

文章编号: 1000-7032(2014)02-0202-05

溶剂预处理结合热退火提升聚噻吩结晶度及其光伏性能

李 畅, 章 婷*, 薛 唯

(北京理工大学 光电学院, 北京 100081)

摘要: 活性层的微观形貌在很大程度上决定了聚合物光伏器件的性能表现并依赖于制备工艺条件。为了改善薄膜内部分子排布结构并追求较高的器件光电转化效率, 采用溶液法制备了基于 P3HT: PCBM 的聚合物太阳能电池(器件结构: ITO/PEDOT: PSS/P3HT: PCBM/Al), 通过改变器件制备流程中活性层退火处理工艺, 研究了热退火、溶剂退火以及溶剂预处理结合热处理的双重退火对聚合物太阳能电池性能的影响。研究发现: 双重退火的光伏器件的各项性能参数均优于单一退火处理器件, 获得了 3.25% 的光电转化效率。原子力显微镜及 X 射线衍射仪的表征结果进一步证明: 双重退火处理能够在促进聚合物给体良好有序结晶的同时保证共混组分适度地相分离, 从而有利于光生激子的解离以及载流子的传输。

关键词: 溶剂退火; 热退火; 聚合物太阳能电池

中图分类号: TM914.4

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20143502.0202

Improvement of Polymer Crystallinity in Poly(3-hexylthiophene)-based Solar Cells via Solvent Vapor Pretreatment-assisted Thermal Annealing

LI Chang, ZHANG Ting*, XUE Wei

(School of Optoelectronics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhangting@bit.edu.cn

Abstract: The performances of polymer solar cells (PSCs) depend on processing conditions strongly. In order to increase the crystalline content of polymer and therefore improve the photovoltaic performance of devices, a combinative annealing process featured toluene vapor pretreatment and thermal annealing was introduced to the organic photovoltaic device fabrication, resulting in a high PCE up to 3.25% for P3HT: PCBM-based solar cells. The results of XRD and AFM further revealed that the improvement of J_{SC} , V_{OC} and FF were attributed to the improved P3HT crystallinity and chain ordering which facilitated photogenerated exciton dissociation and charge-carrier transport, compared with solvent or thermal annealed samples.

Key words: solvent vapor annealing; thermal annealing; polymer solar cells

1 引 言

本体异质结聚合物太阳能电池由于其成本

低、无污染、易规模量产等优势而成为解决能源危机的一个希望所在^[1-3]。当下报道的众多聚合物光伏体系中, 以共轭聚噻吩 P3HT 作为给体材

料、富勒烯衍生物 PCBM 作为受体的共混结构成为近十年来聚合物电池研究最具代表性的经典体系。目前,基于 P3HT:PCBM 的单结聚合物太阳能电池的转化效率(PCE)最高可达 5% 以上^[4,6]。

对于上述聚合物太阳能电池而言,体异质结内部的微观形貌对于整个聚合物光伏电池的器件性能具有关键性的影响。所谓微观形貌即为共混层内分子的排布以及不同组分之间的团簇(Domain)形成。理想状态的微观形貌应为共混材料在整个体异质结范围内形成的具有纳米尺度双联特征的互穿网络结构,并且给受体材料各自形成的结晶尺寸及相分离程度应在最大程度上保证光生激子的有效解离及高的载流子迁移率^[7]。P3HT:PCBM 共混活性层的微观形貌极大地依赖于制备工艺条件^[8,9]。为了在改善活性层薄膜结构的同时获得较高的器件光电转化效率,国内外一些研究小组已开发出许多种工艺方法来实现对微观形貌的优化控制,如慢生长(Slow growth)^[10]、溶剂蒸汽浸润^[11-12]与热退火处理^[13-14]等。虽然膜层处理工艺不尽相同且各有利弊,然而,适度有效地将这些方法整合到太阳能电池的制备流程中并对整个工艺进行优化后均能够获得较高的器件转化效率^[8]。

