

以 C_{70} 衍生物为电子受体的高效聚合物固体薄膜太阳能电池*

王 黎 徐 苗 应 磊 刘 烽 曹 镛**

(华南理工大学高分子光电材料与器件研究所 特种功能材料教育部重点实验室 广州 510640)

摘 要 以 PC[70]BM (phenyl C_{71} -butyric acid methyl ester) 取代 PC[60]BM (phenyl C_{61} -butyric acid methyl ester) 作为电子受体材料, 以 MEH-PPV (poly [2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) 为电子给体材料, 制成了本体异质结 (bulk heterojunction, BHJ) 聚合物太阳能电池. MEH-PPV/PC[70]BM 器件在 AM1.5G (80 mW/cm²) 模拟太阳光的光照条件下得到了 3.42% 的能量转换效率, 短路电流值达到了 6.07 mA/cm², 开路电压 0.85 V, 填充因子为 53%. 通过紫外可见吸收光谱和外量子效率的研究, 发现 PC[70]BM 作为电子受体, 对扩大光谱的吸收范围和增加活性层的吸收系数有明显的作用. 同时比较了不同溶剂对该体系器件性能的影响. 通过原子力显微镜 (AFM)、光暗导 $I-V$ 曲线等研究, 分析了 1,2-二氯苯有利于给体相和受体相的微相分离和载流子的传输的原因.

关键词 聚合物, 太阳能电池, 电子受体材料

太阳能被认为是二十一世纪最重要的新能源. 在太阳能的有效利用中, 太阳能光伏转换是近些年来发展最快、最具活力的研究领域. 聚合物太阳能电池具有低成本、易于加工、适于制备大面积柔性器件等优点, 正受到业界的广泛关注. 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结构的提出^[1], 使得有机太阳能电池性能大幅度提高. 目前文献报道的聚合物太阳能电池的最高能量转换效率已经达到了 5% 以上^[2,3], 但离实际应用还有一段距离. 目前聚合物太阳能电池主要存在材料自身载流子迁移率较低^[4]、光谱主要集中在遮可见区与太阳光谱匹配较差等问题^[5,6]. 在众多聚合物材料中, 由于聚 [2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基] (poly [2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]), MEH-PPV 的能隙与太阳能及受体材料苯基 C_{61} -丁酸甲酯 (phenyl C_{61} -butyric acid methyl ester, PC[60]BM) 的能级较好地匹配, 并能与 PC[60]BM 互溶于有机溶剂中而备受关注^[7].

聚合物太阳能电池的给体材料由于研究较多可以有较多选择^[3,8], 而优异的电子受体则的研究却比较少^[9], 目前使用最普遍的电子受体是 PC[60]BM. 但最近有一些报道苯基 C_{71} -丁酸甲酯 (phenyl C_{71} -butyric acid methyl ester, PC[70]BM) 与

一些给体复合时也能得到较好的效果. 本文将研究以 PC[70]BM 取代 PC[60]BM 作为电子受体, 与聚合物 MEH-PPV 共混制得的器件的光伏性能. 我们发现 PC[70]BM 作为电子受体与 MEH-PPV 作为电子给体的太阳能电池性能优于 PC[60]BM/MEH-PPV 电池. 通过对比两种共混体系的吸收光谱、光电流响应曲线、AFM 等研究我们得出 PC[70]BM/MEH-PPV 电池有较宽的光谱吸收范围. 最佳的 MEH-PPV/PC[70]BM 器件在 AM1.5G (80 mW/cm²) 模拟太阳光的光照条件下得到了 3.42% 的能量转换效率, 短路电流值达到了 6.07 mA/cm², 开路电压 0.85 V, 填充因子为 53%.

1 实验部分

1.1 实验材料

本实验选取高分子量 MEH-PPV 为电子给体材料, 及 PCBM (PC[60]BM 或 PC[70]BM) (Nano-C 公司) 为电子受体材料. PCBM 是富勒烯的衍生物, 是通过在富勒烯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^[9]. 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.

