论文

双重优化对基于 P3HT:PCBM 有机太阳能电池效率的提高

杨少鹏*, 史江波, 鲁超群, 韩凌洁, 李光, 李晓苇, 傅广生

河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002

*联系人, E-mail: spyang@hbu.edu.cn

收稿日期: 2013-08-19; 接受日期: 2013-09-27

河北省自然科学基金(编号: F2010000306, F2012201089, A2011201008)和河北省教育厅重点项目(编号: ZH2011205)资助项目

摘要 有效提高太阳能电池对光的吸收效率是提高太阳能电池能量转换效率的重要因素. 在以 poly(3-hexylthiophene)(P3HT) 为电子给体材料, [6,6]-phenyl C60-butyric acid methyl ester (PCBM) 为电子受体材料的有机太阳能电池中, Poly-(3, 4-ethylenedioxythiophene):poly (styrenesulfonate)(PEDOT:PSS) 与活性层之间插入不同厚度的 P3HT 层, 并在 P3HT 层最佳厚度的基础上, 进一步在活性层中掺杂不同比例的 Ag 纳米粒子, 双重优化了电池器件. 当插入 45 nm 的 P3HT 层及掺杂质量比为 5% 的 Ag 纳米粒子时活性层薄膜的形貌及内部结构得到了改善, 电池对光的吸收, 及外量子效率得到了显著地提高, 并出现红移现象. 在 25°C, 光强为 100 mW/cm² 的条件下测量其短路电流密度 J_{SC} 为 11.21 mA/cm², 能量转化效率 PCE 为 3.79%.

关键词 P3HT 层, Ag 纳米粒子, 能量转换效率, 聚合物太阳能电池

PACS: 82.35.Jk, 88.40.jr, 84.60.Jt

doi: 10.1360/SSPMA2013-00043

1 引言

随着近年来新能源产业的不断发展, 有机太阳能电池, 尤其是聚合物太阳能电池, 因其低成本、质量轻便、易加工及材料可控等特点更加受到了人们的关注^[1–3]. 然而因为较低的光电转化效率及使用寿命, 使得其不能投入商业化生产而服务于社会. 近年来, 国内外的许多相关领域研究者从多方面研究来提高聚合物太阳能电池的性能, 例如: 混合溶剂处理, 热

处理, 有机添加剂处理, 以及反向结构电池的制备, 等等. 这些方法优化了活性层薄膜的形貌及内部结构, 减小了电池的电阻, 有效地增加了自由电荷在电池中的产生及传输效率, 延长了电池的寿命^[4–7]. 就聚合物太阳能电池的光电转换效率而言, 已经超过了 10%^[8]. 在之前的研究中, 器件的内量子效率已经接近 100%, 要使得有机太阳能电池获得更高的光电转换效率, 最关键的因素是提高太阳能电池对入射光的吸收能力^[9]. 以金属纳米颗粒在聚合物电池中的掺

引用格式: 杨少鹏, 史江波, 鲁超群, 等. 双重优化对基于 P3HT:PCBM 有机太阳能电池效率的提高. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2014, 44: 311–316
Yang S P, Shi J B, Lu C Q, et al. Dual optimization for power conversion efficiency of polymer solar cells based on P3HT:PCBM (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2014, 44: 311–316, doi: 10.1360/SSPMA2013-00043

杂来提高电池对入射光的吸收, 已是人们广泛研究的对象, 如纳米铝, 纳米金等^[10,11]. 由于入射光的电磁场和金属纳米粒子表面附近的电荷产生共振相互作用引起的局域表面等离子共振, 使得纳米粒子周围电磁场增强, 而增强了电池对光的吸收能力. 近期一些研究发现, 影响 P3HT 和 PCBM 体异质结电池效率提高的一个重要原因是 P3HT 在靠近阴极的部分富集, 而 PCBM 则在靠近阳极 ITO 的部分富集, 这与理想状态下电池活性层内给受体材料的分布相反, 使得电池的电阻增加从而限制了 PCE 的提高^[12]. 在 PEDOT:PSS 和活性层之间插入适当厚度的 P3HT, 能够平衡给受体材料的分布, 使得活性层中本体异质结能够产生良好的垂直相分离, 同时减小有机层的电阻, 有效地增加电子给体对阳光的吸收, 提供更多的载流子, 从而增加电池的短路电流^[13]. 本文中, 我们采取了共同优化的方式, 在器件制作过程中 PEDOT:PSS 和活性层之间插入一层 P3HT 后, 继而在活性层中掺杂了不同质量比的 Ag 纳米粒子. 通过对 P3HT 层的厚度及所掺杂的 Ag 纳米粒子质量的控制变量研究, 使得适当的 P3HT 层厚度与 Ag 纳米粒子的质量比能够显著地增强电池对光的吸收, 减小电池的电阻, 从而提高 PCE. 我们对这一优化过程中的物理机理进行了简要的分析, 为器件的制备提供了重要的实践指导与理论依据.

