

免光学间隔层的高效聚合物太阳能电池

杨少鹏 赵艳新 韩凌洁 杨启满 韩 理 傅广生

(河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

摘要 使用相对聚(3-乙基噻吩)(P3HT)具有更低能带结构的聚{[9-(1-辛基壬基)-9H-咪唑-2,7-二基]-2,5-噻吩二基-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-2,5-噻吩二基}(PCDTBT)作为电子给体材料和较 C₆₀ 衍生物(PC₆₀BM)具有更广光谱吸收能力的 C₇₀ 衍生物(PC₇₀BM)作为电子受体材料构建共混体系活性层,制备有机聚合物太阳能电池。通过控制活性层薄膜生长速度、环境得出在 N₂ 环境中静置 10 min 时聚合物电池达到了 5.65% 的高光电转换效率(PCE)。然后,通过进一步优化活性层薄膜厚度短路电流密度大幅提升至 14.2 mA/cm², PCE 达到 5.84%。结果表明,在不使用 TiO₂ 等光学间隔层的情况下,通过控制活性层薄膜生长过程和优化活性层薄膜厚度也可以大幅增加短路电流密度,获得高的 PCE。

关键词 薄膜; 聚合物太阳能电池; 活性层薄膜; 转换效率; 光学间隔层; 短路电流密度

中图分类号 TK51 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201232.0531001

High-Efficiency Polymer Solar Cells without Optical Spacer

Yang Shaopeng Zhao Yanxin Han Lingjie Yang Qiman

Han Li Fu Guangsheng

(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract Organic polymer solar cells are fabricated with the poly [N-9'-heptadecanyl 1-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT) with lower bandgap than poly (3-hexylthiophene) (P3HT) performing as electron donor material and ([6,6]-phenyl C₇₀-butyric acid methyl ester) (PC₇₀BM) instead of [6,6]-phenyl-C₆₀-butyric acid methyl ester (PC₆₀BM), which has wider spectra absorption capability as electron acceptor. The power conversion efficiency (PCE) has enhanced to 5.65% by controlling the growth rate and the environment of active layer. Then the thickness of active layer film is optimized, the PCE is improved to 5.84% with the short-circuit current density of 14.2 mA/cm². The results demonstrate that even without optical spacer the active layer can also have a higher absorption rate and PCE with the control of growth rate and the thickness of active layer.

Key words thin films; polymer solar cells; film of active layer; power conversion efficiency; optical spacer; short-circuit current density

OCIS codes 310.6845; 240.0310; 250.2080; 040.5350

1 引 言

全球经济增长不但消耗了大量的不可再生资源,同时也对生态环境造成了严重的破坏。随着煤炭、石油和天然气等大量不可再生资源的枯竭,太阳能作为绿色环保的可再生能源受到了人们的关注。有机太阳能电池以其柔韧性好、成本低和应用范围广泛的优点更是吸引了全球学者对其进行广泛的探索和研究^[1,2]。但是,目前有机太阳能电池的光电转

换效率(PCE)较低,限制有机太阳能电池 PCE 的主要原因是光吸收增强和载流子寿命较短的矛盾^[3,4]。当活性层厚度增加时,在吸收增强的同时由于载流子寿命过短而复合,反而降低了短路电流密度。过去几年中,研究者对以聚(3-乙基噻吩)(P3HT)和 C₆₀ 衍生物(PC₆₀BM)共混体系为活性层的有机太阳能电池进行了广泛地研究,其转换效率达到 4%~5%^[5~7]。由于 P3HT 的能级结构和

