

制膜工艺对聚合物太阳能电池性能影响的研究^{*}

徐 苗 彭俊彪[†]

(华南理工大学高分子光电材料与器件研究所, 特种功能材料教育部重点实验室, 广州 510640)

(2009 年 5 月 7 日收到; 2009 年 6 月 15 日收到修改稿)

用渡越时间法 (TOF) 分别测试了采用旋涂和滴涂方法制备的 poly [2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) 薄膜的空穴迁移率, 用原子力显微镜对这两种方法制备的薄膜表面形貌进行了研究. 结果表明使用滴涂法有利于聚合物形成有序薄膜结构, 能有效提高空穴迁移率. 用滴涂法制备的基于 MEH-PPV: phenyl C61- butyric acid methyl ester (PCBM) 共混薄膜的太阳能电池, 对比用旋涂法制备的太阳能电池, 其能量转换效率提高了 35%. 综合分析薄膜的吸收系数, 表面形貌以及空穴迁移率等数据, 可以确认滴涂法制备的聚合物薄膜具有更强的光吸收能力, 改善了电子与空穴载流子传输的平衡性, 使得太阳能电池的性能有明显的改善和提高. 这种利用滴涂法制备聚合物薄膜的技术对使用印刷方法制备薄膜太阳能电池有一定的参考价值.

关键词: 太阳能电池, 聚合物, 迁移率

PACC: 8630J, 7360R, 7280L

1. 引言

近年来, 适用于溶液法加工的有机聚合物半导体材料, 由于其具有加工工艺简单, 光电性能优越等特点, 吸引了人们越来越多的注意. 旋涂法和滴涂法均是制备有机聚合物半导体光电器件的常用方法. 其中采用旋涂法所制备的有机聚合物半导体薄膜已经广泛应用于有机发光二极管^[1], 有机太阳能电池^[2], 有机薄膜晶体管^[3]等光电器件领域. 对于有机半导体器件, 其载流子迁移率是影响器件光电性能的重要参数, 其中对有机太阳能电池能量转换效率的影响尤为明显. 目前, 被人们广泛用来表征有机聚合物半导体迁移率的方法有: 渡越时间法 (TOF)^[4], 空间电荷限制法 (SCLC)^[5], 场效应晶体管法 (TFT)^[6]等. 但是在这些方法中, 只有渡越时间法 (TOF) 是通过直接测量载流子在材料内的渡越时间, 得到载流子迁移率数据的^[7]. 但由于聚合物薄膜中存在大量的缺陷和陷阱, 用 TOF 方法不容易得到典型的非发散电流波形, 较难得到准确的渡越时间和迁移率数据. TOF 方法采用的典型测量电路如图 1 所示, 在已知外加电场和样品厚度的情况下, 有机聚合物半导体迁移率可以表示为

$$\mu = d / (E \times T_t), \quad (1)$$

μ 为迁移率, d 为聚合物薄膜厚度, E 为薄膜内的电场强度, T_t 为渡越时间. 在测量电子与空穴渡越时间过程中, 需要在样品两端施加不同方向的电场.

近年来, 有机聚合物太阳能电池薄膜制备的研究, 主要集中在通过控制成膜条件, 或者使用加入表面活性剂等手段, 改变聚合物形貌进而调控载流子迁移率, 由此实现提高能量转换效率的目的^[8-11]. 但是采用不同的溶液加工方法制备的聚合物薄膜如何对电池性能产生影响及其产生影响的原因却很少有报道.

Poly (phenylene vinylene) (PPV) 系列材料是最早用于有机发光二极管器件的聚合物材料^[12,13]. 其中 poly [2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) 作为高效的橘红色发光材料, 以及太阳能电池给体材料已经被广泛的研究^[2,14,15].