* 2008-03-31 收稿, 2008-05-14 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 50433030) 和科技部国家重点基础研究发展规划 (973 项目, 项目号 2002CB613404) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: poycao@scut.edu.cn

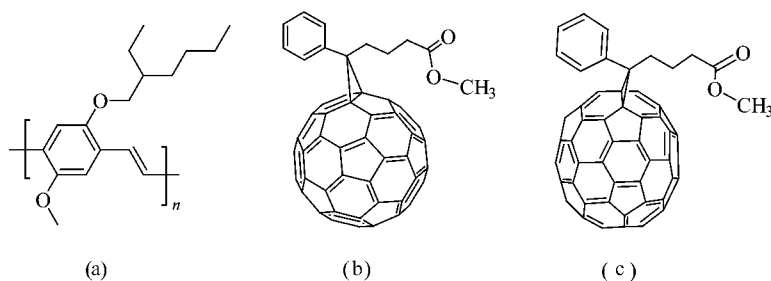


Fig. 1 Structures of (a) poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] MEH-PPV, (b) phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester (PC[60]BM), and (c) phenyl C₇₁-butyric acid methyl ester (PC[70]BM)

1.2 聚合物固体薄膜太阳能电池的制备

器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/活性层/Al, 如图 2 所示. 配制用于旋涂活性层的溶液的步骤是将 MEH-PPV 与 PCBM 以 5 mg/mL 和 20 mg/mL 的浓度分别溶于有机溶剂中, 置于氮气手套箱中的磁力搅拌台上在常温搅拌 24 h 后, 再将溶解的 MEH-PPV 与 PCBM 溶液按质量比 1:4 (该比例为优化后的最佳比例) 共混, 共混溶液搅拌 10 h. 制备器件首先分别用丙酮、碱性洗液、去离子水 (重复两遍)、异丙醇超声 ITO 玻璃各 10 min, 放入烘箱 80℃ 烘干, 然后将 ITO 表面氧气等离子处理 4 min, 再在处理过的 ITO 表面旋涂一层 40 nm 厚的 PEDOT:PSS (聚 3,4-二氧乙基噻吩: 聚对苯乙烯磺酸的质量比为 1:2.5, 购自 H. C. Stack, 型号为 PH500) 的阳极缓冲层以达到修饰 ITO 表面和提高功函数的目的, 经过 120℃ 的温度烘干后, 再将涂有 PEDOT:PSS 的 ITO 放入氮气手套箱中, 用配置好的溶液旋涂 100 nm 厚的 MEH-PPV:PCBM 活性层, 膜的厚度用匀胶机的转速进行控制, 用表面轮廓测厚仪测定膜厚, 最后在真空度为 3×10^{-4} Pa 的气压下蒸镀 100 nm 厚的金属 Al 作为阴极. 在氮气保护的手套箱中对器件进行封装后, 然后在室温大气环境下进行测定.

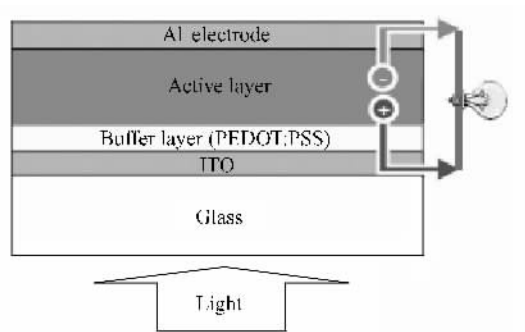


Fig. 2 Structure of polymer solar cells

1.3 测试仪器

UV-Vis 吸收光谱由 HP8453 紫外可见光谱仪测得; 表面轮廓测厚仪是美国 Tencor 公司的 Alpha-500 型号; 薄膜形貌用原子力显微镜 (NanoScope NS3A) 测得; AM1.5G 的模拟太阳光源采用 Oriel 公司的的太阳光模拟器 (型号 91192); 器件的 I - V 特性采用 Keithley 公司的 236 电压-电流源测试; 光灵敏度由 Oriel 公司的 Merlin 装置测得.

