

热处理对不同溶剂制备的共混体系 太阳能电池性能影响*

於黄忠^{1)2)3)†} 周晓明¹⁾ 邓俊裕¹⁾

1) (华南理工大学物理系, 广州 510640)

2) (华南理工大学亚热带建筑科学国家重点实验室, 广州 510640)

3) (中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广州 510632)

(2010年8月14日收到; 2010年9月25日收到修改稿)

本文以 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 为电子给体材料, [6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) 为电子受体材料, 制备出不同溶剂形成的共混体系太阳能电池. 从薄膜的紫外—可见吸收光谱 (UV-vis)、光致发光谱 (PL)、原子力表面图形 (AFM) 等方面, 分析了热处理对不同溶剂制备的共混体系太阳能电池性能的影响. 结果表明较高沸点的溶剂有利于 P3HT:PCBM 共混体系中 P3HT 的有序化排列, 薄膜的紫外—可见吸收和光致发光增强, 太阳能电池的能量转换效率增大. 经 130 °C 热处理后, 各种溶剂制备的共混膜的紫外—可见吸收及光致发光进一步增强, 器件能量转换效率进一步增大. 而其中又以低沸点氯仿为溶剂制备的太阳能电池能量转换效率提高最为明显. 以氯苯为溶剂制备的太阳能电池, 经 130 °C 热处理后, 在 100 mW/cm² 强度光照射下, 其开路电压 V_{oc} 为 0.57 V, 短路电流密度 J_{sc} 为 8.74 mA/cm², 填充因子 FF 为 59.2%, 能量转换效率 η 为 2.95%.

关键词: 热处理, 不同溶剂, 太阳能电池, 性能

PACS: 72.40.+w, 72.80.Le, 73.50.Pz, 73.61.Wp

1. 引言

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分离, 减少了光生电荷的复合, 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^[1-20]. 在众多有机材料中, P3HT 和 PCBM 由于具有高的电荷迁移率, 及良好的环境稳定性, 作为太阳能电池材料, 受到人们的广泛关注, 并取得了良好的器件性能^[12-17]. 影响 P3HT 和 PCBM 共混结构体系太阳能电池性能的因素很多, 热处理方法^[12-14] 及延长活性膜干燥时间^[15-17] 是提高器件性能的主要方法. 本文以 P3HT 和 PCBM 为共混体系, 研究了热处理对不同溶剂制备的太阳能电池性能的影响, 分析了其性能变化的物理机理. 这些结果对于提高共混体系太阳能电池性能的工艺, 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

实验选取用的 P3HT 和 PCBM 购自美国 Aldrich 公司, 没有进一步的提纯. PCBM 是 C₆₀ 的衍生物, 是在 C₆₀ 的球形键上再接一长支链. 由于长支链的存在, 使得 PCBM 的溶解性比 C₆₀ 好, 也增加了 P3HT 与 PCBM 之间的互溶性, 易于形成良好的互穿网络结构, 它们的结构如图 1 所示.

2.2. 膜及器件的制备

2.2.1. 溶液的制备

先将 P3HT 与 PCBM 都按 3% 分别溶于氯苯、

* 华南理工大学亚热带建筑科学国家重点实验室 (批准号: 2010KB20), 华南理工大学广东省大学生创新实验项目 (批准号: S1010561076) 和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) 资助的课题.

† E-mail: hzhyu@scut.edu.cn

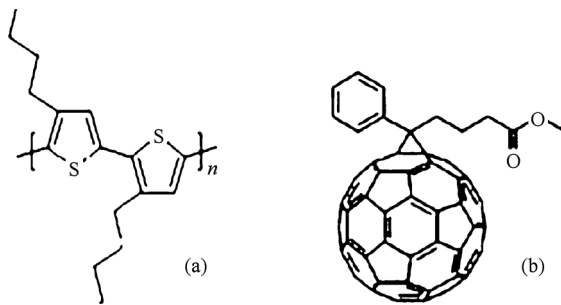


图1 P3HT(a) 和 PCBM(b) 化学结构

甲苯、氯仿溶液中, 常温搅拌 8 h 后, 将溶解的 P3HT 与 PCBM 溶液按质量比 1:0.8 共混, 再搅拌几小时.