本工作使用 TOF 法测量了 MEH-PPV 薄膜的空穴迁移率, 并研究了不同制膜方法对聚合物薄膜迁移率的影响. 根据迁移率与制膜方法之间的关联性, 采用滴涂法制备 MEH-PPV 与 phenyl C61- butyric acid methyl ester (PCBM) 的共混薄膜, 得到了高性能的太阳能电池. 这对利用聚合物可溶液加工的特点, 实

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: U0634003, 50433030), 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (批准号: 2009CB623604) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: psjbpeng@scut.edu.cn

现大面积、低成本、高性能的薄膜太阳能电池有重要的参考价值。

2. 实验过程

2.1. TOF 测试样品的制备

TOF 测试样品的结构为 ITO/MEH-PPV/Al. MEH-PPV 采用本实验室合成的高分子量聚合物,分子量 $M_w = 93.6 \times 10^4$ g/mol,分散系数为 $7.6^{[16]}$. 将 MEH-PPV 以 10 mg/ml 的比例溶于氯苯,并在氮气保护的手套箱中连续搅拌 24 h,以保证聚合物完全溶解. 制备测试样品的步骤如下:首先在丙酮、碱性洗液、去离子水(清洗 2 次)、异丙醇等溶液中超声氧化锡导电玻璃(ITO)各 10 min,然后放入烘箱,80℃烘干. 将清洗后的 ITO 传入具有氮气保护的手套箱中. 然后分别使用旋涂法和滴涂法在 ITO 上制备 MEH-PPV 薄膜. 采用旋涂法制备薄膜时使用的转速为 1500 r/min,时间设定为 60 s,获得薄膜的厚度约为 $(1.7 \pm 0.1) \mu\text{m}$. 采用滴涂法制备聚合物薄膜时,将聚合物溶液滴在基片上后,在真空环境(10 Pa)中静置 20 min,等待溶剂挥发完全后成膜,得到 MEH-PPV 薄膜的厚度为 $(2.6 \pm 0.1) \mu\text{m}$. 使用旋涂法和滴涂法均能得到厚度均匀的薄膜. TOF 测试样品的有效面积为 4 mm^2 ,较小的面积能有效保证测试区域内聚合物薄膜厚度的均匀性. 最后在真空度为 3×10^{-4} Pa 条件下蒸镀 150 nm 厚的金属 Al 作为电极. 以上所有薄膜的制备均在手套箱中完成.