2 结果与讨论

2.1 薄膜的吸收光谱与器件的光谱响应

我们分别用 PC[60]BM 或 PC[70]BM 与聚合物 MEH-PPV 以优化后的质量比 4:1 共混后的溶液在干净的玻璃片上旋涂成 100 nm 厚的薄膜, 测出活性层薄膜的紫外-可见吸收光谱图. 对比 MEH-PPV/PC[60]BM 和 MEH-PPV/PC[70]BM 器件的光谱响应图谱可以看出, 薄膜的吸收与器件的光谱响应有着紧密的联系, 如图 3. 在 400 ~ 600 nm 的区域, 相比于 MEH-PPV/PC[60]BM 体系来说, MEH-PPV/PC[70]BM 体系对可见光的吸收有将近 30% ~ 40% 的增强, 这无疑对于器件性能的提高是很有利的因素. MEH-PPV/PC[70]BM 薄膜在 400 ~ 500 nm 波长区域内对太阳光吸收的增强, 使得 MEH-PPV/PC[70]BM 器件的外量子效率有了超过 20% 幅度的增加. MEH-PPV/PC[60]BM 在 500 nm 附近的外量子效率为 40% 左右, 而 MEH-PPV/PC[70]BM 的外量子效率到达了 50% 以上, 而且光谱范围拓展得更宽, 与太阳光谱的吸收更为匹配, 有利于产生更大的光电流. C₆₀ 的结构由于具有高度对称性而阻止了低能量的跃迁, 因此 PC[60]BM 在可见光区域的吸收系数是很低的. 而对称程度稍低的富勒烯低能量跃迁得以进行, 对光的吸收也会大幅增加^[10]. 一般认为,

聚合物异质结太阳能电池的开路电压取决于电子给体的 HOMO 及电子受体的 LUMO 的差值. 我们发现, MEH-PPV/PC [60] BM 和 MEH-PPV/PC [70] BM 器件的开路电压都维持在 0.85 V 的水平, 可以看出 PC [60] BM 或 PC [70] BM 与 MEH-PPV 能级

均非常之匹配. 我们的实验结果也说明了 PC [70] BM 作为富勒烯的一种, 取代 PC [60] BM 作为电子受体, 对扩大光谱的吸收范围和增加活性层的吸收系数有明显的作用.

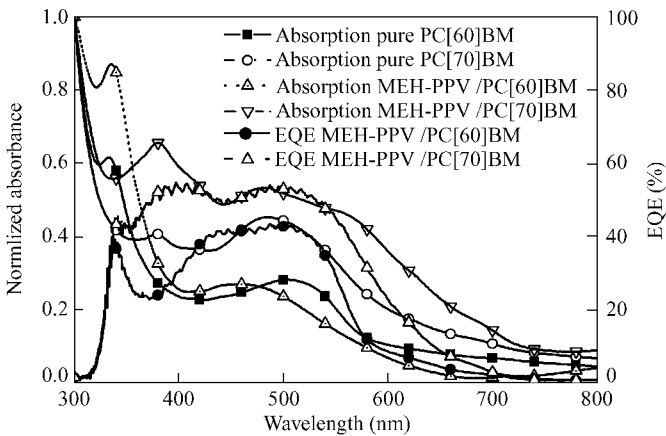


图 3 External quantum efficiency (EQE) and absorption spectra of pure PC [70] BM, PC [60] BM, a blend of MEH-PPV/PC [70] BM and MEH-PPV/PC [60] BM, where the EQE shows similar differences as the absorption profile for the two blends

