

P3HT: PCBM 薄膜成膜过程对聚合物太阳能电池性能的影响

周建萍¹, 陈晓红^{2*}, 徐征³

1. 上海电力学院电力与自动化工程学院, 上海 200090
2. 华东师范大学物理系和纳光电集成与先进装备教育部工程研究中心, 上海 200062
3. 北京交通大学发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044

摘要 P3HT: PCBM 薄膜的快速和缓慢成膜过程能显著的改变异质结聚合物太阳能电池性能。通过调节旋转时间以及薄膜退火前的间隔时间, 研究了 P3HT: PCBM 混合薄膜缓慢生长所需最佳时间。结果表明, 在转速 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下旋涂薄膜, 经过 50~80 s 的旋涂, 接着放置样品薄膜 30 min 以上, 然后再对薄膜进行退火处理, 电池效率可以达到 3% 以上, 而快速成膜的电池效率只有 1.8% 左右。合理的 P3HT 和 PCBM 相分离促进了相应载流子的跳跃和传输, 是提高电池效率的根本原因。研究结果为准确掌控缓慢生长的混合薄膜提供了时间窗口。

关键词 聚合物太阳能电池; P3HT: PCBM 薄膜; 快速成膜; 缓慢成膜

中图分类号: O43; O439 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)10-2684-04

引言

在应对能源紧缺、全球气候变暖和环境污染等重大问题面前, 太阳能电池作为一种清洁能源技术而受到国内外青睐。目前, 市场上主流供应的单晶硅和多晶硅太阳能电池, 因成本太高而极大限制了太阳能电池的广泛应用。有机聚合物太阳能电池具有低成本 [$0.1 \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$]、环境好、原料来源丰富等特点, 并且能制备成柔性、轻便、半透明电池等优势, 吸引了国内外科学家的大力关注和研究, 预计能极大扩展太阳能电池的应用范围^[1-5]。如利用其柔性、轻便等特性, 有机太阳能电池能制备成便携式帐篷; 利用其轻便和半透明等特性, 它可用于制备窗户、温室蔬菜棚, 甚至因其廉价特性, 能制备成一次性使用的太阳能电池。

自从 1995 年 Heeger 组引入本体异质结有机太阳能电池以来, 经过十几年的研究和发展, 本体异质结有机太阳能电池结构仍然被证明是最有效的器件结构^[6-8]。这是因为本体异质结太阳能电池中的给体和受体界面贯穿整个活性层, 激子解离效率高, 能有效克服了激子扩散长度短的问题。目前, 最具代表性的本体异质结有机太阳能电池仍是由给体材料聚三己基噻吩 (P3HT) 和受体材料富勒烯衍生物 PCBM

([6,6]-phenyl C_{61} butyric acid methyl ester) 制成的混合体系, 其能量转化效率可以达到 4%~5%^[6,9]。

基于 P3HT: PCBM 体系的本体异质结太阳能电池, P3HT: PCBM 混合薄膜形貌能极大的影响 P3HT: PCBM 薄膜的光吸收、激子解离以及载流子传输效率。大量研究表明: P3HT: PCBM 薄膜采用缓慢成膜、退火、改变溶剂和 P3HT: PCBM 组分比等方法, 能明显地改善 P3HT 分相区的晶体结构, 使 P3HT 链间作用增强, 混合薄膜的吸收谱红移, 并且在改善太阳光谱吸收的同时也提高载流子传输效率, 使 P3HT: PCBM 基有机太阳能电池效率达到 4%~5%^[10,11]。Yang 研究组报道: 经过溶剂退火形成的高度有序结构的 P3HT: PCBM 薄膜, 其制备成的电池效率可达 3.6%, 而没有经处理薄膜, 其制备电池效率不过 1.2%^[10]。