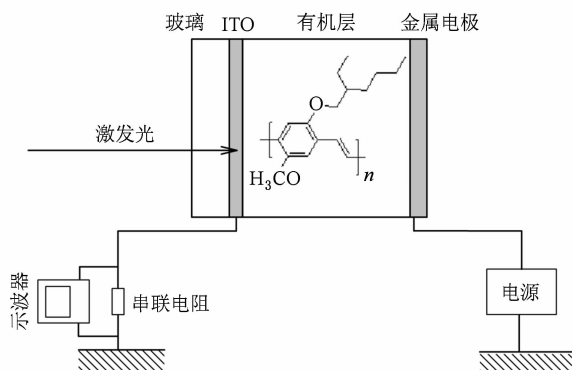


图 1 TOF 实验装置示意图,图中化学结构式为 MEH-PPV

2.2. 聚合物薄膜太阳能电池的制备

太阳能电池的器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/活性

层/Al. 其中活性层是由 MEH-PPV 与 PCBM 组成的共混层. 与 TOF 测试样品相同,活性层也分别采用了旋涂和滴涂两种方法制备. PCBM 购自美国 Nano-C 公司. 配制活性层溶液的步骤如下:使用氯苯作为溶剂,分别配制浓度为 3.5 mg/ml 和 2 mg/ml 的 MEH-PPV 溶液,以及浓度为 30 mg/ml 的 PCBM 溶液. 将三种溶液在氮气保护的手套箱中连续搅拌 24 h. 然后将不同浓度的 MEH-PPV 溶液分别与 PCBM 溶液以质量比 1:4 的比例共混,并在氮气保护下连续搅拌 2 小时. 其中含有浓度为 3.5 mg/ml MEH-PPV 的共混溶液,定义为 1 号溶液,使用旋涂法制膜. 含有浓度为 2 mg/ml MEH-PPV 的共混溶液,定义为 2 号溶液,使用滴涂法制膜. 太阳能电池的制备过程如下:依次用丙酮、碱性洗液、去离子水(清洗 2 次)、异丙醇超声 ITO 玻璃各 10 min,放入烘箱 80℃烘干,然后用氧气等离子体处理 ITO 表面 4 min,再在 ITO 表面旋涂一层 40 nm 厚的 poly(3,4-ethylene dioxythiophene): poly(styrene sulphonic acid) (PEDOT:PSS). PEDOT:PSS 为阳极缓冲层,该缓冲层主要起到平整 ITO,提高 ITO 功函数的作用. 将 PEDOT:PSS 薄膜在 120℃ 加热 10 min 后,放入氮气保护的手套箱中制备活性层. 活性层的制备分别采用两种方法:1)旋涂法. 将 1 号溶液滴在 PEDOT:PSS 修饰的 ITO 基片上,用 1500 r/min 旋转 60 s,制得厚度约为 60 nm 的活性层. 2)滴涂法. 将 2 号溶液滴在 PEDOT:PSS 修饰的 ITO 基片上,在低真空环境(10 Pa)中静置 20 min,等待溶剂挥发完全后成膜,同样得到厚度约为 60 nm 的活性层. 最后在真空度为 3×10^{-4} Pa 的气压下蒸镀 150 nm 厚的金属 Al 作为电极. 所有薄膜的厚度用表面轮廓仪(Tencor, Alpha-500)测定. 除了 PEDOT:PSS 薄膜在大气环境中制备外,其他的各层薄膜的制备均在手套箱中完成.

TOF 测试所用的脉冲激光光源(YAG, VIBRANT, 型号 35511)波长为 532 nm,脉冲宽度为 4 ns. 用示波器(Tektronix, 型号 TDS3012)观察和记录瞬态电流信号. 薄膜表面形貌用原子力显微镜(NanoScope, 型号 NS3A)测得. AM1.5G 的模拟太阳光源用 Oriel 公司的太阳光模拟器(型号 91192). 电池器件的 I - V 特性用 Keithley 公司的 236 电压-电流源测试. 光电灵敏度由 Oriel 公司提供的由氙灯,斩波器,滤光片,单色仪,锁相放大器组成的 Merlin 装置测得. 吸收光谱由 HP8453 紫外可见光谱仪测得.

3. 结果与分析

图 2 给出了两种制膜方法制备的 MEH-PPV 薄

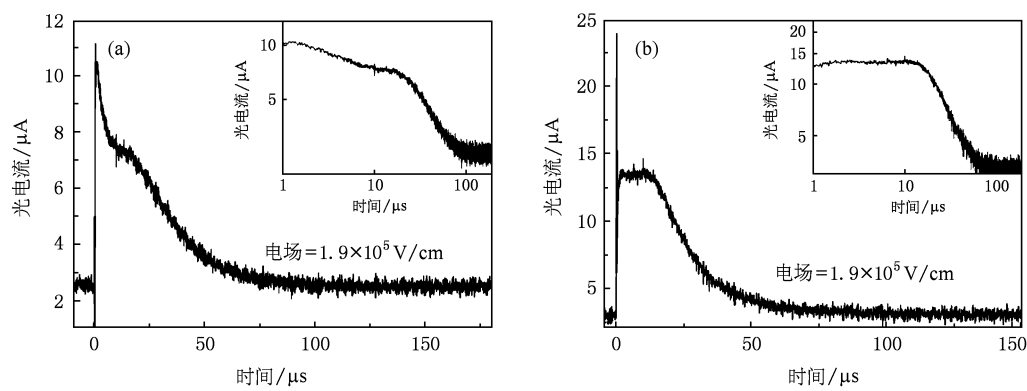


图 2 在电场强度为 1.9×10^5 V/cm 时的 MEH-PPV 薄膜瞬态光电流(插图为双对数坐标曲线) (a) 旋涂法制得的薄膜;(b) 滴涂法制得的薄膜

