

混合溶剂对 P3HT:PCBM 基太阳能电池的影响*

杨少鹏[†] 李娜 李光 史江波 李晓苇 傅广生

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2012年6月14日收到; 2012年7月24日收到修改稿)

以 poly(3-hexylthiophene)(P3HT) 为电子给体材料, [6, 6]-phenyl-C60-butyric acid methyl ester (PCBM) 为电子受体材料, 制备了纯氯苯 (CB) 溶剂、纯氯仿 (CF) 溶剂和氯苯/氯仿 (CB/CF) 不同比例混合溶剂的共混体系太阳能电池. 研究了不同溶剂及不同比例混合的混合溶剂对电池性能的影响. 结果表明: 以 CB/CF(3/1) 为溶剂制备的器件, 紫外可见吸收光谱和器件外量子效率曲线显示出红移现象, 原子力显微图表明 P3HT 和 PCBM 间形成良好的相分离结构. 在 100 mW/cm^2 强度光照射下, 其开路电压 V_{oc} 为 0.61 V, 短路电流密度 J_{sc} 为 9 mA/cm^2 , 填充因子 FF 为 57.9%, 能量转换效率 PCE 为 3.2%.

关键词: 混合溶剂, 相分离, 红移, 有机光伏电池

PACS: 47.51.+a, 64.75.Va, 98.62.Py, 88.40.jr

DOI: 10.7498/aps.62.014702

1 引言

有机太阳能电池具有成本低, 轻便、易加工、可大面积生产等优点得以快速的发展, 成为当今可再生能源中最有前途的一种. 在众多有机材料中, 由于 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 和 [6,6]-phenyl-C60-butyric acid methyl ester (PCBM) 具有高的空穴、电子迁移率以及良好的环境稳定性而受到人们广泛关注. 为了进一步提高光伏电池效率, 许多研究者从不同方面改善电池性能. 比如: 溶剂处理缓冲层, 乙醇或异丙醇处理的 PEDOT:PSS 缓冲层, 具有高的导电性和良好的表面形貌, 器件的能量转换效率 (PCE) 达到 4.74%^[1,2]; 改变活性层厚度和浓度, 随着活性层浓度的增加, PCE 戏剧性减小, 可见, 只有合适浓度的活性层才能得到最优器件^[3,4]; 热处理, 经过热处理后的 P3HT 结晶度提高, PCE 达到 3.4%^[5,6]; 阴极的修饰, 利用阴极修饰层来提高有机光伏电池的性能及稳定性^[7], 等等. 除此之外, 众所周知, 聚合物太阳能电池的性能在很大程度上依赖于活性层形貌, 所以良好的活性层形貌是提升电池效率的关键. 获得良好的活性层形貌的方法很多, 如: 改变退火温度和时

间^[8,9], Savenije 等^[8] 对 P3HT:PCBM 膜以不同温度退火, 80°C 退火 5 min 后, 光电导性有很大提升, 空穴迁移率从 $0.0056 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 提高到 $0.044 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 溶剂的选择, Shaheen 等^[10] 研究发现利用对 PCBM 具有更好溶解性的氯苯代替甲苯来制备 MDMO-PPV:PCBM 体异质结太阳能电池, 活性层的相分离尺度由原来的几百纳米降低到数十纳米, 器件的 PCE 也由 0.9% 提高到 2.5%; 加入添加剂^[11-13], Hoven 等^[11] 选用 1-氯萘作为添加剂, 向 P1:PC₇₁BM 溶液中添加体积分数为 2% 的 1-氯萘, 活性层形成了纤维状网络结构, 没有出现大尺度区域, 膜表面更加平整, 说明 P1 和 PC₇₁BM 混合得更加均匀, $PCE = 4.9\% \pm 0.4\%$; 给受体组分比^[14,15], Yang 等^[14] 研究了不同组分比的 MDMO-PPV:PCBM 混合膜中两相分离情况, 当 PCBM 含量为 80% 时, 尽管 MDMO-PPV:PCBM 接触界面减小, 但是电子-空穴对的生成速率加快, 空穴迁移率得到很大提高, 所得的器件性能最佳. 本文中, 我们利用氯苯/氯仿以不同比例混合 (CB/CF) 对 P3HT:PCBM 混合膜进行微相调节的方法, 研究了混合溶剂对光电池的影响, 并分析了其物理机制, 这些结果对进一步提高器件的性能, 分析其内部机

* 河北省自然科学基金 (批准号: F2010000306, F2012201089) 和河北省教育厅重点项目 (批准号: ZH2011205) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: spyang@hbu.cn

理有一定的意义.

