

掺杂 PEDOT:PSS 对聚合物太阳能电池性能影响的研究*

郝志红¹⁾²⁾ 胡子阳¹⁾ 张建军^{1)†} 郝秋艳²⁾ 赵颖¹⁾

1) (南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 南开大学光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 南开大学光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)

2) (河北工业大学信息功能材料研究所, 天津 300130)

(2010年12月21日收到; 2011年2月8日收到修改稿)

研究了掺杂后 poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrenesulphonic acid) (PEDOT:PSS) 电导率的变化以及掺杂 PEDOT:PSS 薄膜对聚合物太阳能电池器件性能的影响. 实验发现, 向 PEDOT:PSS 中掺入极性溶剂二甲亚砜(DMSO)明显提高了薄膜的电导率, 掺杂后的电导率最大值达到 1.25 S/cm, 比未掺杂时提高了 3 个数量级. 将掺杂的 PEDOT:PSS 薄膜作为缓冲层应用于聚合物电池 (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al) 中, 发现高电导率的 PEDOT:PSS 降低了器件的串联电阻, 增加了器件的短路电流, 从而提高了器件的性能. 最好的聚合物太阳能电池在 100 mW/cm² 的光照下, 开路电压(V_{oc})为 0.63 V, 短路电流密度(J_{sc})为 11.09 mA·cm⁻², 填充因子(FF)为 63.7%, 能量转换效率(η)达到 4.45%.

关键词: PEDOT:PSS, 电导率, 聚合物太阳能电池, 能量转换效率

PACS: 71.20.Rv, 74.25.fc, 88.40.jr

1. 引言

有机太阳能电池因其质量轻、成本低廉, 易于大面积制备等优点而受到广泛的关注. 目前有机电池的光电转换效率已经达到 5%—6%^[1,2], 最近有研究报道, 模拟器件的效率有望超过 10%^[3]. 影响有机电池转换效率的因素很多, 人们研究了退火工艺^[4]、活性层溶剂蒸发时间^[5]、给体和受体的比例^[6]、活性层的制备工艺^[7]、活性层形貌^[8]等对其性能的影响, 并取得了良好的效果. 理想的光伏器件需要高的并联电阻(R_{sh})和低的串联电阻(R_s). 并联电阻通常反映器件漏电流的情况, 其中涉及整个薄膜的质量. 串联电阻反映了整个器件的欧姆损失, 包括活性层电阻、金属-有机接触电阻、电极电阻和探针的寄生电阻等^[9]. 通常串联电阻会随着活性层厚度的增加而增加, 随着工作温度或者外部光强密度的增加而降低^[10]. 串联电阻的增加将会减少

活性层内部的有效电场, 有效电场对于电荷有效收集极为重要^[11], 因此串联电阻增加, 会降低器件的效率. 在氧化铟掺锡 (ITO) 为透明导电膜的有机光伏器件中, 如果电池的面积超过 0.01 cm², 串联电阻的大小将严重影响器件的光电转换效率^[12].

在聚合物光伏器件中, 器件结构 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al 研究最广, 如图 1 所示. 其中 PEDOT:PSS 是由聚(3,4-二氧乙基噻吩) PEDOT 和 PSS(聚苯乙烯磺酸) 两种物质构成, 分子结构式见图 1. 单纯的 PEDOT 高分子是难溶的, 要通过加入水溶性的 PSS 作为电荷平衡掺杂剂来形成悬浮液, 该悬浮液能形成透明的导电膜. 在有机光伏器件中, 为了提高空穴的注入, 要求阳极具有较高的功函数. 因此具有高功函数 (~5.2 eV) 的 PEDOT:PSS 常作为缓冲层用于聚合物太阳能电池中来修饰阳极 ITO (~4.7 eV). 另外, PEDOT:PSS 在电极和活性层之间作为空穴传输层还有利于空穴载流子的传输. 但是, PEDOT:PSS 缓冲层的引入

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2009AA05Z422)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CBA00705, 2011CBA00706, 2011CBA00707) 和天津市应用基础及前沿技术研究计划 (批准号: 08JCZDJC 22200) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jjzhang@nankai.edu.cn

