

聚合物和小分子叠层结构有机太阳能电池研究*

许中华[†] 陈卫兵 叶玮琼 杨伟丰

(湖南工业大学计算机与通信学院, 株洲 412007)

(2014年4月14日收到; 2014年6月1日收到修改稿)

旋涂法和真空蒸发结合制备了MEH-PPV:PCBM体异质结和CuPc/C60有机小分子叠层有机太阳能电池. 测试结果表明: MEH-PPV:PCBM有源层和Ag中间层分别为50 nm和0.5 nm时, 与同等厚度有源层的MEH-PPV:PCBM体异质结器件和CuPc/C60小分子器件相比, 叠层器件太阳能转换效率大大提高, 达到了1.86%.

关键词: 聚(2-甲氧基, 5-(2-乙基-乙氧基)-对苯乙炔), 铜酞菁, 叠层结构, 太阳能电池

PACS: 88.40.hj, 88.40.jp, 88.40.jr

DOI: 10.7498/aps.63.218801

1 引言

有机太阳能电池由于具有重量轻、小型、柔性和低成本等突出特点正吸引着人们越来越多的注意, 但与硅太阳能电池相比较低的能量转换效率导致其实用化推广遇到了一定的困难^[1-4]. 有机太阳能电池的能量转换效率由光吸收效率、激子扩散效率和载流子收集效率三者决定^[3]. 近年来, 人们已经提出了很多方法来提高有机太阳能电池的效率, 采用聚合物叠层结构和合成新的低带隙聚合物和小分子材料提高光吸收效率, 将聚合物与C60衍生物(PCBM)混合形成体异质结提高激子扩散效率, 工艺上采用热退火^[5]、溶液退火^[6,7]和加合物^[8,9]提高有机太阳能电池的载流子迁移率, 这些方法使得有机太阳能电池的能量转换效率有了一定程度的提高. 华南理工大学吴宏滨团队与美国Phillips66公司和Solarmer能源公司合作, 采用新合成的聚合物有源层材料, 制备的反向结构单结聚合物太阳能电池效率达到了9.2%^[10]; 北京交通大学的刘晓东等采用常用材料研究了Alq3小分子材料对聚(2-甲氧基, 5-(2-乙基-乙氧基)-对苯乙炔)(MEH-PPV)和PCBM体异质结太阳能电池的影响, 最高能量转换效率达到

了1.25%^[11]; 美国Yang团队与日本住友化学合作, 采用住友化学新合成的聚合物有源层材料, 制备的叠层结构聚合物电池效率达到了10.6%^[12]. 这些高效实验室样品效率的提高主要靠新合成的材料, 但新合成低带隙的有机聚合物和有机小分子材料比较困难, 主要是一些国际性的大公司在合成. 为了进一步提高有机太阳能电池效率, 考虑到聚合物带隙比较大, 有机小分子带隙较小, 叠合聚合物和有机小分子组成叠层结构具有互补的光吸收, 能有效的提高光吸收效率和载流子收集效率. 常用材料中的有机小分子有源层材料铜酞菁(CuPc:1.7 eV)的光吸收谱为550—760 nm, 聚合物有源层材料聚(2-甲氧基, 5-(2-乙基-乙氧基)-对苯乙炔)(MEH-PPV: 2.3 eV)光吸收谱范围为400—560 nm, 两者相互之间互补性很好. 因此, 本文将聚合物MEH-PPV:PCBM和小分子CuPc/C60结合形成叠层结构, 研究了聚合物和中间层厚度变化对叠层有机太阳能电池性能的影响. 结果表明:MEH-PPV:PCBM层和Ag中间层分别为50 nm和0.5 nm时, 与传统的MEH-PPV:PCBM异质结器件和CuPc/C60小分子器件相比, 叠层器件的太阳能转换效率大大提高(1.86%).

* 基金项目: 科技部国家国际科技合作专项项目(批准号: 2013DFG52740)和湖南省自然科学基金(批准号: 12JJ3072)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: xuzhongh0733@163.com,

2 实 验

2.1 溶液配制

按照 MEH-PPV:PCBM 重量比 1:4, 将 MEH-PPV 和 PCBM 以 4 mg/ml 和 16 mg/ml 溶解在氯仿 (Chloroform) 中, 超声 24 h 充分溶解后备用. 所有有机材料都是在买了以后没有经过进一步提纯直接使用.