2 实验方法

P3HT 和 PC₆₁BM 均购自 Luminescence Technology Corp., 两种材料以 1 : 1 质量比共混, 分别溶于氯仿 (CF)、氯苯 (CB) 及氯苯/氯仿 (CB/CF) 混合溶剂中制成浓度为 20 mg/mL 溶液, 并常温搅拌 14 h. ITO 清洗过程: 去离子水、丙酮、异丙醇、无水乙醇分别超声清洗 10 min, ITO 干燥后经 UV-ozone 处理 4.5 min. 在 ITO 上旋涂 40 nm 的 PEDOT:PSS (Clevis P VP AI4083 与异丙醇 5 : 1 稀释)^[1], 然后 130 °C 退火 10 min, 之后在相同转速 (1500 r/min) 下, 取相同体积的溶液旋涂不同溶剂的活性层, 如: CB, CB/CF (v/v:3/1), CB/CF (v/v:1/1), CB/CF (v/v:1/3), CF. 然后 130 °C 退火 20 min, 以上过程均在空气中完成. 真空室 (10⁻⁴ Pa) 先蒸镀 1 nm LiF, 再蒸镀 150 nm Al 电极. 蒸镀过程中由 FTM-V 型膜厚控制仪监控速率和膜厚. 最后, 器件放入烤箱 130 °C 后退火 10 min. 在大气室温条件下, *J-V* 曲线和 *PCE* 由 AM1.5G (100 mW/cm²) 的模拟太阳光源和 Keithley2400 测量得到, 吸收谱和外量子效率分别由 U-4100 Spectrophotometer 和 QE-ICPE 3000 测得, 电池的活性层面积为 0.16 cm².

3 结果及讨论

3.1 光电性能分析

不同溶剂制备的聚合物光伏器件的电流密度 - 电压 (*J-V*) 特性曲线如图 1 所示. 三个重要的器件参数, 短路电流密度 (*J_{sc}*), 开路电压 (*V_{oc}*) 和填充

因子 (*FF*), *PCE* 在表 1 中总结. *V_{oc}* 的改变不大, 但 *J_{sc}* 和 *FF* 表现出很大不同. 因为 *V_{oc}* 主要由给体材料的最高未占空轨道能级和受体材料的最低已占据轨道的能级差决定. 短路电流的大小受光吸收和载流子传输的共同影响, 纯 CF 的 *J_{sc}* 比混合溶剂的还要大, 这可能是膜厚影响受光吸收影响的缘故. 而 *FF* 受载流子扩散距离 *L_d* 和活性层膜厚的影响, $L_d = \mu\tau E$, 其中 μ 是载流子迁移率, τ 是载流子寿命, E 是电场^[16]. CB/CF(3/1) 的 *FF* 最大, 这或许是合适比例的混合溶剂使 P3HT 的结晶度增加, 从而有利于空穴的迁移^[17]. 为了证实此结论, 我们利用飞行时间法测得了不同溶剂制备的活性层的迁移率 (表 1). 可见, 经混合溶剂处理后的活性层迁移率有所提升, 合适比例的 CB/CF 混合溶剂制备的活性层进一步提高了迁移率, 而且合适比例的溶剂混合得到合适的膜厚可以使体系成膜的微相分离在光子扩散范围内, 这样有利于激子的分离和电荷的传输, 减少电荷复合^[18].

