

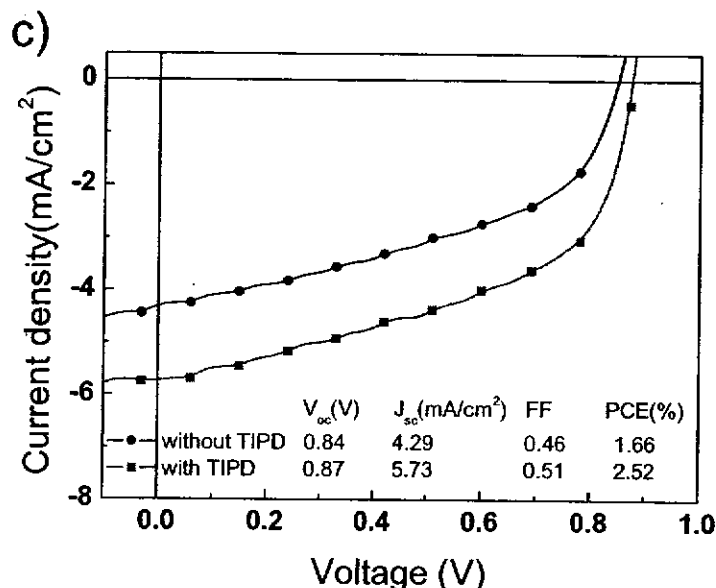


图 7-4 经 TIPD 修饰和未经修饰的聚合物太阳能电池的 IPCE (a) 和无光照和在 100 mW/cm^2 光照下的 $J-V$ 曲线(b) 以及光照下的线性 $J-V$ 曲线(c)。

7.3.5 修饰层厚度对器件性能的影响

图 7-5 给出了在不同 TIPD 厚度下器件的光电流-电压曲线, 插表为器件的性能。可以看出, 在 2000rpm 到 4000rpm 旋涂 TIPD 的速度范围内, 器件的性能没有显著变化, 表明器件性能与 TIPD 修饰层的厚度没有很强的依赖关系。这种不显著的依赖关系有利于器件的制备, 同时也增加了器件的可重复性。从插表中可以看出, 开路电压不随修饰层厚度的变化而变化, 但短路电流随修饰层厚度的减薄而增加, 这可能是由于薄的修饰层使界面上的电阻更低; 与此同时, 可以看到填充因子随着膜厚的减小而减小, 这可能是由于薄的修饰层不利于充分阻挡激子, 使得界面上的复合增加。当转速为 3000rpm 时, 器件能量转换效率达到最佳, 这可归结为界面上的电阻与界面上电荷复合相平衡的结果。

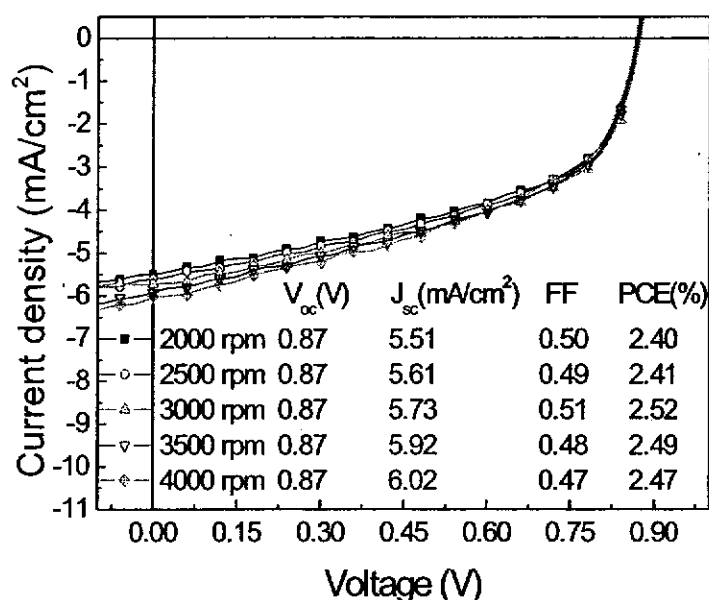


图 7-5 不同 TIPD 厚度下器件的光电流—电压曲线

7.3.6 修饰层的结构分析

图 7-6 给出了 TIPD 溶液和经 70℃加热 30min 的薄膜的紫外可见吸收光谱, 插图 of TIPD 溶液在 480~800nm 范围内的吸收, 可以看出, TIPD 溶液的吸收边很红, 而经加热后, 其吸收边明显蓝移, 这可能是在薄膜状态下分子间相互作用, 使得扭曲更严重。