2. 2. 2. 高分子固体薄膜及太阳电池的制备工艺

将 P3HT:PCBM 共混溶液, 滴加在干净玻璃片上, 甩出紫外—可见光谱及光荧光谱测试片. 调节甩膜机的转速, 使得三种不同溶液甩出的膜厚基本一致(150 nm). 太阳电池工艺较为复杂, 即在超净室中分别用去离子水, 丙酮, 洗液洗涤, 再用去离子水, 异丙醇超声 ITO 玻璃各 10 min, 放入烘箱 80 °C 烘干, 然后将 ITO 表面氧等离子体处理, 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 80 °C 真空烘箱中烘干, 再将涂有 PEDOT:PSS 的 ITO 放入氮气充满的手套箱中. 旋涂约 150 nm 厚的有机活性层, 最后在真空度为 3×10^{-4} Pa 的气压下, 分别蒸镀 1nm 厚的 LiF 和 100 nm 厚 Al 电极, 器件的结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al.

2. 2. 3. 性能测试仪器

紫外可见分光光度计 (HP8453, Hewlett Packard Company, USA); 光致荧光光谱仪 (Instaspec 4CC, Oriel Company, USA); AM1.5 的模拟太阳光源 (100W 氙灯, Oriel Company, USA); 光电池器件的 J-V 特性测试仪 (236 电压-电流源, Keithley Company, USA); 表面轮廓测厚仪 (Alpha-500, Tencor Company, USA).

2. 2. 4. 器件性能的计算

填充因子 FF 定义为光电池提供最大功率与 $I_{sc} \times V_{oc}$ 之比, 即 $FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} I_{sc}} = \frac{I_m V_m}{V_{oc} I_{sc}}$, 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. 光电池的能量转换效率 η 为最大输出功率 P_{max} 与入射的光照强度 P_{in} 之比, 即

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_m V_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}}$$

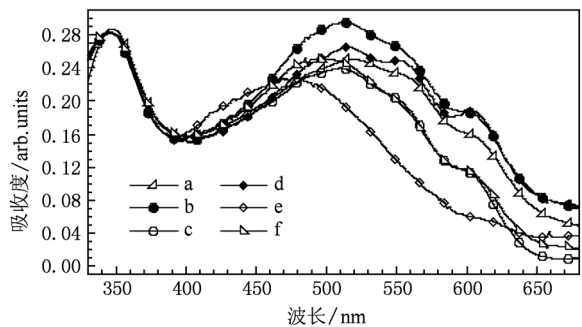


图2 不同溶剂制备的薄膜热处理前、后的紫外—可见吸收光谱图(a,c,e 分别是热处理前氯苯、甲苯、氯仿溶剂, b,d,f 热处理后氯苯、甲苯、氯仿溶剂)

3. 结果与讨论

图2 为不同溶剂制备的 P3HT:PCBM 共混体系薄膜的热处理前、后紫外—可见吸收光谱图. 图2 (a), (c), (e) 曲线分别为未经热处理的氯苯、甲苯、氯仿三种不同溶剂制备薄膜的紫外—可见吸收曲线. 从图2 中可知, 氯苯溶剂制备薄膜的吸收峰位置分别处于 335 nm, 514 nm, 552 nm, 602 nm. 其中 335 nm 为 PCBM 的吸收峰, 514 nm, 552 nm, 602 nm 对应于 P3HT 的 $\pi-\pi^*$ 吸收峰^[16-18, 21]. 552 nm, 602 nm 肩峰的出现说明了共混体系中 P3HT 呈有序排列. 与曲线(a)相比较, 未经热处理的甲苯、氯仿溶剂形成薄膜的紫外—可见吸收曲线(c), (e) 中, 吸收峰显现不同程度的蓝移及峰强度下降, 特别是氯仿溶剂形成薄膜的吸收峰, 其肩峰几乎消失, 主峰蓝移至 472 nm. 这说明了在氯仿溶剂制备的共混膜中, P3HT 有序性及分子链间的相互作用降低, 共轭链长度减小, P3HT 体系间的 $\pi-\pi^*$ 带隙增加. 这是因为不同溶剂具有不同的沸点, 氯苯、甲苯、氯仿溶剂的沸点是 132 °C, 110 °C, 62 °C. 氯仿溶剂具有较低的沸点, 在共混膜形成的过程中, 低沸点的溶剂挥发很快, 使得共混膜很快干涸, 从而 P3HT 有序性减小. 而较高沸点溶剂氯苯成膜时, 由于溶剂具有较高的沸点, 相应的共混膜干燥时间延长, 由于共混膜中 P3HT 自组装现象, 使得共混膜中的 P3HT 更加有序排列, 也降低了 P3HT 体系中 $\pi-\pi^*$ 间的带隙, 吸收峰红移并增强, 有利于共混膜中电荷的传输. 图2(b), (d), (f) 曲线分别是经 130 °C 热处理