不可避免地增加器件整体的串联电阻,从而影响短路电流密度 J_{sc} 和填充因子 FF. 然而实验发现,向 PEDOT: PSS 中掺杂聚醇类或者其他高沸点的极性有机溶剂可以使其电导率提高2—3个数量级^[13]. 掺杂后的 PEDOT: PSS 作为器件的阳极缓冲层既可以修饰 ITO 电极又有利于空穴的传输,同时不会过多的增加

器件的串联电阻. 虽然文献关于掺杂 PEDOT: PSS 电导率的提高报道很多,但是研究掺杂 PEDOT: PSS 对聚合物太阳能电池性能的影响却少有报道. 本文研究了向 PEDOT: PSS 中掺入不同浓度二甲基亚砜 (DMSO)后薄膜电导率的变化以及掺杂 PEDOT: PSS 薄膜对聚合物太阳能电池性能的影响.

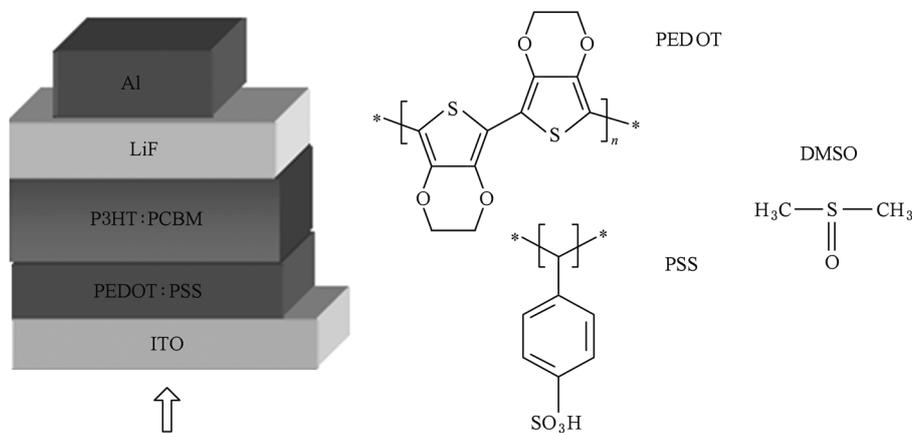


图1 聚合物太阳能电池器件结构及 PEDOT,PSS 和 DMSO 化学结构式

2. 实验过程

2.1. 掺杂薄膜电导率测试样品的制备

载玻片经洗涤剂清洗后在超净间经酒精、丙酮、异丙醇各超声 10 min 后,放于 80 °C 的烘烤箱中烘干备用. PEDOT: PSS 购于 Bayer,向其中分别掺入质量百分比为 5 wt% ,10 wt% ,15 wt% ,20 wt% ,25 wt% 的 DMSO(购于天津试剂六厂)溶剂. DMSO 使用前未经任何处理,其化学分子结构如图 1 所示. 将超声搅拌均匀的掺杂 PEDOT: PSS 悬浮液,旋涂在清洗好的载玻片上,厚度约 40 nm,最后在旋涂好的 PEDOT: PSS 薄膜上采用掩模板蒸镀 100 nm 厚的 Al 电极完成测试样品制备.

2.2. 聚合物薄膜太阳能电池的制备

聚合物太阳能电池的器件结构为 ITO/PEDOT: PSS/P3HT: PCBM/LiF/Al. 活性层是由聚噻吩 (P3HT)和富勒烯衍生物(PCBM)共混组成,按照质量比 1:0.8 混合,溶于氯苯,常温下搅拌 12 h. ITO 玻璃购于深圳南玻,清洗过程与清洗载玻片过程相同. 将掺杂后的 PEDOT: PSS 旋涂在干净的 ITO 玻璃上,经 150 °C 退火 30 min,再将其放到充满氮气的手套箱中,旋涂一层 100 nm 厚的 P3HT:PCBM 活性

层,最后在真空度为 4×10^{-4} Pa 下蒸镀 1 nm 厚的 LiF 和 100 nm 厚的 Al 电极.

材料的暗电导率 σ 的测试采用共面型电极结构,外加 3 V 直流偏压,通过 Keithley 617 静电计测试回路中的电流计算得到. 材料的表面形貌由原子力显微镜(AFM)测得,AFM 型号为 SPA-400 扫描探针显微镜. 电池的 $J-V$ 曲线是在模拟太阳光强为 100 mW/cm^2 (即 AM1.5 条件下)测得.

