

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
H01L 51/48 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610173391.2

[43] 公开日 2007年8月22日

[11] 公开号 CN 101022153A

[22] 申请日 2006.12.29

[21] 申请号 200610173391.2

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街5625号

[72] 发明人 谢志元 赵云 王利祥 程延祥

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

### [54] 发明名称

一种提高聚合物薄膜太阳能电池效率的溶剂  
处理方法

### [57] 摘要

本发明属于一种提高聚合物薄膜太阳能电池能量转换效率的方法。该聚合物太阳能电池器件采用透明铟锡氧化物(ITO)作为阳极,金属铝为阴极。阳极采用聚噻吩衍生物掺杂聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)修饰,活性层为P3HT:PCBM的混合物。在活性层旋涂成膜后放入盛有氯苯或二氯苯的容器中,溶剂分子渗入活性层内诱导P3HT发生自组装,提高P3HT的有序性,从而改善了薄膜吸光和空穴的迁移率。蒸完Al电极之后对器件进行高温热退火处理,器件性能得到明显的提高。本方法制造工艺简单,能有效提高太阳能电池的能量转换效率。

1、一种提高聚合物薄膜太阳能电池效率的溶剂处理方法，其特征在于，将刻蚀好的细条状铟锡氧化物导电玻璃清洗干净并烘干，将干净的铟锡氧化物玻璃放置在旋涂机的托架上，将过滤好的聚噻吩衍生物掺杂聚苯乙烯磺酸溶液均匀涂满整个片子，控制转速和时间使聚噻吩衍生物掺杂聚苯乙烯磺酸在铟锡氧化物表面形成一层 30nm 厚的薄膜，放入 120℃ 的烘箱内加热 30 分钟备用；

分别把电子给体聚 3-己基噻吩和电子受体  $C_{60}$  衍生物[6,6]-2-苯基  $C_{60}$ -2-丁酸甲脂用精制的有机溶剂氯苯在氮气手套箱中配成质量百分比浓度为 2% 和 1.6 % 的溶液，再把两者按相同的体积混合在一起，搅拌均匀得到混合溶液；

把涂有聚噻吩衍生物掺杂聚苯乙烯磺酸膜的 ITO 玻璃转移至手套箱中，放置在旋涂机的托架上，再将搅拌均匀得到混合溶液经过滤器过滤后均匀涂满整个聚噻吩衍生物掺杂聚苯乙烯磺酸膜表面，控制转速和时间使混合物在铟锡氧化物玻璃表面形成一层 150nm 厚的电子给体聚 3-己基噻吩和电子受体  $C_{60}$  衍生物[6,6]-2-苯基  $C_{60}$ -2-丁酸甲脂薄膜，得到聚合物薄膜太阳能电池的活性中间层；

在广口容器中放入一支架，再倒入溶剂氯苯或邻二氯苯，使溶液不淹没支架，然后将旋涂有聚合物薄膜太阳能电池活性层的衬底放入广口容器中，通氮气赶走空气，密封好容器，30 分钟后再转移至手套箱中室温放置挥发溶剂，得到溶剂蒸气处理的聚合物薄膜太阳能电池的活性层；

最后将涂有溶剂蒸气处理的聚合物薄膜太阳能电池活性层的衬底放入到真空镀膜机中蒸镀铝电极，铝电极的厚度为 100 纳米；

蒸完铝电极之后的器件转移到手套箱中，在 150 度下热处理 1 分钟，冷却至室温后封装起来，得到聚合物薄膜太阳能电池。

## 一种提高聚合物薄膜太阳能电池效率的溶剂处理方法

### 技术领域

本发明涉及一种提高聚合物薄膜太阳能电池效率的溶剂处理方法。

### 背景技术

有机/共轭聚合物的薄膜太阳能电池具有无机太阳能电池所无法比拟的优点，如：可制备在柔软的衬底上；可以在连续印刷过程中实现工业化大生产；大面积覆盖；容易实现在不同衬底上的整合；比起传统的方法生产成本大幅度下降；重要的生态和经济上的优势。有机太阳能电池的研究和发展受到了人们越来越多的重视。

1992年，人们发现共轭聚合物和富勒烯( $C_{60}$ )之间存在着超快的电子转移，可实现有效的电荷分离。1995年，Alan J. Heeger等人用共轭聚合物和 $C_{60}$ 的衍生物PCBM共混形成一个互穿的网络结构。这样，在共轭聚合物给体和 $C_{60}$ 受体材料之间形成一个互穿的大面积的异质结结构，称之为体异质结。体异质结结构与普通的平面异质结结构相比能更有效地提高激子的分离效率。