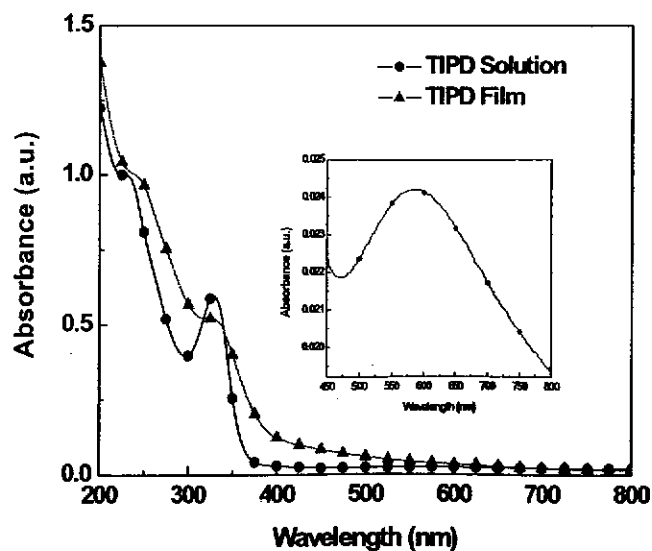


图 7-6 TIPD 溶液和经 70℃加热 30min 薄膜的吸收光谱

图 7-7 给出了 TIPD 在溶液和经 70℃ 加热 30min 的薄膜的电化学循环伏安谱图, 可以看出, 溶液的氧化起始电位 E_{ox} 为 0.32 V, 还原起始电位 E_{red} 为 -0.89 V, 电化学带隙为 1.21 eV。经 70℃ 加热 30min 的薄膜薄膜的氧化起始电位 E_{ox} 为 1.29 V, 还原起始电位为 E_{red} 为 -0.81 V, 电化学带隙为 2.10 eV。电化学循环伏安测量的结果与图 7-6 所示的吸收光谱相符合, 也表现出相似的规律, 即薄膜经 70℃ 加热 30min 后, 其带隙变宽。通过电化学测量表明其变化主要表现为氧化电位的增高, 对应于 HOMO 能级的降低。

