

## 电化学合成聚噻吩薄膜提高光伏电池的开路电压

王 芸, 肖立新\*, 陈志坚, 曲 波, 龚旗煌\*

北京大学物理学院, 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871

**摘要** 以锡锡氧化物(ITO)/聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)为工作电极, 采用电化学沉积法, 直接在其上形成聚3-己基噻吩(P3HT)薄膜。其紫外可见吸收光谱的峰值约位于410 nm处, 吸收边延至610 nm处, 禁带宽度为2.04 eV。测得其最高占有分子轨道(HOMO)能级为-5.21 eV, 而化学合成P3HT的HOMO能级为-5.02 eV, 这可能源于电化学合成聚噻吩的规整度比化学合成的要高。原子力显微镜AFM形貌结果表明电化学合成的P3HT中噻吩分子排列紧密, 循环伏安扫描表明此P3HT薄膜的电化学性质稳定。采用该电化学合成的聚噻吩与富勒烯衍生物[6,6]-苯基-C<sub>61</sub>-丁酸甲酯(PCBM)复合而成的光伏电池的开路电压高达0.76 V, 这主要源于电化学合成聚噻吩HOMO能级的降低, 因而揭示了提高光伏电池开路电压的新途径。

**关键词** 光伏电池; 电化学沉积; 聚噻吩; 开路电压

**中图分类号:** TM914.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)01-0007-05

### 引 言

1839年, 法国科学家 Becquerel 发现了光生伏特效应, 光照能使半导体材料的不同部位之间产生电位差。基于这一原理, 光伏电池开始研究并发展起来。1954年, 美国贝尔实验室首次制成了实用的单晶硅光伏电池。之后多晶硅和非晶硅光伏电池也发展起来, 但是由于硅光伏电池的制作成本高、工艺复杂等缺点, 其应用受到了限制。除了无机半导体材料的光伏电池之外, 近年来有机染料敏化光伏电池和有机光伏电池成为研究的热点。因为有机光伏材料具有制作工艺简单、成本低廉、重量轻、可以大面积成膜、可制作成柔性薄膜电池等特点, 因而引起了人们的广泛兴趣。目前, 基于富勒烯的有机体相异质结光伏电池的能量转换效率已经达到5%以上, 最高能量转换效率达到7.4%<sup>[1-4]</sup>。如果考虑叠层可以提高40%的效率<sup>[5]</sup>, 则有机光伏电池已经有望突破10%的实用化目标。

有机光伏电池的常用聚合物材料有聚苯胺、聚吡咯、聚乙炔、聚对苯乙撑、聚噻吩等。从目前的材料体系来看, 聚噻吩作为电子给体与富勒烯作为电子受体已经是最佳的配合。但是聚噻吩如P3HT等材料, 通常都是使用化学合成法得到的, 合成时间长, 而且需要加入金属催化剂, 故需要多

次提纯。电化学聚合也同样可以获得聚噻吩等导电聚合物, 与化学合成导电聚合物的方法相比, 电化学聚合法不需要使用催化剂, 导电聚合物直接在电极上成膜, 通过调节聚合时间就可以控制膜的厚度, 是一种非常简单的成膜方法, 并且避免了旋涂成膜法造成的原料浪费。电化学聚合用于光伏电池已经有一些报道, 如 Shi 等在 ITO 上电化学聚合聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)(PEDOT)修饰阳极, 接着共聚噻吩与 C60 用于光伏电池<sup>[6]</sup>; Kim 等用 PEDOT:PSS 旋涂成膜修饰 ITO, 然后电化学共聚 3-辛基噻吩(P3OT)和噻吩基团修饰的 PCBM, 得到光伏电池的开路电压约为 0.66 V, 光电转换效率为 0.0068%<sup>[7]</sup>。由于电化学共聚的方法不容易形成电子受体与给体的相分离, 不利于电荷的传输, 因而并没有显示电化学聚合的优势。Valaski 等在氟掺杂的锡氧化物导电玻璃(FTO)上电化学沉积聚噻吩, 制作了单层结构(FTO/聚噻吩/Al)的光伏电池, 但是没有使用电子受体<sup>[8]</sup>, 故效率很低。

我们采用电化学聚合电子给体 P3HT, 再通过溶液旋涂电子受体 PCBM, 由于 P3HT 的部分溶解而形成电子给体与电子受体的混合泛层, 可以提高电子给体与受体的接触面积。同时还发现其开路电压( $V_{oc}$ )比相同实验条件下使用化学合成的 P3HT/PCBM 体相异质结光伏电池的  $V_{oc}$  提高约 0.2 V。这将揭示提高光伏电池  $V_{oc}$  的一种新途径。

