

文章编号: 1000-7032(2015)04-0443-06

不同环境压强下溶剂退火对聚合物太阳能电池性能的影响

郑力华, 张 健, 邢 聪, 周 发, 许文鹏, 李传南*

(集成光电子学国家重点联合实验室 吉林大学电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 通过改变溶剂退火时的环境压强控制溶剂的蒸发速率, 在不同压强下进行加压溶剂退火制备了基于聚-3-己基噻吩: 富勒烯衍生物(P3HT: PCBM)的体异质结聚合物太阳能电池。X射线衍射(XRD)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)以及原子力显微镜(AFM)的测试结果表明, 增大溶剂退火的环境气压改善了薄膜的结晶度, 增强了有源层的光吸收, 提高了P3HT和PCBM的相分离程度, 更有利于激子的解离和载流子传输。与在常压下溶剂退火相比, 在2.0 MPa压强下对有源层进行溶剂退火的器件的光电转换效率提高了29%, 达到了3.69%。

关键词: 聚合物太阳能电池; 环境压强; 加压溶剂退火

中图分类号: TM914.4 文献标识码: A DOI: 10.3788/fjxb20153604.0443

Effect of Variation in Environmental Pressure of Solvent Annealing on The Performance of Polymer Solar Cells

ZHENG Li-hua, ZHANG Jian, XING Cong, ZHOU Fa, XU Wen-peng, LI Chuan-nan*

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding Author, E-mail: licn@jlu.edu.cn

Abstract: Polymer solar cells based on blends of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) were fabricated by solvent annealing under different environmental pressures. The performance of the solar cells were tested by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) images and absorption spectra. By increasing the environmental pressure of solvent annealing, the optical absorption of the active layer was enhanced, the crystallinity of the active layer and the phase segregation of P3HT and PCBM were improved, which facilitated photogenerated exciton dissociation and charge-carrier transport. The power conversion efficiency of the polymer solar cell fabricated by solvent annealing under 2.0 MPa is 3.69%, which is 29% higher than that of the one fabricated under atmosphere pressure.

Key words: polymer solar cells; environmental pressure; solvent annealing under high pressure

1 引 言

聚合物太阳能电池(Polymer solar cell, PSC)具有工艺简单、成本低、可制作于柔性衬底等优

点^[1-4]。但是与无机材料太阳能电池相比, PSC的光电转换效率(Power conversion efficiency, PCE)仍然比较低, 距实用化尚有一定的距离。为提高PSC器件的效率, 人们从新材料合成^[5]、器件结构

收稿日期: 2015-01-15; 修订日期: 2015-02-11

基金项目: 国家自然科学基金(61177025, 61275024); 吉林省科技发展计划(20130102009JC)资助项目

改进^[2,4]、有源层微观结构及形貌改善^[6-8]、电极缓冲层优化^[9]等方面进行了研究和探索。研究表明,由给体和受体材料混合制备的体异质结有源层,其内部的微观结构和表面形貌对PSC的器件性能有关键性的影响。目前普遍认为,对有源层进行退火处理能够有效改善有源层形貌,提高相分离程度,促进激子在给、受体界面的解离,进而提高电池的PCE等性能。

目前常用的退火方式有热退火(Thermal annealing, TA)^[10-11]、溶剂退火(Solvent annealing, SA)^[7,12-14]以及将两种工艺相结合的双重退火^[15-16]。其中SA工艺通常是将旋涂在衬底上的有源层放置在密闭玻璃器皿中慢慢晾干,通过改变残余溶剂的蒸发速率来控制有源层的固化时间,达到调控薄膜的自组装过程、改善体异质结有源层结晶度和表面形貌的目的。与TA相比,SA具有工艺简单、调控手段灵活等优点,在PSC器件的制备过程中得到广泛应用。目前在SA工艺中主要通过采用不同的有机溶剂^[17]、改变SA环境温度^[7]、控制有源层的旋涂时间以及晾干时间^[6]等方法控制溶剂的蒸发速率。早在2005年,已有人通过提高固化过程中溶剂蒸气的压强来改善P3HT薄膜的结晶度^[18],但通过改变环境压强来控制SA过程中溶剂蒸发速率的研究还较少。Yang等^[19]研究了4.7 MPa CO₂气体压强下溶剂退火对P3HT:PCBM体异质结有源层相分离和表面形貌的影响,但该文献只对单一压强下不同退火时间的器件特性进行了分析,并且所制备的PSC的最高效率仅为2.47%。因此,研究不同环境压强下SA处理对有源层结晶度、相分离度及表面形貌的影响,并提高PSC器件的整体性能是有意义的。