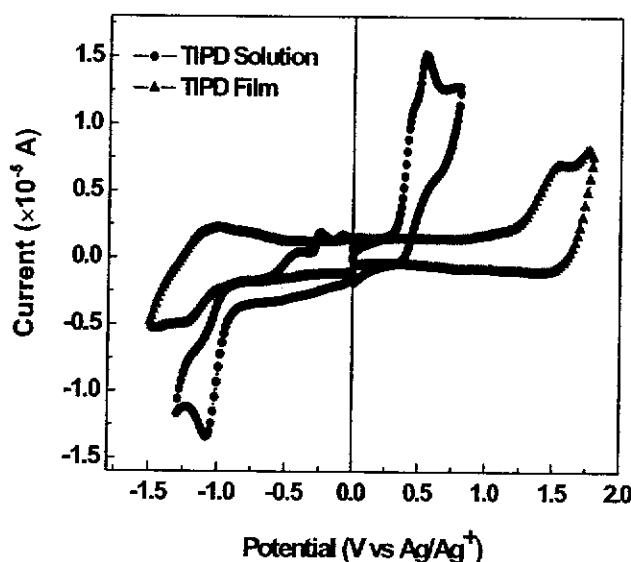


图 7-7 TIPD 溶液和薄膜的电化学性质

图 7-8 给出了 TIPD 未加热和经 70℃ 加热 30min 后的红外谱图。红外光谱是将样品滴在 KBr 盐片上, 通过 BIO FTS-135 红外光谱仪记录的。从未加热的谱图上可以看出, 在 2930 cm^{-1} 的一组峰可归属为 C-H 的伸缩振动, 位于 1585 , 1524 , 1431 和 1012 cm^{-1} 的峰是和过渡金属 Ti 相连的乙酰丙酮配体上共轭 C=O, $[\text{C}=\text{C}-(\text{C}=\text{O})$ and $\text{C}=\text{C}-(\text{C})\text{O}-]$, 的特征振动峰^[27]。位于 1381 cm^{-1} 和 929 cm^{-1} 处的振动峰可分别归属于异丙醇基团上 CH_3 和 $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ 的伸缩振动^[28]。位于 1277 , 1124 和 1060 cm^{-1} 处是异丙醇基团的振动峰^[29]。与未经加热的样品比较, 可以看出经 70℃ 加热 30min 的样品, 其乙酰丙酮基的峰位置与强度没有变化, 同时异丙醇基的峰位置也没有变化, 只是强度上略有减小, 这可能与样品的量有关系。