立构规整的聚3-己基噻吩(P3HT)具有高的电荷迁移率和较窄的禁带宽度，同时具有良好的自组装特性，是一种优良的有机太阳能电池电子给体材料。对以P3HT为电子给体和以富勒烯 $C_{60}$ 的衍生物[6,6]-2-苯基 $C_{61}$ -2-丁酸甲酯(PCBM)为电子受体组成的活性层，通过改变给体和受体材料的比例、改变加工时使用的溶剂和热退火等手段，改善了纳米范围内的薄膜形态结构，形成纳米尺度的相分离，从而形成有效的电荷传输路径。2005年，Alan J. Heeger等人报道了在蒸完电极后再进行热退火处理P3HT:PCBM体异质结太阳能电池，在 $80\text{mW}/\text{cm}^2$ 模拟太阳光辐照下，能量转换效率达到了5%。Yang Yang等人报道通过控制P3HT:PCBM薄膜的溶剂挥发速度，改善薄膜的吸光性和空穴迁移率，最终提高了能量转换效率。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种提高聚合物薄膜太阳能电池效率的溶剂处理方法。

本发明采用的聚合物薄膜太阳能电池器件结构如图1所示。其中：1是铝电极，2是P3HT:PCBM混合物组成的活性层，3是PEDOT:PSS层，4是ITO电极，5是玻璃或柔性衬底。

采用一种有机溶剂蒸气处理活性层的方法提高聚合物体异质结太阳能电池的能量转换效率。其中，是在蒸发铝电极之前将样品放入装有氯苯或邻二氯苯溶剂的容器中，让溶剂蒸气分子诱导 P3HT 自组装形成有序的结构（如图 2 所示）。然后将处理后的样品放入真空系统中制备铝电极。蒸完电极之后器件在惰性气氛下进行高温热退火处理。

本发明的聚合物薄膜太阳能电池的制备步骤和条件是：将刻蚀好的细条状铟锡氧化物导电玻璃清洗干净并烘干。将干净的铟锡氧化物玻璃放置在旋涂机的托架上，将过滤好的聚噻吩衍生物掺杂聚苯乙烯磺酸溶液均匀涂满整个片子，控制转速和时间使聚噻吩衍生物掺杂聚苯乙烯磺酸在铟锡氧化物表面形成一层 30nm 厚的薄膜，放入 120℃ 的烘箱内加热 30 分钟备用；

分别把电子给体聚 3-己基噻吩和电子受体  $C_{60}$  衍生物 [6,6]-2-苯基  $C_{60}$ -2-丁酸甲脂用精制的有机溶剂氯苯在氮气手套箱中配成质量百分比浓度为 2% 和 1.6% 的溶液，再把两者按相同的体积混合在一起，搅拌均匀得到混合溶液；

把涂有聚噻吩衍生物掺杂聚苯乙烯磺酸膜的 ITO 玻璃转移至手套箱中，放置在旋涂机的托架上，再将搅拌均匀得到混合溶液经过滤器过滤后均匀涂满整个聚噻吩衍生物掺杂聚苯乙烯磺酸膜表面，控制转速和时间使混合物在铟锡氧化物玻璃表面形成一层 150nm 厚的电子给体聚 3-己基噻吩和电子受体  $C_{60}$  衍生物 [6,6]-2-苯基  $C_{60}$ -2-丁酸甲脂薄膜，得到聚合物薄膜太阳能电池的活性中间层；

在广口容器中放入一支架，再倒入溶剂氯苯或邻二氯苯，使溶液不淹没支架，然后将旋涂有聚合物薄膜太阳能电池活性层的衬底放入广口容器中，通氮气赶走空气，密封好容器，30 分钟后再转移至手套箱中室温放置挥发溶剂，得到溶剂蒸气处理的聚合物薄膜太阳能电池的活性层；

最后将涂有溶剂蒸气处理的聚合物薄膜太阳能电池活性层的衬底放入到真空镀膜机中蒸镀铝电极，铝电极的厚度为 100 纳米。

蒸完铝电极之后的器件转移到手套箱中，在 150 度下热处理 1 分钟，冷却至室温后封装起来，得到聚合物薄膜太阳能电池。

在 100mW/cm<sup>2</sup> 氙灯照射下测试本发明的方法制备的聚合物薄膜太阳能电池的性能，包括开路电压、短路电流、能量转换效率和填充因子。表 1 是对比例 1、实施例 1 和实施例 2 在 100mW/cm<sup>2</sup> 白光照射下电池的性能参数。从