2.2 制备工艺

带有 35 nm 厚 PEDOT:PSS 薄膜的 ITO 玻璃 (ITO 方块电阻为 35 Ω/\square) 用作衬底. 采用 WS-400B-8TFM/LITE 旋涂机旋涂 MEH-PPV:PCBM 有源层薄膜, 形成 MEH-PPV:PCBM 体异质结, 在 N_2 气氛下将 MEH-PPV:PCBM 有源层薄膜晾干, 装入 (Edwards AUTO 500) 真空腔中, 在高真空环境 ($\sim 5 \times 10^{-6}$ Torr, 1 Torr = 133.322 Pa) 下, 使用掩模板热蒸发分别淀积银 (Ag) 中间层, 然后, 顺序淀积 CuPc 层 (15 nm)、C60 层 (30 nm)、BCP 层 (5 nm). 最后, 使用掩模板、热蒸发淀积有源面积为 0.0867 cm^2 的铝 (Al) 阴极. 淀积过程中, 有机层和金属层的淀积速率、膜厚由石英晶体振荡器膜厚监测仪监测和控制, 薄膜淀积速率控制在 0.1—0.2 nm/s. 制备的器件结构为 (MEH-PPV:PCBM 层前面为带 PEDOT:PSS 的 ITO 层)

M5A25: MEH-PPV:PCBM(50 nm)/Ag(0.25 nm)/CuPc/C60/BCP/Al;

M5A50: MEH-PPV:PCBM(50 nm)/Ag(0.5 nm)/CuPc/C60/BCP/Al;

M5A100: MEH-PPV:PCBM(50 nm)/Ag(1.0 nm)/CuPc/C60/BCP/Al;

M3A50: MEH-PPV:PCBM(30 nm)/Ag(0.5 nm)/CuPc/C60/BCP/Al;

M8A50: MEH-PPV:PCBM(80 nm)/Ag(0.5 nm)/CuPc/C60/BCP/Al.

2.3 器件测试

室温下, 使用带有可调 Oriel 69907 电源模块的 Oriel 150 W 太阳光模拟器, 分别在暗环境和 AM1.5 太阳光照下测量器件的电流-电压特性. 太

阳光密度采用 Oriel 辐射光功率计进行测量. ITO 玻璃上混合层的光吸收采用 Perkin-Elmer Lambda 900 紫外-可见光-红外 (UV-Vis-NIR) 光谱仪进行测量. 采用 Dektak3 ST 台阶仪测量薄膜厚度.

3 结果和讨论

图 1 是聚合物和小分子叠层结构太阳电池结构图和能级图. 从器件结构图 1 (a) 可见, 前面靠近 ITO 的有机太阳电池是 MEH-PPV:PCBM 聚合物太阳电池 (前子电池), 后面的有机太阳电池是 CuPc/C60 有机小分子太阳电池 (后子电池), 中间层采用 Ag 作为复合导电层. 从能级图 1 (b) 可见, 前子电池和后子电池的能级搭配合理, 吸收光能量产生的激子在界面处能有效分解为电子和空穴; Ag 作为中间复合层材料其能级能配合前、后子电池. 理论上, 叠合后有机太阳电池的开路电压为前、后两个电池开路电压之和. M5A50 和单个前子电池、后子电池的 $J-V$ 曲线如图 2 所示. 从图 2 可见, 叠合后电池的电压比前、后子电池的开路电压之和略小, 主要是因为中间层加入的影响, 具体原因在后面讨论.

