

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

溶剂及器件结构对 MEH-PPV 与 PCBM 电池性能影响

於黄忠^{1,2} 彭俊彪^{1,*}¹ 华南理工大学高分子光电材料及器件研究所, 特种功能材料教育部重点实验室, 广州 510640;² 华南理工大学物理科学与技术学院, 广州 510640)

摘要: 以 MEH-PPV (poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene)) 为电子给体材料, PCBM (1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-1-phenyl-(6,6)C₆₀) 为电子受体材料, 制成了不同结构的共混体系太阳电池. 详细分析了器件结构对器件性能影响的物理机制, 结果表明, PEDOT:PSS(4083) (poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulphonic acid)) 的插入增大了器件的开路电压, 并有利于电荷的传输. 采用 LiF/Al 阴极结构提高了器件的短路电流及填充因子. 由其组成的光电电池在 80 mW·cm⁻² 强度光照下, 开路电压为 0.8 V, 短路电流密度为 3.40 mA·cm⁻², 填充因子为 52.1%, 能量转换效率为 1.43%. 并研究了不同溶剂对器件性能的影响, 结果表明 1,2-二氯苯溶剂有利于良好体相异质结的形成, 所做器件性能最好. 用器件的光导、暗导 *I-V* 曲线, 光敏(PS)特性, 原子力显微镜(AFM)图, 分析了溶剂对器件性能影响的原因, 并进行了合理的解释.

关键词: 太阳电池; 聚合物; 性能

中图分类号: O646

Influence of the Solvent and Device Structure on the Performance of the MEH-PPV:PCBM Solar Cell

YU Huang-Zhong^{1,2} PENG Jun-Biao^{1,*}¹Key Laboratory of Specially Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology, Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China;²School of Physics, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China)

Abstract: The various structure solar cells based on the blend of MEH-PPV (poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene)) and PCBM (1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-1-phenyl-(6,6)C₆₀) as acceptor were fabricated. A mechanism of the influence of device structure on device performance was analyzed in detail. The result showed an increase of open circuit voltage and improvement of electric charge transport owing to the inserting of PEDOT:PSS (4083) (poly (3,4-ethylene dioxythiophene):poly (styrene sulphonic acid)). The short-circuit electric current and fill factor of device were also increased by adopting LiF/Al negative electricity structure, and an open circuit voltage of 0.8 V, short circuit current density of 3.40 mA·cm⁻² and fill factor of 52.1% were obtained under 100 mA·cm⁻² air-mass 1.5 solar simulator illumination, yielding a 1.43% power conversion efficiency. The influence of different solvents on device performance was studied. The results showed that 1,2-dichlorobenzene was advantageous to the formation of good body heterojunction, and the performance of the corresponding device was excellence. The mechanism of the solvent influence on the device performance was also analyzed by light and dark *I-V* curve, photosensitivity, AFM, and some reasonable explanations were given.

Key Words: Solar cell; Polymer; Performance

Received: April 10, 2007; Revised: May 19, 2007; Published on Web: July 12, 2007

*Corresponding author. Email: psjbpeng@scut.edu.cn; Tel: +8620-87110469.

国家重点基础研究发展规划(973) (2002CB613405)、国家自然科学基金(90201023)和华南理工大学自然科学基金(E5040910)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

有机太阳能电池由于具有价格低廉、易于加工、适用于制作大面积柔性器件等优点是当今可再生能源中最有前途的一种^[1]. 20世纪90年代, 有机共混体系中光诱导电荷转移现象的发现及本体异质结构的建立^[2,3], 使得有机太阳能电池性能大幅度提高. 共混型体相异质结电池由于电子给体材料(donor, D)与电子受体材料(acceptor, A)充分混合, 增大了D/A接触面积, 提高了光生激子的分离. 共混的互穿网络体系使得被分离的电子与空穴能够快速传输, 有效地减少了光生激子的复合, 从而大大地提高了太阳能电池的效率. 因此, 有机共混体系的太阳能电池得到了人们广泛的研究.

在众多有机材料中, MEH-PPV(poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylene vinylene))和PCBM(1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-1-phenyl-(6,6) C_{60})由于具有优良的半导体光电性能, 良好的溶解性及相互能级较好的匹配而受到人们的关注^[4,5]. 本实验选用MEH-PPV与PCBM为原料, 研究了不同的器件结构、不同的溶剂对光电池性能的影响, 并分析了其物理机制. 这些结果对于进一步提高器件的性能, 分析其内部机理有一定的意义.