3. 结果与分析

图2是向 PEDOT: PSS 掺入不同浓度 DMSO 后

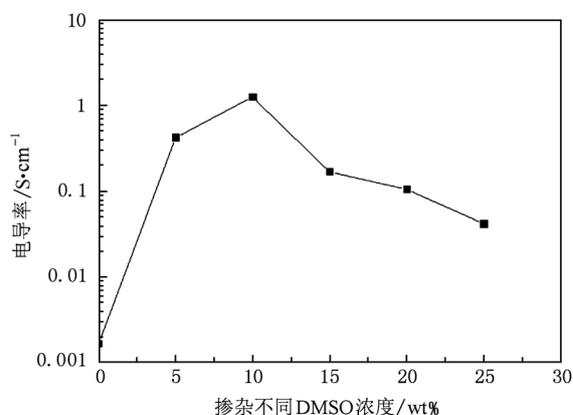


图2 DMSO 掺杂浓度对 PEDOT: PSS 薄膜电导率的影响

薄膜电导率的变化. 从图中可以看到, 掺杂不同浓度的 DMSO, PEDOT: PSS 薄膜的电导率明显提高, 随着掺杂 DMSO 的质量百分比从 0 wt% (未掺杂) 到 25 wt%, 薄膜的电导率呈现出先增大后减小的趋势. 当掺杂 DMSO 浓度达到 10 wt% 时, 薄膜电导率达到最大为 1.25 S/cm, 比未掺杂时电导率提高了 3 个数量级.

图 3 是我们针对掺杂不同浓度 DMSO 的 4 个薄膜样品进行了 AFM 测试. 由图可以看到, 与未掺杂的相比(图 3(a)), 掺杂 DMSO 薄膜(图 3(b), (c), (d)) 的表面形貌发生了很大变化. 随着掺杂浓度的增加薄膜表面颗粒发生团聚, 同时表面粗糙度均方根(RMS)值随着掺杂 DMSO 浓度的增加呈先增大后减小再增大的趋势, 如图 4 所示.