收稿日期: 2010-05-17, 修订日期: 2010-09-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(60677002, 10674011, 10934001, 60907015, 10821062)和国家基础研究计划项目(2007CB307000, 2009CB930504)资助

作者简介: 王 芸, 女, 1985年生, 北京大学物理学院硕士研究生 \* 通讯联系人 e-mail: xiao66@pku.edu.cn; qhgong@pku.edu.cn

## 1 实验

ITO 玻璃在去离子水、丙酮、乙醇中各超声洗涤 10 min, 用氮气吹干, 放入氧等离子清洗器中清洗 3 min。旋涂一层 PEDOT:PSS 水溶液, 旋涂速度为  $3\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 旋涂时间为 20 s, 先在空气中退火 5 min, 再在真空下退火 15 min, 退火温度为  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , PEDOT:PSS 厚度大约为 28 nm。然后直接用 ITO/PEDOT:PSS 作为工作电极, 尺寸为  $1.2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ , 对电极为螺旋状的 Pt 丝, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 在三电极体系中, 用氧化法在工作电极上聚合 P3HT。采用含  $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  3-己基噻吩单体的三氟化硼乙醚溶液(BFEE)作为电解液, 这种电解质能够降低单体的起始氧化电位, 而且还具有电催化的作用<sup>[9, 10]</sup>。加恒定电压 1.5 V, 通过控制反应时间就可以控制 P3HT 膜的厚度。

在 ITO/PEDOT:PSS 上沉积一层 P3HT 薄膜后, 浸入乙腈溶液中清洗掉附着在 P3HT 薄膜表面的电解液。用氮气吹干, 待薄膜干燥后, 旋涂 PCBM 的邻二氯苯溶液, PCBM 的厚度由旋涂速率和溶液浓度控制。真空中  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  下退火 30 min 后, 移入高真空 ( $10^{-4}\text{ Pa}$ ) 中, 使用真空热蒸镀和掩膜技术沉积 LiF(0.5 nm) 和 Al(100 nm), 电极面积为  $3.14\text{ mm}^2$ , 得到光伏电池器件, 器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT/P3HT:PCBM/PCBM/LiF/Al。其中 P3HT:PCBM 表示由于溶液旋涂 PCBM 时溶剂邻二氯苯会溶解少量的 P3HT 而形成的 P3HT 与 PCBM 相混合的泛层结构, 图 1 是器件的示意图。有机薄膜的制作及光伏电池的测试过程都在大气环境中完成。

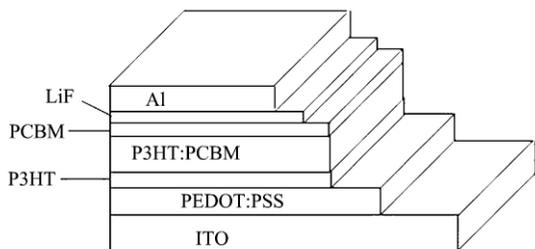


Fig 1 Structure diagram of the photovoltaic device

电化学聚合和循环伏安扫描是在电化学工作站 CHI 660C 上进行; 紫外-可见吸收光谱是在紫外可见分光光度计 Agilent 8453E 上测量的; 薄膜的表面形态在原子力显微镜 Nano III a 上以轻敲模式扫描得到; 膜的厚度用 Veeco Dektak150 台阶仪测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电化学合成 P3HT 薄膜的物理化学特性

首先我们研究了电化学合成 P3HT 薄膜对可见光的吸收特性。图 2 显示聚合时间为 10 min 得到的 P3HT 薄膜的紫外-可见吸收光谱, 在 410 nm 为中心处有一宽吸收峰, 这对应于聚噻吩中  $\pi\rightarrow\pi^*$  跃迁而形成的吸收, 其吸收向长波长

方向延伸, 吸收边约在 610 nm 处, 由此计算其禁带宽度  $\Delta E = hc/\lambda = 2.04\text{ eV}$ 。化学合成的 P3HT 的禁带宽度为 1.92 eV, 对应于吸收边位于 648 nm。与化学合成的 P3HT 相比, 虽然电化学聚合 P3HT 其吸收峰位于较短波长, 但是其吸收边位置相差不大, 表明电化学聚合的分子量分布较宽, 既含有高分子量的 P3HT, 也含有小分子量的部分, 而化学合成的 P3HT 要经过纯化, 通常除去了低分子量的部分, 其分子量分布较窄, 其平均分子量较大, 故吸收峰位于长波长。