本文以1,2-二氯苯作为P3HT和PCBM混合物的溶剂,将旋涂了有源层后的样品放置在不锈钢密封罐中并向其中充入高纯N₂气,通过改变N₂气的压强来控制有源层中1,2-二氯苯溶剂的蒸发速率,在不同环境压强下对有源层进行溶剂退火,制备了基于P3HT:PCBM的聚合物太阳能电池。利用X射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)、紫外分光光度计对不同环境压强下SA处理的聚合物有源层薄膜进行了测试与表征,探讨了高压SA处理对聚合物太阳能电池性能影响的内在原因。

2 实 验

所制备的PSC器件的结构为ITO/MoO₃/P3HT:PCBM/LiF/Al。首先将铟锡氧化物(ITO)玻璃(深圳南玻显示器件科技有限公司)分别在丙酮、异丙醇、去离子水中超声清洗,并将烘干的ITO玻璃紫外-臭氧处理10 min。然后,采用文献[20]中的方法在ITO玻璃上制备MoO₃阳极缓冲层,以钼酸铵((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)为前驱体配制浓度为5 g/L的MoO₃溶液,以3 000 r/min的转速将其旋涂在ITO玻璃衬底上并在130 ℃条件下退火15 min。将P3HT(Rieke Metals)和PCBM(American Dye Source)以1:1的质量比溶解在1,2-二氯苯溶剂中,浓度为25 mg/mL,在常温下磁力搅拌48 h,用孔径为0.45 μm的尼龙滤膜过滤后,在手套箱中以900 r/min的转速旋涂有源层。

实验中采用的加压装置如图1所示。把旋涂了P3HT:PCBM有源层的样品放入加盖的培养皿中,然后将其从手套箱转移到不锈钢密封罐中并充入不同压强的高纯N₂气,在不同的环境压强下对有源层进行溶剂退火。为确保有源层薄膜完全晾干,溶剂退火的时间约为12 h。退火后,用台阶仪(Ambios Technology, XP-2 stylus profilometer)测得的有源层厚度约为230 nm。最后,在真空度为6 × 10⁻⁴ Pa的条件下蒸镀厚度为1.5 nm的LiF和100 nm的Al电极。

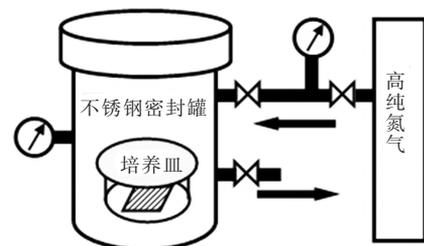


图1 P3HT:PCBM有源层高压处理装置示意图

Fig. 1 Schematic of the high pressure treatment for P3HT:PCBM

实验中采用计算机控制的数字源表(Keithley, 2400)在100 mW/cm²的AM1.5G模拟太阳光(氙灯,CHF-XM-500 W)下或暗箱中测量器件的J-V特性曲线。分别采用X射线衍射系统(Rigaku, Ultima IV)、原子力显微镜(Veeco, Dimension Icon System with Tapping-mode)、紫外分

光光度计(Shimadzu, UV-3600)和量子效率测试系统(Zolix, Solar Cell Scan 100)测量有源层的XRD图谱、AFM图像、吸收光谱和器件的外量子效率(EQE)。所有测试均在大气、常温下进行。

3 结果与讨论

实验中在不同环境压强下对 P3HT:PCBM 有源层进行 SA 处理并制备了相应的 PSC 器件,在 100 mW/cm^2 光照和暗态条件下测量了器件的 J - V 特性。图 2(a)、(b) 是 0.1(常压), 1.0, 2.0, 3.0 MPa 条件下制备的 PSC 器件的 J - V 特性曲线。表 1 列出了图 2(a) 中 J - V 曲线对应的开路电压 V_{oc} 、短路电流密度 J_{sc} 、填充因子 FF 、光电转换效率 η_{PCE} 以及串联电阻 R_s 和并联电阻 R_{sh} 等参数。从上述图表可看出,在高压下进行溶剂退火的器件,

