

# 不同厚度的活性层及阴极的改变对聚合物 太阳能电池性能的影响\*

於黄忠<sup>1)2)3)†</sup> 温源鑫<sup>1)</sup>

1) (华南理工大学物理系, 广州 510640)

2) (中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广州 510640)

3) (华南理工大学亚热带建筑科学国家重点实验室, 广州 510640)

(2010年6月9日收到; 2010年6月30日收到修改稿)

以 MEH-PPV (poly (2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylene vinylene)) 为电子给体材料, PCBM (1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C<sub>60</sub>) 为电子受体材料, 制成了共混体系太阳能电池. 研究了不同厚度活性层对太阳能电池性能的影响. 结果表明, 活性层厚度为 100 nm 时, 太阳能电池具有最佳性能. 活性层厚度的增加, 增大了光生电荷的复合, 减少了太阳能电池的填充因子, 从而减少了太阳能电池的能量转换效率. 分析了活性层较厚的太阳能电池在光照下  $J-V$  曲线中出现 S 形的原因. 探讨了阴极的改变对太阳能电池性能影响. 结果表明, 阴极为 LiF/Al 时, 太阳能电池阴、阳两极能形成欧姆接触, 有利于电荷的收集, 增大了活性层中电荷的传输动力和太阳光的吸收, 提高了太阳能电池性能.

**关键词:** 太阳能电池, 厚度, 电极, 性能

**PACS:** 84.60.Jt, 73.50.h, 73.61.r, 72.20.Jv

## 1. 引言

聚合物太阳能电池由共轭聚合物给体和可溶性富勒烯衍生物 (如 PCBM) 受体的共混膜夹在 ITO 正极和金属负极之间所组成. 有机共混结构太阳能电池由于极大地提高了给体材料与受体材料的界面面积, 减少了激子复合和提高了激子电荷分离效率, 从而大幅度地提高了器件的效率. 近年来, 有机共混体系的太阳能电池得到了人们广泛的关注, 已成为国际研究热点之一<sup>[1-13]</sup>. 在众多有机材料中, MEH-PPV 和 PCBM 由于具有优良的半导体光电性能, 良好的溶解性, 及相互之间能级较好的匹配同样受到人们的广泛关注<sup>[13-19]</sup>. 本实验选用 MEH-PPV 与 PCBM 为原料, 研究了不同厚度的活性层及阴极改变对太阳能电池性能的影响, 分析了其物理机理. 这些结果对于深入理解影响太阳能电池性能的因素, 分析其性能变化内部机理有一定

的意义.

## 2. 实验过程

### 2.1. 原料

本实验选取用高分子材料 MEH-PPV 为电子给体材料, 其能隙为 2.1 eV, PCBM 为电子受体材料, PCBM 是 C<sub>60</sub> 的衍生物, 是通过在 C<sub>60</sub> 的球形枝链上接一长支链而得到, 由于长支链的存在, 使得 PCBM 的溶解性较 C<sub>60</sub> 有了很大的改善, 也增加了 MEH-PPV 与 PCBM 之间的互溶性, 易于形成良好的互穿网络结构. PCBM 由于具有较大的电子亲和势和良好的溶解性, 使其成为优良的受体材料. 它们的结构如图 1 所示.

### 2.2. 器件的制备

#### 2.2.1. 溶液的制备

先将 MEH-PPV 与 PCBM 分别按 0.5% 和 2%

\* 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室 (批准号: 0907K5), 华南理工大学亚热带建筑科学国家重点实验室开放研究项目 (批准号: 2010KB20) 学生研究计划项目 (批准号: X21XD210632W) 资助的课题.

† E-mail: hzhy@scut.edu.cn

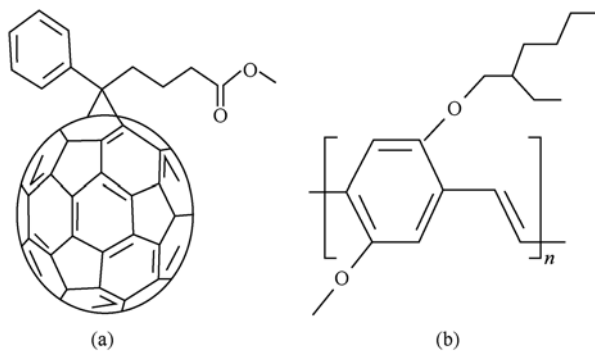


图1 PCBM(a) 和 MEH-PPV(b) 化学结构

分开溶于有机溶剂中,常温搅拌 8 h 后,再将溶解的 MEH-PPV 与 PCBM 溶液按 1:4 的重量比例共混,再搅拌几小时.