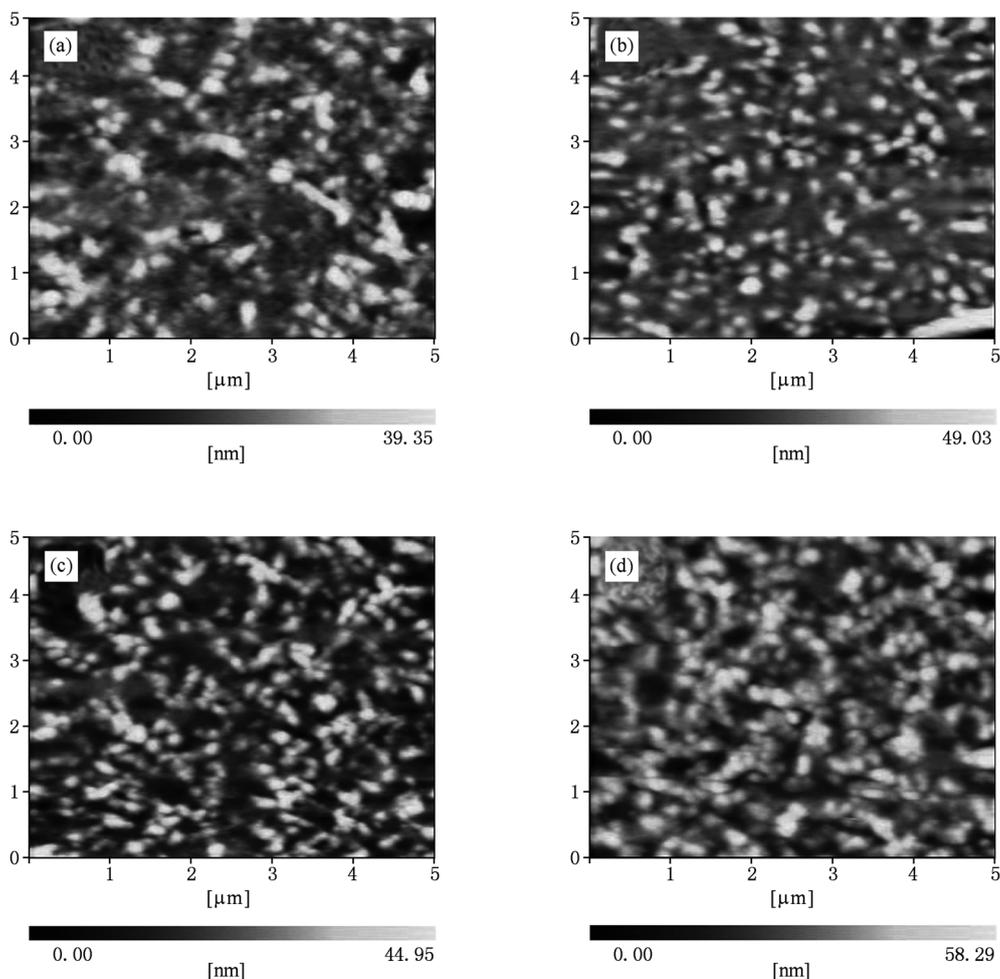


图 3 掺杂不同 DMSO 浓度的 PEDOT: PSS 薄膜的 AFM 表面形貌图, 其中掺杂 DMSO 含量分别为(a)0 wt%; (b) 5 wt%; (c)10 wt%; (d)15 wt%

当 DMSO 这种高沸点极性溶剂掺杂到水溶性的 PEDOT: PSS 后, 由于退火时水分作为主要的溶剂首先被蒸发掉, PEDOT: PSS 的胶体颗粒最终独自分布在高沸点极性溶剂中. 随着退火时间的增加, 高沸点的 DMSO 溶剂逐渐挥发, PEDOT: PSS 的胶体颗粒发生团聚, 表面粗糙度增加. 胶体颗粒的团聚降低了 PEDOT/PSS 之间的库仑力作用, 电荷传输在相邻 PEDOT/PSS 两相区不会形成大的势垒, 从而提高

了薄膜的电导率^[14]. 由于高沸点极性溶剂的极性要比水的极性小, 在 PEDOT 富集区和 PSS 富集区相分离将会消失或者变小, 这样导致 PEDOT: PSS 的胶体颗粒更加均一, 排列分散而有序^[15-17]. 所以在掺杂 DMSO 浓度为 5 wt% 时, 薄膜的电导率增加同时 PEDOT: PSS 颗粒发生团聚, 薄膜的粗糙度增加; 但当掺杂 DMSO 浓度为 10 wt% 时, PEDOT: PSS 发生团聚, 小颗粒状增加, 分散并连续有序, 薄膜的电导

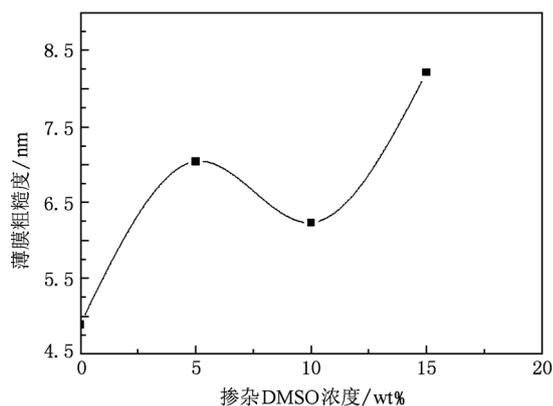


图4 DMSO 掺杂浓度对 PEDOT:PSS 薄膜 RMS 的影响

率达到最大同时粗糙度变小. 当掺杂 DMSO 浓度继续增加到 15 wt% 时, PEDOT:PSS 胶体颗粒又不能均匀地分布在极性溶剂中, 相邻 PEDOT/PSS 两相区形成的大的势垒, 导致薄膜的空穴迁移率减小, 电导率有所降低^[18]; 颗粒团聚厉害, 粗糙度变大. 所以在水溶性的 PEDOT:PSS 掺杂适量的 DMSO 高沸点极性溶剂, 既可以增加薄膜的电导率, 又能保持薄膜表面平整的形貌.

我们分别选取 4 种掺杂不同浓度 DMSO 的 PEDOT:PSS 作为阳极缓冲层应用于聚合物太阳能电池中, 图 5 给出了掺杂四种不同浓度 DMSO 的光态 $J-V$ 曲线.

