

文章编号: 1000-7032(2012)05-0540-05

## 刮涂法制备聚合物薄膜太阳能电池

吴 江, 谢志元\*

(中国科学院长春应用化学研究所 高分子化学与物理国家重点实验室, 吉林 长春 130022)

**摘要:** 系统地研究了采用刮涂法制备聚合物薄膜太阳能电池时刮涂速度和基底温度对活性层厚度以及形貌的影响。当刮涂速度增加或者基底温度降低时,由于溶液粘度和表面张力的变化导致活性层厚度增加。与旋涂方法相比,刮涂方法制备的活性层薄膜具有更小的粗糙度和精细的相分离结构,从而减少了光伏电池的漏电流并提高了填充因子。利用刮涂方法制备的聚合物太阳能电池能量转换效率达到了4.2%。

**关键词:** 刮涂法; 聚合物太阳能电池; 能量转换效率

中图分类号: O631.23 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20123305.0540

## Polymer Solar Cells Fabricated with Doctor-blade Coating Technique

WU Jiang, XIE Zhi-yuan\*

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

\* Corresponding Author, E-mail: xiezy\_n@ciac.jl.cn

**Abstract:** The poly(3-hexylthiophene):[6,6]-phenyl C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (P3HT:PCBM) bulk-heterojunction polymer solar cells fabricated with doctor-blade coating were studied. It is found that the active layer thickness increases with increasing the coating speed or lowering substrate temperature, which is attributed to the changes of solution viscosity and surface tension. Moreover, the P3HT:PCBM active layer produced by doctor-blade coating demonstrates fine donor-acceptor nanoscale phase separation favoring enhancing exciton dissociation and charge collection. A 4.2% P3HT:PCBM solar cell was fabricated with doctor-blade coating technique.

**Key words:** doctor-blade coating; polymer photovoltaic cells; energy transfer efficiency

### 1 引 言

有机/聚合物太阳能电池因其低廉的制备成本和潜在的高能量转换效率(目前已经超过8%)而成为当前国际上的热点研究领域<sup>[1-3]</sup>。有机/聚合物太阳能电池具有可在柔性衬底上制备、重量轻、可利用卷对卷加工技术制备等优点,这是传统的无机晶体硅太阳能电池所不具备的<sup>[4-7]</sup>。刮

涂法作为一种可与卷对卷加工技术结合的制膜方法,已被应用于染料敏化电池和聚合物太阳能电池的制备中<sup>[8-11]</sup>。与旋涂方法相比,刮涂方法的优点是其在制备薄膜时材料的利用率高(~95%)<sup>[12]</sup>;同时该方法可与卷对卷工艺相结合实现薄膜大面积的制备,具有大面积连续加工薄膜光伏电池的潜力。

在聚合物薄膜太阳能电池中,活性层通常由

收稿日期: 2012-03-07 修订日期: 2012-03-28

基金项目: 国家自然科学基金(60977026); 吉林省科技发展计划(201105029)资助项目

作者简介: 吴江(1982-), 男, 辽宁沈阳人, 主要从事聚合物光伏器件的研究。

E-mail: r\_wuj33@ciac.jl.cn, Tel: (0431)85262391

共轭聚合物和富勒烯衍生物共混形成,活性层的厚度及形态结构对太阳能电池的性能具有重要影响。由于共轭聚合物中激子的扩散长度较短(5~40 nm)<sup>[13-14]</sup>,因此聚合物给体材料和受体材料(富勒烯衍生物)需要形成纳米尺度的互穿网络结构实现激子的有效分离和电荷的收集。当入射光照射到活性层薄膜时,产生的激子在给受体的界面处分离成电子和空穴,并分别通过由给受体材料形成的连续的互穿网络结构传输到阴极和阳极产生电流,而由于激子扩散长度的限制,需要将相分离的程度控制在20 nm范围内以提高激子的分离效率。同时,活性层的厚度也是影响电池性能的重要因素。过薄的活性层薄膜对于入射光的吸收率比较低,并且容易产生较大的漏电流;过厚的活性层薄膜会导致电荷无法导出,影响电池的能量转换效率。因此对影响刮涂薄膜厚度和形态的因素进行研究,制备出厚度和形态最佳的活性层薄膜是非常必要的。