缓慢成膜的一种重要方式就是通过控制旋涂 P3HT: PCBM 薄膜旋转时间, 使薄膜中保持一定量的残余溶剂, 然后让溶剂缓慢挥发掉, 在挥发溶剂过程中让 P3HT: PCBM 生长形成有序结构的薄膜^{8,12}。不过, 缓慢生长形成有序薄膜, 确切时间不容易掌握。因此, 针对此问题, 本文较系统的研究了旋涂薄膜时间和溶剂挥发时间对聚合物太阳能电池性能影响, 以便确切掌握缓慢生长薄膜所需规律, 以节省制备电池时间, 降低成本。

收稿日期: 2011-01-03, 修订日期: 2011-03-07

基金项目: 上海市教育委员会重点学科建设项目 (J51303), 国家自然科学基金项目 (60978060), 上海市自然科学基金项目 (11ZR1411300) 和上海市浦江人才基金项目 (11PJ1402700) 资助

作者简介: 周建萍, 女, 1978 年生, 上海电力学院电力与自动化工程学院副教授 e-mail: zhujianping@shiep.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: xhchen@phy.ecnu.edu.cn

1 实验部分

首先, 分别用洗涤剂、丙酮、异丙醇和去离子水超声清洗 ITO 玻璃片, 接着用氮气吹, 然后在 80℃ 温度下烘 1 h 以去除水分。把 PEDOT: PSS (Baytron PVP Al 4083) 溶液旋涂到干净的 ITO 玻璃上制备成 40 nm 厚的阳极缓冲层, 接着在 140℃ 温度下烘 0.5 h。质量比为 1:0.8 的 P3HT:PCBM 材料溶液被溶解在二氯苯中, P3HT 浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。P3HT 和 PCBM 分别购买于 Sigma Aldrich 和 American Dye Source 公司。把 P3HT:PCBM 混合薄膜旋涂到 PEDOT: PSS 层上, 接着在有盖的培养皿里放置一定时间, 然后在 120℃ 退火 10 min 以去除剩余溶剂。最后, 在真空镀膜机中蒸镀上 LiF 和 Al, 真空腔体基体气压为 $5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 。P3HT:PCBM 薄膜厚度约 200 nm, LiF 和铝厚度分别为 0.7 和 150 nm。P3HT:PCBM 混合薄膜的制备过程以及电池测试过程都在手套箱中进行 ($< 2 \text{ ppm O}_2$ 和 H_2O)。在氮气气氛下和 $\text{AM1.5G } 100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 模拟太阳光下测试聚合物太阳能电池的电流电压特性。

2 结果与讨论

为了系统研究 P3HT:PCBM 薄膜对聚合物太阳能电池性能, 制备了一系列电池作比较。固定旋涂薄膜转速为 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-2}$ 和旋转时间为 80 s, 制备了四种类型器件。当 P3HT:PCBM 薄膜旋涂以后, 把样品放在培养皿中, 然后分别过 5 min (Dev. 1), 20 min (Dev. 2), 30 min (Dev. 3) 以及 15 h (Dev. 4) 以后, 对样品进行退火。图 1 给出了这四种条件下制备的聚合物太阳能电池电流电压曲线。从图上可知, P3HT:PCBM 薄膜放置时间只有 5 min 就退火, 其得到电池性能最差, 效率只有 1.8%。当放置时间超过 30 min, 电池性能表现良好, 效率可以达到 3.0% 以上。表 1 是上面四种电池的性能参数。串联电阻 R_s 和并联电阻 R_p 是通过图 1 的电流电压曲线计算所得。 R_s 和 R_p 分别是在 1.5 V 和 0 V 点的电流电压特性曲线斜率的倒数。通常, 串联电阻 R_s 主要有本体电阻 ($R_{s, \text{bulk}}$) 和接触电阻 ($R_{s, \text{contact}}$) 组成。串联电阻 R_s 来自活性层的本体电阻和缓冲层电阻。接触电阻 ($R_{s, \text{contact}}$) 来自于电极与活性层的接触电阻^[13]。这里, 复合阴极 LiF/Al, ITO 阳极制备过程相同, 认为四种电极的接触电阻是相同的。而构成本体电阻的 PEDOT: PSS 层, 各电池制作条件也未变, 唯一改变是 P3HT:PCBM 混合薄膜的放置时间。从表上可以看出, P3HT:PCBM 混合薄膜经过 30 min 以上放置后, 电池的串联电阻要比只放置 5 min 的电池明显的低。这说明放置 30 min 后, P3HT 碳链蠕动基本完成, 结构比较有序, 而放置时间不足的 (如刚旋涂完毕或者静放时间短), P3HT 聚合物中碳链蠕动时间不充分, 没有足够时间让聚合物形成比较有序的结构。结构有序 P3HT:PCBM 混合薄膜, P3HT 碳链之间作用强, 载流子在链之间更容易跳跃, 载流子迁移率较高, 因此, 本体电阻就要小些。所以, P3HT:PCBM 薄膜放置时间达到 30 min 以上, 薄膜