后的氯苯、甲苯、氯仿三种不同溶剂制备薄膜的紫外—可见吸收曲线. 从图中可知, 经热处理后, 三种溶剂制备薄膜的紫外—可见吸收峰与未经热处理曲线相比都不同程度的峰强度的提高及位置红移. 最为明显的是氯仿溶剂制备的共混膜主峰红移至 500 nm, 肩峰也十分明显, 另甲苯、氯苯溶剂制备的共混膜经热处理后, 肩峰更加清晰. 这是因为热处理使得 P3HT 和 PCBM 各自聚集, 这样使 P3HT 与 PCBM 共混体系中 P3HT 更加有序排列, 共轭长度增长, 同时也增加了 P3HT 分子链间的相互作用, 产生了更多共轭 π 电子, 也降低了 P3HT 体系中 π - π^* 间的带隙, 增大了 π - π^* 间的光学跃迁^[16,17].

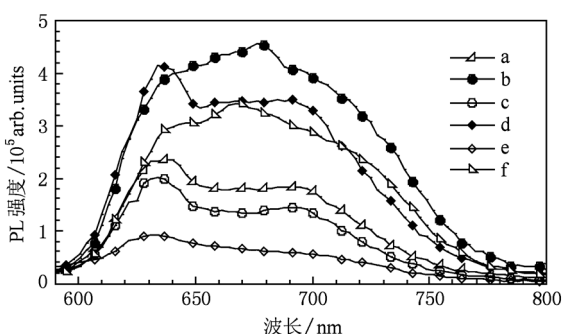


图3 不同溶剂制备的薄膜热处理前、后的光致发光图(a, c, e 分别是热处理前氯苯、甲苯、氯仿溶剂, b, d, f 热处理后氯苯、甲苯、氯仿溶剂)

光致发光是共混膜在某一频率光的激发下, 形成光生激子, 光生激子再复合发出光的现象. 光致发光强度的高低不仅说明活性层中的光生激子分离程度, 还说明了活性层中高分子材料有序排列的程度^[22,23]. 图3为热处理前、后三种不同溶剂制备的 P3HT:PCBM 共混体系膜的光致发光谱(PL)图. 从图3可以得知, 未经热处理的三种不同溶剂制备的共混体系膜具有不同强度的光致发光, 氯苯溶剂制备的共混体系膜的光致发光最强, 氯仿溶剂所成膜的光致发光最弱. 这进一步说明了较高沸点的氯苯溶剂制备膜中的 P3HT 具有较长的共轭链, P3HT 中产生的光生激子在其有限的寿命之内不能及时地传输到 P3HT 与 PCBM 的界面进行分离, 光生激子只能在 P3HT 的较长的共轭链中再复合产生较强的光致发光谱. 130 °C 热处理后, 不同溶剂制备膜的光致发光都有不同程度的增加, 而且峰的形状略有所改变, 氯仿溶剂制备共混膜的光致发光增加最为明显. 这是因为热处理使得共混体系薄膜中高分子链共轭长度进一步增加, 使得光生激子复合增大, 光

致发光增加. 在氯仿溶剂制备的共混膜中热处理前、后高分子有序排列具有较大的提升空间, 故其光致发光在热处理前、后变化最为明显. 光致发光的增加说明了在共混膜中电荷的光生电荷的分离减少. 太阳能电池的能量转换效率主要由太阳光的吸收及光生激子的产生、光生激子的分离、被分离的电荷传输至电极等几个因素决定. 较高沸点的氯苯溶剂制备的共混膜具有较强的光致发光, 减少了共混膜中光生电荷的分离, 理应太阳能电池的能量转换效率减小. 而在下述太阳能电池性能分析中可知较高沸点的氯苯溶剂制备的太阳能电池却具有较高的能量转换效率. 这可能是因为高沸点的溶剂或热处理都能使得高分子链有序的排列, 虽然光生电荷分离减少了, 但高分子链的有序排列使得太阳能电池中电荷的传输能力大为提高, 再加上吸收太阳光的增加, 从而使得太阳能电池能量转换效率增加. 在决定太阳能电池能量转换效率几个方面要素中, 电荷的传输能力是至关重要的一个因素.