1 实验过程

1.1 原料

聚合物光电池材料首先要有适当的HOMO与LUMO能隙, 使其吸收光谱与太阳光相匹配, 其能级分布与受体材料的能级相吻合, 以便有良好的吸收光谱及优良的器件性能. 还应具有较高的迁移率和良好的溶解性. 本实验选取自合成的高分子量MEH-PPV为电子给体材料, 其能隙为2.1 eV; 及自合成的PCBM为电子受体材料. PCBM是 C_{60} 的衍生物, 是通过在 C_{60} 的球形链上接一长支链而得到, 由于长支链的存在, 使得PCBM的溶解性较 C_{60} 有了很大的改善, 并增加了MEH-PPV与PCBM之间的互溶性, 易于形成良好的互穿网络结构. 虽然PCBM增加了支链, 使 C_{60} 的分子结构发生了微小的变化, 但是由于 C_{60} 的大的空间球体结构, 使得 C_{60} 及其衍生物PCBM的LUMO和HOMO能级仍然基本相同. PCBM由于具有较大的电子亲和势和良好的溶解性, 使其成为优良的受体材料. 它们的结构如图1所示.

1.2 溶液的制备

先将MEH-PPV与PCBM分别按0.5%和2%

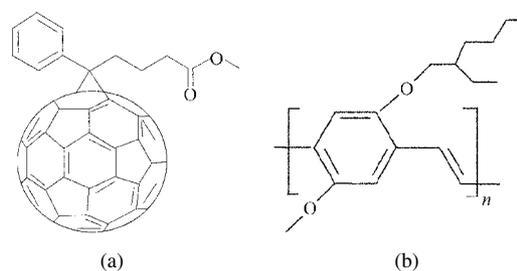


图1 PCBM(a)和MEH-PPV(b)化学结构

Fig.1 Chemical structures of PCBM(a) and MEH-PPV(b)

(质量分数, 下同)分开溶于有机溶剂中, 常温搅拌8 h后, 再将溶解的MEH-PPV与PCBM溶液按质量比1:4共混, 再搅拌几小时.

1.3 高分子固体薄膜光电池的制备

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℃烘干, 然后将ITO表面氧气脉冲处理4 min, 并在ITO表面旋涂一层40 nm厚的PEDOT:PSS(poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulphonic acid)), 放入真空烘箱中80℃烘干, 再将涂有PEDOT:PSS的ITO放入氮气充气手套箱中, 旋涂100 nm厚的MEH-PPV:PCBM层, 最后在真空度为 3×10^{-4} Pa的气压下, 分别蒸镀1 nm厚的LiF和100 nm厚的Al制成电极, 最后在氮气环境下用聚碳酸酯包封好太阳电池. 电阻率为 1×10^3 和 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 的器件分别记为PEDOT:PSS(4038)和PEDOT:PSS(8000).

1.4 器件性能测试仪器

表面轮廓测厚仪: 美国Tencor公司生产Alpha-500; UV-Vis吸收光谱用HP8453紫外可见光谱仪测得; 光致荧光光谱用Oriel公司Instaspec 4CC光谱仪测定; AM1.5的模拟太阳光源用Oriel公司的100 W氙灯提供; 光电池器件的I-V特性用Keithley公司的236电压-电流源测试; 光电灵敏度用由氙灯、斩波器、滤光片、电动单色仪、锁相放大器、微型计算机组成的实验装置测得.

1.5 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 $I_{sc}V_{oc}$ 之比, 即, $FF = \frac{P_{max}}{V_{oc}I_{sc}}$, 其中 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:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_m V_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} \quad (1)$$

I_m 、 V_m 分别为对应最大功率的电流和电压, 串联电阻 R_s 受到空间电荷、缺陷、势垒等影响, 由光导 $I-V$ 曲线非线性时曲线斜率的倒数表示^[6]:

$$R_s = \left(\frac{I}{V}\right)^{-1} \quad (2)$$

并联电阻 R_p 是由于电池漏电而引起的, 可以通过光导 $I-V$ 曲线在电压为 0 V 时的曲率的倒数算出^[6]:

$$R_p = \left(\frac{I}{V}\right)^{-1} \quad (3)$$

PS 是器件的光电灵敏度(photosensitivity), 简称光敏. 光敏是器件对不同波长光的响应程度, 是将各个波长下光电池测量的电信号强度 V_{device} 除以基准硅光电池测量电信号强度 V_{Si} , 再乘以基准硅光电池的标准数值 P_{Si} , 即:

$$PS = P_{\text{Si}} \times \frac{V_{\text{device}}}{V_{\text{Si}}} \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 不同结构器件性能分析