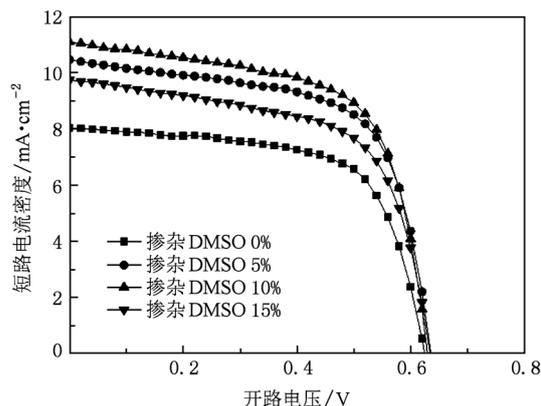


图5 掺杂不同 DMSO 浓度的 PEDOT:PSS 薄膜光态 $J-V$ 特性曲线

从图5的 $J-V$ 特性曲线观察, 高电导率的 PEDOT:PSS 薄膜做缓冲层的器件, 其 J_{sc} 显著增加, 器件的 η 明显提高. 当掺杂 DMSO 浓度为 5 wt% 时, 器件的 J_{sc} 由未掺杂的 $8.04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 提高到 $10.40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 器件的效率也由 3.41% 提高到 4.28%, 继续增加掺杂 DMSO 浓度到 10 wt% 时, 器件的 J_{sc} 和 η 分别为 $11.09 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 4.45%, 短路电流密度比未掺杂时提高了 38%. 器件的 η 比未掺杂时提高了 30%. 电流的增加可能归因于加入的 DMSO 有效地降低了 PEDOT:PSS 的 R_s 从而降低了器件整体的 R_s . 具体器件性能参数如表 1 所示.

表1 掺杂不同浓度 DMSO 的器件性能参数

DMSO 浓度/wt%	$\sigma/S \cdot \text{cm}^{-1}$	V_{oc}/V	$J_{sc}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$FF/\%$	$\eta/\%$	$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$
0	0.002	0.64	8.04	66.2	3.41	9.7
5	0.417	0.64	10.40	64.4	4.28	8.0
10	1.250	0.63	11.09	63.7	4.45	6.9
15	0.167	0.64	9.65	62.9	3.88	8.8

从表 1 中看出高沸点极性溶剂 DMSO 的加入, 薄膜电导率呈先增大后减小的趋势, 同时器件的 R_s 也随着掺杂浓度呈相同的变化趋势, 相应的 PEDOT:PSS 薄膜的电导率的变化影响整个器件的性能. 文献报道^[13]在聚芴类和 PCBM 共混作为活性层的器件中, 高电导率的 PEDOT:PSS 薄膜能够提高器件的 J_{sc} , 器件的 V_{oc} 和 FF 下降, 在我们的实验中, 高电导率的 PEDOT:PSS 作为缓冲层使得器件的 J_{sc} 增加, V_{oc} 基本没有变化而 FF 明显降低. 当掺杂 DMSO 浓度为 15 wt% 时, 器件的 FF 由未掺杂的 66.2% 降低到 62.9%, 器件的 FF 随着掺杂 DMSO 浓度的增加而明显的降低. FF 受串并联电阻的影

响, 较小的串联电阻和较大的并联电阻能够提高器件的 FF , 从而影响器件性能. 由于掺杂 PEDOT:PSS 薄膜仅在垂直方向上影响串联电阻而在横向方面对电阻没有影响^[19], 过多的掺杂剂引起 PEDOT:PSS 严重的相分离和更多的缺陷, 同时缓冲层的变化影响注入电荷从而影响内部电场的分布^[13], 所以 FF 的降低可能与器件串、并联电阻的减小有关. 因此我们测试了掺杂不同浓度 DMSO 的 PEDOT:PSS 作缓冲层的器件的暗态 $J-V$ 曲线, 如图 6 所示.