2 实验方法

实验中所制备的基于 P3HT:PCBM 的聚合物太阳能电池器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT/P3HT:PCBM(加入不同质量比的 Ag NPs)/LiF/Al(如图 1 所示). 将 P3HT 与 PCBM 以 1:1 的质量比混合, 再加入不同质量比的 Ag 纳米粒子, 分别溶于氯苯中, 就 P3HT:PCBM 计算, 浓度为 20 mg/ml. 这里定义的 Ag 的掺杂比为 Ag 粒子的质量与活性材料质量的比值. 将溶液置于摇床震荡至少 8 h, 直到所有溶质完全溶解及纳米粒子均匀分布在溶液中.

ITO 基片的清洗: 将方阻为 11 Ω/sq 的阳极 ITO 透明导电玻璃刻蚀后用洗涤剂、超纯净水、丙酮、乙醇及异丙醇各超声清洗 10 min, 用 N_2 吹干, 经 UV-ozone 处理 5 min 后移入手套箱(MIKROUNA(中国)Universal 系列, 水和氧的含量均小于 10 ppm)中备用.

图 1 (网络版彩图)太阳能电池结构示意图
Figure 1 (Color online) Schematic of the PSCs structure.

在 ITO 上旋涂 40 nm 的 PEDOT:PSS (Clevios P VP. AI 4083 与异丙醇 5:1 稀释)^[14], 130°C 下退火处理 10 min. 然后在 PEDOT:PSS 层上旋涂 P3HT 层(控制旋涂的转速使得 P3HT 层厚度可达到 15 nm, 30 nm, 45 nm 及 60 nm), 接着 150°C 退火处理 10 min. 最后在 P3HT 层上旋涂 100 nm 的活性层 150°C 退火 20 min. 在 5×10^{-4} Pa 的真空环境下, 先蒸镀 1 nm 的 LiF, 再蒸镀 200 nm 的 Al 作为电池阴极(蒸镀速率及膜厚由 FTM-V 型监控仪监测). 由此得到面积为 0.16 cm^2 的电池. 将电池在 150°C 下后退火 10 min 进行性能测试.

P3HT 和 PCBM 均购自 Luminescence Technology. PEDOT: PSS 购自 H. C. Stark 公司. Ag 纳米粒子购自北京德科岛金公司, 粒子直径为 20 nm, 纯度约为 99%. 在室温 25°C, 光强为 100 mW/cm^2 的太阳光模拟器(日本 SAN-EI, ELS 155 (XE))照射下, 用数字源表(Keithley 2400)收集器件的 $J-V$ 特性曲线数据. 吸收谱和外量子效率分别用 U-4100 Spectrophotometer 和 QE-ICPE 3000 测得. 薄膜厚度通过探针轮廓仪(型号 Veeco Dektak 150)测量.

3 结果及讨论

3.1 插入 P3HT 层对器件的优化

在实验中聚合物太阳能电池以 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al 为结构基础, 分别制备了在 PEDOT:PSS 与活性层之间插入 15 nm, 30 nm, 45 nm, 60 nm P3HT 层的电池器件以及一组未插入 P3HT 层的对比器件. 不同器件的光电性能总结在表 1 中, 其

J - V 特性曲线如图 2(a)所示.

通过图表, 我们可以看到, 插入 P3HT 层的电池和未插入 P3HT 层电池的开路电压基本没有变化, 因为在体异质结聚合物太阳能电池中, 电池的开路电压主要由电子给体材料的最高占据分子轨道(HOMO)能级和电子受体材料的最低未占分子轨道(LUMO)能级之差决定.