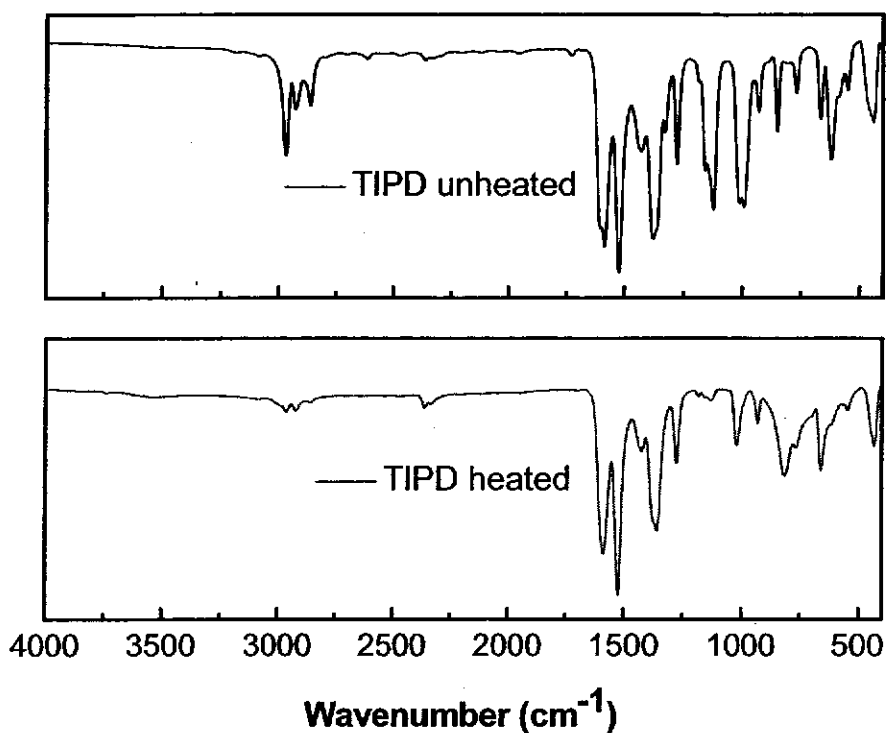


图 7-8 TIPD 未加热和 70℃加热 30min 的红外谱图

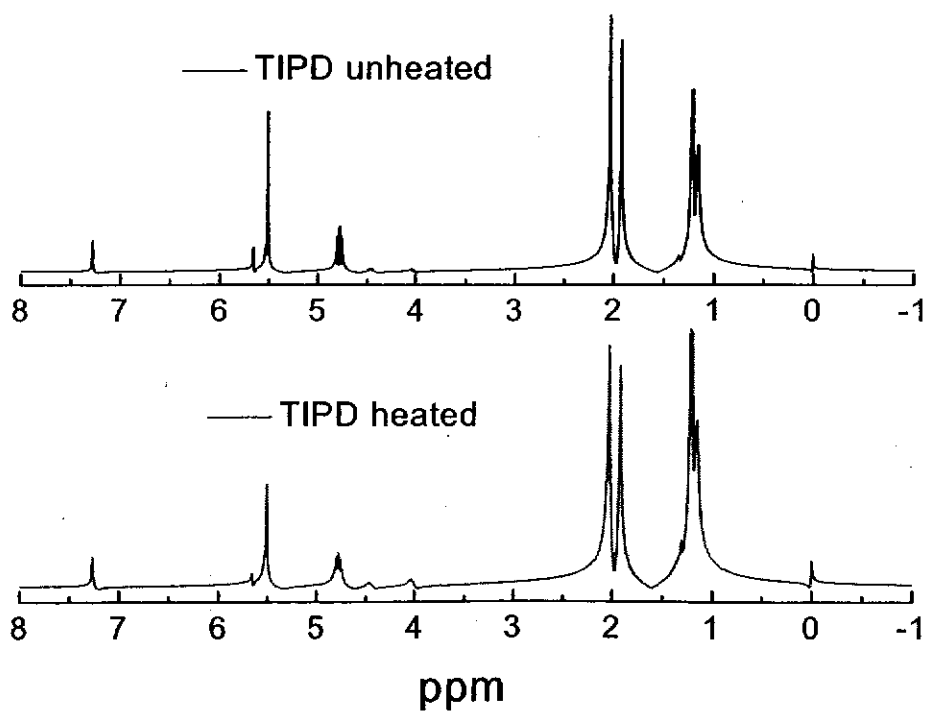
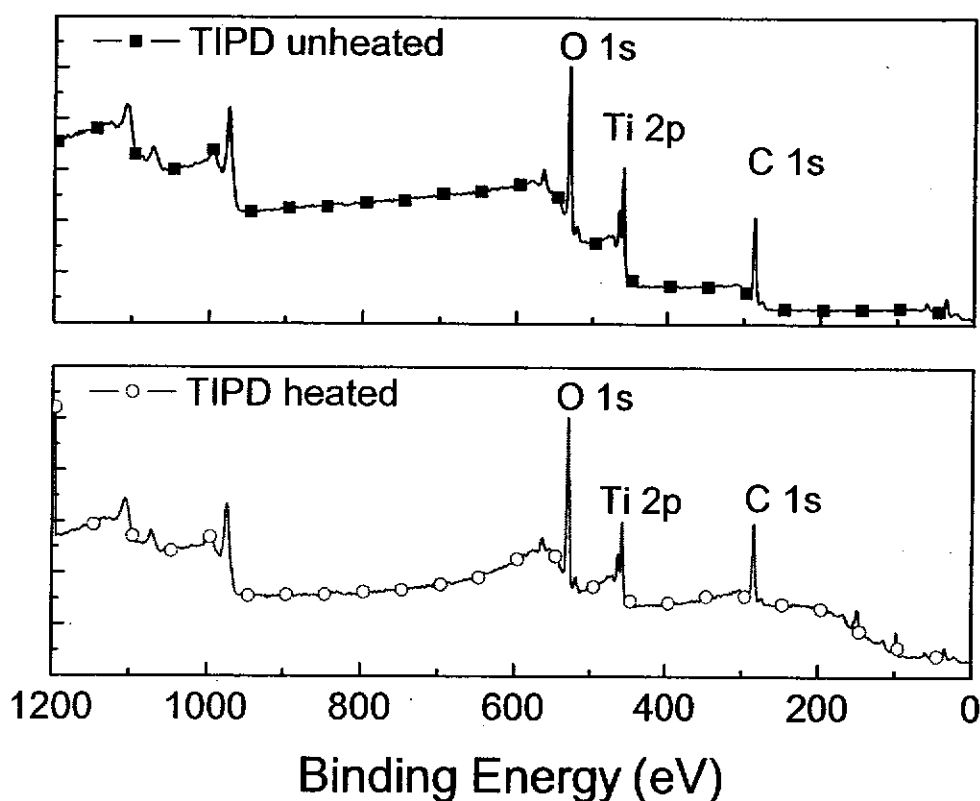