收稿日期: 2011-11-28; 收到修改稿日期: 2011-12-20

基金项目: 河北省自然科学基金(F2010000306)和河北省教育厅重点项目(ZH2011205)资助课题。

作者简介: 杨少鹏(1964—),男,博士,教授,主要从事有机太阳能电池方面的研究。E-mail: spyang@hbu.cn

光的吸收带宽限制了电池的开路电压和短路电流密度的进一步增大。所以,目前选用具备更低能级结构和更广吸收带宽的聚合物代替 P3HT 制备薄层太阳能电池倍受人们的关注,在新聚合物的薄层太阳能电池中,其活性层薄膜较薄致使多数载流子寿命耗尽之前被收集从而提高短路电流密度。但是由于其活性层厚度薄从而影响其对入射光谱的充分吸收。同时为了增强薄层活性膜对入射光的吸收,研究者在活性层中添加液晶等导电材料^[8]或者采用级联结构进行改善^[9,10]。近来最引人瞩目的是在活性层和金属阴极之间加入光学间隔层来改善活性层光场的传输^[11~13],从而得到大的短路电流密度,例如 Park 等^[14]通过 TiO_x 的加入使电池 PCE 达到 6.10%^[14]。但是 TiO_x 制备工艺复杂且成本很高,很难应用于实际生产中。

本文在不使用光学间隔层情况下,通过控制活性层薄膜的生长过程和优化活性层薄层厚度使其对入射光的吸收达到最大,增大短路电流密度提高 PCE。其中当活性层膜厚为 80 nm 时,PCE 达到 5.84%。

2 实 验

制备了具有相同结构的 8 个电池做性能对比,电池以{[9-(1-辛基壬基)-9H-吡啶-2,7-二基]-2,5-噻吩二基-2,1,3-苯并噻二唑-4,7-二基-2,5-噻吩二基}(PCDTBT)和 C_{60} 衍生物(PC_{70}BM)(图 1)为活性层,电池结构:ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT: PC_{70}BM /Al。其中 A~D 代表 4 个活性层厚度相同而生

长速度和环境不同的电池;E~H 代表活性层薄膜生长速度和环境均为最佳而其厚度不同的 4 个电池,其对应活性层厚度分别为 60、80、100、120 nm。实验中通过改变匀胶机(中国科学院微电子所 KW-4A 型)旋转速度和旋转时间以及移液器中的溶液含量来控制最终成膜厚度,并使用台阶仪多次监测,将误差控制在 5 nm 之内。最终通过两次对比研究,得出活性层薄膜的最佳生长过程和最优薄膜厚度,达到高的 PCE。

本实验中采用玻璃为电池衬底,方块电阻为 $12\ \Omega$ 的氧化铟锡(ITO)为阳极。用稀盐酸蚀刻后,先用洗涤剂清洗,接着分别用超纯净水、丙酮、乙醇和异丙醇超声波清洗(上海新苗医疗器械制造有限公司)15 min,再用 N_2 气吹干。然后把清洗好的 ITO 放进手套箱中,手套箱[MIKROUNA(中国)有限公司 超级净化手套箱]中为 N_2 环境,含水量和含氧量都小于 10^{-5} 。在手套箱中以 4000 round/min 在 ITO 阳极上制备 40 nm 厚的 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)。实验中 PCDTBT: PC_{70}BM (分子结构见图 1)以质量比 1:2 的比例溶于氯仿溶剂中,配置成 10 mg/mL 的活性层溶液。活性层通过旋涂法制备,实验中器件 A~D 的活性层厚度均为 100 nm,器件 E~H 的厚度分别为 60、80、100、120 nm。最后,把器件通过过渡舱送入真空镀膜机(沈阳科诚真空技术有限公司制)在 5×10^{-4} Pa 的真空条件下分别蒸镀 1 nm 的 LiF 和 100 nm 的 Al 作为电池的阴极。

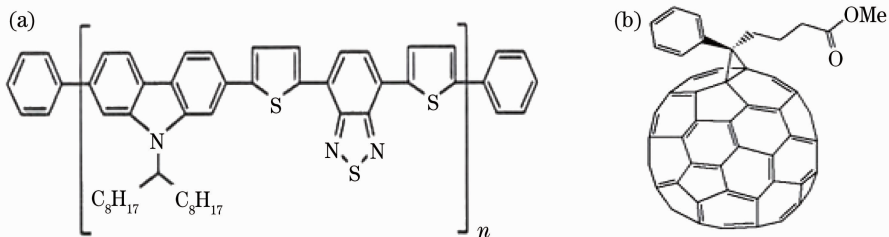


图 1 (a)PCDTBT 和(b) PC_{70}BM 的分子结构

Fig. 1 Molecular structures of PCDTBT (a) and PC_{70}BM (b)