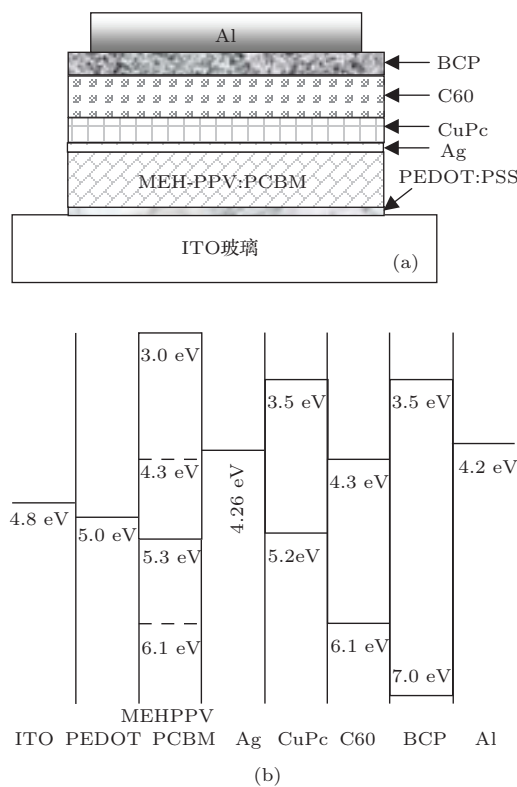


图 1 (a) 器件结构; (b) 能级图

图3是MEH-PPV:PCBM体异质结、CuPc/C60小分子有源层薄膜和两者组成叠层结构有源层的吸收谱. MEH-PPV:PCBM体异质结吸收谱主要集中在400—550 nm范围, 这是MEH-PPV中的 $\pi-\pi^*$ 跃迁造成的. CuPc/C60的吸收谱主要位于550—800 nm的近红外区域, 有两个明显的吸收峰, 其中625 nm附近的吸收峰是CuPc二聚体的吸收峰, 707 nm附近的为CuPc单体的吸收峰. 显然, 前后两个电池的吸收谱互补得非常好, 而叠层结构电池的吸收谱可以看作前后两个子电池吸收谱的叠加.

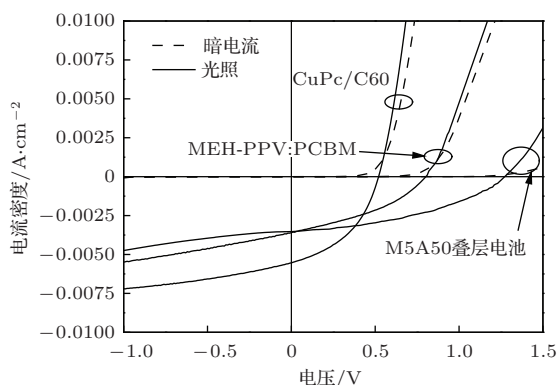


图2 最优叠层电池和单个前子电池、后子电池的 J - V 特性

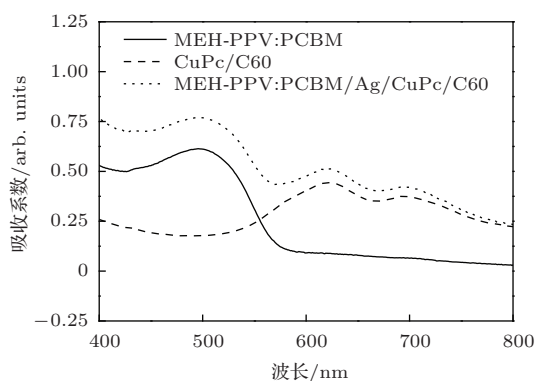


图3 MEH-PPV:PCBM体异质结、CuPc/C60小分子有源层薄膜和两者组成叠层结构有源层的吸收谱

半导体材料只能吸收能量比其带隙大的光子, 由于波长较长的光的透射特性较好, 一般叠层结构通常选用短波长吸收材料为临近ITO玻璃的第一个电池, 后面一个为长波长吸收材料. 本文的材料选择符合这个原则, 且是聚合物和小分子相叠. 优化前后两个子电池结构使得两者的电流平衡, 根据前子电池的厚度和中间层厚度进行了一系列实验, 在100 mW/cm²光照和无光照时测得的器件性能

如表1所示.