图 7-9 TIPD 未加热和 70℃加热 30min 的 ^1H -NMR 谱图

图 7-9 给出了 TIPD 未加热和 70℃加热 30min 的 ^1H NMR 谱图, 可以看出, 加

热前后 H 的化学位移并没有明显变化, 其化学位移为 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, ppm, δ): 5.52(s, 2H, C=CH), 4.77(m, 2H, O-CH), 1.98(d, 12H, CH_3), 1.19 (m, 12H, CH_3)。

图7-10给出了TIPD的XPS全谱以及Ti、C、O元素的分峰谱图。XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)是以X射线为探针检测由表面出射的光电子来获取表面信息的这些光电子主要来自表面原子的内壳层携带有表面丰富的物理和化学信息。XPS主要通过测定内壳层电子能级谱的化学位移可以推知原子结合状态和电子分布状态。从图中可以看出, TIPD加热前后Ti、C、O元素没有发生化学位移, 表明TIPD在加热前后没有发生化学变化。同时, 从O的分峰谱图上可以看到, 氧的峰位没有变化, 但是比例有变化, 这主要是由于未加热的样品中游离的氧(吸附空气中的氧)比加热后的样品中游离的氧多的缘故。



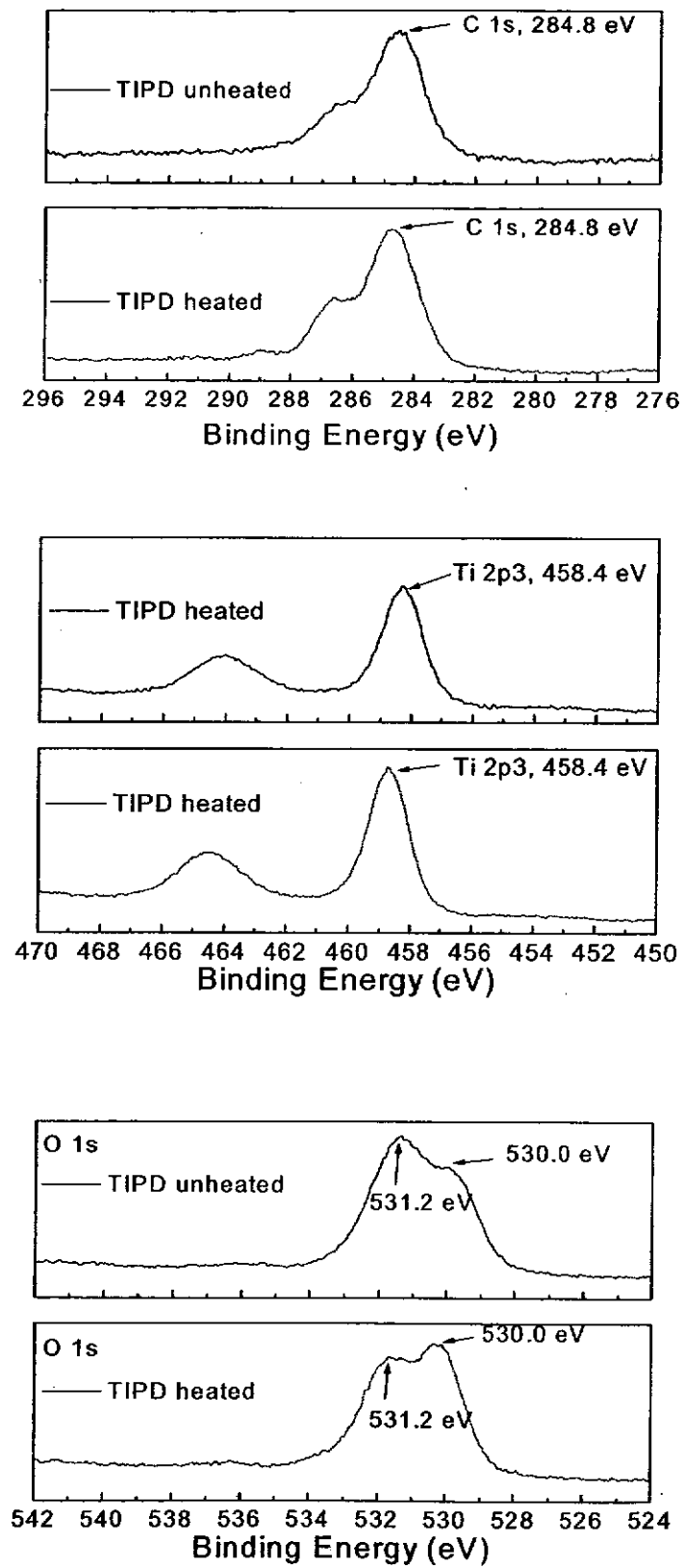


图 7-10 TIPD 未加热和 70°C 加热 30min 的 XPS 全谱以及 Ti、C、O 元素的分峰

7.4 本章小结

插入 TIPD 阴极修饰层于聚合物太阳能电池光活性层 (MEH-PPV 与 PCBM 共混膜) 和阴极 Al 之间能够显著提高器件的性能。该修饰层成本低廉, 而且很容易通过溶液旋涂法大面积制备, 整个制备过程可以在惰性氛围中进行而不担心引入水氧。插入 TIPD 改善了界面的性能, 降低了阴极和聚合物界面的电阻, 从而提高了电荷的收集效率。器件的性能在与修饰层的厚度依赖关系不显著, 这有利于器件的重复性和制备的可操作性。核磁、红外和 XPS 测试表明 70℃ 加热 30min 后 TIPD 没有发生破坏。在 AM 1.5, 100 mW/cm² 光照下, 其能量转换效率达到 2.52%, 比未经修饰的器件提高了 51.8%。

7.5 参考文献

1. (a) C. J. Brabec, Organic photovoltaics: technology and market, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells* 2004, 83, p273-292. (b) K. M. Coakley, M. D. McGehee, Conjugated polymer photovoltaic cells, *Chem. Mater.* 2004, 16, p4533-4542. (c) S. E. Shaheen, D. S. Ginley, G. E. Jabbour, Organic-based photovoltaics: toward low-cost power generation, *MRS Bull.* 2005, 30, p10-15.
2. G. Yu, J. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions, *Science*, 1995, 270, p1789-1791.
3. W. Ma, C. Yang, X. Gong, et al, Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology, *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, p1617-1622.
4. G. Li, V. Shrotriya, J. S. Huang, et al, High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends, *Nat. Mater.* 2005, 4, p864-868.