不同的器件结构对光电池的性能有一定的影响, 实验中采用脉冲处理清洁 ITO 玻片, 主要是为了清除 ITO 玻片表面残留的有机物, 同时提高 ITO 表面的功函数. PEDOT:PSS 是一种 p 型有机材料, 有利于空穴的传输, 在发光器件中已被广泛地用来提高器件的亮度、效率^[7, 8]. 本实验研究了 PEDOT:PSS 在太阳电池中的作用及不同的 PEDOT:PSS 对太阳电池性能的影响. 在太阳电池中, PEDOT:PSS 的功函数(5.2 eV)与 ITO(5.0 eV)相比较, 可以增大器件的开路电压及短路电流.

表 1 是不同结构器件的光电池性能. 从表中可知, 对不同的器件结构, 光电池性能不同. 首先, 从器件(A)与器件(B)比较发现, 空穴传输材料 PEDOT:PSS 的插入, 使开路电压从 0.7 V 升高到 0.8 V, 同时短路电流也增大, 串、并联电阻增大, 能量转换效

率提高. 器件开路电压的升高, 是因为 PEDOT:PSS 的 HOMO 能级(5.2 eV)比 ITO 的功函数(5.0 eV)高. 短路电流的增大, 说明了 PEDOT:PSS 是一种电荷传输材料, 有利于电荷的输运及收集^[9]. 器件中插入了 PEDOT:PSS, 增大了体电阻, 也减少了器件的漏电流, 从而器件的串、并联电阻也增大.

从器件(B)与(C)的比较可以发现, 不同电阻率的 PEDOT:PSS(4083)和 PEDOT:PSS(8000)所做器件的性能也不同. 两种器件的开路电压没有改变(0.8 V), 器件(B)的短路电流、填充因子、并联电阻、能量转换效率与器件(C)相比都有不同程度的增长, 但串、并联电阻要比器件(C)小. 这是因为 PEDOT:PSS(4083)与 PEDOT:PSS(8000)相比, 具有较小的电阻率, 所做器件的串联电阻小, 短路电流增大. 填充因子主要是由串、并联电阻决定, 较小的串联电阻及较大的并联电阻使得器件的填充因子提高, 器件的性能也相应提高. 开路电压没有变化, 说明 PEDOT:PSS(4083)与 PEDOT:PSS(8000)虽然具有不同的电阻率, 但却有相同的能级结构.

电极具有能够收集电荷的功能, 同时提供电荷输运的动力. 被分离的电荷要能够有效地传输到相应的电极上, 才能产生良好的器件性能. 在发光器件中的有机层与阴极之间插入一层绝缘层如 LiF 或 CsF, 可以使得发光器件的效率、寿命等因素提高, 开启电压下降^[10, 11]. 本实验中在太阳电池的有机层 MEH-PPV:PCBM 与 Al 之间蒸镀一层 LiF(1 nm). 比较表 1 器件(B)与器件(D)性能可知, LiF 的插入增大了器件的填充因子、短路电流及能量转换效率, 减小了器件的串联电阻. 这是因为 LiF 本身是一种极性较强的离子化合物, 它可能在界面上有序排列而形成一层界面偶极层, 从而降低了金属的功函数, 使得有机层与电极之间形成良好的欧姆接触^[12]. 这样就降低了器件的串联电阻, 增大了太阳电池的填充因子与短路电流.

