

研究与试制

有机层/阴极界面修饰对体异质结聚合物太阳能电池性能的影响*

张永志, 李福山**, 吴朝兴, 蔡寿金, 郭太良**

(福州大学物理与信息工程学院, 福州 350002)

摘 要: 通过制备四种不同结构的器件, 详细分析研究了活性层/阴极界面修饰对 P3HT:PCBM 聚物体异质结太阳能电池性能的影响。当在 P3HT:PCBM 薄膜上旋涂一层 PCBM, 并蒸镀 0.5 nm LiF 时所制备的器件的填充因子和光电转换效率都得到较大的提高。对器件的光电性能和薄膜的形貌进行深入分析, 阐明界面修饰的作用机理。

关键词: 有机层/阴极界面修饰; 体异质结; 聚合物太阳电池; 光电转换效率

中图分类号: TM914.4 文献标识码: A 文章编号: 1005-488X(2013)03-0177-04

Influences of Organic Layer/Cathode Surface Modification to the Performance of Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells

Zhang Yongzhi, Li Fushan**, Wu Chaoxing, Cai Shoujin, Guo Tailiang**

(*Institute of Optoelectronic Display, Fuzhou University, Fuzhou 350002, CHN*)

Abstract: Four types of devices with different structures were fabricated, and the influences of organic layer/cathode surface modification to the performance of bulk heterojunction polymer solar cells were investigated in details. When depositing a layer of PCBM on the surface of P3HT:PCBM thin film by spin-coating, followed by the deposition of a 0.5nm-thick LiF, the fill factor and power conversion efficiency of the polymer solar cells can be improved significantly. The origination of the improvement was investigated by studying the optoelectronic properties of the solar cells and the morphology of the organic thin films.

Key words: organic layer/cathode surface modification; bulk heterojunction; polymer solar cells; power conversion efficiency

收稿日期: 2012-10-29

* 基金项目: 国家高技术研究发展(863)计划基金资助项目(2012AA030603); 教育部博士点专项科研基金资助项目(20103514120009)。

作者简介: 张永志(1987—), 男, 硕士, 主要从事有机太阳光伏器件方向的研究; (E-mail: zyznh@foxmail.com)

李福山(1978—), 男, 博士, 研究员, 博导, 主要从事有机存储、有机光伏、有机发光材料与器件的研究;

吴朝兴(1985—), 男, 博士, 主要从事微纳米材料与器件方向的研究。

** 通讯作者

引 言

有机聚合物太阳能电池由于具有制备简单、成本低、重量轻、可制成柔性和大面积生产而得到广泛的关注^[1-2]。由于 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 具有高的空穴迁移率以及良好的环境稳定性而经常被作为电子的施主材料, (6,6)-phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM) 具有良好的电子传输能力及较高的电子亲和势而作为电子受体材料。目前, 基于 P3HT:PCBM 体系的体异质结聚合物太阳能电池的光电转换效率(Power Conversion efficiency, PCE) 已经达到 6% 以上^[3-5]。虽然有机太阳能电池有很多的优点, 但是与传统的硅基太阳能电池相比, 过低的光电转换效率制约着其进一步的发展。其中, 有机太阳能电池阴极与聚合物的接触面是影响器件填充因子和光电转换效率的一个重要因素^[6]。当阴极与聚合物的有良好的接触面时, 器件会表现出比较高的填充因子和光电转换效率(PCE); 而当阴极与聚合物接触面不好时, 器件的电流-电压(I - V) 曲线会表现出“S”型, 这时器件的填充因子和效率都较低。

本文通过制备四种不同结构的器件, 比较了它们的填充因子和光电转换效率的大小, 研究分析了活性层/阴极界面修饰对基于 P3HT:PCBM 体异质结太阳能电池填充因子和光电转换效率的影响。这些研究对了解有机聚合物太阳能电池聚合物-阴极