将制备好的有机太阳能电池在手套箱中 N_2 环境下进行简单封装,之后在空气环境下测试。各个电池的电流-电压(即 I - V)特性在光强为 $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 的 AM 1.5 G 太阳光光谱模拟器照射下用数字源表(Keithley 2400)测得。

3 结果与分析

电池 A~D 的活性层厚度均为 100 nm,所不同

的是各个电池活性层薄膜的生长环境和速度不同。最终,得出活性层薄膜在 N_2 环境下放在培养皿中静置 10 min 效果最佳。电池 E~H 的活性层生长环境和速度均采用之前探讨的最佳过程,所不同的是活性层薄膜的厚度不同,它们分别为 60、80、100、120 nm。最后得出 80 nm 为最佳膜厚,再加上对活性层薄膜生长过程的控制,在不使用光学间隔层和其他反射层的情况下,以最简单的工艺制作出 $\eta =$

5.84% 的高效有机聚合物太阳能电池。

3.1 活性层薄膜生长过程对电池性能的影响

在有机聚合物太阳能电池中,开路电压 V_{oc} 、短路电流密度 J_{sc} 、内外量子效率、填充因子(FF)等共同决定电池的性能。其中开路电压 V_{oc} 由电子给体的最高已占分子轨道(HOMO)和受体材料的最低未占分子轨道(LUMO)决定, $V_{oc} = (1/e) \times (|E_{HOMO}| - |E_{LUMO}|) - 0.3$ 。本实验中采用具有低能级结构的 PCDTBT 作为电子给体材料,所以获得更大的开路电压 $V_{oc} \approx 0.9$ V,能级图如图 2 所示。而 J_{sc} 则决定于活性层对入射光吸收的多少、活性层表面形态以及载流子传输距离等。在本实验中先通过控制活性层生长的过程,得到致密均匀的表面形态,大大提高了 J_{sc} 。

电池 A~D 都具有厚度为 100 nm 的活性层。其中电池 A 的活性层在旋涂完之后放入培养皿中在 N_2 环境下存放 10 min; 电池 B 活性层旋涂之后放入培养皿中在空气环境下存放 10 min; 电池 C 活性层旋涂后,放入烤箱中以 80 °C 恒温热处理 10 min; 电池 D 的活性层旋涂之后,放入烤箱中以 100 °C 热处理 10 min。最后电池的 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF、 η 等数据如表 1 所示, J - V 特性曲线如图 3 所示。