### 2.2.2. 高分子固体薄膜光电池的制备工艺

在超净室中分别用去离子水,丙酮,洗液,再用去离子水,异丙醇超声氧化铟锡膜 (ITO) 玻璃各 10 min,放入烘箱中 80 °C 烘干,然后将 ITO 表面氧气等离子体中处理 4 min,并在 ITO 表面旋涂一层 40 nm 厚的 PEDOT:PSS (poly (3, 4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulphonic acid)),放入真空烘箱中 80 °C 烘干,再将涂有 PEDOT:PSS 的 ITO 放入充有氮气的手套箱中,调节甩膜机不同的转速,从而甩出不厚度的有机活性层,在真空度为  $3 \times 10^{-4}$  Pa 的气压下,分别蒸镀 1 nm 厚的 LiF 和 100 nm 厚 Al 电极,最后在氮气环境下用聚碳酸酯封装好太阳电池.

### 2.2.3. 器性能测试仪器

活性层的膜厚用美国 Tencor 公司生产 Alpha2500 表面轮廓测厚仪测试. AM 1.5 的模拟太阳光源用 Oriel 公司的 100 W 氙灯提供. 太阳电池器件的  $J-V$  特性用 Keithley 公司的 236 电压-电流源测试.

### 2.2.4. 器件性能的计算

填充因子  $FF$  定义为太阳电池提供最大功率与  $I_{sc} \times V_{oc}$  之比,即  $FF = P_{max}/V_{oc} I_{sc} = I_m V_m / V_{oc} I_{sc}$ , 其中  $I_m, V_m$  分别为对应最大功率的电流和电压,  $V_{oc}, I_{sc}$  为开路电压、短路电流.

太阳电池的能量转换效率  $\eta$  为最大输出功率  $P_{max}$  与入射的光照强度  $P_{in}$  之比,即  $\eta = P_{max}/P_{in} = I_m V_m / P_{in} = V_{oc} I_{sc} FF / P_{in}$ .  $I_m, V_m$  分别为对应最大功率的电流和电压.

串联电阻  $R_s$  即为太阳电池体电阻和电极形成电阻之和,受到太阳电池中空间电荷、缺陷、势垒等

因素的影响,由光导  $J-V$  曲线变线性时曲线斜率的倒数表示<sup>[20]</sup>:  $R_s = (I/V)^{-1}$ .

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 不同厚度活性层的太阳电池性能分析

太阳电池能量转化过程主要由几个过程决定:即太阳光的吸收,光生激子的产生,光生激子的分离,被分离的电荷传输至电极. 太阳电池性能的变化一般由以上几个过程来决定. 表 1 为不同厚度活性层的太阳电池在 AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup> 光强照射下的性能,表 1 中器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:PCBM/LiF/Al. 从表 1 可知,活性层厚度为 100 nm 时太阳电池的能量转换效率最佳为 1.61%,其短路电流、开路电压及填充因子分别为 4.28 mA/cm<sup>2</sup>, 0.8 V, 0.467. 当活性层厚度减少为 50 nm 时,短路电流减少为 2.95 mA/cm<sup>2</sup>,填充因子提高为 0.482,开路电压保持不变. 这是因为器件中活性层厚度减少,吸收太阳光的强度减少,从而引起短路电流降低,但器件的填充因子升高. 太阳电池的填充因子主要由器件中电荷传输平衡、活性层中电荷的复合及器件的串联电阻等因素决定. 活性层厚度减少时,器件中电荷在其有效的寿命内,能够传输到达电极,减少了电荷的复合,从光导  $J-V$  曲线中算出的串联电阻变小为 1.9  $\Omega$ /cm<sup>2</sup>,从而器件的填充因子升高. 从表 1 中还可得出,当活性层厚度增大时,太阳电池的能量转换效率下降,其开路电压基本不变,填充因子减少,能量转换效率降低. 太阳电池中的活性层增加,虽然吸收太阳光的能力加强,但由于活性层中电荷复合加大,短路电流及填充因子都下降. 在活性层较厚的太阳电池中,空穴电荷积累也是器件性能下降的主要原因. 由于空穴在聚合物材料中的传输迁移率较小(一般为  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup> · V<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>),空穴在活性层较厚的太阳电池中传输时,不能及时到达阳极而在阳极附近积累,这样就减少了活性层中电场,增大了器件中电荷的复合<sup>[21]</sup>.