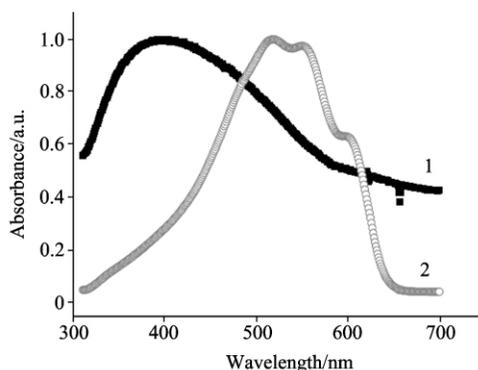


Fig 2 UV-Vis spectra of the P3HT thin films

- 1: Electrochemically synthesized P3HT;  
2: Chemically synthesized P3HT

然后我们又研究了电化学合成 P3HT 薄膜的电化学特性, 同时对比了化学合成 P3HT 的电化学特性。以 ITO/PEDOT:PSS 为工作电极, 在其上旋涂一层化学合成得到的 P3HT, 真空中使邻二氯苯溶剂完全挥发后, 在 BFEE 溶液中循环伏安扫描得到的 CV 曲线见图 3(a), 扫描速率  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。同时采用电化学聚合 10 min 得到的 P3HT 膜, 在不含有单体的 BFEE 溶液中进行电化学性质的测试, 循环伏安扫描 20 次, 扫描速率为  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 参比电极为 SCE, 得到的曲线如图 3(b) 所示。聚合物在  $0\sim 1.2\text{ V}$  的区间内有非常明显的氧化还原峰, 并且循环伏安曲线重复性非常好, 说明该聚合物具有良好的电化学稳定性。

从图 3(a) 中看出, 化学合成的 P3HT 在不含单体的 BFEE 溶液中进行循环伏安扫描, 得到氧化还原峰中间电势

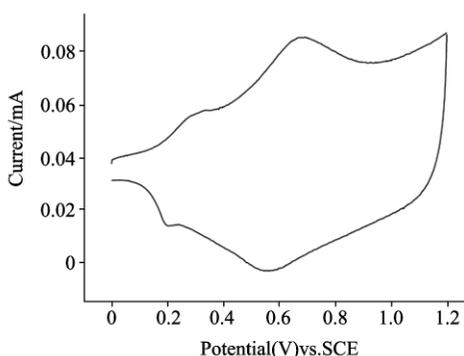


Fig 3 (a) CV curves of the P3HT film (spin-coated on ITO/PEDOT:PSS electrode) in monomer-free BFEE at a potential scan rate of  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

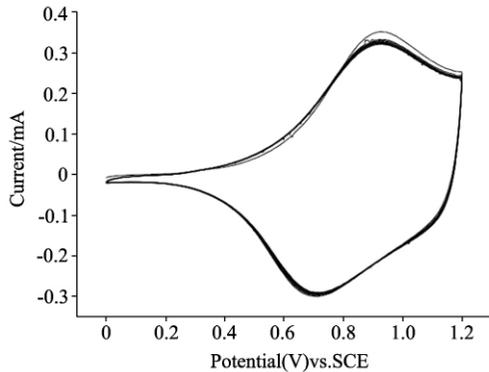


Fig. 3 (b) CV curves of the P3HT film (electrochemically deposited on ITO/PEDOT : PSS electrode) in monomer-free BFEE at a potential scan rate of  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

为  $0.617 \text{ V}$ ，经计算其 HOMO 能级为  $-5.02 \text{ eV}$ <sup>[11]</sup>。从上图 3(b)中可以看出，电化学聚合的 P3HT 膜在不含单体的 BFEE 溶液中进行循环伏安扫描，得到的氧化还原峰中间电势为  $0.808 \text{ V}$ ，计算得到此 P3HT 的 HOMO 能级为  $-5.21 \text{ eV}$ ，与化学合成的 P3HT 相比，HOMO 能级降低了  $0.19 \text{ eV}$ ，LUMO 能级为  $-5.21 \text{ eV} + \Delta E = -3.17 \text{ eV}$ 。HOMO 降低的原因可能是电化学聚合聚噻吩的规整度提高，从而使得聚合物的聚集更加紧密而能量更低。这可以从薄膜的 AFM 形貌图看出(图 4)，该薄膜的起伏度很小，说明分子排列紧密。