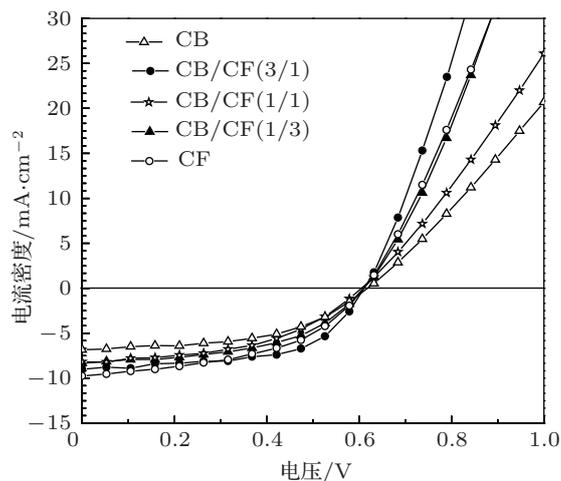


图 1 不同溶剂制备的器件的 *J-V* 曲线

表 1 CB, CF 及 CB/CF 不同比例混合的溶剂制备的光伏器件的光电参数

溶剂	<i>J_{sc}</i> /mA·cm ⁻²	<i>V_{oc}</i> /V	<i>FF</i> /%	<i>PCE</i> /%	厚度/nm	μ_h /cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹
CB	6.83	0.632	49.6	2.14	49	5.02×10^{-4}
CB/CF(3/1)	9	0.61	57.9	3.18	72.3	1.21×10^{-3}
CB/CF(1/1)	8.18	0.61	46.9	2.34	88.6	7.63×10^{-4}
CB/CF(1/3)	8.34	0.61	50.1	2.55	102.6	5.26×10^{-4}
CF	9.74	0.61	47.1	2.8	119.5	4.70×10^{-4}

3.2 薄膜的光学性能分析

3.2.1 不同溶剂的紫外可见吸收光谱

吸收谱的形状和 P3HT 的结晶度有关. 在图 2 中, 先不考虑吸收强度, 从吸收谱的形状和峰值来看, CB/CF(3/1) 和其他几个谱线比较, 发现在 500 nm 峰值左右有红移, 说明以 CB/CF(3/1) 为溶剂的活性层中, P3HT 的结晶度最好, 链的有序性得到提升^[19]. 这是因为 CB 作为主溶剂, 挥发速度较 CF 慢, 使 P3HT 链有较长的时间进行自组装, 得到高有序的分子结构, 降低了串联电阻, 进而有利于空穴的迁移^[13], 因此器件的性能得到改善. 不同溶液的吸收强度之所以不同, 是因为几种溶液薄膜的厚度不同^[5]. 由表 1 可知, 活性层厚度过大, 虽然能充分地吸收太阳光而产生更多的激子, 但却增大了激子复合概率, 同时也会增大电池的串联电阻而使电流降低, 所以吸收强度大, 短路电流却不一定大, 只有合适的膜厚才能提升电池的性能^[18]. 由于纯 CB 和纯 CF 溶剂的比较 Maher 已详细介绍^[5], 下面我们重点比较不同比例混合的 CB, CF 溶剂对太阳能电池性能的影响.

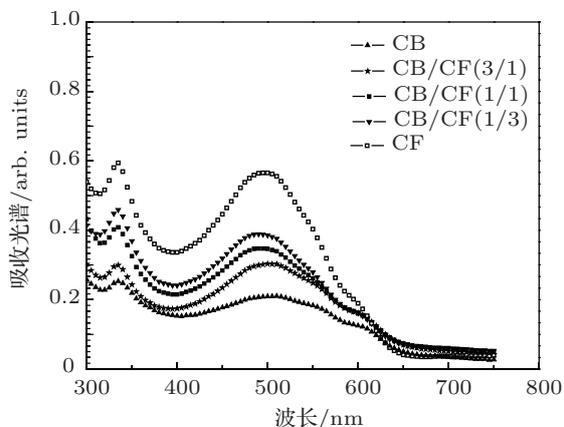


图 2 不同溶剂的薄膜的紫外可见吸收光谱

3.2.2 混合溶剂活性层电池器件的外量子效率分析

外量子效率又称光电转换效率 (IPCE), 从图 3 中可看到 CB/CF 以不同比例混合的溶剂中, CB/CF(3/1) 制备的器件较其他两个吸收范围明显增加, 在 380—450 nm 之间有三个肩峰, 并且在最大峰值处有红移现象, 和吸收谱一致, 说明 P3HT 在 CB/CF(3/1) 混合溶剂中排列更加有序, 分子链相互作用增

加, 产生更多的共轭 π - π 电子, 降低了 P3HT 体系中 π - π 间带隙, 增大了 π - π 间的光学跃迁^[3], 光谱吸收拓宽, 光伏器件表现出更宽的 IPCE 响应范围. 混合薄膜有序度的增加, 链间间距减少, 跳跃速率增加, 载流子迁移率增加, 从而降低了薄膜的串联电阻, 提高了电池填充因子、短路光电流以及效率. 不同比例的 CB/CF 混合影响 P3HT 的凝聚程度^[17], 我们将在下面的原子力显微镜 (AFM) 图中看到.