5. J. Y. Kim, S. H. Kim, H. H. Lee, et al, New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based

- titanium oxide as an optical spacer, *Adv. Mater.* 2006, 18, p572-576.
6. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, Plastic solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 2001, 11, p15-26.
7. O. Inganäs, M. Svensson, F. Zhang, et al, Low bandgap alternating polyfluorene copolymers in plastic photodiodes and solar cells, *Appl. Phys. A* 2004, 79, p31-35.
8. L. S. Roman, M. Berggren, O. Inganas, Polymer diodes with high rectification, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, p3557-3559.
9. S. Karg, J. C. Scott, J. R. Salem, et al, Increased brightness and lifetime of polymer light-emitting diodes with polyaniline anodes, *Synth. Met.* 1996, 80, p111-117.
10. L. S. Roman, W. Mammo, L. A. A. Pettersson, et al, High quantum efficiency polythiophene, *Adv. Mater.* 1998, 10, p774-777.
11. A. C. Arias, M. Granström, D. S. Thomas, et al, Doped conducting polymer semiconducting polymer interfaces: their use in organic photovoltaic device, *Phys. Rev. B* 1999, 60, p1854-1860.
12. F. L. Zhang, A. Gadisa, O. Inganäs, et al, Influence of buffer layers on the performance of polymer solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, p3906-3908.
13. S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, et al, 2.5% efficient organic plastic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78, p841-843.
14. P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells, *J. Appl. Phys.* 2003, 93, p3693-3723.
15. P. Peumans, S. R. Forrest, Very high efficiency double heterojunction copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, p126-128.
16. S. Alem, R. Bettignies, J. M. Nunzi, Efficient polymer-based