本文采用溶剂蒸汽预处理结合热退火的双重退火方法,对溶液旋涂制备的 P3HT:PCBM 薄膜进行适度处理,并制备了正型聚合物光伏器件。通过对比单一溶剂处理或热退火的光伏器件性能以及对活性层微观形貌与聚合物结晶程度的表征,探究了共混层形貌重组过程对器件性能的影响机制。

2 实 验

活性层溶液由 P3HT (Rieke Metals, $M_w \approx 70\ 000$)与 PCBM(Solenne BV)以质量比 1:0.8 配制成浓度为 27 mg/mL 的邻二氯苯(ODCB)溶液,随后在 50 °C 下恒温搅拌 12 h 以上。P3HT 与 PCBM 的分子结构如图 1 所示。器件制备前,ITO 玻璃(10 Ω/\square)分别在丙酮、异丙醇及去离子水中超声清洗,单次超洗时间均为 15 min,最后置于恒温箱中烘干并用干燥纯净氮气吹扫至冷却后备用。ITO 电极修饰采用有机导电聚合物水溶液 PEDOT:PSS, (Clevios P VP Al 4083),匀胶前经过滤(0.45 μm 水系)。

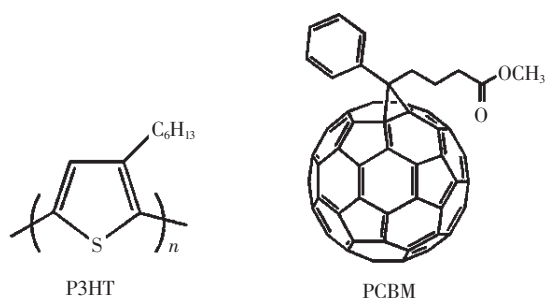


图 1 P3HT 与 PCBM 的分子结构

Fig. 1 Chemical structures of P3HT and PCBM

聚合物光伏器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al。制备过程如下:洁净 ITO 玻璃经紫外臭氧处理 10 min 后,旋涂约 30 nm 的 PEDOT:PSS,置于干燥台上 120 °C 加热 30 min。待其自然冷却后,以 800 r/min 的转速旋涂 80 s,得到厚度约为 120 nm 的活性层。有机溶液在旋涂结束时,活性层刚好由最初的橙红色完全变至深紫色,该旋涂方法也有报道称之“慢干膜”(Slow dried)^[8]。之后,将样品分为 3 组并分别对旋涂成膜的活性层进行后处理:(1)第一组样品首先转移至真空镀膜腔内进行金属电极的蒸镀,在器件制备完成后再对其进行热退火处理(Post annealing, PA);(2)第二组在有机溶液旋涂后,即刻使用甲苯饱和蒸汽对膜层进行处理(Solvent annealing, SA),之后再镀制电极;(3)第三组样品在电极蒸镀前后分别进行甲苯溶剂退火与加热后退火处理,工艺步骤同上两组(Dual annealing, DA)。热处理温度控制在 130 °C,溶剂处理与热退火时间均控制为 20 min。Al 金属电极蒸镀厚度均为 150 nm,通过掩模控制电池有效面积为 0.1 cm^2 ,设备的本底真空度 $< 1 \times 10^{-3}$ Pa。

器件伏安特性($J-V$)曲线的测量使用吉时利(Keithley)数字源表 2612A,光源采用 500 W 氙灯,出光孔处加置 AM1.5G 滤光片,入射光功率经标准硅太阳能电池(Oriel)校准至 100 mW/cm^2 (1 Sun)。活性层内聚合物的结晶程度采用 X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance, $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$)进行表征,膜层表面形貌使用轻敲模式下的原子力显微镜(Digital Instruments)进行观测。所有测试过程均在室温大气环境下进行,器件未进行封装。

3 结果与讨论

经不同退火方式处理的聚合物光伏器件在

100 mW/cm² 光照条件下的电流-电压 (J - V) 特征曲线如图 2 所示。为了便于说明,将图中所包含的几项伏安特性参数:开路电压 (V_{oc})、短路电流 (J_{sc})、填充因子 (FF) 以及光电转化效率 (PCE)