当插入的 P3HT 层厚度为 45 nm 时, 对器件性能的提高最为显著, 与对比器件相比, 短路电流由 7.77 mA/cm^2 提高到了 8.87 mA/cm^2 , 填充因子由 52.02% 提高到了 56.31%, 与此相对应的能量转化效率也由最初的 2.51% 提高到 3.09%. 这是由于插入 45 nm 厚的 P3HT 能够平衡受体材料在活性层中的分布状况使得在靠近阳极部分聚集有更多的 P3HT, 同时由于 PEDOT:PSS 与 P3HT 高低不同的表面能, 使得活性层中本体异质结能够产生良好的垂直相分离. 当光入射至活性层时, 由于有更多的 P3HT 使得活性层对光的吸收增加, 产生更多的电子-空穴对, 而适当的增加 P3HT 在阳极附近的分布以及 P3HT 使得活性层内部结构得以优化, 可及时的将空穴传输至阳极, 提高了空穴的传输效率, 减少激子的复合, 避免能量以荧光或者热能等形式耗散, 使器件的短路电流密度和填充因子同时增大, 进而提高器件的能量转换效率. 为了进一步探究插入 P3HT 对器件效率提高的原因, 我们对不同的电池器件测量了从 400 nm 到 700 nm 的光谱吸收及 300 nm 到 750 nm 的外量子效率, 并选

表 1 插入不同厚度 P3HT 层的聚合物太阳能电池的性能参数

Table 1 Performance parameters of PSCs with different thicknesses of P3HT layers

P3HT 膜层 厚度(nm)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	PCE (%)	FF (%)
0	7.77	0.62	2.51	52.02
15	8.09	0.62	2.61	52.01
30	8.29	0.60	2.72	54.38
45	8.87	0.62	3.09	56.31
60	8.20	0.62	2.67	52.14

取了效果最为明显的一组进行对比, 如图 3 和 4 所示. 当插入 45 nm 厚的 P3HT 后, 薄膜的光吸收谱与电池的外量子效率都有明显的提高, 这与电池的 J - V 特性所一致, 也充分验证了结果的分析. 而插入过厚的 P3HT 层, 则会大幅减弱混合活性层对光的吸收, 增大了电荷的传输距离, 导致到达电极的光生载流子减少, 造成激子的大量复合, 降低了器件的短路电流密度和填充因子.

3.2 掺杂 Ag 纳米粒子对器件的进一步优化

实验中, 在 PEDOT:PSS 与活性层之间插入 45 nm 厚的 P3HT 层的基础上, 分别在活性层混合溶液中掺杂质量比为 0%, 5%, 10% 和 15% 的 Ag 纳米粒子. 电池器件的光电性能总结在表 2 中, 不同器件的 J - V 特性曲线如图 2(b)所示. 掺杂 Ag 纳米粒子对器件性能的影响主要表现在短路电流密度和填充因子的变化上. 未掺杂 Ag 纳米粒子器件的短路电流密度为

图 2 (网络版彩图) (a) 插入不同厚度 P3HT 层电池的 J - V 曲线, (b) 掺杂不同质量比 Ag 纳米粒子电池的 J - V 曲线图
Figure 2 (Color online) Current density-voltage (J - V) characteristics of PSCs (a) with different thicknesses of P3HT layers and (b) different mass ratios of Ag NPs.

图 3 (网络版彩图)以 P3HT:PCBM 为基础的电池中活性层的吸收光谱. 随着 P3HT 层的插入与 Ag NPs 的掺杂, 薄膜的吸收强度有了明显的增强

Figure 3 (Color online) Absorption spectra of P3HT:PCBM blending films. With the inserting of P3HT layer and doping with Ag NPs, the absorption intensity of active films enhanced obviously.

图 4 (网络版彩图)以 P3HT:PCBM 为基础的太阳能电池器件的外量子效率(EQE)

Figure 4 (Color online) External quantum efficiency (EQE) characteristics of PSCs based on P3HT:PCBM.