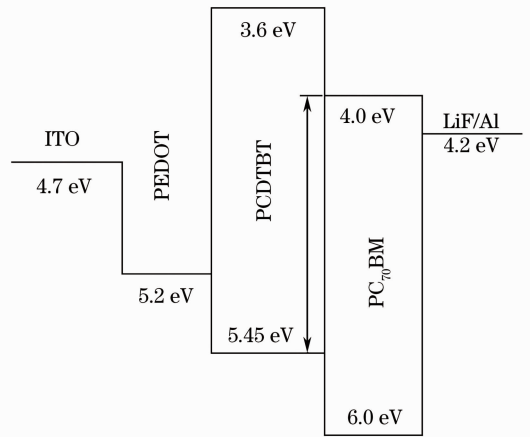


图 2 有机太阳能电池能级图

Fig. 2 Energy diagram of organic solar cells

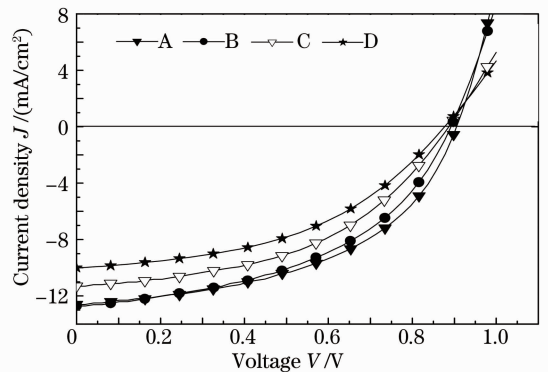


图 3 电池 A~D 的 J - V 特性曲线

Fig. 3 J - V curves of cell A~D

表 1 电池 A~H 的性能参数

Table 1 Performance parameters of cell A~H

Cell	Thickness /nm	Growth environment	Annealing temperature /°C	V_{oc} /V	J_{sc} /(mA/cm^2)	FF /%	PCE /%
A	100	N_2	Free annealing	0.9	12.6	49.8	5.65
B	100	air	Free annealing	0.9	12.8	46.7	5.37
C	100	N_2	80	0.88	11.3	47.5	4.72
D	100	N_2	100	0.88	10.0	45.7	4.02
E	60	N_2	Free annealing	0.88	12.7	47.4	5.26
F	80	N_2	Free annealing	0.88	14.2	46.8	5.84
G	100	N_2	Free annealing	0.90	12.6	49.8	5.65
H	120	N_2	Free annealing	0.88	12.0	47.9	5.05

以往 P3HT 为电子给体时,退火处理有助于改善电池性能。而实验中用 PCDTBT:PC₇₀BM 为活性层材料时发现退火对电池性能有很大的负面影响,特别是对 J_{sc} 的影响较大。从电池性能参数和 J - V 特性曲线中可以看出,当以 80 °C 热处理电池 C 的活性层 10 min, $J_{sc} = 11.3$ mA/cm^2 , $\eta = 4.72\%$ 。当电池 D 的温度升高到 110 °C 时, J_{sc} 急剧下降至 10 mA/cm^2 , η 下降至 4.02%。上述两种活性层薄

膜由于受热,氯仿溶剂快速挥发,实验中称其为退火生长。对于电池 A 和 B 都采用静置生长处理。从图 3 和表 1 中可见,采用静置生长的电池 A、B 性能较 C、D 有很大提高,其中电池 B 在空气环境中静置生长 $J_{sc} = 12.8$ mA/cm^2 , $\eta = 5.37\%$ 。而在 N_2 环境下生长的电池 A 性能最优, $J_{sc} = 12.6$ mA/cm^2 , $\eta = 5.65\%$ 。电池 A 相对于电池 B 性能的提升主要由于填充因子的提高,其原因是 N_2 环境下的含氧量小于

10^{-5} 和含水量小于 10^{-5} 远远小于空气环境,对活性层起到了防止侵蚀的作用,更有利于膜的生长。实验中,用原子显微镜(AFM)对电池 A 和电池 D 的

活性层表面进行分析(如图 4 所示),二者粗糙度的均方根分别为 13.8 nm 和 25.5 nm。

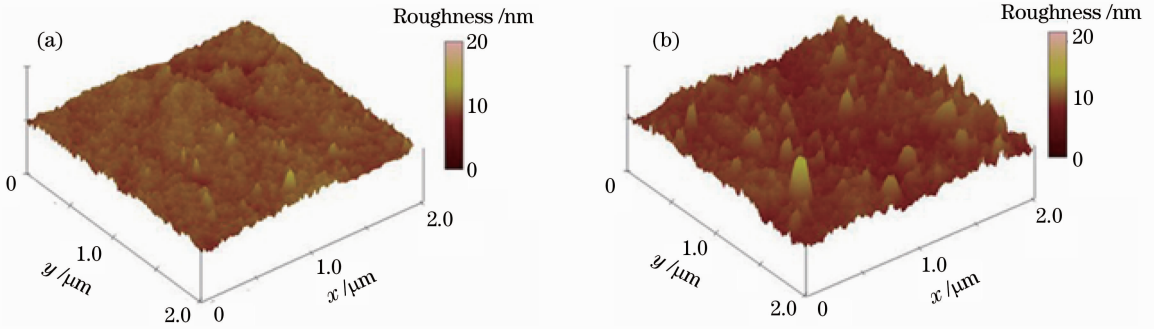


图 4 (a)静置生长电池 A 和(b)退火生长电池 D 的 AFM 图像

Fig. 4 AFM images of the static growth cell A (a) and annealing growth cell D (b)

从图 4 中可见静置生长和退火生长对活性层表面形态有很大的不同。静置生长的活性层表面较为致密和平整,而退火生长的表面则更为粗糙。活性层薄膜的生长过程影响其表面形态,进而影响载流子的传输。它也影响活性层和金属阴极的欧姆接触,进而影响载流子的收集。静置生长一方面能使活性层表面致密均匀且平整,有利于载流子传输;另一方面能增大活性层和阴极界面的有效接触面积,形成良好的欧姆接触,从而便于载流子的收集,提高 J_{sc} 和 η 。为了更为广泛地说明退火温度对光电转换效率(PCE)的影响,从静置到 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内做了大量的实验证明(如图 5 所示),当退火温度超过 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时对器件性能有严重负面影响。