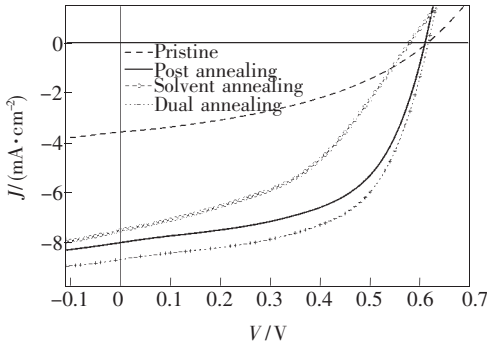


图 2 不同退火方式处理的 P3HT:PCBM 光伏器件在 100 mW/cm² 光照下的 J - V 特征曲线

Fig. 2 J - V characteristics of P3HT:PCBM photovoltaic devices with different annealing processes measured under 100 mW/cm² illumination (simulated AM1.5G)

表 1 经不同退火方式处理下制备的光伏器件性能参数

Table 1 Cell characteristics measured under 100 mW/cm² illumination

Treatment	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	FF	PCE	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Pristine	0.61	3.55	0.41	0.89%	630.7
Solvent vapor	0.58	7.52	0.47	2.06%	28.7
Thermal	0.63	8.16	0.59	3.02%	3.9
Solvent + Thermal	0.63	8.61	0.60	3.25%	3.1

值得注意的是, V_{oc} 受退火条件的变化影响程度较弱, 仅在 SA 处理器件上略有下降。考虑到热退火施加于器件制备完成之后, 在 PA 与 DA 这两类器件中, 热处理对于活性层与阴极的界面改善作用不可被忽视。因此可以判断, SA 器件中 V_{oc} 下降主要源于未经热退火改善的阴极界面问题, 比如接触空隙等^[18], 而且导致 J_{sc} 及 FF 下降的原因亦有部分该方面因素在内。

光生激子的解离是获得自由载流子的前提, 激子的解离主要集中在电子给受体的界面上, 因而共混薄膜中聚合物与 PCBM 的相分离程度将决定激子解离的几率。另外, 载流子传输也受聚合物结晶及分子排列取向的影响。P3HT 的良好有序结晶能够有效提高载流子(空穴)迁移率并有利于空穴及电子的平衡传输, 从而提升光伏器件的性能^[19-20]。为了研究不同退火条件处理对 P3HT:PCBM 薄膜形貌重组的影响, 我们利用原

集中列于表 1 中。从上述图表中可以看出, 对于不同退火条件处理的器件, 各参数均表现出良好的一致性, 且均优于未经任何处理的器件 (Pristine)。比较而言, 复合退火处理对于器件的各项性能参数的优化效果最为显著, 其中 J_{sc} 的提升程度最大。退火处理主要影响活性层内部的形貌重组过程, 换言之, 也就是影响共混两者间的分子排布情况及各自的结晶程度^[12,15]。我们根据肖克莱方程拟算了光照下各器件的串联电阻 (R_s , 见表 1)^[16], 所得结果与之前各参数的变化趋势相符, 这初步验证了 DA 处理相对于单一 SA 或 PA 处理方式在活性层形貌重组过程中产生了更为积极有利的影响, 起到了改善形貌结构并提高载流子迁移率的作用, 因而降低了器件本身的串联电阻^[17]。另外, 根据各器件性能上的差异, 我们推测: 在一个 DA 过程中, PA 部分显然起着更为关键的作用, 而本实验的甲苯 SA 则起辅助改善作用。

原子力显微镜 (AFM) 分析了各共混层相分离及各团簇组成, 如图 3 所示。其中, 图 3(a)、(b)、(c) 分别对应热退火处理、溶剂退火以及先溶剂后热退火处理的 P3HT:PCBM 薄膜形貌结构相图。从图 3 中可发现, (a) 与 (c) 共混物的团簇尺寸 (Domain size) 接近同一水平, 且图 3(c) 能明显地观察到由 P3HT 良好有序结晶而形成的“纤状”结构, 其层向周期 (Lamellar periodicity) 长度约为 30 nm, 该数值与 Y. Yang 研究组以前的相关报道^[10] 保持一致。对比来看, 图 3(a) 与 (b) 中均未观察到明显的连续型纤状结构, 且图 (b) 中相分离程度最为微弱, 团簇多呈“岛状”以及无序结构分布, 这些无序结构将在激子的解离与载流子传输过程中造成障碍, 引入复合^[8] 等损耗机制。以上现象表明了采用溶剂退火辅助热处理法的优越性: 能够保证共混物在适度相分离的同时提升聚合物有序结晶程度。形貌分析结果对不同退火处