的结晶度会显著的提高, 其电池中光电流、填充因子以及效率都比放置时间不充分的电池高。

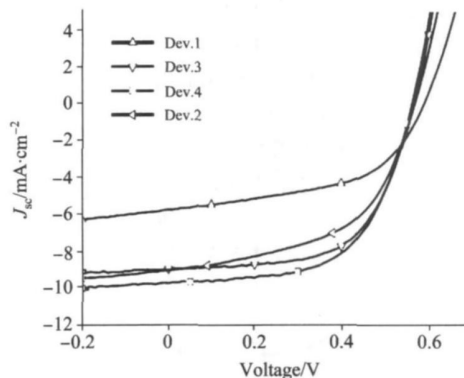


Fig 1 The J-V characteristic curves of PSCs based on different waiting time of P3HT:PCBM films before annealing

Table 1 Parameters of PSCs based on different waiting time of P3HT:PCBM films before annealing. Waiting time 5 min (Dev. 1), 20 min (Dev. 2), 30 min (Dev. 3) and 15 hour (Dev. 4)

Dev	$J_{sc}/$ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	V_{oc} /V	FF	PCE /%	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_p/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
1	5.78	0.59	0.528	1.8	4.44	596
2	9.01	0.57	0.534	2.74	4.25	440
3	8.95	0.57	0.60	3.12	2.64	645
4	9.71	0.56	0.612	3.25	2.68	545

为了研究有机薄膜的旋涂时间与成膜关系, 固定了 P3HT:PCBM 薄膜放置时间 30 min, 研究薄膜旋转时间对电池性能的影响。制备了旋转时间分别为 50 s (Dev. 5), 60 s (Dev. 6), 80 s (Dev. 3) 以及 130 s (Dev. 7) 条件下四种类型电池。图 2 给出了这四种类型电池的电流电压特性曲线。从图可以看出, 50~80 s 的旋转时间, 电池效率基本属于一个范围。而旋转时间到了 130 s, 电池效率有所下降。这是因为旋转 P3HT:PCBM 薄膜时间长以后, 使得混合薄膜中二氯苯残余溶剂很少, 阻碍了 P3HT 聚合物中碳链的蠕动, 导致增加薄膜结构无序性, P3HT 相区结晶度下降, 减弱了链间相

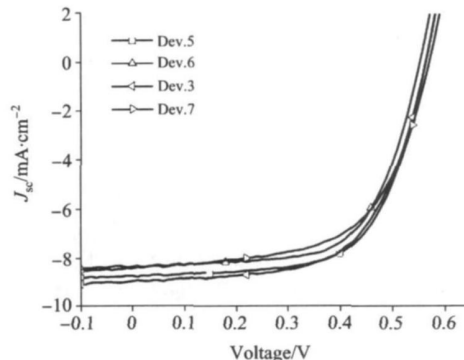


Fig 2 The J-V characteristic curves of PSCs based on P3HT:PCBM films spin coated at the speed time

