOT : PSS (3 000 r/min)/(退火处理 140 °C-30 min)；混合溶液 (750 r/min) (退火处理 140 °C-30 min)

电极制备：真空蒸镀铝 (180 nm)/压强 (10⁻⁴ Pa) /电极面积 (0.04 cm²)

器件结构：ITO/PEDOT : PSS/P3HT : PCBM : CLC/Al

UV-Vis 测试：岛津 (Shimadzu) UV 3101 型分光光度仪。

I-V 曲线测试：Keithley 2 400 unit, 模拟光源：AM1.5, 光照功率：1 000 W/m²；

3 结果和讨论

3.1 太阳能电池性能参数定义

太阳能电池作为一个光电转换器件, 输出功

率在负载上, 太阳能电池的等效电路如图 4 所示, 其中 I_{ph} 为光照产生的电流, I_D 为太阳能电池正向注入电流; V 与 I 分别表示作用在负载的电压和电流。实际太阳能电池需考虑内部串联电阻 R_s 和并联电阻 R_{sh} 对电池电压-电流曲线的影响^[20]。

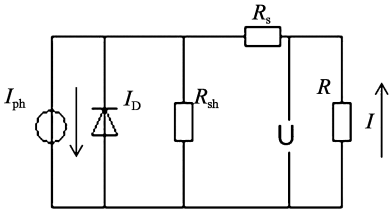


图 4 太阳能电池实际等效电路图
Fig. 4 Practical equivalent circuit diagram of solar cell

实际太阳能电池两端电压 V 和电流 I 满足如下关系式：

$$I = I_{ph} - I_D - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} = I_{ph} - I_o \left\{ \exp \left[\frac{q(V + IR_s)}{nKT} \right] - 1 \right\} - \frac{V + IR_s}{R_{sh}}, \tag{1}$$

(n 通常为 1) (I_o 反向饱和电流 T 热力学温度 K 玻尔兹曼常量)

(1) 负载被短路时, $V=0$, 此时加在负载上的电流很小可忽略, 短路电流 I_{sc} 为：

$$I_{sc} = I_{ph} - I_D = I_{ph} - I_o \left(\exp \frac{qIR_s}{KT} - 1 \right). \tag{2}$$

(2) 当负载电阻 R 无穷大时, 输出电流 $I=0$ 时, 开路电压 V_{oc} 为：

$$V_{oc} = \frac{KT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_o} + 1 \right), \tag{3}$$

填充因子是指电池的最大输出功率 ($U_m I_m$) 与开路电压和短路电流乘积之比值, 即：

$$FF = \frac{U_m I_m}{I_{sc} U_{oc}} = 1 - \frac{KT}{qU_{oc}} \ln \left(\frac{qU_m}{KT} + 1 \right) - \frac{KT}{qU_{oc}}. \tag{4}$$

电池光电转换效率为：

$$PCE = \frac{FF \times I_{sc} U_{oc}}{A_i P_{in}} = \frac{FF \times I_{sc} U_{oc}}{A_i \int_0^\infty \varphi(\lambda) \frac{hc}{\lambda} d\lambda}. \tag{5}$$

(A_i 为电池总面积 P_{in} 为单位面积入射光的功率)

电池的开路电压与器件活性层中给体的

HOMO 和受体的 LUMO 密切相关

$$V_{oc} = (HOMO - LUMO)/e - 0.3. \tag{6}$$

3.2 太阳能电池性能评价

制作的光伏器件的光吸收与波长相关性如图 5 所示。可以看出,在掺杂 CLC 后,可见光吸收会降低,光吸收随着 CLC 掺杂浓度增加逐渐降低,这与 CLC 结构和其光性能有关。CLC 材料独特的螺旋结构决定了它的光学特性,即布拉格反射现象,说明液晶的掺杂增加了其对光的反射,导致进入活性层的光难以进行能量转换而被反射回到入射光侧。

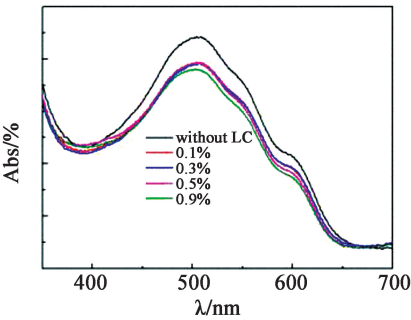


图 5 有机太阳能电池紫外可见光吸收图像
Fig. 5 Visible light absorption spectrum of the active layers with different doping CLC