在刮涂制备活性层薄膜过程中,刮刀移动速度、刀口与基底间狭缝的大小、基底表面能、溶液表面张力和溶液浓度等条件对薄膜厚度和形貌具有重要影响<sup>[12,15]</sup>,而且不同的基底温度导致的溶剂挥发速率的不同,也会影响到薄膜的相分离形貌。因此本文对刮涂工艺中刮涂速度和基底温度对活性层薄膜厚度和形貌的影响进行了系统研究,并通过对工艺参数的调节有效控制了活性层薄膜的相分离结构。与旋涂方式相比,刮涂法制备的薄膜经过160℃后退火处理具有更低的均方粗糙度和适合的相分离形貌,从而获得了最佳的能量转换效率。

## 2 实 验

实验中采用铟锡氧化物(ITO)玻璃作为阳极,LiF/Al作为阴极,聚(3,4-烯基二氧噻吩)(PEDOT)掺杂聚苯乙磺酸(PSS)作为阳极界面层,聚3-己基噻吩(P3HT)和富勒烯衍生物(PCBM)的共混物(质量比为1:1)作为活性层。活性材料以氯苯为溶剂,其中P3HT的质量浓度为15 mg/mL。聚合物薄膜太阳能电池的结构为ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al。具体实验方法如下:依次用清洗剂和去离子水对带有ITO电极图案的基板进行表面清洁以除去表面污染物,然后放入干燥箱中烘干;再在ITO玻璃上旋涂

一层30 nm厚的PEDOT:PSS作为阳极界面层,之后放入烘箱中120℃干燥30 min;将带有阳极界面层的ITO基板放置于刮膜机平台上,调节刮涂速度和基底温度,制备不同厚度的P3HT:PCBM活性层;活性层薄膜干燥后,转移至多源有机气相沉积系统中,通过掩模板真空蒸镀LiF(1 nm)/Al(100 nm)阴极;将制备好的器件取出并放入手套箱中,在160℃热台上退火10 min,待器件冷却后取出在大气中测试。所有器件均未封装,电池面积为0.14 cm<sup>2</sup>。参比器件的活性层由旋涂方法制备,旋涂速度为600 r/min。

光伏电池的亮态电流密度-电压(*J-V*)特性在光强为100 mW/cm<sup>2</sup>的AM1.5G的太阳光模拟器照射下测得,采用Keithley 236源表采集数据。薄膜厚度通过DEKTAK 6M台阶仪测得。溶液粘度通过Anton Paar Physical MCR 301旋转流变仪测得。薄膜的原子力显微镜(AFM)形貌图由Seiko SPI3800测得。

## 3 结果与讨论

图1是利用刮涂方法制备活性层薄膜的示意图以及活性层材料的分子式。刮涂法的特性决定了制备出的薄膜厚度会受到刮刀移动速度、刀口与基底间狭缝的大小、基底表面能、溶液表面张力和溶液浓度等条件的影响。当刮刀刮过后,刀口后方为湿润的薄膜,当溶剂挥发完毕会得到干燥的活性层薄膜,干膜的厚度取决于湿膜的厚度,所以在研究刮涂方法对薄膜厚度的影响时我们只需研究刮涂条件对湿膜厚度的影响。

在薄膜的制备过程中,刮涂薄膜的速度、基底温度以及刀口与基底的狭缝大小等工艺参数是比较容易控制的因素。本文中刮涂法和旋涂法所使

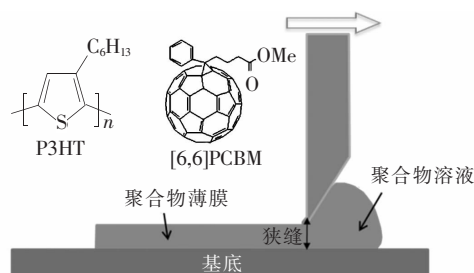


图1 刮涂方法制备活性层薄膜示意图以及活性层材料的分子式

Fig. 1 Schematic of active layer formation via doctor blading and the chemical structures of P3HT and PCBM

用的溶液 P3HT 和 PCBM 的质量浓度为 15 mg/mL, 并且都是在 PEDOT: PSS 基底上制备活性层薄膜, 基底表面能、溶液表面张力和溶液浓度等条件保持一致。我们固定刮刀与基底间的狭缝大小为 400  $\mu\text{m}$ , 以便于更加准确的观察刮涂速度和基底温度对薄膜厚度的影响。