界面接触对器件性能的影响和提高聚合物太阳能电池的填充因子以及光电转换效率有很大的帮助。

1 实验部分

试验中所有的器件都是以氧化铟锡(ITO, 膜厚 200 nm, 方块电阻 $17 \Omega/\square$) 为基片制备的。ITO 刻蚀后依次用洗波液、去离子水、丙酮、酒精和去离子水各超声 15 min, 洗净后放进洁净烘箱里烘干待用。将 P3HT 和 PCBM 分别溶于氯苯溶液中, 浓度都为 20 mg/ml, 待各自充分溶解后, 将二者按体积比为 1:1 的比例混合, 并搅拌均匀。再把 10 mg 的 PCBM 溶于 2 ml 的二氯甲烷(DCM) 中并搅拌均匀。在洁净的 ITO 上旋涂一层厚度大概为 50 nm 的聚对苯乙炔磺酸(PEDOT:PSS), 并在 130°C 的条件下热处理 20 min 去除 PEDOT:PSS 薄膜中的水分。接着把 P3HT:PCBM 的混合液旋涂在 PEDOT:PSS 层上, P3HT:PCBM 薄膜大概厚度为 180 nm。最后, 通过热蒸发的方法在 P3HT:PCBM 薄膜上蒸镀 100 nm 的 Al 电极。

为了比较, 我们同时制备了器件 B、器件 C、器件 D(结构如图 1 示)。其中 PCBM 层是通过匀胶的方法以 1200 r/min 的速度涂覆在 P3HT:PCBM 薄膜上的, 0.5 nm 的 LiF 层是通过真空蒸镀的方式制备的。所有电池的有效面积都通过掩膜的方法控制在 0.1 cm^2 , 在蒸镀 LiF 和 Al 电极的过程中系统的真空度保持在 $2.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下。制备好的所有

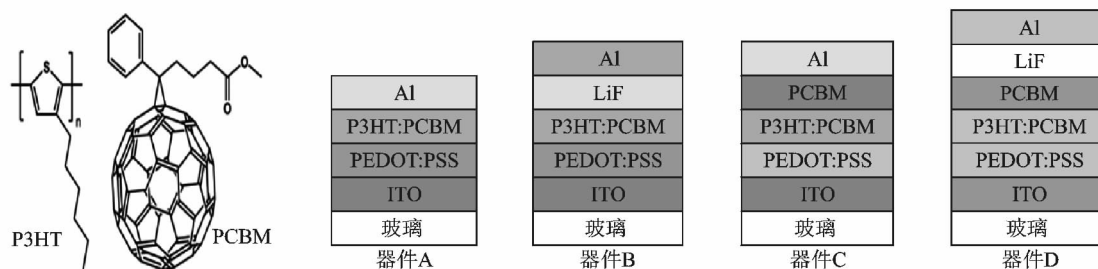


图 1 P3HT 和 PCBM 的分子结构、四种不同结构的体异质结聚合物太阳能电池

Fig.1 Chemical structures of P3HT and PCBM, and four types of bulk-heterojunction polymer solar cells with different structures

器件都放置在加热板上以 170°C 的温度热退火 5 min。实验中采用 Keithley4200-SCS 半导体测试仪测量器件的电流-电压曲线, 采用 Shimadzu UV-3600 紫外线荧光分度计测试吸收光谱, 采用 CSPM 400 原子力显微镜获得薄膜的表面形貌图, 采用 A-BET-2000 太阳光模拟器作为测试光源。所有的测试都是在光强为 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 、大气压、常温下进行的。