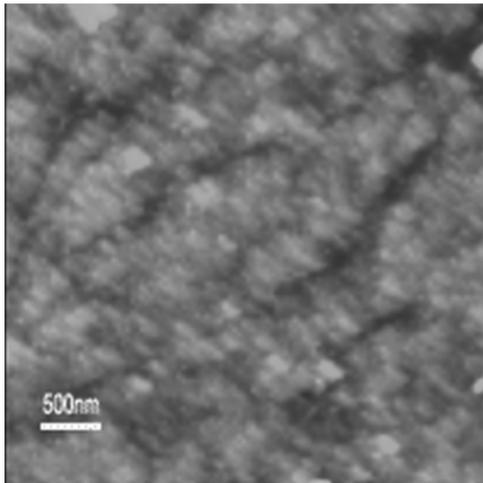


Fig. 4 Morphology image of the electrochemically polymerized P3HT film

## 2.2 电化学合成 P3HT 的光伏性能

以 ITO/PEDOT : PSS 为工作电极，直接在其上聚合 P3HT，PEDOT : PSS 修饰 ITO 之后，可以得到 P3HT 薄膜与工作电极接触良好，不易脱落。然后在得到的聚噻吩薄膜上再旋涂 PCBM，由于泛层而增加电子给体 P3HT 与电子受体 PCBM 之间的接触面积，有利于激子分离。图 5 是电化学聚合的 P3HT 制作出的光伏电池器件在 AM 1.5G ( $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 太阳能模拟器下测得的伏安特性曲线，从图中看出其开路电压高达  $0.76 \text{ V}$ ，短路电流密度 ( $J_{sc}$ ) 为  $0.27 \text{ mA} \cdot$

$\text{cm}^{-2}$ ，填充因子 (FF) 约为  $27.5\%$ ， $J_{sc}$  和 FF 的限制使得器件光电转换效率为  $0.06\%$ 。

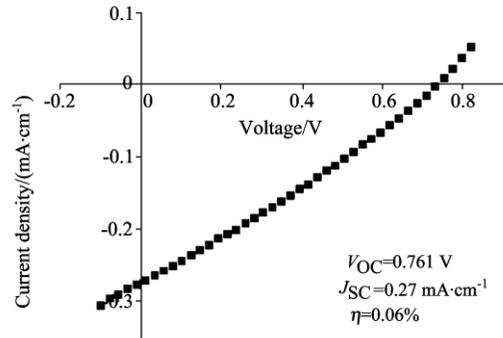


Fig. 5 J-V curve for the organic photovoltaic device with electrochemically deposited P3HT thin film

$J_{sc}$  很小主要是由于电化学合成的 P3HT 膜很薄，吸光性不够。如果增加膜的厚度，虽然吸收的光子数会增多，但是却存在膜厚与激子扩散距离之间的矛盾。一般激子的扩散距离为  $10 \text{ nm}$ ，我们在上述实验条件下 ( $1.5 \text{ V}$  恒定电压，单体浓度为  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 聚合  $10 \text{ min}$ ，得到的膜厚约  $15 \text{ nm}$ ，并且考虑到电子受体 PCBM 成膜后泛层的存在，在这种膜厚下，P3HT 吸光后产生的激子大部分都能够扩散至 P3HT/PCBM 的界面并进行激子分离。其较小的  $J_{sc}$  可能还与电子受体与给体之间的接触面积较少有关，虽然通过溶解 PCBM 时会形成泛层结构，但可能只限于表面，由此导致激子分离效率较低。

FF 反映的是二极管特性，串联电阻 ( $R_s$ ) 越大，并联电阻 ( $R_{sh}$ ) 越小，则 FF 越小，FF 与电极/有机层界面的形态有关。在理想的欧姆接触下，J-V 曲线的形状与电子空穴的漂移长度比 ( $b$ ) (Drift Length Ratio) 有关。 $b = \mu_e \tau_e / \mu_h \tau_h$ ，其中  $\mu_e$  和  $\mu_h$  分别为电子和空穴的迁移率， $\tau_e$  和  $\tau_h$  分别为电子和空穴的寿命。 $b \sim 1$  时，电子空穴在有机层中传输平衡，FF 因子就较大。电子空穴的传输不平衡，FF 就很小<sup>[12]</sup>。电子在 PCBM 中的迁移率  $\mu_e \sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，是空穴在 P3HT 中迁移率的 10 倍，电荷的迁移率是非常不匹配的。为了得到较好的 FF 因子，我们在 P3HT 薄膜上旋涂了一层厚度为  $120 \text{ nm}$  的 PCBM，厚度大约是 P3HT 的 10 倍，这样漂移长度比  $b \sim 1$ 。如果 PCBM 的厚度较薄，得到的就是反向或者 S 型的 J-V 曲线，FF 因子就变得更小。