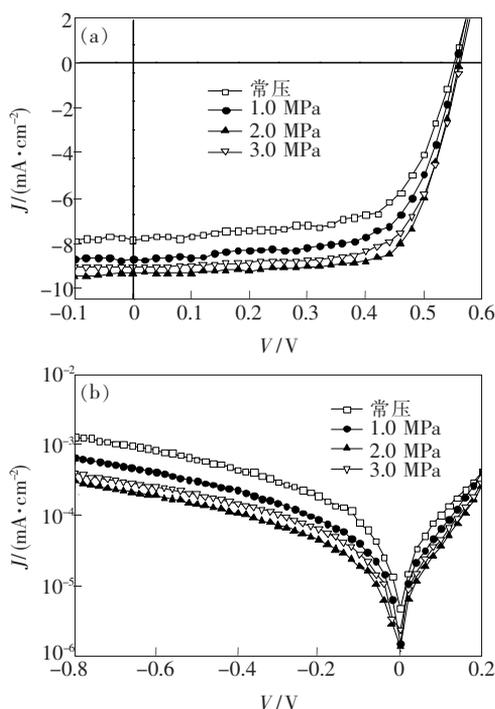


图2 PSC 器件在光照下(a)和暗态时(b)的 J - V 特性曲线

Fig. 2 J - V characteristics of the PSC devices under illumination (a) and in the dark (b)

表1 PSC 器件的性能参数

Table 1 Parameters of PSC devices

压强/MPa	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\eta_{PCE}/\%$	$FF/\%$	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{sh}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0.1	0.55	8.10	2.85	64	4.25	455
1.0	0.55	8.95	3.18	65	3.28	1 032
2.0	0.56	9.23	3.69	71	2.65	2 778
3.0	0.57	9.00	3.57	70	2.98	1 923

其各项参数均优于常压条件下制备的 PSC 器件,其中 J_{sc} 和 FF 的增长较为明显,并在 2.0 MPa 条件下达到最佳值,相应的 J_{sc} 、 FF 和 η_{PCE} 分别为 9.23 mA/cm^2 、71% 和 3.69%。该结果表明增大 SA 的环境压强对有源层自组装过程产生了有利的影响,降低了器件的 R_s ,提高了 J_{sc} 。另外,由图 2(b) 可以看出,在加压条件下对有源层进行 SA 处理,器件的反向漏电流下降了一个数量级(在反向偏压为 0.8 V 时由 10^{-2} 降至 10^{-3}),增大了 R_{sh} ,提高了 FF 。

值得注意的是,随着 SA 环境压强由 0.1 MPa (常压)增加到 3.0 MPa, V_{oc} 从 0.55 V 增至 0.57 V。而通常情况下,由于有源层与电极存在接触空隙等问题, PSC 器件在溶剂退火后的 V_{oc} 一般会下降(0.1 ~ 0.2 V)^[12,21]。因此,由图 2 和表 1 中 V_{oc} 的变化可以初步推断,与常压 SA 相比,加压 SA 对有源层的表面形貌亦产生了有益的影响,使有源层表面与电极的接触更加紧密,降低了 R_s 并提高了 V_{oc} ,因此使 J_{sc} 和 FF 也得到了提高。

为探讨加压 SA 改善 PSC 器件性能的机理,我们首先对加压 SA 处理的有源层进行了 XRD 测试,结果如图 3 所示。图中 $2\theta \approx 5^\circ$ 和 30° 的峰位分别对应 P3HT(100)面(烷基侧链方向)^[10,22] 和 ITO^[10]的衍射峰。对比图 3 中 $2\theta \approx 5^\circ$ 处的衍射峰可知,在 1.0, 2.0, 3.0 MPa 条件下制备的有源层中, P3HT 在(100)方向上的衍射峰强度比常压条件下分别提高了 9.5%、21.3% 和 30%。该峰位衍射强度的增强表明,增加有源层溶剂退火的环境压强可以使有源层中的 P3HT 沿烷基侧链方向的排列更加有序,提高了薄膜的结晶度,更有利于光生载流子(尤其是空穴)的传输;同时结晶度的改善增强了薄膜的致密性,减小了器件的反向漏电流。