由式(6)可知,电池的开路电压主要由器件活性层中给体的 HOMO 和受体的 LUMO 决定,与活性层内部分子排布和物相分离情况有关,液晶掺杂不能影响给体和受体的能级,但 CLC 促使活性层分子团簇减少,提高分子结晶度,促使其内部的物相有效进行区域分离,减少活性层中存在的缺陷。所以,出现图 6 所示结果,掺杂一定量 LC,器件开路电压并无明显变化,但有增大趋势。光吸收的减少导致激子生成的减少,进而导致电流密度的降低,从未掺杂时的 8.122 mA/cm²减小到 6.619 mA/cm²。

太阳能电池基本上就是一个 P 型及 N 型半导体相结合的 PN 二极管,器件 R_s 包括金属与半导体的接触电阻、半导体层电阻以及阳极材料电阻, R_{sh} 的主要来源是 OSC 所使用的半导体材料及其组成结构,包括器件边缘和表面缺陷、掺杂物浓度以及因材料的缺陷造成的载流子复合或捕捉。CLC 本身的自组装特性诱导 P3HT:PC61BM 结晶中的有序性,使活性层中团簇减少,减小活性层电阻,改善活性层分子缺陷,进而

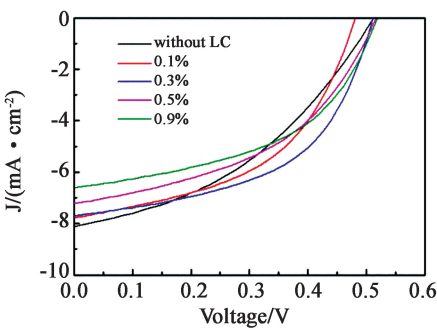


图 6 有机太阳能电池光照下的 J-V 图像
Fig. 6 J-V curves of OSC with lighting

减小 R_s , 增大 R_{sh} 。当掺杂 CLC 比例过大时,CLC 作为杂质导致器件串联电阻增大,影响器件性能。器件各项性能参数如表 1 所示。

表 1 有机太阳能电池性能参数表						
Tab. 1 Performance of OSC with different percentages CLC						
CLC (%)	$J_{sc}/$ (mA/cm ²)	$V_{oc}/$ V	FF/ %	$R_s/$ Ω	R_{sh} Ω	PCE/ %
0	8.122	0.512	0.399	545.88	3280.03	2.49
0.1%	7.773	0.481	0.491	350.53	3996.08	2.76
0.3%	7.692	0.511	0.523	329.48	5438.31	3.09
0.5%	7.224	0.517	0.454	478.03	4137.12	2.55
0.9%	6.619	0.518	0.487	480.81	4661.13	2.51

由光伏器件测试原理可知,光生电流 I_{ph} 影响器件短路电流 I_{sc} ,CLC 导致活性层对光吸收减少, I_{ph} 减小,进而导致 I_{sc} 减小,出现图 7 短路电流密度 J 随 CLC 比例增大而逐渐减小的现象。器件 V_{oc} 与 I_{ph} 、 I_0 以及给体和受体能级有关,器件掺杂 CLC, I_{ph} 和 I_0 均减小,导致图 6 V_{oc} 随着 CLC 比例的增加并未有显著变化。CLC 自身有序性诱导活性层分子在结晶过程中的有序结晶,适量的掺杂有助于减小活性层电阻,进而减小 R_s 。掺杂 CLC 促使活性层分子团簇减小,减少活性层缺陷,有助于增大 R_{sh} ,掺杂比例过大,CLC 作为杂质就会影响器件性能。由图 7 可看出,掺杂 CLC 促使 R_s 减小, R_{sh} 增大,CLC 掺杂比例为 0.3% 时,器件 R_s 最小, R_{sh} 最大。FF 是表征器件性能的一个重要参数,当制作的电池器件越接近理想的二极管,器件的 J-V 曲线就越接近矩形,器件的最大输出功率越大,由方