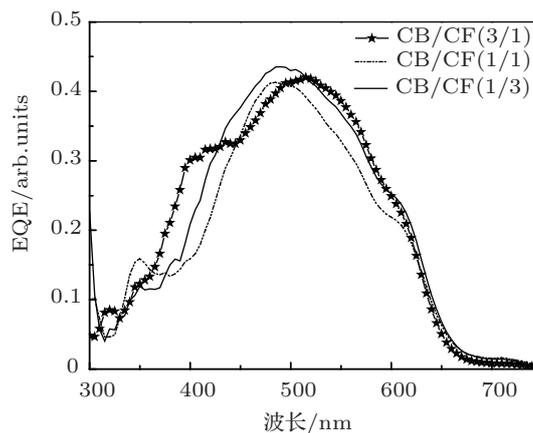


图 3 CB/CF 不同比例混合制备的器件的外量子效率

3.3 不同溶剂活性层的形貌

由于不同溶剂挥发速率及对材料的溶解度都不尽相同, 因此在活性层成膜过程中表面形貌的差异是很大的^[20]. 从图 4(a)—(e) 尺寸都为 $2 \times 2 \mu\text{m}$ 中可看到, 纯 CB 较纯 CF 制备的活性层, 表面较平滑, 且域的尺寸较小, 降低了因溶剂挥发过快而产生 P3HT 的团聚现象. 在纯 CF 溶剂中, 因 CF 蒸发过快形成的域尺寸较大, 增加激子到达异质结的距离, 降低界面面积, 导致低的激子分离效率^[15]. 混合溶剂中 CB/CF(3/1) 制备的活性层表面形貌最好, 表面最平整、相分离尺度最小, 这是因为 P3HT 在以 CB 为主溶剂的溶液中, 具有良好的溶解性, 可增加聚合物间相互作用, 使 P3HT 链有序性排列得到改善, 导致吸收增加和高的空穴迁移率^[17], 而且 PCBM 在此溶液中能较好地有序排列, 使 PCBM 相有效均匀地分散在 P3HT 纤维状的互穿网络结构之中, 这使得复合膜中的空穴和电子的传输更加有效^[6], 并且少量 CF 的加入可控制域的尺寸, 器件性能很大程度上得到了提高.