互作用, 阻碍了载流子在链间的跳跃, 从而降低了载流子传输效率。图 3 是五种条件下制备 P3HT: PCBM 薄膜所获得聚合物太阳能电池各项性能的统计。电池 Dev 1 中的有机层薄膜属于快速方式, P3HT 和 PCBM 没有很好分相, 空穴和电子在 P3HT 和 PCBM 传输阻力较大, 空穴和电子不能充分的传输到阳极和阴极附近, 因此, 其光电流、填充因子以及效率明显低于其他成膜缓慢的电池。从这些统计数据中可以得到, 在 50 到 80 s 的旋转时间内制备 P3HT: PCBM 薄膜的只要放置 30 min 以上, P3HT: PCBM 混合薄膜的缓慢生长基本已经完成, 电池性能表现良好。

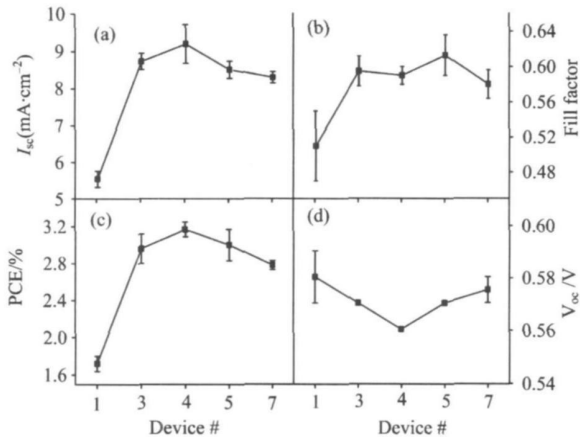


Fig 3 Parameters of PSCs based on P3HT: PCBM films with different procedures

P3HT: PCBM 薄膜经缓慢成膜方式增加薄膜结构有序性, 提高了载流子传输效率, 可以通过 Poole-Frenkel 模型得到进一步说明。改进的 Poole-Frenkel 模型公式如下^[14]

$$u = (e/6kT)V_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) r^2 \exp\left(-\frac{\Delta E - \beta\sqrt{F}}{kT_{eff}}\right) \quad (1)$$

$$\frac{1}{T_{eff}} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \quad (2)$$

式中, V_0 是电学前因子, r 平均跳跃距离, r_0 特征距离, ΔE

是零点场下的跳跃活性能, T 温度, T_0 经验参数而 K 是 Boltzmann 常数。The Poole-Frenkel 因子是

$$\beta = \sqrt{q/(\pi\epsilon_s\epsilon_0)} \quad (3)$$

式中, q 是基本电荷, ϵ_0 和 ϵ_s 分别是真空介电常数和电介质常数。这个模型中, 两点之间的跳跃速率 v_{ij} 是

$$v_{ij} = v_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) \exp\left[-\left(\frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{kT}\right)\right] \quad \text{for } \epsilon_j - \epsilon_i > 0 \quad (4)$$

$$v_{ij} = v_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) \quad \text{for } \epsilon_j - \epsilon_i < 0 \quad (5)$$

式中, v_0 和 r 分别是电学前因子和两个跳跃点 i 和 j 的距离; ϵ_i 和 ϵ_j 跳跃点 i 和 j 能级。

P3HT: PCBM 薄膜变得有序后, P3HT 链间或者 PCBM 分子之间的间距会比无序状态下薄膜的间距小。依据 Poole-Frenkel 模型, 两点间的跳跃速率随两点之间间距的指数衰减。因此, 混合薄膜有序度的增加, 链间间距减少, 跳跃速率增加, 载流子迁移率增加, 从而降低了薄膜的串联电阻, 提高了电池填充因子、短路光电流以及效率(如表 1 所示)。