图 2(a) 给出了在不同基底温度下活性层的厚度随刮涂速度变化的关系曲线。由图 2(a) 可以看到, 在不同的基底温度下, 当增加刮刀的移动速度时, 得到的活性层厚度均随刮涂速度的增加而增加。我们认为这是由于剪切速率的改变对聚合物溶液粘度的影响造成的。剪切速率反映了溶液中的速度梯度分布, 在刮涂方法中, 刮刀与溶液最上层的相对移动最大, 在溶液和基底处的相对移动为零。当刮刀运动时, 由于摩擦力和刀口后方拖曳力的存在, 使得最接近刀口的溶液产生一个速度变化  $dv$ 。由于液体的粘性将此力层层传递, 各层液体也相应运动, 形成一个速度梯度  $dv/dr$ , 即剪切速率。在刮涂过程中, 可以将剪切速率定义为  $\dot{\gamma} = v/r$ , 其中  $v$  是刮刀的运动速度,  $r$  为刮刀与基底间的狭缝。当刮涂速度  $v$  增大时, 剪切速率  $\dot{\gamma}$  增大。为了研究剪切速率对聚合物溶液粘度的影响, 我们测量了不同剪切速率下溶液的粘度, 如图 2(b) 所示, 溶液的粘度随着剪切速率的增加而降低。由此, 我们认为在刮涂薄膜时, 刮刀速度的增加使得溶液的粘度降低, 进而导致刮刀附近溶液的拖曳力下降, 当刮刀离开后会有更多的溶液留在刀口后方而不是在拖曳力的作用下被刮刀带走, 从而会得到较厚的湿膜。因此随刮涂速度的增大, 活性层薄膜的厚度呈现出增加的趋势。

如图 2(a) 所示, 当我们固定刮刀移动速度和狭缝的大小时, 随着刮涂时基底温度的升高, 薄膜的厚度减少。我们认为这是由于不同温度下溶剂挥发速度的不同导致的。由于本文中所使用的刮刀是不锈钢材质, 以氯苯为溶剂的溶液在其上是润湿的, 所以在刮涂过程中, 刀口的后缘会形成半月板形状的液面。图 2(c) 给出了在不同基底温度下, 刀口后方的溶液形状的照片。为了使液面的形状变化更易观察, 我们将基底温度的对比调节为 40  $^{\circ}\text{C}$  和 80  $^{\circ}\text{C}$ 。当基底温度由 40  $^{\circ}\text{C}$  升高到 80  $^{\circ}\text{C}$  时, 半月板形状的增加已经产生了肉眼可察觉的变化。我们认为在刮涂过程中基底温度升高

时, 溶剂的挥发速率加快导致刮刀后方半月状液面的表面张力变小, 使得溶液与刮刀的接触角变小, 因此半月状液面沿刮刀垂直方向增加, 使得溶液更多的在刮刀刀口处聚集, 如图 2(c) 所示, 从而使得更多的溶液被刮刀带走, 导致湿膜厚度变薄。