表 1 不同结构器件的性能

Table 1 The performance of different structure devices

| Style | Structure | $\frac{I_{sc}}{(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})}$ | V_{oc}/V | FF(%) | $\eta(\%)$ | $R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$ | $R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$ |
|-------|---|---|-------------------|-------|------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| (A) | ITO/MEH-PPV:PCBM/Al | 2.83 | 0.7 | 41.3 | 0.818 | 3.1 | 586.5 |
| (B) | ITO/PEDOT:PSS(4083)/ MEH-PPV:PCBM/Al | 3.17 | 0.8 | 50.0 | 1.22 | 3.6 | 764.5 |
| (C) | ITO/PEDOT:PSS(8000)/ MEH-PPV:PCBM/Al | 2.98 | 0.8 | 41.5 | 0.989 | 17.8 | 801.5 |
| (D) | ITO/PEDOT:PSS(4083)/ MEH-PPV:PCBM/LiF/Al | 3.40 | 0.8 | 52.1 | 1.43 | 2.2 | 776.4 |

$\rho(4083)=1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, $\rho(8000)=1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$

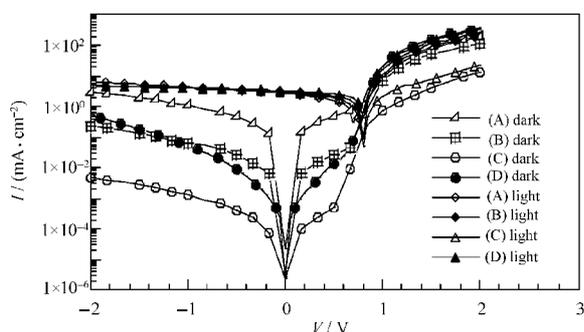
图2 不同结构器件的 $I-V$ 曲线Fig.2 $I-V$ curves of different structure devices

图2是不同结构光电池在光照(光导)及无光照(暗导)时的 $I-V$ 特性曲线. 为了便于比较和分析, 将纵坐标电流密度取绝对值后按对数作图. 从图2中可知, 每个太阳能器件的暗导 $I-V$ 曲线可分为三个部分, 在低电压时, 曲线几乎对称, 存在很小的电流, 该电流为通过光电池的漏电流, 由光电池中的并联电阻 R_p 决定. 随着电压的增大, 电流成指数形式增长, 具有二极管的特性. 电压继续增大, 由于隧道效应和空间电荷的受限输运, 电流的增长幅度开始下降^[13], 此时电流与电压关系由光电池串联电阻 R_s 决定. 从图2中暗导 $I-V$ 曲线可知, 在低压部分, 无 PEDOT:PSS 器件(A)的曲线最陡, 说明此器件的并联电阻最小, 漏电流最大. 高压部分器件(D)电流增长最快, 说明器件(D)中电荷能够有效地传输, 串联电阻最小, 具有 PEDOT:PSS(8000)器件(C)的电流都偏低, 说明器件具有较大的并联电阻与串联电阻. 从器件光导的 $I-V$ 曲线可知, 除器件(A)外, 其它器件的开路电压都一致, 器件(C)在正向偏压下, 电流增长慢. 这是因为器件中的电阻大, 这些图中信息与表1中数值相吻合.

2.2 不同溶剂中的器件性能

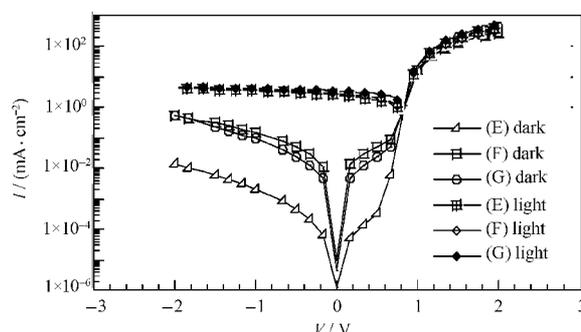
聚合物材料在不同的溶剂中成膜不同, 活性层膜的质量对器件的影响很大, Maher^[14]比较了 P3HT:PCBM 体系在氯苯与氯仿溶液中吸收光谱及器件的性能, 发现, P3HT:PCBM 体系在氯仿溶液中所在膜吸收光谱红移, 热处理后, 氯仿溶液中吸收光谱有较

表2 不同溶剂中器件的性能

Table 2 The performance of different solvent devices

| Style | Solvent | I_{sc} (mA·cm ⁻²) | V_{oc}/V | FF(%) | η (%) | R_s (Ω ·cm ⁻²) | R_p (Ω ·cm ⁻²) |
|-------|---------|------------------------------------|------------|-------|------------|---|---|
| (E) | TOI | 2.56 | 0.8 | 44.5 | 0.911 | 3.6 | 930.4 |
| (F) | CB | 2.90 | 0.8 | 47.3 | 1.10 | 2.6 | 791.2 |
| (G) | ODCB | 3.47 | 0.8 | 55.9 | 1.55 | 1.8 | 840.9 |