表 1 不同厚度活性层的太阳电池在 AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup> 光强照射下性能分析

活性层厚度/nm	$I_{sc} / (mA/cm^2)$	$V_{oc}/V$	$FF/\%$	$\eta/\%$	$R_s / (\Omega/cm^2)$
50	2.95	0.8	48.2	1.14	1.9
100	4.28	0.8	46.7	1.61	2.4
150	4.04	0.8	42.1	1.36	3.2
200	3.24	0.75	36.3	0.88	4.3

图2为不同厚度活性层的太阳能电池在AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup> 光强照射下的J-V曲线图. 从图2中可知, 活性层厚度为50 nm, 100 nm, 150 nm都具有良好的J-V曲线, 而活性层厚度为200 nm的太阳能电池加有正向电压, 并接近开路电压0.75 V时, 其J-V曲线具有轻微的S形. 在太阳能电池J-V曲线中出现S形已有几篇文献进行了报道, 可以归纳为电池工艺操作不当、器件中出现反型的pn结等原因<sup>[22,23]</sup>. 这种J-V曲线中S形的出现严重地影响了太阳能电池的性能, 给高效、稳定的太阳能电池制备工艺带来了极大的不便. 本实验中活性层厚度为200 nm的太阳能电池J-V曲线S形的出现可能是以下几个原因. 首先, 这种S形一般出现在器件加有正向电压, 且被加电压接近开路电压. 此时, 加在太阳能电池中的有效电压趋于减小, 使得光生电荷传输动力降低. 再有机器件中材料的电荷迁移率较低, 使得太阳能电池中电荷传输能力减小. 又当活性层的厚度增加为200 nm时, 光生电荷在其寿命内传输距离小于活性层的厚度, 不能有效地传输至电极. 以上这些因素引起太阳能电池中光生电荷复合增大, 光生电流显著减小, 从而在J-V曲线中出现S形的特征.