2 结果与讨论

2.1 太阳能电池性能分析

图 2 所示为四种不同结构的聚合物太阳能电池器件的电流密度-电压(J - V) 曲线。表 1 为四种不同结构类型的聚合物太阳能电池器件的性能参数。从

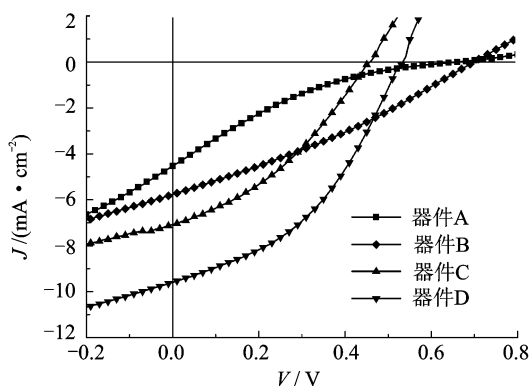


图2 四种不同结构类型器件的电流密度-电压曲线

Fig. 2 J-V curves of the four types of solar cells with various structures

表1可知,器件A的开路电压为0.66 V,短路电流密度为4.53 mA/cm²,串联电阻为156.49 Ω,并联电阻为84.79 Ω,器件的填充因子为15.62%。由图2可以看到,器件A的I-V曲线明显的表现出“S”型。出现这种现象的原因一方面是由于活性层直接与阴极接触、载流子由活性层向阴极传输过程中极易复合,不利于载流子的收集^[6-7];另一方面是在通过旋转涂覆技术制备P3HT:PCBM活性层时,在溶剂蒸发的动力学过程中会发生很多难以控制的微小变化,在不同程度上导致PCBM向着P3HT的底部分离,导致更多的P3HT直接与阴极电极接触^[8],最终导致了电荷在阴极电极和活性层之间的界面发生了堆积。当在活性层和阴极电极界面蒸镀一层0.5 nm的LiF时,我们发现器件的短路电流、开路电压和填充因子都提高了。器件的串联电阻由器件A的156.49 Ω降低到器件B的70.55 Ω,器件B的I-V曲线的“S”型现象消失。这主要是因为由于LiF的添加改善了活性层-阴极电极的接触,为电子的传输提供了更理想的通路,使器件的串联电阻减小,且阻断了空穴向阴极传输,降低了电子和空穴在阴极附近的复合几率,从而促进了电荷的收集^[9]。当我们通过旋涂的方法制备一层15nm的PCBM取代LiF作为活性层/阴极界面修饰层时,由于溶剂二氯甲烷(DCM)会重新溶解P3HT:PCBM薄膜中的PCBM,在某种程度上使P3HT:PCBM重新进行相分布,改善了在制备P3HT:PCBM活性层时溶剂蒸发动力学过程中PCBM向着P3HT的底部分离的现象,使更多的PCBM直接与阴极电极接触,更利于电荷的取出^[8]。同时,PCBM层为电子的传输提供了更理想的通路并且阻挡了空穴向阴极传输。从表1可以发现器件C的短路电流密度和填充因子都提高了,串联电阻相比于器件B降低到20.83 Ω。但是器件C光电转换效率相比器件B略有降低,这是因为器件C的开路电压相比较器件B降低

了0.24V。从图2和表1可以看出,当在P3HT:PCBM活性层上先制备一层PCBM,接着在PCBM上蒸镀0.5 nm的LiF,器件的短路电流、填充因子和光电转换效率都得到了较大的提高。原因是加入的PCBM层改善了活性层在垂直方向上的相分布,为电荷从活性层传输到电极提供了更理想的传输通道,同时LiF的加入进一步改善了活性层与阴极电极的接触,提高了Al电极对电子的收集效率,进一步的防止空穴和电子在Al电极附近复合。

表1 四种不同结构类型器件的性能分析

Tab. 1 Performance analysis of the four different structure types of the devices

器件类型	开路电压/V	短路电流密度/(mA·cm ⁻²)	填充因子/%	光电转换效率/%	串联电阻/(Ω·cm ²)	并联电阻/(Ω·cm ²)
器件A	0.66	4.53	15.62	0.45	156.49	84.79
器件B	0.70	5.77	30.34	1.22	70.55	170.96
器件C	0.46	7.07	35.89	1.16	20.83	179.28
器件D	0.54	9.59	41.24	2.11	5.87	168.23