为了比较两种制膜方法产生的空穴迁移率变化,我们测试了不同电场下聚合物薄膜的空穴迁移率与外加电场强度的关系(图 3). 可以明显看出,滴涂法制备的 MEH-PPV 薄膜具有更高的空穴迁移率,并且在所测量的电场范围内,迁移率与外加电场强度的关系符合 Pool-Frenkel 模型. 该模型通常用来描述在具有大量电荷陷阱的环境中热激发载流子的输运特性. 考虑到电荷陷阱的库仑吸引力以及热激发对载流子的影响,迁移率与电场强度的关系可表示^[20]为

$$\mu(E) = \mu_0 \exp(\beta_{PF} E^{1/2} / kT), \tag{2}$$

式中 E 为外加电场强度, μ_0 为零场迁移率, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度, β_{PF} 为拟合常数, 其数值正比于 $q^{3/2} / (\pi \epsilon \epsilon_0)^{1/2}$ (其中 q 是单位电荷电量, ϵ 和 ϵ_0 分

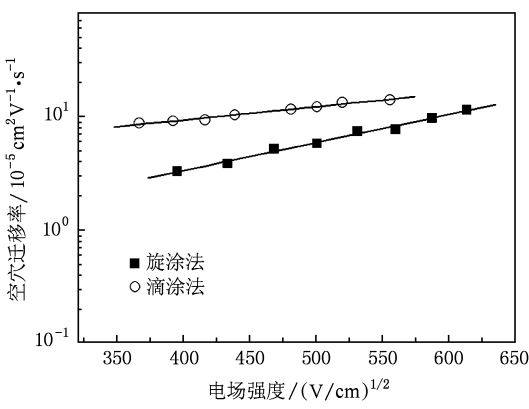


图 3 空穴迁移率与外加电场的关系

膜在 TOF 测试中的瞬态电流曲线. 可以看到,瞬态光电流中都有清晰的电流台阶出现. 说明使用不同制膜方法制成的 MEH-PPV 薄膜都能给出非离散 TOF 信号^[17-19].

别为相对和真空介电常数), $\beta_{PF} E^{1/2}$ 代表了电荷陷阱对载流子的库仑吸引力作用. 利用(2)式和图 3 中空穴迁移率与场强的关系,通过外推法可以得到旋涂法和滴涂法制备的 MEH-PPV 薄膜的零场迁移率分别为 $3.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 和 $2.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

使用旋涂法和滴涂法制备的薄膜,其空穴迁移率有着明显的差异,产生的原因是由于不同的成膜条件导致的. 在用旋涂法制备薄膜过程中,溶液处在高速运动状态,使得分子量较大的聚合物分子在薄膜中的排列是无序的,这种无序态将在载流子的输运过程中产生散射作用. 由于聚合物中载流子的输运一般服从变程跳跃(hopping)机理,因此大量无序态的出现意味着载流子跳跃迁移需要更高的能量,以及更长的跳跃距离,这是旋涂薄膜中载流子迁移率较低的原因. 而滴涂法制备薄膜是一个准静态过程,溶剂缓慢挥发有利于聚合物分子在溶液中逐渐弛豫并排列到能量最低的状态. 虽然没有报道表明 MEH-PPV 具有明显的结晶结构,但是缓慢的溶剂挥发还是有助于 MEH-PPV 内部形成局域的有序相,这使得滴涂法制备的薄膜具有较高的有序性,对载流子的散射较小,因此具有较高的载流子迁移率^[19]. 为了进一步解释旋涂法和滴涂法制备的薄膜迁移率不同的原因,我们使用原子力显微镜观察了不同方法制备的薄膜的表面形貌(图 4). 在边长为 $2.5 \text{ }\mu\text{m}$ 的范围内,旋涂法制备薄膜的表面粗糙度为 0.8 nm ,而使用滴涂法制得薄膜的表面粗糙度为

1.3 nm. 可以看出,使用滴涂法制备的薄膜具有更大的表面粗糙度. 聚合物薄膜的表面粗糙度往往与薄膜内部的结晶程度有关. 较大的表面粗糙度意味薄膜内部排列更加有序,因此具有更高的载流子迁移

率. 这与在 MEH-PPV 和 poly (3-hexylthiophene) (P3HT)中观察到的表面形貌与迁移率关系的结果相符^[10,19,21].