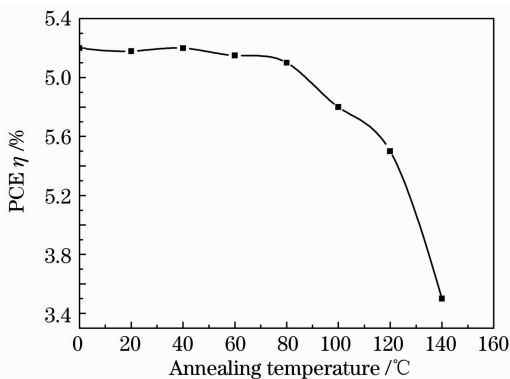


图 5 PCE 随退火温度的变化

Fig. 5 PCE versus the annealing temperature

3.2 活性层膜厚对电池性能的影响

在得出最佳薄膜生长速度和环境的基础上,对电池 E~H 的活性层都采用同电池 A 的生长及旋涂方法。所不同的是电池 E~H 的活性层厚度分别为 60、80、100、120 nm。实验中膜厚均用台阶仪反复测得并进行监控,尽量控制膜厚的实验误差保持

在 5 nm 以内。从表 1 中可以看出,当膜厚由 60 nm 增加到 80 nm 时, J_{sc} 由 12.7 mA/cm^2 大幅提高 14.2 mA/cm^2 。而当膜厚进一步增加到 100 nm 时, J_{sc} 又下降至 12.6 mA/cm^2 ,接着进一步增加膜厚至 120 nm, J_{sc} 继续下降。所以得出,当膜厚为 80 nm 时,活性层对入射光的吸收达到最强,而当膜厚变厚或者变薄都会使活性层吸收降低,从而减小 J_{sc} 影响电池性能。因此做了大量变换膜厚的实验得出如图 7 所示结果,当膜厚超出 100 nm 时, η 基本线性下降。另外从表 1 中可以看出,在变化膜厚时,FF 没有得到优化。因为在薄层聚合物太阳能电池中 FF 主要取决于活性层表面形态及活性层和金属电极的欧姆接触^[15],所以电池 E~H 采用同样的生长方式,活性层表面形态相差不大导致 FF 没有优化。

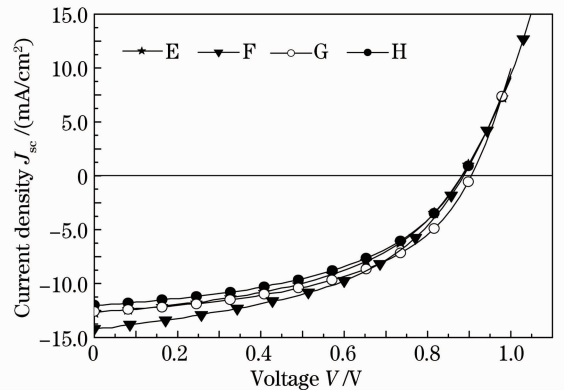


图 6 活性层厚度分别为 60、80、100、120 nm 的电池 E~H 的 J - V 特性曲线

Fig. 6 J - V characteristics curves of cell E~H with different thicknesses of active layer 60, 80, 100, 120 nm