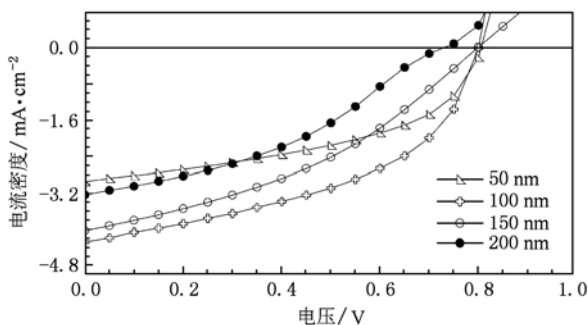


图2 不同厚度活性层太阳能电池的J-V曲线

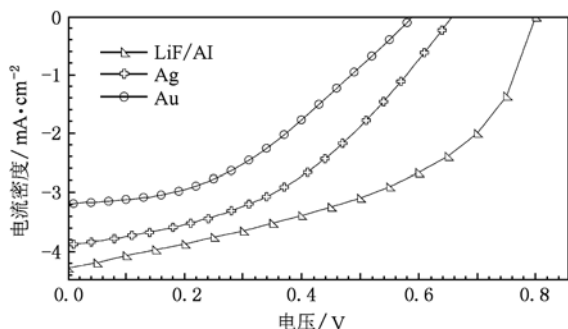


图3 不同阴极太阳能电池的J-V曲线

### 3.2. 不同电极的太阳能电池性能分析

表2为不同电极的太阳能电池在AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup> 光强照射下的性能, 表2中器件结构为ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:PCBM/cathode. 活性层的厚度都为100 nm. 结构中加入PEDOT:PSS使得太阳能电池中阳极形成空穴欧姆接触, 有利于空穴的收集. 从表2可知, 用LiF/Al作为阴极时的太阳能电池性能最佳, 而用Ag, Au作为阴极太阳能电池性能依次减小. 太阳能电池中阴极主要是作为电荷收集的作用, 太阳能电池中阴、阳极材料功函数之差可以提供活性层中电荷传输的动力. 与不同厚度活性层太阳能电池性能相比, 不同阴极的太阳能电池开路电压有一定的改变. 在共混体系太阳能电池中, 开路电压与给体和受体材料的种类<sup>[24,25]</sup>、溶剂的种类<sup>[26]</sup>、器件的电极结构等因素有关<sup>[27]</sup>, 一般认为太阳能电池阴、阳两极形成欧姆接触时, 其开路电压由给体材料的HOMO与受体的LUMO的差异决定, 在两极形成非欧姆接触时, 太阳能电池中V<sub>oc</sub>又由电池两电极功函数之差决定(MIM模型)<sup>[27]</sup>. 在LiF/Al作阴极的太阳能电池中, 阴、阳两极形成欧姆接触. 其开路电压由MEH-PPV的HOMO与PCBM的LUMO的差异决定. PCBM的LUMO能级与MEH-PPV的HOMO能级分别是3.7 eV, 4.9 eV, 其差值约为1.2 eV. 太阳能电池中欧姆接触的形成处, 由于能带的弯曲会产生约0.16 V的电压降低. 再减去两极由于欧姆接触形成能带弯曲, 而产生约0.32 V的开路电压的减小, 还需减去高分子材料中无序的电荷传输而引起的电压降低<sup>[28]</sup>. 故以LiF/Al为阴极时, 开路电压大约为0.8 V. 但Au电极的开路电压0.59 V, 不符合MIM模型. 这可能是Au电极表面上的大量的偶极子, 使得Au费米能级扎钉<sup>[29]</sup>. 从表2中还可知, 不同阴极太阳能电池的短路电流、填充因子不同. LiF/Al作阴极, 太阳能电池两极形成欧姆接触, 不但有利于电荷的收集, 还能为太阳能电池提供最大的电荷传输动力, 故器件的填充因子、短路电流最大. 再Al, Ag电极对太阳光具有较大的反射能力, 能增强Al, Ag

表2 不同电极的太阳能电池在AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup> 光强照射下的性能

阴极	I <sub>sc</sub> /(mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> /V	FF/%	η/%
LiF/Al	4.28	0.8	46.7	1.61
Ag	3.88	0.66	41.5	1.06
Au	3.19	0.59	38.3	0.72

作电极中的太阳能电池活性层中太阳光的吸收,从而提高其短路电流.图3为不同阴极太阳能电池的 $J$ - $V$ 曲线,从图3中得出的信息与表2的结果相一致.

#### 4. 结 论

本文研究了不同厚度的活性层及阴极的改变对太阳能电池性能的影响,分析了不同厚度的活性层

及阴极的改变对太阳能电池性能变化的原因.得出了活性层厚度为100 nm时,太阳能电池具有最佳性能.活性层厚度的增大,虽然可以增大太阳光的吸收,但增大了电荷的复合,减小了太阳能电池的填充因子,从而减小了太阳能电池的能量转换效率.阴极为LiF/Al时,太阳能电池两极能形成欧姆接触,有利于电荷的收集,增大了活性层中电荷的传输动力和太阳光的吸收,提高了太阳能电池性能.