图4为热处理前、后三种不同溶剂制备的 P3HT:PCBM 共混体系膜的原子力表面图(2 μm \times 2 μm). 图4(a), (c), (e)是未经热处理的氯仿、甲苯、氯苯三种不同溶剂制备薄膜的原子力表面图. 从图中可知, 不同溶剂制备的共混膜表面的粗糙度不同, 随着溶剂沸点的升高, 薄膜表面的粗糙度依次增加为 0.742, 1.253, 1.861 nm. 薄膜表面的粗糙度的变化对器件的性能有一定的影响^[24], 在 P3HT:PCBM 共混体系中, 薄膜表面粗糙度的增加是 P3HT 有序化的一种表现^[16,17]. 图4(b), (d), (f)是热处理后不同溶剂制备的共混膜原子力表面图, 与未经热处理共混膜的原力表面图相比, 热处理使得共混膜表面的粗糙度进一步增大, 说明了此时高沸点溶剂及热处理都能使得共混膜中 P3HT 有序化程度增大. 这与前面的共混膜的紫外—可见吸收光谱、光致发光谱所反映的信息一致.

表1 不同溶剂制备的太阳能电池热处理前、后在 AM 1.5, 100 mW/cm² 光强照射下性能

溶剂种类	热处理/°C	$I_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	V_{oc}/V	FF/%	$\eta/\%$
CB	No	2.92	0.61	45.8	0.82
CB	130	8.74	0.57	59.2	2.95
Tol	No	2.76	0.62	42.1	0.72
Tol	130	8.42	0.56	55.3	2.61
CF	No	2.55	0.65	34.2	0.57
CF	130	7.89	0.56	53.2	2.36