Wienk 等用 PC [70] BM 取代 PC [60] BM 作为电子受体, 与 MDMO-PPV 制成共混型有机固体薄膜太阳能电池, 在 AM1.5G 模拟太阳光的光照条件下得到了将近 3% 的能量转换效率, 短路电流值达到了 7.6 mA/cm^2 , 但由于复合损失和体电阻的增大导致开路电压和填充因子有稍许降低^[11]. Brabec 等制备的 PCPDTBT/PC [70] BM 体系的器件的能量转换效率为 3.16%, 比起 PCPDTBT/PC [60] BM 体系 2.67% 的效率也有所提高^[8]. 用 MEH-PPV/PC [70] BM 体系制备的器件的最好性能达到 3.42% 的能量转换效率 (AM1.5G, 80 mW/cm^2 模拟太阳光), 短路电流密度达到了 6.07 mA/cm^2 , 开路电压 0.85 V, 填充因子为 53%; 而同时制备的 MEH-PPV/PC [60] BM 器件能量转换效率为 2.28%, 短路电流密度为 4.30 mA/cm^2 , 开路电压 0.85 V, 填充因子 50%. 相比之下, 用 PC [70] BM 取代 PC [60] BM 作为电子受体能大幅提高器件性能, PC [70] BM 的使用的确使得电流密度得以大幅度提高, 从 4.30 mA/cm^2 提高到了 6.07 mA/cm^2 . 这也是缘于 MEH-PPV/PC [70] BM 体系在 400 ~ 600 nm 波长范围内有吸收的大幅增强, 有利于器件的光电流的增加.

2.2 溶剂对器件性能的影响

由于富勒烯的碳原子数目越多溶解性会变得

越差, 尽管 PC [70] BM 在常用的有机溶剂里都能溶解, 但不同的溶剂对薄膜的形貌及相分离会造成很大差别. 薄膜的形貌很大程度上影响着异质结电池的性能, 而高效的电荷分离和传输又与聚合物与富勒烯的微观分散情况有密切的关系^[12]. Wienk 等发现对于 MDMO-PPV/PC [70] BM 体系, 二氯苯导致的相分离程度最小, 而氯苯和二甲苯都会造成较大程度的相分离和不完全的 PL 淬灭^[11]. Yao 等在研究 PF-co-DTB/PC [70] BM 体系^[13]的过程中, 也得到了类似的结论. 我们将 PC [70] BM 分别溶解于甲苯 (toluene) 和邻二氯苯 (ODCB), 与 MEH-PPV 制成了器件, 器件的性能见表 1. 图 4 是不同器件在无光的黑暗状态和 AM1.5G 模拟太阳光下测量的电流-电压特性曲线.

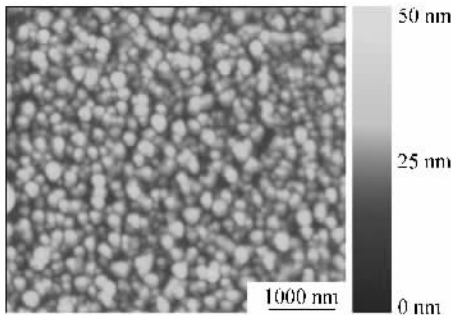
Table 1 Device performances of devices with different solvent

Acceptor	Voc (V)	Jsc (mA/cm^2)	FF (%)	ECE (%)
PC [70] BM (toluene)	0.85	5.19	50.1	2.76
PC [70] BM (ODCB)	0.85	6.07	53.1	3.42

Voc: open-circuit voltage; Jsc: short-circuit current density; FF: fill factor; ECE: energy conversion efficiency under simulated AM1.5G solar conditions at 80 mW/cm^2

从表 1 的数据可以看出, 与文献的结果类似, 邻二氯苯溶的 MEH-PPV/PC [70] BM 器件得到的

结果要优于甲苯溶剂制备的器件,主要表现在短路电流的不同上.比较两者薄膜的 AFM 图片(图 5)可以看出,甲苯薄膜的相分离尺寸达到了 100 ~ 200 nm 左右,而邻二氯苯薄膜则有较平整的膜的表面,给体与受体相都有较小的尺寸,实现了良好的微相分离,显示了给体和受体材料良好的相容性.由于有机材料中的激子扩散长度约为 5 ~ 20 nm 左右^[14],均匀的共混形貌有利于激子的分离和高的光电流的产生.在甲苯器件中,当相分离的尺度远大于激子扩散长度时,大部分的激子都难以到达给体/受体界面,实现载流子的分离.低的激子分离效率不利于光生激子的分离及电荷转移.因此,严重的相分离直接影响到激子分离效率及器件的性能.而邻二氯苯薄膜所产生的微相分离^[12]能大大提高光生激子的分离效率,从而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.另外,很多研究表明高沸点的溶剂能延长活性层薄膜的成膜时间,有利于提高迁移率,使得电荷传输平衡,从而提高器件性能^[15,16].本实验中 1,2-二氯苯沸点为 180℃,甲苯沸点为 110℃.在图