$V_{oc}$  的大小通常与电子给体的 HOMO 能级及受体的 LUMO 高低有关，同时也会受到两电极的功函大小的影响。因此，要提高  $V_{oc}$ ，目前有两种不同的方法，一种是调整电子给体及受体的 HOMO/LUMO 能级，使其能级差增大<sup>[13-15]</sup>。通常是合成新的材料，引入吸电子基团来降低电子给体的 HOMO，或者增加电子受体上的给电子基团来提高电子受体的 LUMO；另外一种方法是通过加入缓冲层来修饰电极，降低 Schottky 势垒，从而增大开路电压。常用的用来修饰阳极的缓冲层有 PEDOT : PSS，以及酞菁铜等，阴性的缓冲层有  $\text{LiF}$ <sup>[16, 17]</sup>， $\text{TiO}_x$ <sup>[18]</sup>，以及  $\text{MnO}$ <sup>[19]</sup> 等。

在相同实验室条件下，我们用化学合成的 P3HT 制作的

P3HT/PCBM 体相异质结光伏器件的开路电压约为 0.58 V<sup>[19]</sup>。电化学生成比化学合成的 P3HT 的光伏器件的开路电压高出 0.18 V, 而电化学聚合得到的 P3HT 与化学合成的 P3HT 相比, 其 HOMO 能级降低了 0.19 eV。可见, HOMO 能级的降低是  $V_{oc}$  增大的主要原因。在 ITO/PEDOT:PSS 上直接电化学生成聚 3-己基噻吩, 使得 PEDOT:PSS 与 P3HT 接触更加紧密, 有利于消除 Schottky 势垒, 这也可能是  $V_{oc}$  增加的另一个原因。

活性层结构的优化对于器件的短路电流以及光电转换效率非常重要, 如果能够将这种电化学生成的 P3HT 与 PCBM 形成体相异质结的结构或者线柱状交叉结构, 则在提高开路电压的同时, 还可以提高光吸收和电荷传输速率, 得到较高的短路电流, 从而获得效率更高的光伏器件, 这方面的工作有待进一步深入研究。

### 3 结 论

采用电化学生成法, 在 ITO/PEDOT:PSS 上直接合成

聚 3-己基噻吩, 可以得到与 PEDOT:PSS 接触紧密的 P3HT 膜, 其禁带宽度为 2.04 eV, HOMO 能级为 -5.21 eV, 比化学方法合成的 P3HT 的 HOMO 能级要低 0.19 eV, 并且合成方法简单易行。由于 HOMO 能级的降低, 用这种 P3HT 作为给体材料, 旋涂 PCBM 作为受体材料, 制作的有机光伏电池器件开路电压高达 0.76 V, 这揭示了一种新的提高有机光伏电池开路电压的方法。目前器件的效率还有待进一步提高, 通过优化活性层结构, 例如制作体相异质结结构或者 P3HT/PCBM 的线柱状交叉结构可以在提高开路电压的同时, 提高光吸收和电荷传输速率, 获得更高的光电转换效率。