从图 6 可知, 每个太阳能电池的暗态曲线可分为 3 个部分^[6], 在低压部分, 电流几乎对称存在较小的电流, 该电流是器件的反向饱和电流, 由电池

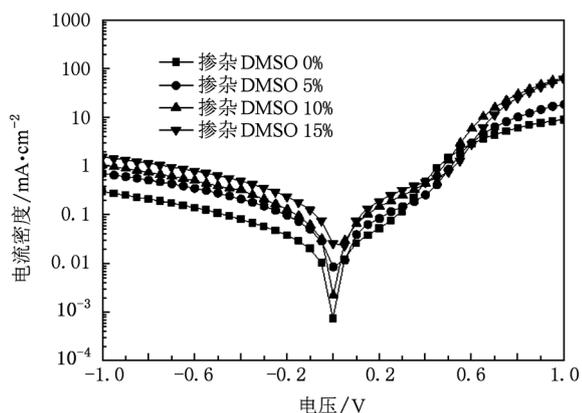


图6 掺杂不同DMSO浓度的PEDOT:PSS对聚合物太阳能电池暗态 $J-V$ 曲线的影响

中的并联电阻 R_{sh} 决定. 随着电压的增大, 正电流呈

指数形式增长, 具有二极管整流特性. 电压继续增大, 由于隧道效应和空间电荷的运输受限, 正电流增幅减小^[20], 此时电流与电压又成线性关系, 电流由光电池中的串联电阻 R_s 决定. 由图6的暗态系列 $J-V$ 曲线可以看出, 在正向偏压下, 掺杂后电池的电流明显提高, 说明掺杂后的器件 R_s 显著减小, 这与掺杂后 PEDOT:PSS 薄膜电导率整体增加趋势是一致的. 在反向偏压情况下, 随着掺杂 DMSO 浓度的增加, 器件的反向饱和电流逐渐增加, 说明此时器件的 R_{sh} 随着掺杂浓度的增加而逐渐减小, 漏电流逐渐增大. 漏电流的增加也可能与掺杂薄膜的 RMS 增加有关, 薄膜表面的不平整, 造成活性层缺陷增多, 影响内部电场的分布.