在MEH-PPV:PCBM的太阳能电池体系中,由于

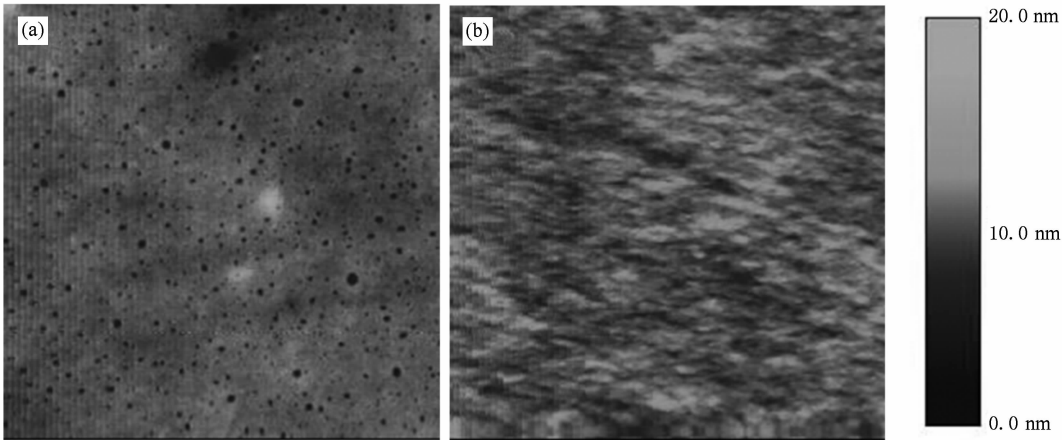


图4 原子力显微镜形貌图 (a)旋涂法制备的 MEH-PPV 薄膜;(b)滴涂法制备的 MEH-PPV 薄膜

给体 MEH-PPV 的空穴迁移率远小于受体 PCBM 的电子迁移率,使得空穴与电子输运能力不平衡,这大大的限制了太阳能电池的光电转换效率^[22]. 滴涂法制备的 MEH-PPV 薄膜具有更高的空穴迁移率,能够适当解决空穴与电子输运能力不平衡的问题,预期可以获得更高效率的太阳能电池. 图 5 给出了使用不同制膜方法制备的太阳能电池光导 J - V 特性,具体的性能参数在表 1 中给出. 可以看到,使用滴涂法制备的太阳能电池具有较高的填充因子(F.F.)和短路电流(I_{sc}),以及能量转换效率(PCE). 对体异质结的聚合物薄膜太阳能电池的研究表明,填充因子主要受电池中空穴和电子输运特性的影响^[22]. 如果空穴

与电子输运不平衡,活性层内部容易出现空间电荷的累积,形成空间电荷层,这容易导致分离后的电子和空穴的复合,并降低电极对电荷的收集效率. 这时太阳能电池往往会表现为具有较低的填充因子. 考虑到使用滴涂法制备的 MEH-PPV 薄膜具有更高的空穴迁移率,因此相比于旋涂法制备的太阳能电池,空穴和电子的传输更为平衡,这使得太阳能电池的填充因子得到提高.

表1 两种制膜方法制备的太阳能电池的性能

制膜方法	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA/cm^2)$	F.F./%	PCE/%
旋涂法	0.8	4.43	45	1.59
滴涂法	0.8	5.34	50	2.15