理器件在性能上存在的差异(表1)做出了很好的

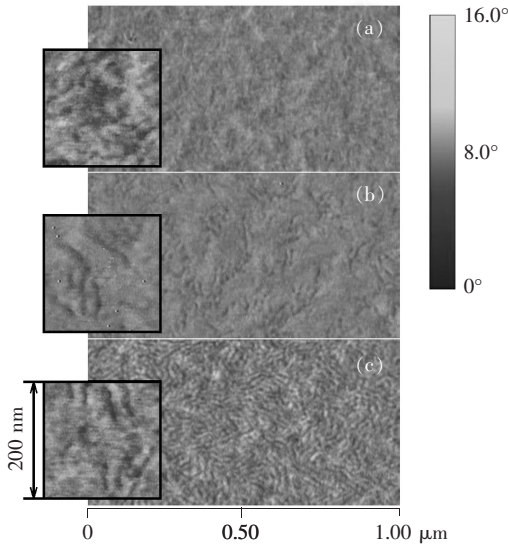


图3 不同退火方式处理的 P3HT:PCBM 薄膜的 AFM 相图。(a)热退火(PA);(b)溶剂退火(SA);(c)双重退火(DA)。

Fig. 3 TM-AFM phase images of P3HT:PCBM blend films fabricated with thermal annealing (a), toluene vapor annealing(b), and combinative dual annealing (c), respectively.

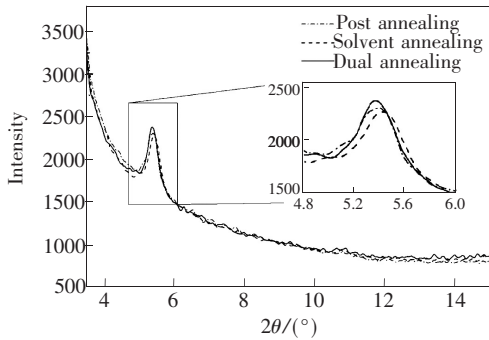


图4 不同退火方式处理的 P3HT:PCBM 薄膜的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of the spin-coated P3HT:PCBM blend films treated by different annealing processes

解释。至于双重退火处理的两个阶段分别在形貌重组过程中的作用机理,目前尚不知晓,有待后续工作进一步分析讨论。

为了进一步讨论退火处理方式对聚合物结晶性的影响,测量了不同退火条件下聚合物共混膜的 X 射线衍射谱,见图4。从图中可看出各退火膜样在 $2\theta = 5.4^\circ$ 附近均出现衍射峰,该衍射峰对应 P3HT(100) 方向上(即沿烷基侧链方向)的结晶^[21-22]。DA 样品衍射峰强度(峰值)相对最高,而 SA 样品最低(各谱线均已归一化处理)。衍射峰强度能够在一定程度上反映 P3HT 的结晶程度,可见双重退火在提升聚合物结晶度及改善分子排布方面更优于单一退火处理方法,这与之前 AFM 结果及光伏器件性能测试结果相符合。此外,不难发现 PA 样品峰位(2θ)与 DA 相同,而 SA 样品衍射峰位较上述两样品略微右移。根据布拉格(Bragg)衍射公式,SA 膜层中 P3HT 结晶的分子层间间距将减小,这体现了溶剂退火在活性层内部分子排布过程中的作用机理与热处理的区别。3 个样品衍射峰位与峰值的变化再次说明,在双重退火处理过程中,PA 对于分子排布的作用更为显著,而 SA 起辅助功效。