3 结论

比较系统研究了制备 P3HT: PCBM 薄膜的过程中旋转时间以及退火前放置 P3HT: PCBM 薄膜的时间对聚合物太阳能电池性能的影响。研究表明, P3HT: PCBM 薄膜旋涂和放置时间是保证 P3HT: PCBM 薄膜缓慢生长的两个关键因素。结果表明, 在转速 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下, 在旋涂薄膜的旋转时间 50~80 s 之间, 把薄膜保持在培养皿 30 min 以上, 可以保证实现 P3HT: PCBM 薄膜缓慢生长, 使得 P3HT 和 PCBM 形成良好的分相区, 载流子容易在相应相区跳跃和传输, 电池效率可达到 3% 以上。这个效率要比快速成膜方法制备 P3HT: PCBM 薄膜的电池效率提高 60% 以上。预放置 30 min 的时间窗口, 为制备高效率聚合物电池节约宝贵时间, 预计能减低了电池成本。

References

- [1] Krebs F C. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93(4): 394.
- [2] Dennler G, Scharber M C, Brabec C J. Advanced Materials, 2009, 21(13): 1323.
- [3] Topp K, Borchert H, Johnen F, et al. J. Phys. Chem. A, 2010, 114(11): 3981.
- [4] Chen H Y, Hou J, Zhang S, et al. Nature Photonics, 2009, 3(11): 649.
- [5] Chen X, Zhao C, Rothberg L, et al. Applied Physics Letters, 2008, 93: 123302.
- [6] Gunes S, Neugebauer H, Sariciftci N S. Chem. Rev., 2007, 107(4): 1324.
- [7] Park S H, Roy A, Beaupr S, et al. Nature Photonics, 2009, 3(5): 297.
- [8] Chen X, Yang J, Haley L Y X C, et al. Organic Electronics, 2010, 11(12): 1942.
- [9] Li G, Shrotriya V, Huang J, et al. Nature Materials, 2005, 4(11): 864.
- [10] Campoy-Quiles M, Ferenczi T, Agostinelli T, et al. Nature Materials, 2008, 7(2): 158.
- [11] Yao Y, Hou J, Xu Z, et al. Advanced Functional Materials, 2008, 18(12): 1783.
- [12] Chen X, Yang J, Lu J, et al. Applied Physics Letters, 2009, 95(13): 3305.
- [13] Ko C J, Lin Y K, Chen F C, et al. Applied Physics Letters, 2007, 90: 063509.
- [14] Gill W G. Journal Applied Physics, 1972, 43: 5033.

Influence of P3HT: PCBM Film Formation Process on the Performance of Polymer Solar Cells

ZHOU Jian-ping¹, CHEN Xiaohong^{2*}, XU Zheng³

1. School of Power and Automation Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China

2. Engineering Research Center for Nanophotonics & Advanced Instrument, Ministry of Education, and Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China

3. Key Laboratory of Luminescence and Optical Information of Ministry of Education, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

Abstract The performance of heterojunction polymer solar cells (PSCs) based on poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and [6, 6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) blends was investigated by changing P3HT: PCBM film fabrication procedures with fast growth and slow growth methods, respectively. The optimal time of slow growth of P3HT: PCBM films was gotten after we systematically changed spin-coating time and preset time before annealing blended films. When P3HT: PCBM film was spin coated at the speed of 800 RPM and spin time ranged from 50 to 80 sec, and then put in petri dish for 30 min before annealing blended films, the power conversion efficiency (PCE) of PSCs reached 3%. Yet PCE of PSCs based on P3HT: PCBM with fast-growth was only 1.8%. The improved PCE is attributable to the reasonable phase separation between P3HT and PCBM blended film, which boosted carriers transport and hop. The result indicates that half an hour of preset time for P3HT: PCBM films before annealing can efficiently finish the slow-growth of blended films, which can save time and decrease cost to fabricate efficient PSCs.

Keywords Polymer solar cells; P3HT: PCBM film; Fast growth; Slow growth

(Received Jan. 3, 2011; accepted Mar. 7, 2011)

* Corresponding author