4 中,在暗态条件下邻二氯苯溶的 MEH-PPV/PC[70] BM 器件比甲苯的器件具有更好的载流子注入,因此在光照情况下,邻二氯苯溶的 MEH-PPV/PC[70] BM 器件的短路电流更大.我们推测,高沸点的溶剂 1,2-二氯苯溶液成膜时间长,也有利于聚合物 MEH-PPV 的晶向排列,从而提高空穴的迁移率,使得电荷传输平衡,提高器件的性能.

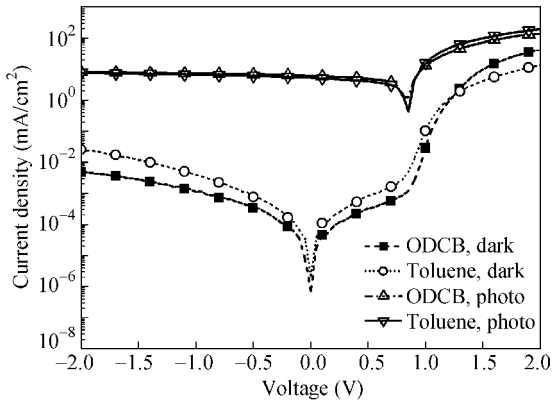


Fig. 4 J - V characteristics of MEH-PPV/PC[70] BM devices, spin coated from toluene and ODCB, in the dark and under illumination (AM1.5G, 80 mW/cm²) in a semi-logarithmic plot

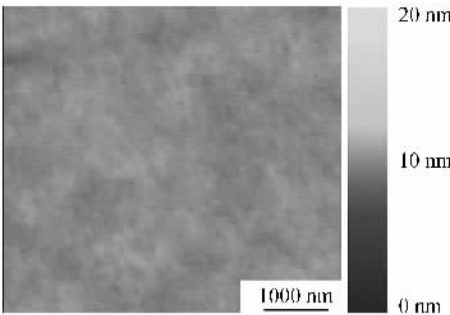


Fig. 5 AFM tapping-mode height images of MEH-PPV:PC[70] BM (1:4 W/W) blends on PEDOT, spin coated from toluene (left, z range = 36 nm, rms roughness = 4.4 nm), and ODCB (right, z range = 3.4 nm, rms roughness = 0.4 nm). The area size is 5 μ m by 5 μ m

3 结论

我们以 PC[70] BM 取代 PC[60] BM 作为电子受体与聚合物 MEHPPV 共混制得了能量转换效率为 3.42% 的聚合物薄膜太阳能电池.我们通过紫外-可见吸收光谱和器件的光谱响应研究,表明 PC[70] BM 对扩大光谱的吸收范围和增加活性层

的吸收系数有明显的作用.同时比较了不同溶剂对 MEH-PPV/PC[70] BM 器件性能的影响.薄膜的 AFM 形貌和 J - V 曲线的研究,发现 1,2-二氯苯由于对于 PC[70] BM 具有良好的溶解性及较高的沸点,有利于给体相和受体相的微相分离和载流子的传输.