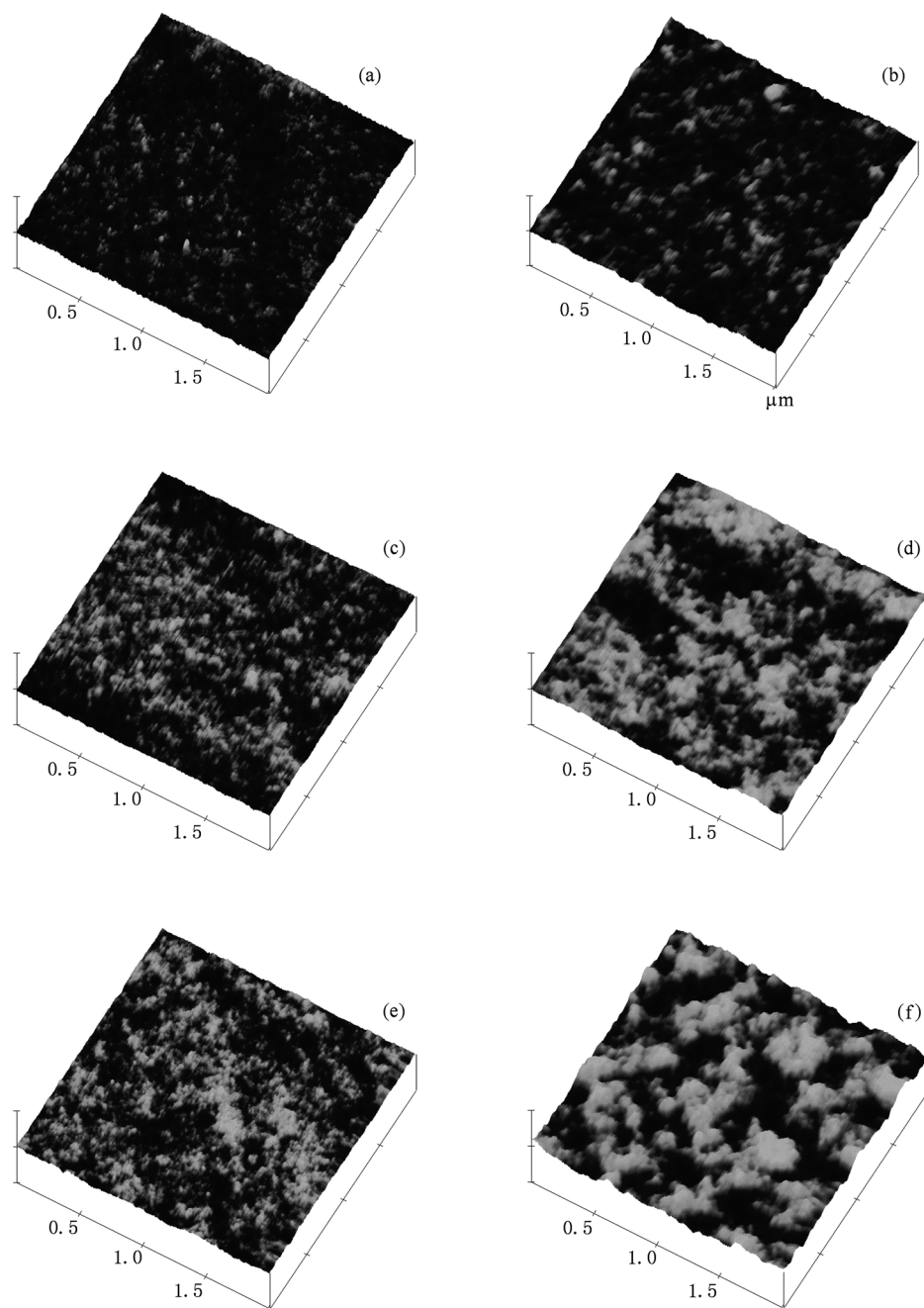


图4 不同溶剂制备的薄膜热处理前、后的原子力表面图(a,c,e分别是热处理前氯仿、甲苯、氯苯溶剂,b,d,f热处理后氯仿、甲苯、氯苯溶剂)

表1 为不同溶剂制备的太阳电池热处理前、后在 AM 1.5, 100 mW/cm^2 光强照射下性能. 器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al, 器件中活性层的膜厚为 150 nm. 从表中可知, 不同溶剂制备的太阳电池热处理前、后器件性能不同. 未经热处理的不同溶剂制备的太阳电池中, 氯苯制备的器件具有较好的性能, 其开路电压 (V_{oc}) 短路电流 (I_{sc})、填充因子 (FF) 及能量转换效率 (η) 分别是

0.61 V, 2.92 mA cm^{-2} , 45.8%, 0.82%. 甲苯溶剂制备的器件性能次之, 氯仿溶剂制备的器件性能最差, 其开路电压 (V_{oc}) 短路电流 (I_{sc})、填充因子 (FF) 及能量转换效率 (η) 分别是 0.65 V, 2.55 mA cm^{-2} , 34.2%, 0.57%. 这是由于高沸点的氯苯溶剂有利于活性层的高分子有序排列, 并使得紫外—可见吸收增加及电荷传输能力的增强, 故太阳电池能量转换效率提高. $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后, 由于太阳电池活性层吸收光及电荷传输能力的进一步增加, 不同

溶剂制备的器件能量转换效率大幅度提高. 在三种不同溶剂制备的器件中, 而又以氯仿溶剂制备的器件能量转换效率提高最为明显. 这与前面在紫外—可见吸收光及光致发光中不同溶剂制备的共混体系膜在热处理前、后变化相一致. 图 5 为不同溶剂制

备的太阳电池热处理前、后的 $J-V$ 曲线, 从图 5 中可见各太阳电池都具有良好的 $J-V$ 曲线, 从图 5 中得出的信息与表 1 的结果相一致.

4. 结 论

本文研究了不同溶剂制备的太阳电池热处理前、后的性能变化. 分析了氯苯、甲苯、氯仿三种不同溶剂制备的器件在热处理前、后性能变化的原因. 得出了较高沸点的氯苯溶剂制备的太阳电池具有较高的能量转换效率, 这是因为较高沸点溶剂制备的共混膜中的高分子能有序地排列, 同时增大共混膜对太阳光的吸收, 从而提高太阳电池的能量转换效率. 130 °C 热处理后, 各种溶剂制备的太阳电池能量转换效率都在不同程度的提高, 而又以氯仿溶剂制备的太阳电池能量转换效率提高最为明显.

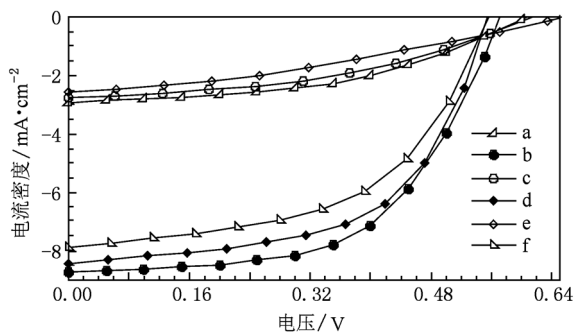


图 5 不同溶剂制备的太阳电池热处理前、后的 $J-V$ 曲线(a, c, e 分别是热处理前氯仿、甲苯、氯苯溶剂, b, d, f 热处理后氯苯、甲苯、氯仿溶剂)