- [1] Yu G, Gao J, Hummelen C, Wudl F, Heeger A J 1995 *Science* **270** 1789
- [2] Chen J W, Cao Y 2009 *Acc. Chem. Res.* **42** 1709
- [3] Li G, Shrotriya V, Huang J S, Yao Y, Moriarty T, Emery K, Yang Y 2005 *Nat. Mater.* **4** 864
- [4] Wang E G, Wang L, Lan L F, Peng J B, Cao Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 033307
- [5] Liang Y, Xu Z, Xia J, Tsai S, Wu Y, Li G, Ray C, Yu L 2010 *Adv. Mater.* **22** 1
- [6] He Y J, Chen H Y, Hou J H, Li Y F 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 1377
- [7] Wang Y, Hou Y B, Tang A W, Feng Z H, Feng B, Li Y, Teng F 2009 *Nanoscale Research Letters* **4** 674
- [8] Yu H Z, Peng J B 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3143
- [9] Feng Z H, Hou Y B, Shi Q M, Qin L F, Li Y, Zhang L, Liu X J, Teng F, Wang Y S, Xia R D 2010 *Chin. Phys. B* **19** 038601
- [10] Sang G Y, Zou Y P, Huang Y, Zhao G J, Yang Y, Li Y F 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 193302
- [11] Zhou Y H, Yang Z F, Wu W C, Xia H J, Wen S P, Tian W J 2007 *Chin. Phys.* **16** 2136
- [12] You H L, Zhang C F 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2096
- [13] Yu H Z, Peng J B, Liu J C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 669 (in Chinese) [於黄忠、彭俊彪、刘金成 2009 物理学报 **58** 669]
- [14] Zhang Y, de B B, Blom P W M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 085201
- [15] 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]
- [16] Yu H Z, Peng J B 2008 *Organic Electronic* **9** 1022
- [17] Zheng L P, Zhou Q M, Deng X Y, Yuan M, Yu G, Cao Y 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 11921
- [18] Tan Z A, Yang C H, Zhou E J, Wang X, Li Y F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 023509
- [19] 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]
- [20] Shirland F 1966 *Adv. Energy. Conversion* **6** 201
- [21] Mihailetschi V D, Wildeman J, Blom P W M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 126602
- [22] Kumar A, Sista S, Yang Y J 2009 *Appl. Phys.* **105** 094512
- [23] Glatthaar M, Riede M, Keegan N, Sylvester-Hvid K, Zimmermann B, Niggemann M, Hinsch A, Gombert A 2007 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91** 390
- [24] Gadisa A, Svensson M, Mats R, Inganas O 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1609
- [25] Brabec C J, Cravino A, Meissner D, Sariciftci N S, Fromherz T, Rispen M T, Sanchez L, Hummelen J C 2001 *Adv. Funct. Mater.* **11** 374
- [26] Liu J, Shi Y J, Yang Y 2001 *Adv. Funct. Mater.* **11** 420
- [27] Mihailetschi V D, Blom P W M, Hummelen J C, Rispen M T 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 6849
- [28] Bassler H 1993 *Phys. Status Solidi* **175** 15
- [29] Veenstra S C, Heeres A, Hadziioannou G, Sawatzky G A, Jonkman H T 2002 *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process* **75** 661

## Influence of the thickness and cathode material on the performance of the polymer solar cell\*

Yu Huang-Zhong<sup>1)2)3)†</sup> Wen Yuan-Xin<sup>1)</sup>

1) (Department of Physics, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

2) (Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

3) (State Key Lab of Subtropical Building Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(Received 9 June 2010; revised manuscript received 30 June 2010)

### Abstract

The solar cells based on the blend of MEH-PPV (poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene)) and PCBM (1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-1-phenyl-(6,6) C<sub>61</sub>) as acceptor were fabricated. The thickness dependence of the performance of solar cells was studied. The results showed that the solar cells with active layer thickness of 100 nm have the best performance. Increasing device thickness resulted in an increase of charge recombination and a lowering of the fill factor, which leads to lower overall power conversion efficiency. The reasons for the S-shaped kink in the thick device were also analyzed. Influence of the cathode material on the performance of the devices was discussed. The results showed that the solar cells using LiF/Al as the negative electrode formed ohmic contacts at the cathode and anode, which favored the collecting of the charge, increased the transmission of the charge and the absorption of solar light, and improved the performance of the solar cell.

**Keywords:** solar cell, thickness, electrode, performance

**PACS:** 84.60.Jt, 73.50.h, 73.61.r, 72.20.Jv

---

\* Project supported by the Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences (Grant No. 0907K5), the State Key Lab of Subtropical Building Science, South China University of Technology (Grant No. 2010KB20), the Students Research Projects (Grant No. X21XD210632W).

† E-mail: hzhyu@scut.edu.cn