XRD 测试结果表明,增大 SA 的环境压强可以提高有源层内 P3HT 分子排列的有序性。而聚合物分子链的有序排列(层内)和有序堆积(层间)

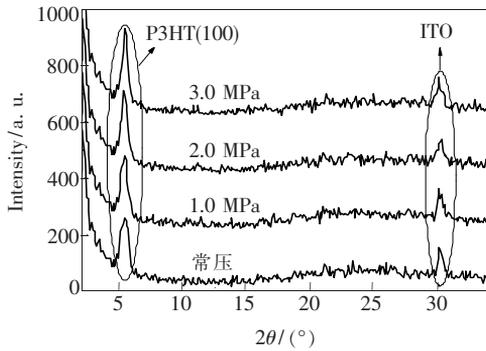


图 3 不同环境压强下溶剂退火制备的 P3HT:PCBM 有源层的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of P3HT:PCBM films fabricated by solvent annealing under different environmental pressures

能有效增强聚合物分子间的相互作用,增加共轭长度,降低 π - π^* 跃迁的能带间隙^[23]。从有源层的吸收光谱(图 4)中可看出,随着 SA 环境压强的增大,吸收光谱红移,并且在 P3HT 的 π - π^* 吸收峰 515, 555, 605 nm 附近的光吸收强度明显增大。可见提高 SA 过程中的环境压强增大了有源层薄膜在可见光及近红外范围的光吸收,增强了 π - π^* 光学跃迁,产生了更多的光生激子。

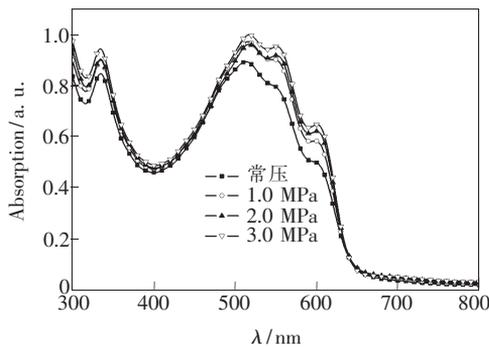


图 4 不同环境压强下溶剂退火制备的 P3HT:PCBM 有源层的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of P3HT:PCBM films fabricated by solvent annealing under different environmental pressures

为进一步研究不同环境压强下 SA 处理对有源层表面形貌的影响,我们对不同环境压强下溶剂退火制备的有源层进行了 AFM 测试,结果如图 5 所示。在加压 SA 处理后,有源层晶粒尺寸的变化并不明显,但随着退火环境压强的升高,薄膜的表面起伏有较显著的增大。在 1.0 MPa 下 SA 处理的有源层表面的均方根粗糙度 (RMS) 为 8.59 nm,比常压下 (6.77 nm) 增加了约 27%;进一步

增大环境压强,薄膜的 RMS 虽有所增长但增幅明显变缓。实验结果表明:加压 SA 可以增加薄膜表面的粗糙度,使 SA 工艺后蒸镀的 LiF/Al 与有源层形成更紧密的接触,降低了器件的 R_s ,增加了 J_{sc} 。

退火过程中 P3HT:PCBM 共混层的 RMS 变大,通常是由 P3HT 和 PCBM 相分离引起的 PCBM 团聚造成的^[6,24]。因此根据实验中有源层 RMS 的变化可以推断:SA 环境压强的增大延长了有源层的自组装过程,促进了 P3HT 和 PCBM 共混层的相分离,有助于光生激子在相分离界面的解离。