TOI: toluene; CB: chlorobenzene; ODCB: 1,2-dichlorobenzene

图3 不同溶剂的器件的 $I-V$ 曲线Fig.3 $I-V$ curves of different solvent devices

大的增加, 所成器件的性能也大幅度增长. Geens 等^[15]通过实验发现, 在纯 MDMO-PPV 体系中以氯苯为溶剂比以甲苯为溶剂测出的迁移率大幅度提高. 本实验选用甲苯、氯苯及 1,2-二氯苯为溶剂, 研究了它们对所成器件性能的影响. 表2为不同溶剂的太阳能电池的器件性能, 器件结构为 ITO/PEDOT:PSS(4083)/MEH-PPV:PCBM/LiF/Al, 从表2中可知, 以 1,2-二氯苯为溶剂时, 器件性能最好, 短路电流、填充因子及能量转换效率都较高. 甲苯为溶剂的器件性能最差, 这主要是因为 MEH-PPV 与 PCBM 在 1,2-二氯苯中有较好的溶解性, 使得这两种物质能充分地互溶. 这样不仅能增大给体材料与受体材料的接触面积, 增大异质结面积, 有利于光生激子的分离, 而且还可以使它们之间形成良好的互穿导电网络, 有利于分离电荷的传输, 减少光生自由电荷的复合, 从而提高器件性能. Gang 等^[16]在 P3HT:PCBM 系列中, 发现高沸点的溶剂能延长活性层膜的冷凝时间, 有利于提高空穴的迁移率, 使得电荷传输平衡, 从而提高器件性能. 本实验中这三种溶剂的沸点不同, 1,2-二氯苯沸点最高, 为 180 °C, 氯苯沸点为 132 °C, 甲苯沸点为 110 °C. 高沸点的溶剂 1,2-二氯苯溶液成膜时, 膜凝固时间长, 也有利于聚合物 MEH-PPV 的晶

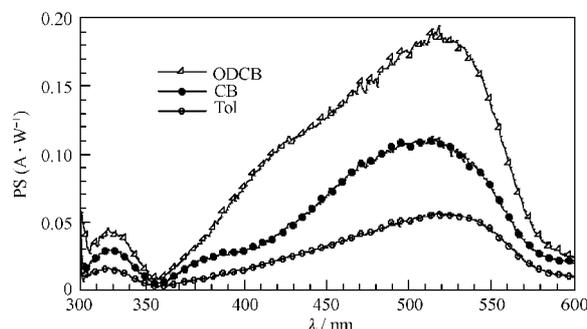


图4 不同溶剂的器件的光敏曲线

Fig.4 Photosensitivity (PS) curves of different solvent devices

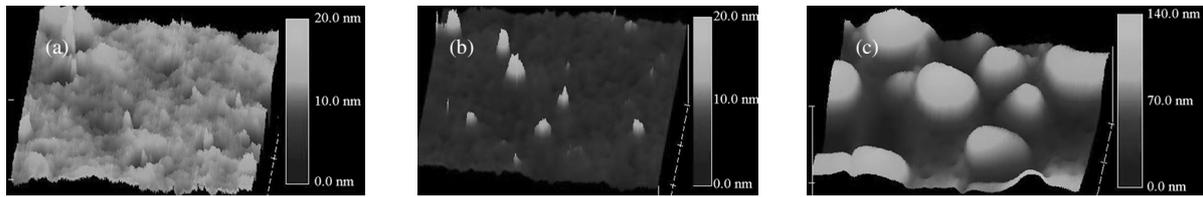


图5 不同溶剂成膜的原子力显微镜图

Fig.5 AFM images of different solvent devices

(a) 1,2-dichlorobenzene, (b) chlorobenzene, (c) toluene

向排列,从而提高空穴的迁移率,使得正、负电荷传输平衡,提高器件的性能.图3为不同溶剂的太阳能电池的 $I-V$ 曲线.从图3中可知,甲苯为溶剂的太阳能电池电阻较大,以1,2-二氯苯为溶剂的器件性能优越,器件的开路电压基本与所用溶剂无关,图3中反映信息基本与表2中数据符合.