**致谢:** 作者感谢北京大学化学与分子工程学院的陈小芳博士在 AFM 测试中的帮助。

### References

- [1] Peet J, Kim J Y, Coates N E, et al. *Nature Mater.*, 2007, 6: 497.
- [2] Kim J Y, Lee K, Coates N E, et al. *Science*, 2007, 317: 222.
- [3] Chen H Y, Hou J, Zhang S, et al. *Nature Photonics*, 2009, 3: 649.
- [4] Liang Y, Xu Z, Xia J, et al. *Adv. Mater.*, 2010, 22: 1.
- [5] Sista S, Park M H, Hong Z, et al. *Adv. Mater.*, 2010, 22: 380.
- [6] Fan B, Wang P, Wang L, et al. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, 90: 3547.
- [7] Kim S Y, Lee K H, Chin B D, et al. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, 93: 129.
- [8] Valaski R, Canestraro C D, Micaroni L, et al. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007, 91: 684.
- [9] Shi G, Jin S, Xue Q, et al. *Science*, 1995, 267: 994.
- [10] ZHANG Zhuo, TANG Hong, WU Xu-feng, et al (张 卓, 唐 洪, 吴旭峰, 等). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2005, (6): 943.
- [11] Liang Y, Feng D, Wu Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131: 7792.
- [12] Gupta D, Bag M, Narayan K S. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92: 093301.
- [13] Mutolo K L, Mayo E I, Rand B P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128: 8108.
- [14] Wang E G, Wang L, Lan L F, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92: 033307.
- [15] Liang Y Y, Wu Y, Feng D Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131: 56.
- [16] Carter S A, Angelopoulos M, Karg S, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 70: 2067.
- [17] Zhang F, Gadisa A, Inganäs O, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84: 3906.
- [18] Hayakawa A, Yoshikawa O, Fujieda T, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90: 163517.
- [19] Luo J, Xiao L, Chen Z, et al. *Organic Electronics*, 2010, 11: 664.

# Enhanced $V_{oc}$ in Photovoltaic Cell by Electrodeposited Polythiophene Thin Film

WANG Yun, XIAO Li-xin\*, CHEN Zhi-jian, QU Bo, GONG Qi-huang\*

State Key Laboratory for Mesoscopic Physics and Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

**Abstract** Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) thin films were electrochemically deposited directly on indium tin oxide (ITO)/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) substrates. Its optical absorption peak is located at about 410 nm and tailing to 610 nm, corresponding to 2.04 eV of bandgap. Its highest occupied molecular orbital (HOMO) energy is  $-5.21$  eV, while the HOMO energy of the chemically synthesized P3HT is  $-5.02$  eV. The lower HOMO energy of the electrodeposited P3HT may be attributed to the enhancement of regularity. The morphology of the P3HT thin film characterized by atomic force microscopy (AFM) indicates that the molecules contact firmly. The cyclic voltammetry results show that its electrochemical property is stable. The authors prepared photovoltaic cell with the P3HT and [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) as the active layer. Because of the lower HOMO of the electrodeposited P3HT, the open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) of the device is up to 0.76 V, indicating a new way to enhance the  $V_{oc}$  of the organic photovoltaic cells.

**Keywords** Photovoltaic; Electrodeposition; Polythiophene; Open circuit voltage

(Received May 17, 2010; accepted Sep. 30, 2010)

\* Corresponding author

## 《光谱学与光谱分析》期刊社决定采用 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统

《光谱学与光谱分析》期刊社与汤森路透集团签约,自 2010 年 12 月 1 日起《光谱学与光谱分析》决定采用 Thomson Reuters 旗下的 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统!

- ScholarOne Manuscripts, 该系统不仅能轻松处理稿件,而且能提速科技交流。
- 全球已有 360 多家学会和出版社的 3 800 多种期刊选用了 ScholarOne Manuscripts 系统作为在线投稿、审稿平台,全球拥有超过 1 350 万的注册用户,代表着全球学术期刊在线投审稿的一流水平。
- ScholarOne Manuscripts 与 EndNote, Web of Science 无缝链接和整合;使科研探索、论文评阅和信息传播效率大为提高。
- ScholarOne Manuscripts 是汤森路透科技集团的一个业务部门,拥有丰富的学术期刊业务经验,为学术期刊提供综合管理工作流程系统,使期刊更有效管理投稿、同行评审、加工和发表过程,提高作者心中的专业形象,缩短论文发表时间,削减管理成本,帮助期刊提高科研绩效和实现学术创新。

《光谱学与光谱分析》采用“全球学术期刊首选的在线投稿审稿系统—ScholarOne Manuscripts”,势必对 2010 年 11 月 30 日以前向本刊投稿的作者在查阅稿件信息时,会带来某些不便,在此深表歉意!为了推进本刊的网络化、数字化、国际化进程,以实现与国际先进出版系统对接;为了不断提高期刊质量,加快网络化、数字化建设,加快与国际接轨的进程,希望能得到广大作者、读者们的支持与理解,对您的理解和配合深表感激。这是一件新事物,肯定有不周全、不完善的地方,让我们共同努力,不断改进和完善起来。

《光谱学与光谱分析》期刊社

2010 年 12 月 1 日