REFERENCES

- 1 Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudl F, Heeger A J. *Science*, 1995, 270 :1789 ~ 1791
- 2 Ma W, Yang C, Gong X, Lee K, Heeger A J. *Adv Funct Mater*, 2005, 15 :1617 ~ 1622
- 3 Peet J, Kim J Y, Coates N E, Ma W L, Moses D, Heeger A J, Bazan G C. *Nat Mater*, 2007, 6 :497 ~ 500
- 4 Bozano L, Carter S A, Scott J C, Malliaras G G, Brock P J. *Appl Phys Lett*, 1999, 74 :1132 ~ 1134
- 5 Alivisatos A P. *J Phys Chem*, 1996, 100 :13226 ~ 13239
- 6 Xia Yangjun(夏养君), Deng Xianyu(邓先宇), Wang Li(王葵), Li Xianzhen(李贤真), Cao Yong(曹镭). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (5) :697 ~ 702
- 7 Deng X Y, Zheng L P, Yang C H, Li Y F, Yu G, Cao Y. *J Phys Chem B*, 2004, 108 :3451 ~ 3456
- 8 Mühlbacher D, Scharber M, Morana M, Zhu Z G, Waller D, Gaudiana R, Brabec C J. *Adv Mater*, 2006, 18 :2884 ~ 2889
- 9 Zheng L P, Zhou Q M, Deng X Y, Yuan M, Yu G, Cao Y. *J Phys Chem B*, 2004, 108 :11921 ~ 11926
- 10 Arbogast J W, Foote C S. *J Am Chem Soc*, 1991, 113 :8886 ~ 8889
- 11 Wienk M M, Kroon J M, Verhees W J H, Knol J, Hummelen J C, van Hal P A, Janssen R A J. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42 :3371 ~ 3375
- 12 Yang X, Loos J. *Macromolecules*, 2007, 40 :1353 ~ 1362
- 13 Yao Y, Shi C J, Li G, Shrotriya V, Pei Q B, Yang Y. *Appl Phys Lett*, 2006, 89 :153507-1 ~ 3
- 14 Haugeneder A, Neges M, Kallinger C, Spirkel W, Lemmer U, Feldmann J, Scheff U, Harth E, Gügel A, Mullen K. *Phys Rev B*, 1999, 59 :15346 ~ 15351
- 15 Li G, Yao Y, Yang H, Shrotriya V, Yang G, Yang Y. *Adv Funct Mater*, 2007, 17 :1636 ~ 1644
- 16 Li Q W, Sun B Q, Kinloch I A, Zhi D, Sirringhaus H, Windle A H. *Chem Mater*, 2006, 18 :164 ~ 168

[70] FULLERENE-BASED EFFICIENT BULK HETEROJUNCTION SOLAR CELLS

WANG Li, XU Miao, YING Lei, LIU Feng, CAO Yong

(*Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, Key Lab of Specially Functional Materials,
South China University of Technology, Guangzhou 510640*)

Abstract A bulk heterojunction photovoltaic cell in which an isomeric mixture of fullerene derivatives, PC[70]BM is used as an electron acceptor in combination with poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV) as an electron donor has been reported. PC[70]BM is the higher fullerene analogue of PC[60]BM, and displays improved light absorption in the visible region. It is found out when this material is used instead of PC[60]BM in a photovoltaic cell with MEH-PPV as donor, a value of 6.07 mA/cm^2 current density for the PC[70]BM:MEH-PPV devices means an increase of over 40% with respect to an optimized PC[60]BM:MEH-PPV cell. The open-circuit voltage V_{oc} of 0.85 V and a fill factor (FF) of 0.53 for the PC[70]BM:MDMO-PPV devices resulted in an overall power-conversion efficiency of 3.42%, measured under AM1.5G, solar simulator (80 mW/cm^2). The influence of different solvents used for spin-casting of active layer on device performance was studied. The results showed that 1,2-dichlorobenzene was a best solvent for PC[70]BM/MEH-PPV system. The mechanism of the solvent influence on the device performance was analyzed by light and dark I - V curve, AFM, and reasonable explanations were given. Morphology studies on the blend films indicated that excellent miscibility between polymer and PC[70]BM favored exciton separation. Because the exciton diffusion length in organic materials is typically small, the intimate mixture favors exciton separation and therefore higher photocurrent.

Keywords Polymer, Solar cells, Acceptors