图7为掺杂不同DMSO浓度的PEDOT:PSS薄膜上活性层表面形貌的AFM图. 图7(a)是未掺杂

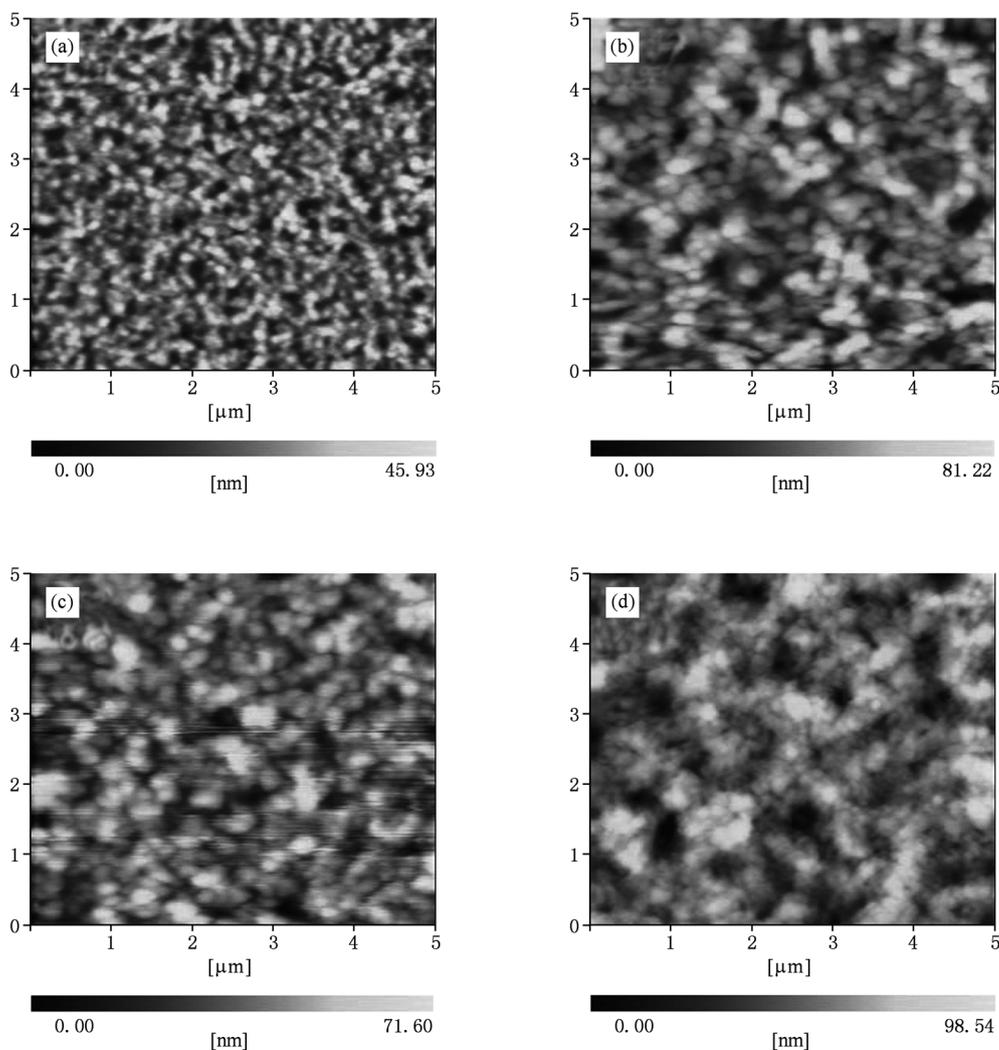


图7 掺杂不同DMSO浓度的PEDOT:PSS薄膜上活性层表面形貌的AFM图, 其中掺杂DMSO含量分别为(a)0 wt%; (b)5 wt%; (c)10 wt%; (d)15 wt%

PEDOT: PSS 薄膜上的活性层,从 AFM 图中可以看出其表面比较平滑,薄膜的 RMS 为 7.278 nm,从图 6 的暗态电流中看出没有过大的漏电流产生. 图 7 (b), (c), (d) 分别为掺杂 DMSO 浓度为 5 wt%, 10 wt%, 15 wt% 的 PEDOT: PSS 薄膜上的活性层,其 RMS 分别为 12.99 nm, 11.01 nm, 15.45 nm. 与未掺杂 PEDOT: PSS 薄膜衬底的活性层相比,活性层薄膜的 RMS 均有所提高. 活性层的表面形貌也是影响聚合物太阳能电池性能的重要因素^[2, 4],粗糙的活性层表面的有利于入射光在阴极的散射,从而增加光的吸收,提高了器件的短路电流. 另外粗糙的活性层表面表明由于聚合物的自组装效应形成更加有序的结构^[7, 21, 22].

所以当 PEDOT: PSS 掺杂 DMSO 浓度适当时,活性层能够形成良好的互穿网络结构,在提高缓冲层薄膜电导率的同时减小器件的串联电阻,从而改善器件的性能. 我们的实验结果给出:当掺杂

DMSO 浓度为 10 wt% 的 PEDOT: PSS 作为阳极缓冲层时,器件的 R_s 最小, J_{sc} 最大为 $11.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, V_{oc} 为 0.63 V, FF 为 63.7%, η 达到 4.45%, 器件 η 比未掺杂时提高了 30%.

4. 结 论

本文研究了掺杂不同浓度 DMSO 对 PEDOT: PSS 薄膜电导率的影响,发现掺杂 PEDOT: PSS 薄膜的形貌有很大的变化,从而影响 PEDOT: PSS 薄膜的电导率. 当掺杂 DMSO 浓度为 10wt% 时, PEDOT: PSS 薄膜的表面比较平滑,粗糙度较低,同时电导率达到最大,比未掺杂时提高了 3 个数量级. 将掺杂后的 PEDOT: PSS 薄膜作为缓冲层应用到聚合物太阳能电池中,降低了器件的串联电阻,提高了器件的短路电流密度,改善了活性层的表面形貌,从而提高了聚合物太阳能电池的效率.