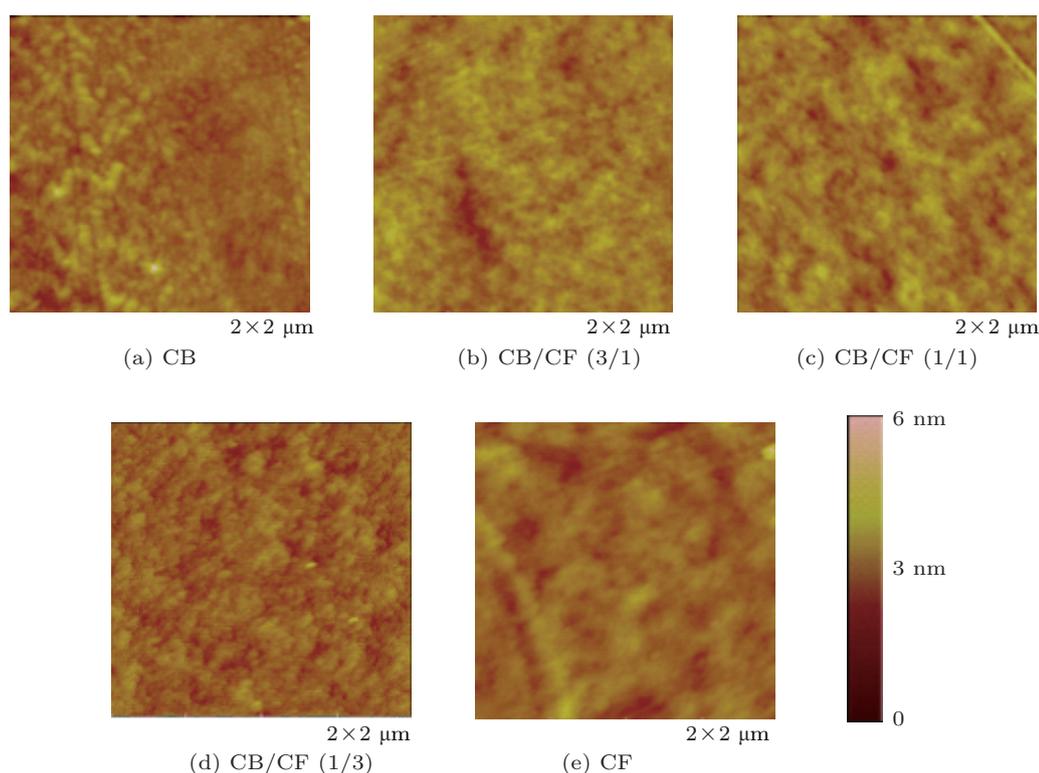


图4 用纯CB、纯CF及不同比例的CB/CF溶剂制备的P3HT:PCBM薄膜的AFM图

4 结论

制备了纯CB溶剂、纯CF溶剂和CB/CF不同比例混合溶剂的P3HT:PCBM体系体异质结有机光伏电池,重点比较了不同比例混合的CB/CF溶剂

对器件性能的影响.结果表明:合适比例的CB/CF混合使P3HT结晶度最好,混合薄膜有序度增加,链间间距减少,跳跃速率增加,载流子迁移率增加,从而降低了薄膜的串联电阻,提高了电池填充因子、短路光电流以及效率.

- [1] Peng B, Guo X, Cui C H, Zou Y P, Pan C Y, Li Y F 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 243308
- [2] Xiao T, Cui W, Anderegg J, Shinar J, Shinar R 2011 *Org. Electron.* **12** 257
- [3] Li G, Shrotriya V, Yao Y, Yang Y 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 043704
- [4] Baek W H, Yang H, Yoon T S, Kang C J, Lee H H, Kim Y S 2009 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93** 1263
- [5] Al-Ibrahim M, Ambacher O 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 201120
- [6] 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** 579
- [7] Yin S G, Yang L Y, Xu X R, Qin W J 2012 *Chin. J. Lumin.* **33** 233 (in Chinese) [印寿根, 杨利营, 许新蕊, 秦文静 2012 发光学报 **33** 233]
- [8] Savenije T J, Kroeze J E, Yang X N, Loos J 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1260
- [9] Li G, Yao Y, Yang H, Shrotriya V, Yang G W, Yang Y 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 1636
- [10] Shaheen S E, Brabec C J, Sariciftci N S 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 841
- [11] Hoven C V, Dang X D, Coffin R C, Peet J, Nguyen T Q, Bazan G C 2010 *Adv. Mater.* **22** E63
- [12] Yao Y, Hou J H, Xu Z, Li G, Yang Y 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 1783
- [13] Chen F C, Tseng H C, Ko C J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 103316
- [14] Yang X N, Duren J K J V, Janssen R A J, Michels M A J, Loos J 2004 *Macromolecules* **37** 2151
- [15] Alem S, Chu T Y, Tse S C, Wakim S, Lu J P, Movileanu R, Tao Y, Bélanger F, Désilets D, Beaupré S, Leclerc M, Rodman S, Waller D, Gaudiana R 2011 *Org. Electron.* **12** 1788
- [16] Ma W L, Yang C Y, Gong X, Lee K, Heeger A J 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1617
- [17] Zhao Y, Xie Z Y, Qu Y, Geng Y H, Wang L X 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 043504
- [18] Sio A D, Madena T, Huber R, Parisi J, Neyshtadt S, Deschler F, Como E D, Esposito S, Hauff E V 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 3536
- [19] Moulé A J, Meerholz K 2008 *Adv. Mater.* **20** 240
- [20] Moulé A J, Meerholz K 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 3028

Effect of mixed solvents on P3HT:PCBM based solar cell*

Yang Shao-Peng[†] Li Na Li Guang Shi Jiang-Bo Li Xiao-Wei Fu Guang-Sheng

(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

(Received 14 June 2012; revised manuscript received 24 July 2012)

Abstract

We fabricate solar cells based on blends of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) as the donor and [6, 6]-phenyl-C60-butyric acid methyl ester (PCBM) as the acceptor using various solvents such as pure chlorobenzene (CB), pure chloroform (CF) and mixed solvent (CB/CF) with different ratios. We investigate the influences of various solvents and mixed solvents with different ratios on the performances of solar cells. The results show that for the device by using a mixed solvent of CB/CF (3/1), its UV-Vis absorption spectrum and external quantum efficiency show a red-shift and its AFM image shows finely structured phase segregation between P3HT and PCBM. We obtain an open circuit voltage of 0.61 V, short circuit current density of 9 mA/cm², fill factor of 57.9%, and power conversion efficiency of 3.2% under irradiation of light with a strength of 100 mW/cm².

Keywords: mixed solvents, phase segregation, red-shift, organic photovoltaic cells

PACS: 47.51.+a, 64.75.Va, 98.62.Py, 88.40.jr

DOI: 10.7498/aps.62.014702

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant Nos. F2010000306, F2012201089), and Hebei Province Department of Education Fund, China (Grant No. ZH2011205).

[†] Corresponding author. E-mail: spyang@hbu.cn