表1中MEH-PPV:PCBM和CuPc/C60器件的 J_{sc} , V_{oc} , FF和PCE分别为3.6 mA·cm⁻²和5.4 mA·cm⁻², 0.8 V和0.52 V, 37.5%和42.5%, 1.08%和1.19%, 与已经报道的数值^[11,13] (4.2和7.2 mA·cm⁻², 0.8和0.52 V[参考文献[11]中的开路电压为0.71 V], 37.5%和43%, 1.26%和1.73% [参考文献[11]中的能量转换效率为0.76%])相比, 短路电流明显小些, 主要是两个电池有源层厚度都明显薄了一些, 吸收光子数量减少导致能量转换效率低了一些. 采用叠层结构时, 从两个方面进行研究: 一是研究调整中间层厚度对叠层电池性能的影响, 另一方面是调整前子电池的厚度对叠层电池性能的影响.

表1 制备器件的性能

器件	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	V_{oc}/V	FF/%	PCE/%
MEH-PPV:PCBM (50 nm)	3.6	0.8	37.5	1.08
CuPc/C60	5.4	0.52	42.5	1.19
M5A25	2.1	1.05	30	0.66
M5A50	3.5	1.26	42	1.86
M5A100	3.4	1.27	41	1.77
M3A50	2.4	1.26	42	1.27
M8A50	3.0	1.26	36	1.36

从表1可见, 当中间层厚度从0.25 nm增大到0.5 nm时, 叠层电池短路电流密度 J_{sc} 从2.1 mA·cm⁻²增加到3.5 mA·cm⁻², 开路电压从1.05 V增加到1.26 V, FF从0.3增加到0.42, 能量转换效率从0.66%增加到1.86%. 主要原因是0.25 nm的中间层没有形成一层完整的Ag原子层(Ag原子的直径0.33 nm, 目的是为施主和受主复合而制备), 不足以将前子电池和后子电池分开, 导致在前、后子电池通过中间层相连的有源层表层混合了MEH-PPV, PCBM, Ag和CuPc等物质, 有可能形成MEH-PPV:PCBM体异质结、PCBM/CuPc反向电池和Ag纳米簇, PCBM/CuPc反向电池可能导致叠层电池开路电压的降低; 同时, 该层可能有较大的陷阱态, 形成激子复合中心, 降低激子扩散长度, 减少了叠层电池的短路电流密度, 陷阱态密度较高也将导致大的电阻, 降低叠层电池的填充因子. 当中间层厚度增加到0.5 nm时(大于Ag原子直径0.33 nm), Ag原子能在前、后子电池之间

形成一层完整的中间层, 将前子电池激子分解来的电子和后子电池激子分解来的空穴在中间层复合, 保证叠层电池形成完整的短路电流通路, 使得叠层电池短路电流等于前、后子电池中短路电流小的一个, 同时, 中间层将前、后子电池完全分开, 叠层电池开路电压近似为前、后子电池开路电压之和. 当中间层厚度增加到1.0 nm时, 与0.5 nm中间层叠层电池比较, 短路电流密度有很微小的减小 ($3.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), 开路电压反而有很微小的上升 (1.27 V), 填充因子略微减小, 导致能量转换效率降低到1.77%, 主要原因归结为中间层厚度的增加导致中间层电阻微弱增加, 更厚的中间层也阻挡了更多的入射光到达后子电池, 使得叠层电池短路电流密度轻微减少. 更厚的中间层也更好的将前、后子电池分开, 所以开路电压有很微小的增加.

另一方面, 当中间层厚度为0.5 nm, 前子电池的体异质结有源层厚度从30 nm增加到50 nm, 再到80 nm时(对应于M3A50, M5A50和M8A50样品), 叠层电池开路电压维持不变(1.26 V); 而短路电流密度则从 $2.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 增加到 $3.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 然后减小到 $3.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; 填充因子从42%, 42%降到36%; 能量转换效率从1.27%, 1.86%降到1.36%. 主要原因是前子电池的有源层厚度从30 nm增加到50 nm时, 前子电池吸收的光子数量增加, 短路电流密度增加, 从而使叠成电池电流密度增加; 但当前子电池的有源层厚度进一步增加到80 nm时, 虽然导致了前子电池电流密度的增加, 但前子电池厚度的增加使到达后子电池的光子数量减少, 相应减少了后子电池的电流密度, 使得叠层电池的电流密度减少. 在前子电池有源层厚度增加的过程中, 最薄有源层厚度(30 nm)的等效串联电阻最小, 导致其填充因子最大. 反之, 最大有源层厚度(80 nm)的等效串联电阻最大, 导致其填充因子最小. 因此, 前子电池有源层的最优厚度是50 nm, 形成的叠层电池能量转换效率为1.86%.