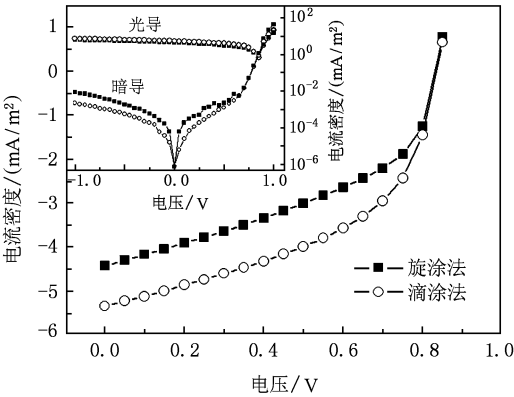


图5 不同制膜方法制备的太阳能电池的光导 J - V 特性(插图为电流密度的对数曲线)

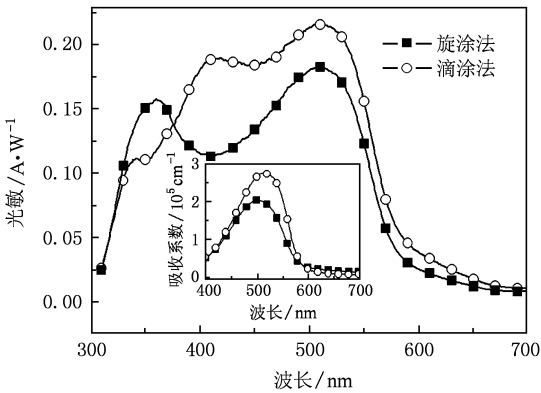


图6 不同制膜方法制备的太阳能电池的光敏特性(插图为不同制膜方法制备的 MEH-PPV 薄膜的吸收系数)

由表 1 可以看出,在滴涂法制备的薄膜电池中,填充因子和短路电流得到了较大改善,尤其是短路电流增加较大.因此,除了高的空穴迁移率对短路电流有增强作用外,可能还有其他因素使得短路电流进一步增强.图 6 给出了使用两种制备方法制得的太阳能电池的光敏曲线.可以看到,滴涂法所制备的太阳能电池在 400—550 nm 的范围内具有更高的光电流转换效率,并且光敏曲线整体向红光区域移动,这说明使用滴涂法制备的太阳能电池对太阳能量的利用能力有所提高.滴涂法制备的太阳能电池光敏曲线的增强,应归结于电子和空穴载流子在有源层中的输运更为平衡.另外,有源层光吸收效率的增加,同样也会使得光敏曲线得到增强.根据图 3 空穴迁移率与电场强度的关系,结合 Pool-Frenkel 模型((2)式)可以算出拟合参数 β_{PF} .对于旋涂法和滴涂法制得薄膜, β_{PF} 分别为 2.5×10^{-3} 和 1.2×10^{-3} .考虑到 β_{PF} 反比于 $(\pi \epsilon \epsilon_0)^{1/2}$,可以看到滴涂法所制备的 MEH-PPV 薄膜应具有更高的介电常数值^[20].而薄膜材料的介电常数正比于光吸收系数.因此可以推测,使用滴涂法制备的薄膜,光吸收能力有所提高,这个推论可以通过对薄膜吸收系数的测量进行验证.

从图 6 的插图中可以看到,滴涂法制得的

MEH-PPV 薄膜具有更大的吸收系数,并且吸收光谱有红移的趋势.这与光敏曲线观察到的现象相符.研究表明,在基于 P3HT 作为给体的聚合物太阳能电池中,通过控制溶剂挥发速度,可以有效的增强光吸收能力,从而提高太阳能电池的能量转换效率.人们将光吸收能力的提高,解释为缓慢的溶剂蒸发有利于在聚合物薄膜中形成 π - π 堆积. π - π 堆积效应能使得聚合物的共轭长度增加,从而导致吸收光谱红移以及光吸收增强^[10,21,23].

4. 结 论

利用 TOF 法分别测量了旋涂法和滴涂法制备的 MEH-PPV 薄膜的空穴载流子输运波形,计算了空穴迁移率.发现滴涂法制备的薄膜具有较高的空穴迁移率.将滴涂法应用于基于 MEH-PPV:PCBM 共混太阳能电池的制作工艺中,比用旋涂法制备的太阳能电池,能量转换效率提高了 35%.通过吸收系数的测量,并结合 TOF 测试结果,发现使用滴涂法制备的薄膜可以改善聚合物材料的吸收强度和光谱,并能够平衡太阳能电池中电子与空穴的传输,使得用滴涂法制备太阳能电池能获得更高的能量转换效率.