表 1 中可以看出:利用氯苯(CB)和邻二氯苯(DCB)蒸气处理活性层 P3HT:PCBM 薄膜都可以提高聚合物薄膜太阳能电池的效率。未经溶剂蒸气处理而只是采用加热处理的太阳能电池的性能为:开路电压 0.63V,短路电流 8.88 mA/cm<sup>2</sup>,能量转换效率为 3.43%,填充因子为 0.613。经过溶剂蒸气处理后太阳能电池的性能得到了有效的提高。在利用邻二氯苯(DCB)蒸气处理的情况下器件的性能为开路电压 0.7V, 短路电流 10.01mA/cm<sup>2</sup>, 能量转换效率为 3.7%, 填充因子为 0.528; 在利用氯苯(CB)蒸气处理的情况下器件的性能为开路电压 0.7V, 短路电流 9.39mA/cm<sup>2</sup>, 能量转换效率为 3.5%, 填充因子为 0.532。

本发明的特点是用一种 P3HT 和 PCBM 的良溶剂蒸气处理聚合物太阳能电池的活性层,溶剂分子诱导活性层中 P3HT 发生自组装,提高提高其有序性,从而改善了电池的吸光性能和空穴的迁移率。进一步高温热退火使 P3HT:PCBM 形成双连续的互穿路径,提高电池的能量转换效率。

下面结合附图和实施例对本发明做进一步说明。

### 附图说明

图 1 是聚合物太阳能电池器件结构示意图。其中:1 是铝电极, 2 是 P3HT:PCBM 混合物组成的活性层, 3 是 PEDOT:PSS 层, 4 是 ITO 电极, 5 是玻璃或柔性衬底。

图 2 是溶剂蒸气方法处理活性层示意图。其中:1 是溶剂蒸气, 2 是活性层, 3 是溶剂。采用一个 500 毫升的广口瓶作为容器, 在其中放置一个支架用来支撑样品。在其中注入氯苯或二氯苯, 使溶剂不淹没支架。将旋涂有 150nm 厚的 P3HT:PCBM 薄膜的样品放置其中处理 30 分钟。

图 3 是在 100mW/cm<sup>2</sup> 氙灯照射下电池的性能参数对比。

### 具体实施方式:

#### 对比例 1:

先将 ITO 玻璃上的 ITO 光刻成 4 毫米宽、30 毫米长的电极, 将刻蚀好的具有一定宽度的细条状 ITO 导电玻璃清洗干净并烘干, 将干净的 ITO 玻璃放置在旋涂机的托架上, 将过滤好的 PEDOT:PSS 溶液均匀涂满整个片子, 控制转速和时间使 PEDOT:PSS 在 ITO 玻璃表面形成一层均匀的 30 纳米的薄膜, 再放入 120℃ 的烘箱内加热 30 分钟。

将称好的 P3HT 和 PCBM 用精制的有机溶剂氯苯在氮气手套箱中分别配成

质量百分比浓度为 2% 和 1.6% 的溶液，再把两者按相同的体积混合在一起，搅拌均匀。把涂有 PEDOT: PSS 膜的 ITO 玻璃转移至手套箱中，放置在旋涂机的托架上，再将溶解好的混合溶液经 0.45 微米过滤器过滤后均匀涂满整个 PEDOT: PSS 膜表面，控制转速和时间使混合物在 ITO 玻璃表面形成一层均匀的 150 纳米薄膜。然后再放入到真空镀膜机中开始抽真空蒸金属铝电极。在真空度分别为  $5 \times 10^{-1}$  帕斯卡下蒸镀一层厚 100 纳米的金属铝电极，电池的有效面积为 12 平方毫米，制成结构为 ITO/PEDOT:PSS(30nm)/P3HT:PCBM(150nm)/Al(100nm) 的聚合物太阳能电池。蒸完电极后的完整器件在手套箱中 150 度高温热退火 1 分钟。

#### 实施例 1:

先将 ITO 玻璃上的 ITO 光刻成 4 毫米宽、30 毫米长的电极，将刻蚀好的具有一定宽度的细条状 ITO 导电玻璃清洗干净并烘干，将干净的 ITO 玻璃放置在旋涂机的托架上，将过滤好的 PEDOT: PSS 溶液均匀涂满整个片子，控制转速和时间使 PEDOT: PSS 在 ITO 玻璃表面形成一层均匀的 30 纳米的薄膜，再放入 120℃ 的烘箱内加热 30 分钟。