- [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] Wang E G, Wang L, Lan L F, Peng J B, Cao Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 033307
- [4] Liang Y, Xu Z, Xia J, Tsai S, Wu Y, Li G, Ray C, Yu L 2010 *Adv. Mater.* **22** 1
- [5] He Y J, Chen H Y, Hou J H, Li Y F 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 1377
- [6] Wang Y, Hou Y B, Tang A W, Feng Z H, Feng B, Li Y, Teng F 2009 *Nanoscale Research Letters* **4** 674
- [7] Yu H Z, Peng J B 2008 *Organic Electronic* **9** 1022
- [8] Sang G Y, Zou Y P, Huang Y, Zhao G J, Yang Y, Li Y F 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 193302
- [9] Zhou Y H, Yang Z F, Wu W C, Xia H J, Wen S P, Tian W J 2007 *Chin. Phys.* **16** 2136
- [10] 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
- [11] 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]
- [12] Ma W, Yang C, Gong X, Lee K, Heeger A J 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1617
- [13] Padinger F, Rittberger R S, Saricifci N S 2003 *Adv. Funct. Mater.* **13** 85
- [14] Inoue K, Ulbricht R, Madakasira P C, Sampson W M, Lee S, Gutierrez J, Ferraris J, Zakhidov A A 2005 *Synthetic Metals* **154** 41
- [15] Moule A J, Meerholz K 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 3082
- [16] Yu H Z, Peng J B 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3143
- [17] Li G, Shrotriya V, Huang J S, Yao Y, Moriarty T, Emery K, Yang Y 2005 *Nat. Mater.* **4** 864
- [18] Yu H Z 2010 *Synth. Met.* **160** 2505
- [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] Yu H Z, Wen Y X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** (in Chinese) (in Chinese) [於黄忠、温源鑫 2011 物理学报 **60**] (被录用)
- [21] Chirvase D, Hummelen J C, Dyakonov V 2004 *Nanotechnology* **15** 1317
- [22] Zeng T W, Lin Y Y, Lo H H, Chen C W, Chen C H, Liou S C, Huang H Y, Su W F 2006 *Nanotechnology* **17** 5387
- [23] Erb T, Zhokhavets U, Hoppe H, Gobsch G, Al-Ibrahim M, Ambacher O 2006 *Thin Solid Films* **511** 483
- [24] Hoppe H, Niggemann M, Winder C, Kraut J, Hiesgen R, Hinsch A, Meissner D, Saricifci N S 2004 *Adv. Funct. Mater.* **14** 1005

Annealing treatment effects on the performances of solar cells based on different solvent blend systems*

Yu Huang-Zhong^{1)2)3)†} Zhou Xiao-Ming¹⁾ Deng Jun-Yu¹⁾

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

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

3) (Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510632, China)

(Received 14 August 2010; revised manuscript received 25 September 2010)

Abstract

The solar cells based on different solvent blends of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and [6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) as acceptors are fabricated. Annealing treatment effects on the performances of solar cells based on different solvent blend systems are analyzed by UV-vis absorption spectroscopy and photoluminescence (PL) spectroscopy. The results show that high boiling point solvent leads to an enhanced P3HT ordering in the P3HT:PCBM blend system, and causes an increased incident light absorption and PL spectrum, which contributes to the enhancement of device performance. After 130 °C thermal annealing, The UV-Vis absorption, PL spectrum and the performance of the device are further enhanced. The performance of the device prepared with low boiling point chloroform solvent increases obviously after thermal annealing. The solar cell prepared with chlorobenzene solvent after 130 °C thermal annealing achieves an open circuit voltage (V_{oc}) of 0.57 V, short circuit current density (I_{sc}) of 8.74 mA/cm², fill factor (FF) of 59.2% and power conversion efficiency (PCE) of 2.95% under 100 mW/cm² air-mass 1.5 solar simulator illumination.

Keywords: annealing treatment, different solvents, solar cell, performance

PACS: 72.40.+w, 72.80.Le, 73.50.Pz, 73.61.Wp

* Project supported by the State Key Lab of Subtropical Building Science, South China University of Technology (Grant No. 2010KB20), the students Innovative Experiment Projects South China University of Technology, Guangdong Province, China (Grant No. S1010561076), and the Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences (Grant No. 0907K5).

† E-mail: hzhyu@scut.edu.cn