- interpenetrated network photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, p2178-2180.
17. Z. H. Kafafi, P. A. Lane, *Proceedings of the SPIE*, 2005, 5938, p211-221.
18. Y. Cao, G. Yu, I. D. Parker, et al, Ultrathin layer alkaline earth metals as stable electron-injecting electrodes for polymer light emitting, *J. Appl. Phys.* 2000, 88, p3618-3623.
19. W. J. H. Van Gennip, J. K. J. Van Duren, P. C. Thüne, et al, The interfaces of poly(p-phenylene vinylene) and fullerene derivatives with Al, LiF, and Al/LiF studied by secondary ion mass spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy: formation of AlF₃ disproved, *J. Chem. Phys.* 2002, 117, 5031.
20. J. H. Hou, C. H. Yang, J. Qiao, Y. F. Li, Synthesis and photovoltaic properties of copolymers of 2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene and 2,5-thienylene-vinylene, *Synth. Met.* 2005, 150, p297-304.
21. C. J. Brabec, N. Cravino, D. Meissner, et al, Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 2001, 11, p374-380.
22. H. Hänsel, H. Zettl, G. Krausch, et al, Optical and electronic contributions in double-heterojunction organic thin-film solar cells, *Adv. Mater.* 2003, 15, p2056-2060.
23. H. Hoppe, M. Niggemann, C. Winder, et al, Nanoscale morphology of conjugated polymer/fullerene-based bulk heterojunction solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 2004, 14, p1005-1011.
24. Y. F. Li, J. Gao, G. Yu, et al, ac impedance of polymer light-emitting electrochemical cells and light-emitting diodes: a comparative study, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 287, p83-88.
25. N. Camaioni, G. Ridolfi, G. C. Miceli, et al, The effect of a mild thermal treatment on the performance of poly(3-alkythiophene)/fullerene solar

- cells, *Adv. Mater.* 2002, 14, p1735-1738.
26. L. Zheng, Q. Zhou, X. Deng, et al, Methanofullerenes used as electron acceptors in polymer photovoltaic devices, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, p11921-11926.
27. C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press, London, 1990, p55-57.
28. B. Smith, Infrared Spectral Interpretation: A systematic Approach, CRC Press, Boca Raton, 1999, P38-42, 70-71.
29. R. Campostrini, M. Ischia, L. Palmisano, *J. Therm. Anal. Cal.* 2003, 71, 1011.