程(4)可知,器件的 FF 才能达到理想值,说明该器件的性能就越好。由图 6 可看出,CLC 掺杂

为 0.3% 时, J - V 曲线曲率最大, R_s 最小, R_{sh} 和 FF 最大,器件效率最高。

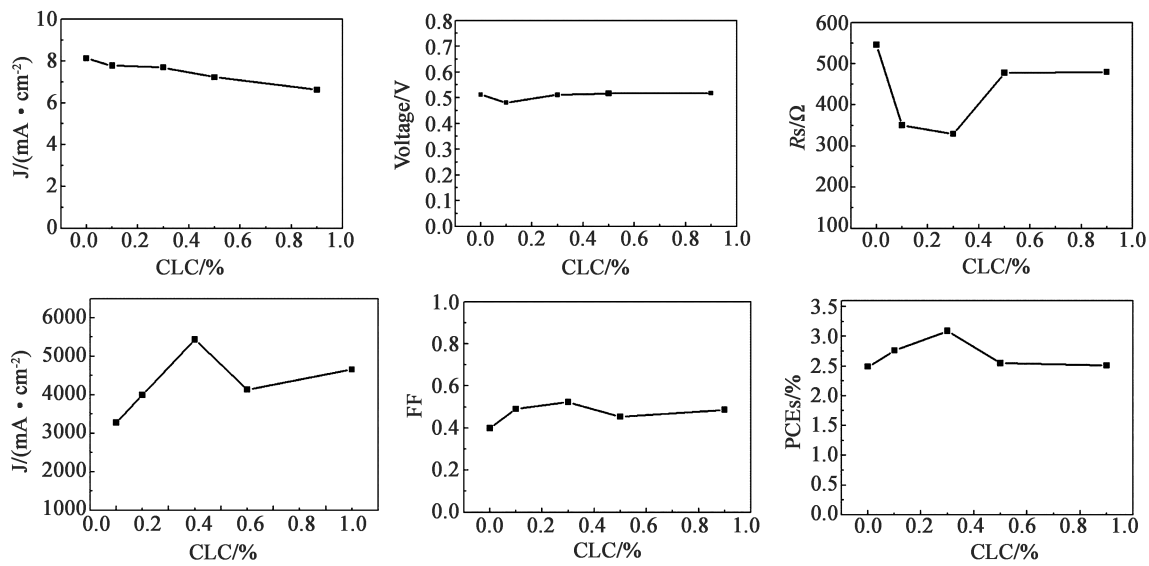


图 7 器件性能参数随掺杂 CLC 比例变化图像
Fig. 7 Dependence of the performance of devices on doping CLC

4 结 论

本工作对聚合物有机太阳能电池活性层材料中掺杂 CLC 进行了光电性能研究。结果表明,掺杂 CLC 导致活性层薄膜光吸收有所损失。但是,由于 CLC 自身的螺旋有序性,在薄膜退火过程中,能够促进活性层分子结晶更加有序,薄膜的缺陷会减少,因此,活性层间的载流子传输会受到较

少的阻挡,即串联电阻 R_s 会减小。同时,掺杂结果显示器件的 R_{sh} 和 FF 增大,表明器件的半导体性能提高,分离的载流子能够更多地被电池正负两极收集,不同的掺杂比例能够明显影响器件性能,适当的比例能使器件光电转换效率从 2.49% 提高到 3.09%。但是,掺杂比例过大,会使掺杂物成为杂质反而损害器件性能。为了更加精确对掺杂进行物理评价,对薄膜进行形貌和缺陷评价和表征将是有意义的工作。

参 考 文 献:

[1] YilmazI N, Gunes S, Pivrikas A, *et al.* Chiral (S)-5-octyloxy-2-[[4-(2-methylbutoxy)-phenylimino]-methyl]-phenol liquid crystalline compound as additive into polymer solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(6): 1089-1099.

[2] 龚秀,蒋玉荣,李萌,等. 柔性有机太阳能电池研究状况及发展趋势浅析 [J]. 电子元件与材料,2014,33(10):1-7. Gong X, Jiang Y R, Li M, *et al.* A discussion on research statue and development trend of flexible organic cell [J]. *Electronic Components And Materials*, 2014,33(10):1-7. (in Chinese)

[3] Medford A J, Lilliedal M R, Jorgensen M, *et al.* Grid-connected polymer solar panels: initial considerations of cost, lifetime, and practicality [J]. *Optics Express*, 2010, 103(18): A272-A285.

[4] Krebs F C, Tromholt T, Jorgensen M. Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing [J]. *Nanoscale*, 2010, 2(6): 873-886.