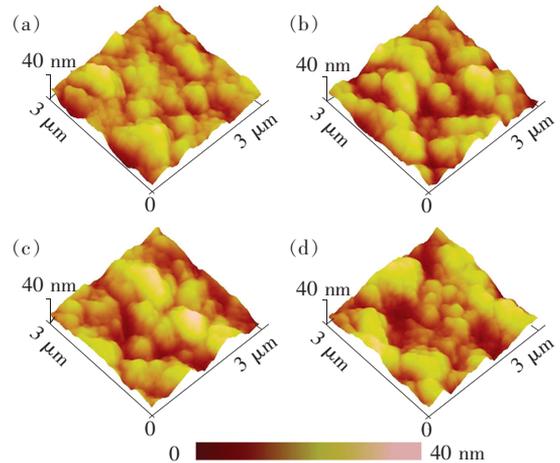


图 5 不同环境压强下溶剂退火制备的 P3HT:PCBM 有源层在 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ 范围内的 AFM 3D 形貌图。(a) 常压 (0.1 MPa), RMS: 6.77 nm; (b) 1.0 MPa, RMS: 8.59 nm; (c) 2.0 MPa, RMS: 8.95 nm; (d) 3.0 MPa, RMS: 9.23 nm。

Fig. 5 AFM 3D images of P3HT:PCBM films fabricated by solvent annealing under different environmental pressures. (a) 0.1 MPa, RMS: 6.77 nm. (b) 1.0 MPa, RMS: 8.59 nm. (c) 2.0 MPa, RMS: 8.95 nm. (d) 3.0 MPa, RMS: 9.23 nm. AFM scan range is $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$.

通过上述对有源层的测试发现,加压 SA 处理可以提高有源层的结晶度和相分离度,增强了薄膜的光吸收,因此器件的 J_{sc} 和 η_{PCE} 获得显著提高。但是器件的 J - V 特性曲线(图 2)显示,当压强超过 2.0 MPa 时,器件的 J_{sc} 和 η_{PCE} 反而减小。我们认为,这是由于过高的环境压强导致 1,2-二氯苯溶剂的蒸发速率过低造成的。较低的溶剂蒸发速率使自组装过程延长,有源层相分离度过高,相区尺寸超过了光生激子的扩散长度,激子在到达相分离界面之前复合,增大了激子复合率,导致

PSC 器件的 J_{sc} 和 η_{PCE} 降低。由外量子效率 (EQE) 的测试结果 (图 6) 可以看出, 在环境压强由常压增至 2.0 MPa 的过程中, EQE 逐渐增大, 其变化趋势与光吸收谱 (图 4) 基本一致。当压强增加到 3.0 MPa 时, 虽然可见光范围内的光吸收强度有所增加, 但是 EQE 有较大幅度的降低, 说

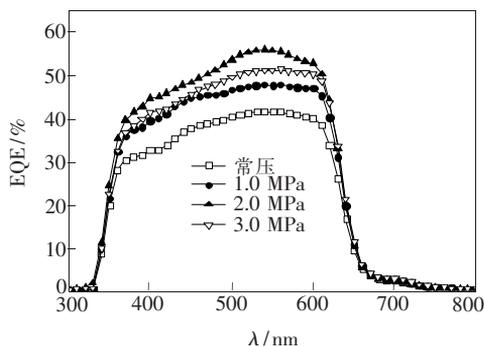


图 6 不同环境压强下溶剂退火制备的 PSC 器件的 EQE
Fig. 6 EQE of the PSC devices fabricated by solvent annealing under different environmental pressures

明出现了新的机制使有源层内的激子复合率增加。

4 结 论

通过改变溶剂退火过程中的环境压强来控制有机溶剂的蒸发速率, 对有源层的自组装过程实行进一步的调控, 在不同环境压强下制备了基于 P3HT: PCBM 的聚合物太阳能电池。测量结果表明, 加压溶剂退火使器件性能得到了明显的提高, 在 2.0 MPa 压强下制备的器件的光电转换效率达到了 3.69%, 比常压下提高了约 29%。提高溶剂退火的环境压强, 一方面提高了有源层的光吸收, 增加了光生载流子的数量; 另一方面提高了有源层的结晶度和相分离程度, 有利于光生激子的解离和载流子的传输。但环境压强过高会导致有源层的相分离程度过大, 激子复合率升高, 反而使器件的光电转换效率下降。

参 考 文 献:

- [1] Dou L, You J, Hong Z, *et al.* A decade of organic/polymeric photovoltaic research [J]. *Adv. Mater.*, 2013, 25(46): 6642-6671.
- [2] You J, Dou L, Hong Z, *et al.* Recent trends in polymer tandem solar cells research [J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2013, 38(12):1909-1928.
- [3] Li G, Shrotriya V, Yao Y, *et al.* Manipulating regioregular poly (3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester blends—Route towards high efficiency polymer solar cells [J]. *J. Mater. Chem.*, 2007, 17(30): 3126-3140.
- [4] He Z C, Zhong C M, Su S J, *et al.* Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure [J]. *Nat. Photon.*, 2012, 6(9):591-595.
- [5] Soci C, Hwang I W, Moses D, *et al.* Photoconductivity of a low-bandgap conjugated polymer [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17(4):632-636.
- [6] Li G, Shrotriya V, Huang J, *et al.* High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends [J]. *Nat. Mater.*, 2005, 4(11):864-868.
- [7] Hu Z Y, Zhang J J, Zhu Y J. High-performance and air-processed polymer solar cells by room-temperature drying of the active layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102(4):043307-1-4.
- [8] Wu J, Xie Z H. Polymer solar cells fabricated with doctor-blade coating technique [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(5):540-544 (in Chinese).
- [9] Li J Q, Liu C X, Guo W B. Role of solution-processed V₂O₅ in organic solar cell [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2013, 34(9):1245-1249 (in Chinese).
- [10] Ma W, Yang C, Gong X, *et al.* Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15(10):1617-1622.
- [11] Li G, Chu C W, Shrotriya V, *et al.* Efficient inverted polymer solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(25): 253503-1-3.
- [12] Li G, Yao Y, Yang H, *et al.* "Solvent annealing" effect in polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and methanofullerenes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17(10):1636-1644.

- [13] Chen F C, Ko C J, Wu J L, *et al.* Morphological study of P3HT:PCBM blend films prepared through solvent annealing for solar cell applications [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2010, 94(12):2426-2430.
- [14] Mihailetchi V D, Xie H, de Boer B, *et al.* Origin of the enhanced performance in poly(3-hexylthiophene):[6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester solar cells upon slow drying of the active layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(1):012107-1-3.
- [15] Sekine N, Chou C H, Kwan W L, *et al.* ZnO nano-ridge structure and its application in inverted polymer solar cell [J]. *Org. Electron.*, 2009, 10(8):1473-1477.
- [16] Chen F C, Tseng H C, Ko C J. Solvent mixtures for improving device efficiency of polymer photovoltaic devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(10):103316-1-3.
- [17] Shaheen S E, Brabec C J, Sariciftci N S, *et al.* 2.5% efficient organic plastic solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78(6):841-843.
- [18] Kim D H, Park Y D, Jang Y, *et al.* Solvent vapor-induced nanowire formation in poly(3-hexylthiophene) thin films [J]. *Macromol. Rapid Commun.*, 2005, 26(10):834-839.
- [19] Kokubu R, Yang Y. Vertical phase separation of conjugated polymer and fullerene bulk heterojunction films induced by high pressure carbon dioxide treatment at ambient temperature [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14(23):8313-8318.
- [20] Murase S, Yang Y. Solution processed MoO₃ interfacial layer for organic photovoltaics prepared by a facile synthesis method [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24(18):2459-2462.
- [21] Campoy-Quiles M, Ferenczi T, Agostinelli T, *et al.* Morphology evolution *via* self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer: fullerene solar cell blends [J]. *Nat. Mater.*, 2008, 7(2):158-164.
- [22] Huang J H, Yang C Y, Hsu C Y, *et al.* Solvent-annealing-induced self-organization of poly(3-hexylthiophene), a high-performance electrochromic material [J]. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2009, 1(12):2821-2828.
- [23] Kim Y, Cook S, Tuladhar S M, *et al.* A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: fullerene solar cells [J]. *Nat. Mater.*, 2006, 5(3):197-203.
- [24] Yang X, Loos J, Veenstra S C, *et al.* Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells [J]. *Nano Lett.*, 2005, 5(4):579-583.



郑力华(1988 -),男,河南商丘人,硕士研究生,2012年于河南大学获得学士学位,主要从事聚合物太阳能电池方面的研究。
E-mail: 870291803@qq.com



李传南(1969 -),男,江西莲花人,教授,2001年于吉林大学获得博士学位,主要从事有机半导体器件和集成电路设计方面的研究。
E-mail: licn@jlu.edu.cn