- [1] Ma W L, Yang C Y, Gong X, Lee K, Heeger A J 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1617
- [2] Li G, Shrotriya V, Yao Y, Yang Y 2005 *Nat. Mater.* **4** 864
- [3] Scharber M C, Mühlbacher D, Koppe M, Denk P, Waldauf C, Heeger A J, Brabec C J 2006 *Adv. Mater.* **18** 789
- [4] Yang X N, Loos J, Veenstra S C, Verhees W J H, Wienk M M, Kroon J M, Michels M A J, Janssen R A J 2005 *Nano Lett.* **5** 4
- [5] Li G, Yao Y, Yang H C, Shrotriya V, Yang G W, Yang Y 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 1636
- [6] Yu H Z, Peng J B, Zhou X M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3898 (in Chinese) [於黄忠、彭俊彪、周晓明 2008 物理学报 **57** 3898]
- [7] Xu M, Peng J B 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2131 (in Chinese) [徐苗、彭俊彪 2010 物理学报 **59** 2131]
- [8] Hoppe H, Sariciftci N S 2006 *J. Mater. Chem.* **16** 45
- [9] Moliton A, Nunzi J M 2006 *Polym. Int.* **55** 583
- [10] Riedel I, Parisi J, Dyakonov V, Lutsen L, Vanderzande D, Hummelen J C 2004 *Adv. Funct. Mater.* **14** 38
- [11] Mazhari B 2006 *Sol. Energy Mater & Sol. Cells* **90** 1021
- [12] Xue J G, Uchida S, Rand B P, Forrest S R 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3013
- [13] Zhang F L, Gadisa A, Inganas O, Svensson M, Andersson M R 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3906
- [14] Kim J Y, Jung J H, Lee D E, Joo J 2002 *Synth. Metal.* **126** 311
- [15] Snait H J, Kenrick H, Chiesa M, Friend R H 2005 *Polymer* **46** 2573
- [16] Huang J, Miller P F, Wilson J S, de Mello A J, de Mello J C, Bradley D D C 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 290
- [17] Crispin X, Jakobsson F L E, Crispin A, Grim P C M, Andersson P, Volodin A, van Haesendonck C, van der Auweraer M, Salaneck W R, Berggren M 2006 *Chem. Mater.* **18** 4354
- [18] Wang T J, Qi Y Q, Xu J K, Hu X J, Chen P 2005 *Appl. Surf. Sci.* **250** 188
- [19] Ko C J, Lin Y K, Chen F C, Chu C W 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 063509
- [20] Braun D, Heeger A J 1991 *J. Electron. Mater.* **20** 945
- [21] Huang Y F, Inigo A R, Chang C C, Li K C, Liang C F, Chang C W, Lim T S, Chen S H, White J D, Jeng U S, Su A C, Huang Y S, Peng K Y, Chen S A, Pai W W, Lin C H, Tameev A R, Novikov S V, Vannikov A V, Fann W S 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 2902
- [22] Mihailetschi V D, Xie H, de Bore B, L Koster J A, Blom P W M 2006 *Adv. Funct. Mater.* **19** 699

Influence of doped PEDOT:PSS on performance of polymer solar cells *

Hao Zhi-Hong¹⁾²⁾ Hu Zi-Yang¹⁾ Zhang Jian-Jun^{1)†} Hao Qiu-Yan²⁾ Zhao Ying¹⁾

1) (Institute of Photo-Electronic Thin Film Devices and Technology, Tianjin Key Laboratory of Photo-electronic Thin Film Devices and Technology, Key Laboratory of Opto-Electronic Information Science and Technology for Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300071, China)

2) (Institute of Information Functional Material of Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(Received 21 December 2010; revised manuscript received 8 February 2011)

Abstract

In this paper, we investigate the doping effect on conductivity of poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrenesulphonic acid) (PEDOT:PSS) and its influence on performance of polymer solar cell. The experiment demonstrates that the conductivity of PEDOT:PSS is improved obviously by doping polar solvent dimethyl sulfoxide (DMSO). The maximum of the conductivity is 1.25 S/cm when the doping concentration reaches 10 wt%, which increases about three orders of magnitude compared with the undoped. Based on doped PEDOT:PSS used as an anode buffer layer, the polymer solar cell (ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al) shows an improvement of hole charge transport as well as an increase of short-circuit current density and a reduction of series resistance, owing to the higher conductivity of the doped PEDOT:PSS. Consequently, it improves the whole performance of polymer solar cell. The short-circuit current density (J_{sc}) of 11.09 mA·cm⁻², the open circuit voltage (V_{oc}) of 0.63 V, and the fill factor (FF) of 63.7% are obtained under 100 mW/cm² air-mass solar simulator illumination, yielding a 4.45% power conversion efficiency (η).

Keywords: PEDOT:PSS, conductivity, polymer solar cells, power conversion efficiency

PACS: 71.20.Rv, 74.25.fc, 88.40.jr

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA052422), the State Key Development Program of Basic Research of China (Grant Nos. 2011CBA00705, 2011CBA00706, 2011CBA00707), and the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Grant No. 08JCZDJC22200).

† Corresponding author. E-mail:jjzhang@nankai.edu.cn