[5] Zheng Q, Fang G, Bai W, *et al.* Efficiency improvement in organic solar cells by inserting a discotic liquid crystal [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(8): 2200-2205.

- [6] Li M, Ma H, Liu H R, *et al.* Ferroelectric field effect of the bulk heterojunction in polymer solar cells [J]. *Applied Physics*, 2014, 104(25):253905-1-4.
- [7] Schulze K, Uhrich C, Schuppel R, *et al.* Efficient vacuum-deposited organic solar cells based on a new low-bandgap oligothiophene and fullerene C60 [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(21): 2872-2875.
- [8] Ko C, Lin Y, Chen F, *et al.* Modified buffer layers for polymer photovoltaic devices [J]. *J. Appl. Phys. Letts*, 2007, 90(6): 063509.
- [9] Yoon W, Berger P R. 4.8% efficient poly(3-hexylthiophene)-fullerene derivative (1:0.8) bulk heterojunction photovoltaic devices with plasma treated AgOx/indium tin oxide anode modification [J]. *J. Appl. Phys. Letts*, 2008, 92(1): 013306.
- [10] Li M, Ma H, Liu H R, *et al.* Ferroelectric field effect of the bulk-heterojunction in polymer solar cells [J]. *J. Appl. Phys. Letts*, 2014, 104(25):253905(1-4).
- [11] 马恒,姜璐璐,李萌,等.液晶材料在有机光伏器件中的应用研究进展 [J]. *液晶与显示*, 2013, 28(5):653-660.
Ma H, Jiang L L, Li M, *et al.* Research progress of liquid crystal material applied in organic photovoltaic devices [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(5):653-660. (in Chinese)
- [12] Rogers J T, Schmidt K, Toney M F, *et al.* Structural order in bulk-heterojunction films prepared with solvent additives [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(20): 2284-2288.
- [13] Zhang Y, Li Y, Li C, *et al.* Effects of dopant content on optical and electrical properties of In₂O₃: W transparent conductive films [J]. *Rare Metals*, 2012, 31(2): 168-171.
- [14] Guo X, Zhou N, Lou S J, *et al.* Polymer solar cells with enhanced fill factors [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(10): 825-833.
- [15] 王明晖,宗艳凤,史高飞,等.不同掺杂剂对 PEDOT:PSS 薄膜结构及其性能的影响 [J]. *液晶与显示*, 2013, 28(6): 823-827.
Wang M H, Zong Y F, Shi G F, *et al.* Influence of different doping agent on structure and properties of PEDOT:PSS films [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(6):823-827. (in Chinese)
- [16] 李萌,马恒,牛贺莹,等.胆甾相液晶掺杂活性层对有机太阳能电池性能的影响 [J]. *物理学报*, 2014, 63(24):248403.
Li M, Ma H, Niu H Y, *et al.* Efficiency improvement in organic solar cells by doping cholesteric liquid crystal [J]. *Acta Phy. Sin.*, 2014, 63(24):248403. (in Chinese)
- [17] Jeong S, Kwon Y, Choi B, *et al.* Effects of nematic liquid crystal additives on the performance of polymer solar cells [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2010, 211(23): 2474-2479.
- [18] Lyons D M, Ono R J, Bielawski C W, *et al.* Porphyrin-oligothiophene conjugates as additives for P3HT/PCBM solar cells [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(36): 18956-18960.
- [19] 魏巍,丁兰,范志新.用偏光显微术研究聚合物分散胆甾相液晶微滴形貌 [J]. *液晶与显示*, 2014, 29(5):662-667.
Wei W, Ding L, Fan Z X. Polarization microscopy study on polymer dispersed cholesteric liquid crystal droplets [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2014, 29(5):662-667. (in Chinese)
- [20] 翁敏航. 太阳能电池[M]. 北京:科学出版社, 2013: 84-90.
Weng M H. *Solar Cells* [M]. Beijing: Science Press, 2013:84-90. (in Chinese)

作者简介:马恒(1963—),男,河南方城人,博士,教授,主要从事太阳能电池、液晶材料等方面的研究。E-mail: hengma@henannu.edu.cn

姜璐璐(1991—),女,河南周口人,研究生,研究方向为聚合物有机太阳能电池器件。E-mail:jianglulu729@163.com