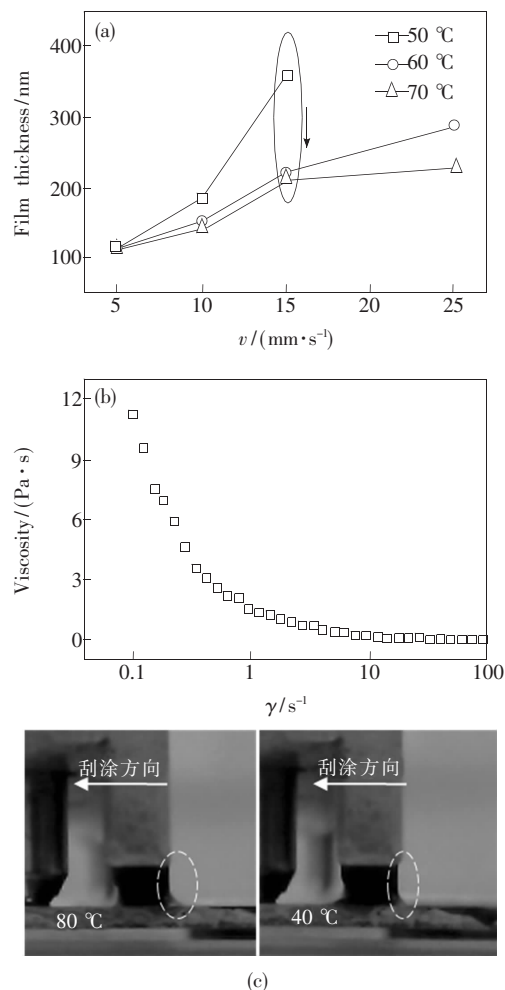


图 2 (a) 不同基底温度下活性层的厚度随刮涂速度变化的关系曲线; (b) P3HT: PCBM 溶液的粘度随着剪切速率变化的曲线; (c) 不同基底温度下, 刮刀后方半月板液面形状的照片。

Fig. 2 (a) Film thickness against the speed at different substrate temperatures; (b) viscosity of P3HT: PCBM solution against shear rate; (c) the photographs of the meniscus formed solution on the trailing edge of the blade with different temperatures.

通过调节上述参数, 我们利用刮涂方法在 60  $^{\circ}\text{C}$  的基底温度和刮涂速度为 15  $\text{mm}/\text{s}$  条件下制备了活性层厚度为 220 nm 的聚合物薄膜太阳能电池。选择该基底温度是因为溶剂的挥发速度可以使薄膜具有较低的粗糙度和较好的相分离形

貌,而薄膜的厚度可以通过刮涂速度来调节。我们同时用旋涂方法制备了具有相同活性层厚度的电池进行对比。图3是刮涂法和旋涂法制备的220 nm厚的活性层薄膜经过160 °C后退火10 min处理后的原子力图。从原子力形貌图3(a)、3(c)可以观察到,刮涂方法制备的活性层薄膜均方粗糙度(RMS)只有8.8 nm,与旋涂方法制备的活性层12.4 nm的均方粗糙度相比得到明显降低。从原子力相图3(b)、3(d)可以看出,刮涂方法制备的活性层薄膜相分离尺度更小和更加均匀,这有利于提高激子的分离效率。

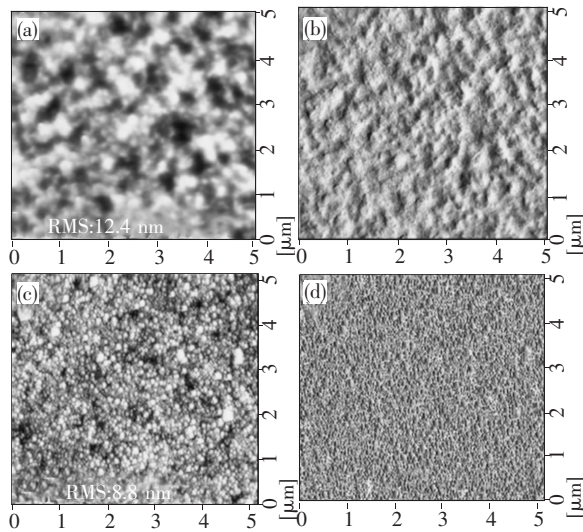


图3 P3HT:PCBM薄膜的原子力图。(a)旋涂薄膜形貌图;(b)旋涂薄膜相图;(c)刮涂薄膜形貌图;(d)刮涂薄膜相图。

Fig.3 AFM images of the P3HT:PCBM active layer. (a) Morphology image of spin coated film; (b) phase image of spin coated film; (c) morphology image of doctor bladed film; (d) phase image of doctor bladed film.

图4给出了利用刮涂法和旋涂法制备的活性层厚度为220 nm的聚合物薄膜太阳能电池的亮态电流密度-电压特性曲线。利用刮涂方法和旋

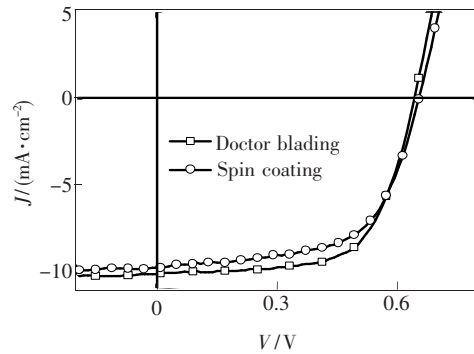


图4 利用旋涂和刮涂方法制备的太阳能电池的亮态电流密度-电压曲线

Fig.4 Illuminated  $J$ - $V$  characteristics of the P3HT:PCBM solar cells made with spin coating and doctor-blading techniques