2.2 不同结构薄膜形貌分析

为了进一步的讨论阴极界面修饰对聚合物有机太阳能电池性能的影响,图3给出了P3HT:PCBM薄膜、P3HT:PCBM/LiF薄膜、P3HT:PCBM/PCBM薄膜、P3HT:PCBM/PCBM/LiF薄膜的原子力显微镜(AFM)测试图。从图3(c)中可以看出蒸镀0.5 nm的LiF后薄膜的表面形貌明显发生了改变,蒸镀0.5 nm的LiF使薄膜的表面更加粗糙,对P3HT:PCBM薄膜表面产生了有效的覆盖。这对提高聚合物太阳能电池的性能有很大的作用^[9]。当我们用PCBM层代替LiF层时,从图3(d),(e)中我们可以看出,加入的PCBM薄层使薄膜的表面更加的粗糙,同时在制备PCBM层时的动力学过程改善了PCBM在活性层垂直方向上的分布,为电荷从活性层传输到电极提供了更理想的传输通道^[10,11]。所以器件C比器件A和器件B表现出更高的短路电流密度和填充因子。但在制备PCBM层的过程中,溶剂DCM会重新溶解P3HT:PCBM层中的PCBM,这就导致并不是所有的P3HT:PCBM薄膜都被PCBM薄层有效覆盖,从图3(e)中看出,薄膜凹凸不平的现象表现的比较明显,有些地方明显凹槽比较大,所有在有些地方PCBM并不能完全起到阻挡空穴的作用,所以我们在P3HT:PCBM/PCBM上蒸镀了0.5 nm的LiF。从图3(f)看出,薄膜凹凸不平,有些地方出现大凹槽的现象明显得到改善。这就有效的阻挡了空穴传向阴极电极,所以器件D表现出了最好的性能。