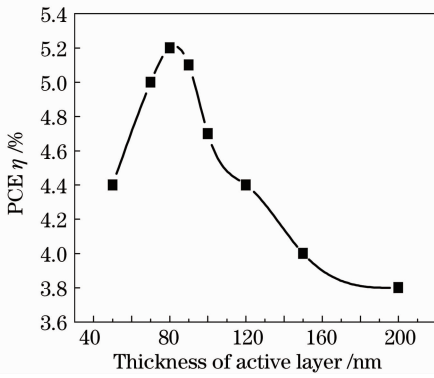


图7 PCE随活性层膜厚的变化

Fig. 7 PCE versus active layer thickness

为了增加对入射光的吸收从而提高 J_{sc} , 研究者采取了很多办法。其中构建光学谐振腔和加入光学间隔层研究较多, 特别是在阴极和活性层之间加入光学间隔层, 可以改变反射光场, 通过控制光学间隔层的厚度可以使传输光强峰值处于在活性层 D-A 界面范围内, 从而增大吸收及内(外)量子效率。然而, 充当光学间隔层的材料如 TiO_x 、 ZnO 等, 制作成本较高, 且在电池中成膜要求较高, 工艺复杂。实验室制备尚且不易, 很难应用于实际生产中。在本实验中, 通过对活性层膜厚进行优化, 发现当活性层厚度为 80 nm 时, 对入射光的吸收也可以达到最大而得到 $J_{sc} = 14.2 \text{ mA/cm}^2$, 和较高的 η 。认为当活性层薄膜通过优化达到最佳吸收厚度时, 在免去光学间隔层的情况下也能获得较大的 J_{sc} 和 η 。而随着膜厚度的增加, 活性层光场传输将发生改变, 为了使得光场最强处的位置恰好处在 D-A 界面, 光学间隔层的加入才能起到积极的作用。

4 结 论

通过对 A~D 具有相同活性层厚度, 但薄膜生长环境和速度不同的电池 A~D 性能进行对比, 得出 N_2 环境下静止 10 min 的最佳生长过程, 其 $\eta = 5.65\%$ 。然后对活性层的厚度进行优化, 得出 80 nm 的最佳膜厚, 当活性层厚度为 80 nm 时活性层对入射光吸收最大并且电池获得最大的 J_{sc} 。从而

在不插入光学间隔层反射镜等改变内部光场传输元件的情况下, 达到 $J_{sc} = 14.2 \text{ mA/cm}^2$, $\eta = 5.84\%$ 。

参 考 文 献

- 1 C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**(2): 183~185
- 2 E. Bundgaard, F. C. Krebs. Low band gap polymers for organic photovoltaics [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2007, **91**(11): 954~985
- 3 C. L. Braun. Electric field assisted dissociation of charge transfer states as a mechanism of photocarrier production [J]. *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**(9): 4157~4161
- 4 M. M. Mandoc, L. J. A. Koster. Optimum charge carrier mobility in organic solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(13): 133504
- 5 C. J. Ko, Y. K. Lin, F. C. Chen *et al.*. Modified buffer layers for polymer photovoltaic devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(6): 063509
- 6 W. Ma, C. Yang, X. Gong *et al.*. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**(10): 1617~1622
- 7 W. J. Yoon, P. R. Berger. 4.8% efficient poly(3-hexylthiophene)-fullerene derivative (1.0:0.8) bulk heterojunction photovoltaic devices with plasma treated AgO_x /indium tin oxide anode modification [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(1): 013306
- 8 Li Guolong, Zhen Hongyu, Huang Zhuoyin *et al.*. Silver clusters insert into polymer solar cell for enhancing light absorption [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2012, **10**(1): 012401
- 9 G. Dennler, K. Forberich, T. Ameri *et al.*. Design of efficient organic tandem cells: on the interplay between molecular absorption and layer sequence [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(12): 123109
- 10 A. Hadipour, B. de Boer, P. W. M. Blom *et al.*. Solution-processed organic tandem solar cells with embedded optical spacers [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(7): 074506
- 11 A. Roy, S. H. Park, S. Cowan *et al.*. Titanium suboxide as an optical spacer in polymer solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(1): 013302
- 12 J. Gilot, I. Barbu, M. M. Wienk *et al.*. The use of ZnO as optical spacer in polymer solar cells: theoretical and experimental study [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(11): 113520
- 13 B. V. Andersson, D. M. Huang, A. J. Moulé *et al.*. An optical spacer is no panacea for light collection in organic solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(4): 043302
- 14 S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré *et al.*. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100% [J]. *Nature Photon.*, 2009, **3**(5): 297~302
- 15 G. Li, V. Shrotriya, J. Huang *et al.*. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends [J]. *Nature Mater.*, 2005, **4**(11): 864~868

栏目编辑: 韩 峰