$J_{sc}=8.87 \text{ mA/cm}^2$, 填充因子为 56.31%, 能量转换效率 $PCE=3.09\%$. 当掺杂 5% 质量比的 Ag 纳米粒子后, 短路电流密度达到最大 $J_{sc}=11.21 \text{ mA/cm}^2$, 器件的能量转换效率 $PCE=3.79\%$. 与此对应, 如图 3 所示, 掺杂质量比为 5% 的 Ag 纳米粒子后, 其吸收谱在明显增强的同时, 在最高峰处有略微的红移. 图 4 中所示的 EQE 表示, 掺杂质量比为 5% 的 Ag 纳米粒子使得更多的光子被电池吸收转化成自由电荷被电极收集, 波峰的红移也与吸收谱相对应. 由于 Ag 纳米粒子的

表 2 掺杂不同质量比 Ag 纳米粒子的太阳能电池的性能参数

Table 2 Performance parameters of PSCs with different mass ratios of Ag NPs doped in active layer

Ag NPs 掺杂质量比	$J_{sc}(\text{mA/cm}^2)$	$V_{oc}(\text{V})$	PCE (%)	FF (%)
0%	8.87	0.62	3.09	56.31
5%	11.21	0.60	3.79	56.47
10%	9.88	0.60	3.05	51.52
15%	9.25	0.60	2.57	46.34

加入, 入射光的电磁场和金属纳米粒子表面附近的电荷产生共振相互作用引起的局域表面等离子共振, 使得纳米粒子周围电磁场增强, 适当的共振频率不仅能增强电池对光的吸收, 也使得对光的吸收产生红移. 与此同时, Ag 粒子可以反射入射光, 使得入射光在活性层中的光程增加, 更多的被活性层所吸收, 产生更多的光生载流子, 从而增大了短路电流. Ag 纳米粒子具有导电性, 5% 质量比的 Ag 纳米粒子有利于自由载流子的转移和传输, 提高了载流子的迁移率, 进而提高了器件的填充因子. 随着 Ag 纳米粒子掺杂比的继续升高, 达到 10%, 15% 时, 伴随着短路电流密度的减小, $J-V$ 曲线的填充因子明显下降, 这是由于当 Ag 纳米粒子在活性层中的数量增多时, 会破坏活性层的界面结构, 自由载流子会大量聚集在 Ag 纳米粒子的表面, 影响激子的分离和传输, 使得激子的复合增加, 降低了短路电流密度和填充因子, 进而降低了器件的性能.

活性层的表面形貌也是影响电池性能的重要因素之一. 我们利用原子力显微镜, 对掺杂 Ag 纳米粒子前后的薄膜做了检测, 效率提高最为明显的掺杂 5% Ag 纳米粒子与未掺杂 Ag 纳米粒子的薄膜形貌图如图 5 所示. 在旋涂活性层过程中控制转速、浓度及取样量, 使得活性层厚度均为 $(100 \pm 2) \text{ nm}$. 我们发现, 没有掺杂 Ag 纳米粒子薄膜的粗糙度为 1.18 nm , 掺杂 5% 质量比 Ag 纳米粒子薄膜的粗糙度为 3.3 nm . 薄膜的粗糙度能够反应薄膜中聚合物自组装的有序程度, 从而我们可知, Ag 纳米粒子的加入使得薄膜的有序性及相分离得到了优化, 有利于电荷的产生和运输^[15]; 同时粗糙的表面, 有利于形成良好的光反射区, 使得光能在薄膜间被多次吸收, 从而使得电池对光的吸收增强, 从而提高了短路电流^[16]. 而过量的掺杂 Ag 纳米粒子, 如 10% 和 15% 以及更高的掺杂比例必定会使得 Ag 纳米粒子的分布不均匀, 形成局域的团,

图 5 (网络版彩图)插入 45 nm 厚 P3HT 层的薄膜(a)与插入 45 nm 厚 P3HT 层后掺杂 5%Ag NPs 薄膜(b)的 AFM 形貌图
Figure 5 (Color online) AFM Surface topography of (a) the film of inserting 45 nm P3HT layer and (b) the film of inserting 45 nm P3HT layer and doping with 5% Ag NPs at the same time.