涂方法制备的太阳能电池具有相近的开路电压,分别为0.64 V和0.65 V。采用旋涂方法制备的电池短路电流为9.7 mA/cm<sup>2</sup>,填充因子为0.6,能量转换效率为3.84%。而由于刮涂方法制备的薄膜具有更低的粗糙度和较好的相分离尺寸(图3),使得其短路电流和填充因子较旋涂法制备的器件略高,分别达到了10.1 mA/cm<sup>2</sup>和0.65,能量转换效率达到4.2%。

## 4 结 论

对利用刮涂方法制备聚合物薄膜太阳能电池进行了系统研究。研究发现,由于溶液的粘度随剪切速率的增加而降低,导致刮涂方法制备的活性层薄膜厚度随刮刀移动速度加快而增加;基底温度的升高会导致刮刀后方半月板形状液面表面张力和接触角变小,造成溶液更多的在刮刀处聚集,使得薄膜的厚度减小。通过调节以上参数,可以在调节薄膜厚度的同时对薄膜的形貌加以控制从而得到相分离尺度更精细的活性层薄膜。所制备的活性层厚度为220 nm的聚合物薄膜太阳能电池,其能量转换效率达到了4.2%。

## 参 考 文 献:

- [1] Dou Letian, You Jingbi, Yang Jun, *et al.* Tandem polymer solar cells featuring a spectrally matched low-bandgap polymer [J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(3):180-185.
- [2] Liang Yongye, Xu Zheng, Xia Jiangbin, *et al.* For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4% [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(20):E135-E138.
- [3] Li G, Shrotriya V, Huang J S, *et al.* High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends [J]. *Nat. Mater.*, 2005, 4(11):864-868.

- [ 4 ] Li Gang, Zhu Rui, Yang Yang. Polymer solar cells [J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(3):153-161.
- [ 5 ] Aernouts T, Aleksandrov T, Giroto C, *et al.* Polymer based organic solar cells using ink-jet printed active layers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(3):033306-1-3.
- [ 6 ] Krebs F C, Jorgensen M, Norrman K, *et al.* A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing—First public demonstration [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, 93(4): 422-441.
- [ 7 ] Shaheen S E, Radspinner R, Peyghambarian N, *et al.* Fabrication of bulk heterojunction plastic solar cells by screen printing [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(18):2996-2998.
- [ 8 ] Ding I K, Melas-Kyriazi J, Cevey-Ha N L, *et al.* Deposition of hole-transport materials in solid-state dye-sensitized solar cells by doctor-blading [J]. *Organic Electronics*, 2010, 11(7):1217-1222.
- [ 9 ] Hoth C N, Schilinsky P, Choulis S A, *et al.* Printing highly efficient organic solar cells [J]. *Nano Lett.*, 2008, 8(9): 2806-2813.
- [ 10 ] Hoth C N, Choulis S A, Schilinsky P, *et al.* On the effect of poly(3-hexylthiophene) regioregularity on inkjet printed organic solar cells [J]. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19(30):5398-5404.
- [ 11 ] Hoth C N, Choulis S A, Schilinsky P, *et al.* High photovoltaic performance of inkjet printed polymer: Fullerene blends [J]. *Adv. Mater.*, 2007, 19(22):3973-3978.
- [ 12 ] Krebs F C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, 93(4):394-412.
- [ 13 ] Peumans P, Yakimov A, Forrest S R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 93(7):3693-3727.
- [ 14 ] Stevens M A, Silva C, Russell D M, *et al.* Exciton dissociation mechanisms in the polymeric semiconductors poly(9,9-dioctylfluorene) and poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole) [J]. *Phys. Rev. B*, 2001, 63(16):165213-1-18.
- [ 15 ] Schmidt-Hansberg B, Do H, Colmann A, *et al.* Drying of thin film polymer solar cells [J]. *Eur. Phys. J. Special Topics*, 2009, 166(1):49-53.