[1] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, Burroughes J H, Marks R N, Taliani C, Bradley D D C, Dos Santos D A, Brédas J L, Lögdlund M, Salaneck W R 1999 *Nature* **397** 121

[2] Yu G, Gao J, Hummelen J, Wudl F, Heeger A J 1995 *Science* **270** 1789

[3] Sirringhaus H, Kawase T, Friend R H, Shimoda T, Inbasekaran M, Wu W, Woo E P 2000 *Science* **290** 2123

[4] Campbell I H, Smith D L, Neef C J, Ferraris J P 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2809

[5] Blom P W M, de Jong M J M, van Munster M G 1997 *Phys. Rev. B* **55** R656

[6] Sirringhaus H, Brown P J, Friend R H, Nielsen M M, Bechgaard K, Langeveld-Voss B M W, Spiering A J H, Janssen R A J, Meijer E W, Herwig P, de Leeuw D M 1999 *Nature* **401** 685

[7] Hertel D, Bassler H 2008 *Chemphyschem.* **9** 666

[8] Tian W J, Wen S P, Wu W C, Xia H J, Yang Z F, Zhou Y H 2007 *Chin. Phys.* **16** 2136

[9] Peet J, Kim J Y, Coates N E, Ma W L, Moses D, Heeger A J, Bazan G C 2007 *Nature Mater.* **6** 497

[10] Li G, Shortriya V, Yao Y, Yang Y 2005 *Nature Mater.* **4** 864

[11] Yu H Z, Peng J B 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3143

[12] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Morks R N, Mackay K, Friend R H, Burn P L, Holmes A B 1990 *Nature* **347** 539

[13] Braun D, Heeger A J 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 1982

[14] Gailberger M, Bassler H 1991 *Phys. Rev. B* **44** 8643

[15] 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]

[16] Mo Y Q, Huang J, Jiang J X, Deng X Y, Niu Y H Cao Y 2002 *Chin. J. Polym. Sci.* **20** 461

[17] Mayer H, Haarer D, Naarmann H, Horhold H H 1995 *Phys. Rev. B* **52** 2587

[18] Inigo A R, Tan C H, Fann W S, Huang Y S, Perng G Y, Chen S A 2001 *Adv. Mater.* **13** 504

[19] 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

[20] Frenkel. J 1938 *Phys. Rev.* **54** 647

[21] Mihailitchi V D, Xie H, de Boer B, L. Koster J A, Blom P W M 2006 *Adv. Funct. Mater.* **19** 699

[22] Mihailitchi V D, Wildeman J, Blom P W M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 126602

Effect of casting process of polymer active layer on performances of polymer solar cells^{*}

Xu Miao Peng Jun-Biao[†]

(*Institute of Polymer Optoelectronic Materials and DeVices, Key Lab of Specially Functional Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

(Received 7 May 2009; revised manuscript received 15 June 2009)

Abstract

Hole mobility of poly [2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4- phenylenevinylene] (MEH-PPV) film fabricated by spin-casting and drop-casting has been measured by time-of-flight (TOF) technique. The non-dispersive hole transport current waveform is obtained. The results exhibit that the hole mobility of MEH-PPV prepared by drop-casting is higher than that of the film prepared by spin-casting. The solar cells based on MEH-PPV and fullerene derivative blend films prepared by spin-casting and drop-casting, respectively, were fabricated. The power-conversion efficiency (PCE) of the drop-casting device has a great improvement of over 35% , compared with that of spin-casting one. The improvement is attributed to the stronger absorption and better balance of electron and hole transport in MEH-PPV polymer films.

Keywords: solar cells, polymer, mobility

PACC: 8630J, 7360R, 7280L

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U0634003, 50433030), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2009CB623604).

[†] Corresponding author. E-mail: psjbpeng@scut.edu.cn