簇,破坏了薄膜的表面形貌,同时影响给受体良好的相分离,使得电池对光的吸收能力下降,电阻增大,电荷传输被阻碍,从而减少短路电流及填充因子。

4 结论

通过在 PEDOT:PSS 与活性层间插入 45 nm 的 P3HT 层及在活性层中掺杂质量比为 5% 的 Ag 纳米粒子的共同优化,平衡了给、受体材料在活性层中的分

布,调节使得本体异质结形成良好的垂直相分离,在优化活性层形貌及内部结构的同时,有效地提高了电池对入射光的吸收能力,更多的自由电荷能够产生并被电极所收集,使得电池的短路电流明显提高,进而提高了电池的能量转换效率。电池的 PCE 从 2.51% 提高到了 3.79%。在实验过程中还涉及到的一些问题,如电池的电阻,电荷迁移率以及电子在插入 P3HT 层,及掺杂纳米 Ag 后在活性层中传输的内部机制等将会在今后的研究中进一步探究。

参考文献

- Mandoc M M, Koster L J A, Blom P W M. Optimum charge carrier mobility in organic solar cells. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 133504
- Aernouts T, Aleksandrov T, Girotto C, et al. Polymer based organic solar cells using ink-jet printed active layers. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 033306
- Zhou Y H, Zhang F L, Tvingstedt K, et al. Multifolded polymer solar cells on flexible substrates. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 033302
- Yang S P, Li N, Li G, et al. Effect of mixed solvents on P3HT: PCBM based solar cell (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2013, 62: 014702 [杨少鹏, 李娜, 李光, 等. 混合溶剂对 P3HT:PCBM 基太阳能电池的影响. *物理学报*, 2013, 62: 014702]
- Ma W, Yang C, Gong X, et al. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 1617–1622
- Heo S W, Song K W, Choi M H, et al. Influence of alkanediol series as processing additives in photo-active layer on the power conversion efficiency of polymer solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2013, 114: 82–88
- He Z C, Zhong C M, Su S J, et al. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. *Nat Photonics*, 2012, 6: 591–595
- You J, Dou L, Yoshimura K, et al. A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency. *Nat Commun*, 2013, 4: 1446
- Park S H, Roy A, Beaupré S, et al. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nat Photonics*, 2009, 3: 297–302

- 10 Kochergin V, Neely L, Jao C Y, et al. Aluminum plasmonic nanostructures for improved absorption in organic photovoltaic devices. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 133305
- 11 Li X H, Choy W C H, Huo L J, et al. Dual plasmonic nanostructures for high performance inverted organic solar cells. *Adv Mater*, 2012, 24: 3046–3052
- 12 Canpoy-Quiles M, Ferenczi T, Agostinelli T, et al. Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer: Fullerene solar cell blends. *Nat Mater*, 2008, 7: 158–164
- 13 Oh J Y, Jang W S, Lee T I, et al. Driving vertical phase separation in a bulk-heterojunction by inserting a poly(3-hexylthiophene) layer for highly efficient organic solar cells. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 023303
- 14 Peng B, Guo X, Cui C H, et al. Performance improvement of polymer solar cells by using a solvent-treated poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) buffer layer. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 243308
- 15 Li G, Shrotriya V, Huang J, et al. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nat Mater*, 2005, 4: 864–868
- 16 Yao Y, Hou J H, Xu Z, et al. Effect of solvent mixtures on the nanoscale phase separation in polymer solar cells. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 1783–1789

Dual optimization for power conversion efficiency of polymer solar cells based on P3HT:PCBM

YANG ShaoPeng^{*}, SHI JiangBo, LU ChaoQun, HAN LingJie, LI Guang,
LI XiaoWei & FU GuangSheng

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

To obtain high power conversion efficiency for polymer solar cells, highly efficient light absorption is crucial. We fabricate solar cells based on blends of poly (3-hexylthiophene) (P3HT) as electron donors and [6,6]-phenyl C60-butyric acid methyl ester (PCBM) as electron acceptor in organic solvents, and dual optimization power conversion efficiency of polymer solar cells by spin-coating a P3HT layer between Poly-(3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate)(PEDOT:PSS) and active layer and incorporate Ag nanoparticles in the active layers. The thickness of P3HT layer is 45 nm and mass ratio of Ag nanoparticles is 5%, which are introduced by fabricate solar cell, lead to surface morphology and internal structure of active layers. The UV-Vis absorption spectrum and external quantum efficiency of solar cells improve significantly and show a red-shift. We obtain an short circuit current density of 11.21 mA/cm² and power conversion efficiency of 3.79%.

P3HT layer, Ag nanoparticles, power conversion efficiency, polymer solar cells

PACS: 82.35.Jk, 88.40.jr, 84.60.Jt

doi: 10.1360/SSPMA2013-00043