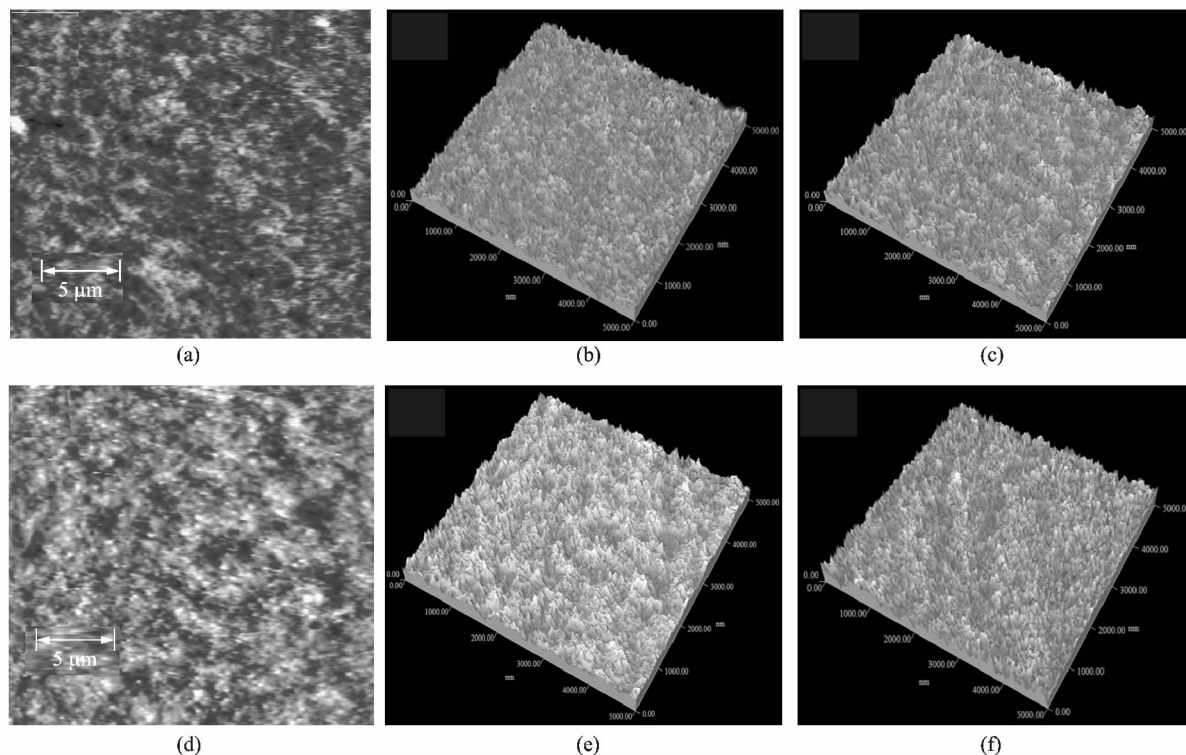


图 3 (a)P3HT:PCBM 薄膜的 AFM 表面形貌图;(b)P3HT:PCBM 薄膜的 AFM 三维图;(c)P3HT:PCBM/LiF 薄膜的 AFM 三维图;(d)P3HT:PCBM/PCBM 薄膜的 AFM 表面形貌图;(e)P3HT:PCBM/PCBM 薄膜的 AFM 三维图;(f) P3HT:PCBM/PCBM/LiF 薄膜的 AFM 三维图

Fig. 3 The AFM images of P3HT:PCBM, P3HT:PCBM/LiF, P3HT:PCBM/PCBM, and P3HT:PCBM/PCBM/LiF thin films

3 结论

本文制备了四种不同结构类型的聚合物太阳能电池器件,详细的比较了它们的性能差异并分析了导致差异的原因,对提高体异质结聚合物太阳能电池填充因子和光电转换效率有重要的意义。通过比较分析,我们发现活性层/阴极电极界面接触状况直接影响着器件的性能。当引入修饰层时,明显改善了活性层-阴极电极界面。发现器件电流密度-电压曲线的“S”型消失,填充因子明显提高,器件性能得到改善。当我们在 P3HT:PCBM 薄膜上旋涂 15 nm 的 PCBM,并通过蒸镀的方法蒸镀 0.5 nm 的 LiF 时,器件表现出最好的性能。器件的电流密度达到 9.59 mA/cm^2 、填充因子达到 41.24%、光电转换效率达到 2.11%。

参 考 文 献

- [1] Padinger F, Rittberger R S, Sariciftci N S. Effects of post production treatment on plastic solar cells [J]. *Adv Funct Mater.*, 2003, 13: 85-88.
- [2] Zhou Y H, Zhang F L, Weng T, et al. Multi-folded polymer solar cells on flexible substrates [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 033302-033305.
- [3] Marisol Reyes-Reyes, Kim Kyungkon, David L. High-effi-

ciency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6, 6) C61 blends [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 083506-083509.

- [4] Ma W, Yang C, Gong X, et al. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology [J]. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 1617-1622.
- [5] Sun Y M, Welch G C, Leong W L, et al. Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency [J]. *Nature Mater*, 2012, 11:44-48.
- [6] Xue Lili, Liu Leijing, Gao Qiang, et al. Planar-diffused photovoltaic device based on the MEH-PPV/PCBM system prepared by solution process [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, 93: 501-507.
- [7] Gupta D, Bag M, Narayana K S. Correlating reduced fill factor in polymer solar cells to contact effects [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92, 093301-093303.
- [8] Bertrand T V, Christopher J T, Sarah H T, et al. Improving the Reproducibility of P3HT:PCBM Solar Cells by Controlling the PCBM/Cathode Interface [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113:18978-18982.
- [9] Brabec C J, Shaheen S E, Winder C, et al. Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells [J]. *Appl Phys Lett*, 2002,80:1288-1290.
- [10] Campoy-Quiles M, Ferenczi T, Agostinelli T, et al. Charge-density-based analysis of the current-voltage response of polythiophene/fullerene photovoltaic devices [J]. *J Nat Mater*, 2008, 7:158-164.
- [11] Xu Z, Chen L M, Yang G, et al. The PCBM in the fast grown blend films spin-coated on glass was selectively removed using OT [J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19:1227-1234.