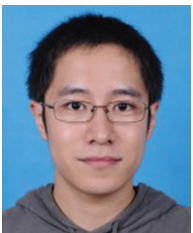
4 结 论

通过改变器件制备流程中活性层退火处理工艺,研究了热退火、溶剂退火及复合退火对于聚合物太阳能电池的影响。器件光电流特性、X 射线衍射及原子显微镜的表征结果证明:双重退火处理能够在促进聚合物给体良好有序结晶的同时保证共混组分在处理过程中适度地相分离,从而有利于光生激子的解离以及载流子的传输,提高器件的转换效率。另外值得注意的是,单一热处理相对于溶剂退火对聚合物结晶性的改善作用更为明显,其结果更接近于双重复合退火处理。

参 考 文 献:

- [1] Hoppe H, Sariciftci N S. Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells [J]. *J. Mater. Chem.*, 2006, 16(1):45-61.
- [2] Brabec C J, Durrant J R. Solution-processed organic solar cells [J]. *MRS Bull.*, 2008, 33(7):670-675.
- [3] Service R F. Outlook brightens for plastic solar cells [J]. *Science*, 2011, 332(6027):293-303.
- [4] 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.

- [5] 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.
- [6] Reyes-Reyes M, Kim M, Carroll D L. High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C₆₀ blends [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(8):083506-1-3.
- [7] Li G, Zhu R, Yang Y. Polymer solar cells [J]. *Nat. Photon.*, 2012, 6(3):153-161.
- [8] 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.
- [9] Yang X N, Loos J. Toward high-performance polymer solar cells: The importance of morphology control [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(5):1353-1362.
- [10] 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.
- [11] Miller S, Fanchini G, Lin Y Y, *et al.* Investigation of nanoscale morphological changes in organic photovoltaics during solvent vapor annealing [J]. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18(3):306-312.
- [12] Verploegen E, Miller C E, Schmidt K, *et al.* Manipulating the morphology of P3HT-PCBM bulk heterojunction blends with solvent vapor annealing [J]. *Chem. Mater.*, 2012, 24(20):3923-3931.
- [13] Kim Y, Choulis S A, Nelson J, *et al.* Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and soluble fullerene [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(6):063502-1-3.
- [14] Bertho S, Janssen G, Cleij T J, *et al.* Effect of temperature on the morphological and photovoltaic stability of bulk heterojunction polymer: Fullerene solar cells [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2008, 92(7):753-760.
- [15] Verploegen E, Mondal R, Bettinger C J, *et al.* Effects of thermal annealing upon the morphology of polymer-fullerene blends [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20(20):3519-3529.
- [16] Kawano K, Sakai J, Yahiro M, *et al.* Effect of solvent on fabrication of active layers in organic solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and fullerene derivatives [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2009, 93(4):514-518.
- [17] Yang F, Shtein M, Forrest S R. Controlled growth of a molecular bulk heterojunction photovoltaic cell [J]. *Nat. Mater.*, 2005, 4(1):37-41.
- [18] Li G, Shrotriya V, Yao Y, *et al.* Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, 98(4):043704-1-5.
- [19] Chu C W, Yang H, Hou W J, *et al.* Control of the nanoscale crystallinity and phase separation in polymer solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(10):103306-1-3.
- [20] Mihaiilechi V D, Xie H X, De Boer B, *et al.* Charge transport and photocurrent generation in poly(3-hexylthiophene): methanofullerene bulk-heterojunction solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16(5):699-708.
- [21] Erb T, Zhokhavets U, Gobsch G, *et al.* Correlation between structural and optical properties of composite polymer/fullerene films for organic solar cells [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15(7):1193-1196.
- [22] Kittichungchit V, Hori T, Moritou H, *et al.* Effect of solvent vapor treatment on photovoltaic properties of conducting polymer/C₆₀ interpenetrating heterojunction structured organic solar cell [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 518(2):518-521.



李畅(1984 -),男,山东泰安人,博士研究生,2007年于南京理工大学获得学士学位,主要从事聚合物光伏器件方面的研究。

E-mail: leeeeee@bit.edu.cn



章婷(1976 -),女,宁夏银川人,副教授,博士生导师,2005年于北京交通大学获得博士学位,2005年于美国劳伦斯伯克利国家实验室从事博士后研究工作,主要从事光电子薄膜材料与器件方面的研究。

E-mail: zhangting@bit.edu.cn