将称好的 P3HT 和 PCBM 用精制的有机溶剂氯苯在氮气手套箱中分别配成质量百分比浓度为 2% 和 1.6% 的溶液，再把两者按相同的体积混合在一起，搅拌均匀。把涂有 PEDOT: PSS 膜的 ITO 玻璃转移至手套箱中，放置在旋涂机的托架上，再将溶解好的混合溶液经 0.45 微米过滤器过滤后均匀涂满整个 PEDOT: PSS 膜表面，控制转速和时间使混合物在 ITO 玻璃表面形成一层均匀的 150 纳米薄膜。然后将样品放在装有邻二氯苯溶剂的广口瓶中的支架上，使溶剂不淹没样品，再用氮气赶走瓶中空气，密封好容器，让溶剂气体作用膜表面 30 分钟，再转移至手套箱中室温放置挥发溶剂。然后再放入到真空镀膜机中开始抽真空蒸金属铝电极。在真空度分别为  $5 \times 10^{-1}$  帕斯卡下蒸镀一层厚 100 纳米的金属铝电极，电池的有效面积为 12 平方毫米，制成结构为 ITO/PEDOT:PSS(30nm)/P3HT:PCBM(150nm)/Al(100nm) 的聚合物太阳能电池。蒸完电极后的完整器件在手套箱中 150 度高温热退火 1 分钟。

#### 实施例 2:

器件结构和制备方法同实施例 1，只是旋涂完 P3HT:PCBM 薄膜后，利用氯苯溶剂蒸气代替邻二氯苯溶剂蒸气进行处理。

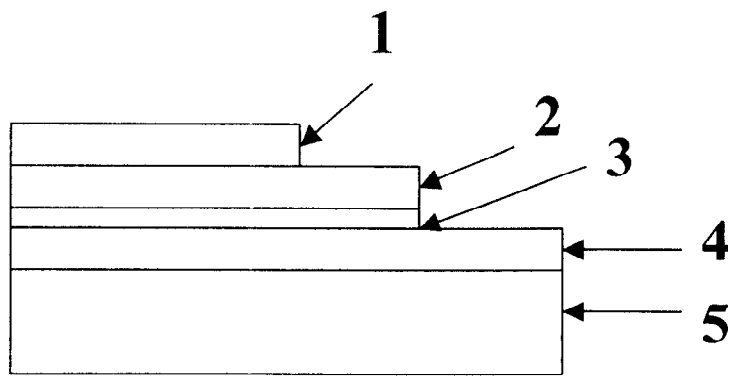


图 1

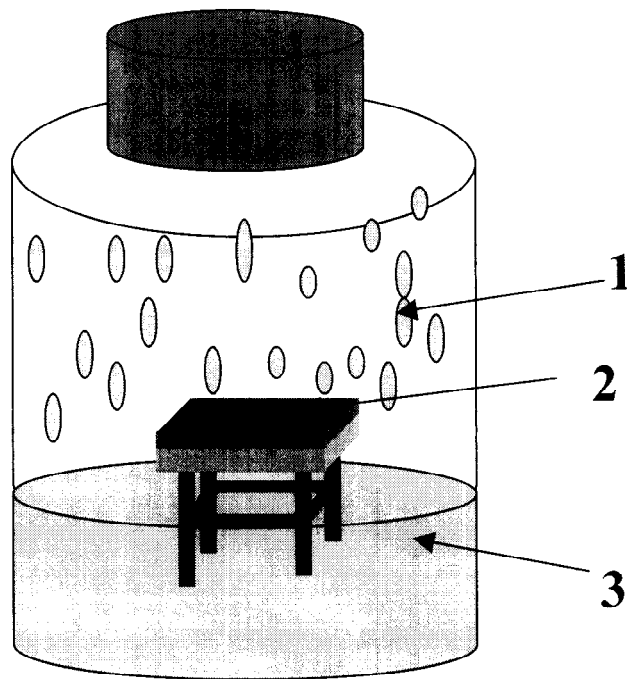


图 2

图 3

处理用溶剂	开路电压 (V)	短路电流 (mA/cm <sup>2</sup> )	效率 (%)	填充因子
未经过溶剂处理	0.63	8.88	3.43	0.613
1,2 - 二氯苯	0.7	10.01	3.7	0.528
氯苯	0.7	9.39	3.5	0.532