综合考虑叠层结构中前子电池和中间层厚度, M5A50叠层电池具有最佳能量转换效率1.86%. 相

对于单个的前子电池和单个的后子电池能量转换效率1.08%和1.19%, 能量转化效率有约72%和56%的提高.

4 结 论

制备了由聚合物体异质结前电池和有机小分子后子电池组成的叠成结构有机太阳电池. 通过对中间层厚度和前子电池有源层厚度的调整, 制备的最优叠层结构有机太阳电池(能量转换效率达1.86%), 相对于单个的前子电池和单个的后子电池, 能量转化效率有约72%和56%的提高.

参考文献

- [1] Ameri T, Dennler G, Lungenschmied C, Brabec C 2009 *Energy Environ. Sci.* **2** 347
- [2] Sista S, Park M-H, Hong Z, Wu Y, Hou J, Kwan W L, Li G, Yang Y 2010 *Adv. Mater.* **22** 380
- [3] Peumans P, Yakimov A, Forrest S R 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3693
- [4] Kim J Y, Lee K, Coates N E., Moses D, Nguyen T Q, Dante M, Heeger A J 2007 *Science* **317** 222
- [5] Padinger F, Rittberger R S, Scarifici N S 2003 *Adv. Funct. Mater.* **13** 85
- [6] Li G, Shrotriya V, Huang J, Yao Y, Moriarty T, Emery K, Yang Y 2005 *Nature Mater.* **4** 864
- [7] Zhao Y, Xie Z Y, Qu Y, Geng Y H, Wang L X 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 043504
- [8] Peet J, Kim J Y, Coates N E, Ma W L, Moses D, Heeger A J, Bazan G C 2007 *Nature Mater.* **6** 497
- [9] Kim B G, Kim M S, Kim J S 2010 *Acsnano* **4** 2160
- [10] He Z, Zhong C, Su S, Xu M, Wu H, Cao Y 2012 *Nature Photonics* **6** 591
- [11] Liu X D, Xu Z, Zhang F J, Zhao S L, Zhang T H, Gong W, Song J L, Kong C, Yan G, Xu X R 2010 *Chin. Phys. B* **19** 118601
- [12] You J, Letian Dou, Yoshimura K, Kato T, Ohya K, Moriarty T, Emery K, Chen C-C, Gao J, Li G, Yang Y 2013 *Nature Communications* **4** 1446
- [13] Chen W B, Yang W F, Zou H J, Tang J X, Deng L F and Lai P T 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 117107 (in Chinese) [陈卫兵, 杨伟丰, 邹豪杰, 汤建新, 邓林峰, 黎沛涛 2011 物理学报 **60** 117107]

A study of tandem structure organic solar cells composed of polymer and small molecular sub-cells*

Xu Zhong-Hua[†] Chen Wei-Bing Ye Wei-Qiong Yang Wei-Feng

(School of Computer and Communication, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

(Received 14 April 2014; revised manuscript received 1 June 2014)

Abstract

A tandem solar cell, composed of a MEH-PPV:PCBM bulk heterojunction front sub-cell and a CuPc/PCBM small molecule back sub-cell, is fabricated by spin-coating and vacuum evaporating methods. Measurement results show that an optimal tandem solar cell with 50 nm MEH-PPV:PCBM active layer thickness and 0.5 nm Ag inter-layer thickness can be obtained with a power conversion efficiency of 1.86%

Keywords: poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene], copper(II) phthalocyanine, tandem structure, solar cell

PACS: 88.40.hj, 88.40.jp, 88.40.jr

DOI: 10.7498/aps.63.218801

* Project supported by the International Science & Technology Cooperation Program of China(Grant No. 2013DFG52740) and the Hunan Provincial Natural Science Foundation, China(Grant No. 12JJ3072).

[†] Corresponding author. E-mail: xuzhongh0733@163.com,