2.3 不同溶剂器件的光敏性质

对于有机固体薄膜光电池来说,不同的聚合物具有一定的光谱响应范围,在不同的波长光照下,聚合物太阳能的光电灵敏度与聚合物吸收特性密切相关.有机固体薄膜光电池的响应取决于材料的禁带宽度 E_g ,而短波区的响应则还受材料表面反射损失的影响.而且光电池的光电灵敏度直接影响着光电池的能量转换效率.只有光电池光电灵敏度较高的部分基本符合太阳光谱中功率较大的波长,它的能量转换效率才会较高.图4为不同溶剂的光电灵敏度,从图4中可知,器件在1,2-二氯苯中的光电灵敏度最大,在317、518 nm处对应强度分别为 0.046 、 $0.194 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$,这些区域分别是由PCBM和MEH-PPV的能隙引起的.较大的光电灵敏度说明器件在518 nm附近有较大的响应,从而有较好的器件性能.氯苯溶液形成器件光电灵敏度次之,甲苯溶液形成器件的灵敏度最低.

2.4 不同溶剂成膜表面的原子力显微镜图

图5为不同溶剂的MEH-PPV:PCBM体系成膜原子力显微镜图,从图5中可知,1,2-二氯苯为溶剂成膜最平坦,平均粗糙度为 0.649 nm ,氯苯溶剂成膜表面平均粗糙度次之为 0.794 nm ,甲苯溶剂成膜最为粗糙,平均粗糙度为 16.757 nm ,说明1,2-二氯苯对于MEH-PPV:PCBM有良好的溶解性,给体材料与受体材料能充分地混合,从而有效地增大了D/A接触面,有利于光生电荷的分离和自由电荷的传输.

3 结论

比较了不同结构的光电池性能,发现器件阳极上旋涂一层 p 型材料PEDOT:PSS增大了太阳能电池的开路电压,并有利于电荷的传输.阴极采用LiF/Al结构的电极,由于欧姆接触的形成,提高了器件的填充因子和短路电流.同时比较了不同溶剂对器件性能的影响,得出1,2-二氯苯由于具有良好的溶解性及较高的沸点,是较为理想的成膜的溶剂,制作出的器件性能最好.

References

- 1 Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, *11*: 15
- 2 Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science*, **1992**, *258*: 1474
- 3 Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science*, **1995**, *270*: 1789
- 4 Alem, S.; Bettignies, R. D.; Nunzi, J. M. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *84*: 2178
- 5 Dong, X. Y.; Zheng, L. P.; Yu, G.; Cao, Y. *Synth. Met.*, **2003**, *135*: 823
- 6 Shirland, F. *Adv. Energy. Conversion*, **1966**, *6*: 201
- 7 Cao, Y.; Yu, G.; Zhang, C.; Menon, R.; Heeger, A. J. *Synth. Met.*, **1997**, *87*: 171
- 8 Carter, J. C.; Grizzi, I.; Heeks, S. K.; Lacey, D. J.; Latham, S. G.; May, P. G.; Pichler, K.; Towns, C. R.; Wittmann, H. F. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, *71*: 34
- 9 Bernsten, A.; Croonen, Y.; Liedenbaum, C.; Schoo, H.; Visser, R. J.; Vleggaar, J. *Opt. Mater.*, **1998**, *9*: 125
- 10 Brown, T. M.; Friend, R. H. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *79*: 174
- 11 Brown, T. M.; Friend, R. H.; Millard, I. S.; Lacey, D. J.; Burroughes, J. H.; Cacialli, F. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *77*: 3096
- 12 Mori, T.; Jikawa, F. H.; Toketo, S.; Taga, Y. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, *73*: 2763
- 13 Brauer, D.; Heeger, A. J. *J. Electron. Mater.*, **1991**, *20*: 945
- 14 Maier, A. I.; Oliver, A. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *86*: 201120
- 15 Geens, W.; Shaheen, S. E.; Wessling, V.; Brabec, C. J.; Poortmans, J.; Sariciftci, N. S. *Org. Electron*, **2002**, *3*: 105
- 16 Gang, L.; Vishal, S.; Jinsong, H.; Yan, Y.; Tom, M.; Keith, E.; Yang, Y. *Nat. Mater.*, **2005**, *4*: 864