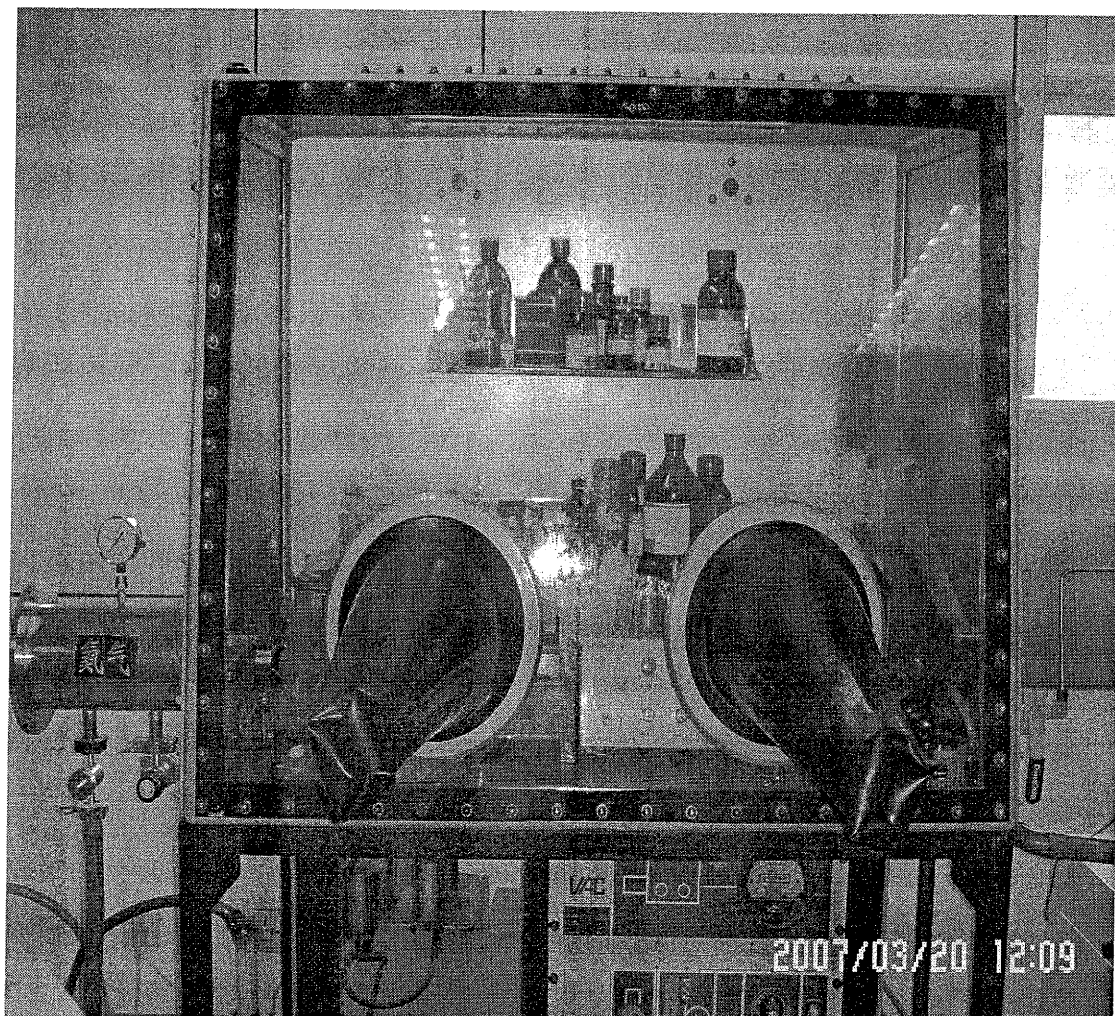
总结

高效聚合物太阳能电池的实现,一方面有赖于开发新型高性能的共轭聚合物体系,另一方面则需要在器件方面进行优化设计。本论文深入研究和表征了本实验室合成的聚合物光伏材料性能,并对光伏器件进行了优化设计,取得了一些有意义的结果。主要结论如下:

1. 以带不同大小侧链的两种 PPV 均聚物 BE-PPV 和 MEH-PPV 以及它们的共聚物 BE-co-MEH-PPV 为研究对象,比较了它们溶液和固体薄膜状态下的吸收与荧光特性。大的侧链使光谱蓝移,小的侧链使光谱红移,而这二者的共聚物,其光谱恰好位于二者之间。电化学循环伏安测量也表明侧链的大小影响聚合物的带隙,大侧链的带隙宽,小侧链的带隙窄,而共聚物的带隙位于二者之间。以 BE-co-MEH-PPV 制备的单层 PLED,其发光效率为 1.64 cd/A,在 15 V 时的最大亮度为 3988 cd/m²,其效率远高于 BE-PPV (0.68 cd/A),也略高于 MEH-PPV (1.59 cd/A)。这可能主要是由于在共聚物中较大的侧链能减少聚集,较小的侧链能缓解主链扭曲,从而达到一个平衡的结果。以 BE-co-MEH-PPV 和 PCBM 在质量比为 1:3 的条件下所制备的 PSC,在 AM1.5, 80 mW/cm² 的光照下,其能量转换效率达到 1.41%,同比远高于 BE-PPV (0.24%),同时也略高于 MEH-PPV (1.32%)。这也可以解释为共聚物中大小侧链共同作用的结果。
2. 共轭侧链中双键和三键以及侧链苯环上甲氧基的数目对聚合物吸收光谱、电化学以及光伏性能也有很大的影响。由于 C≡C 三键比 C=C 双键有更好的共面性和更强的链间相互作用,因而其吸收光谱更红,吸收强度更大,从而使其带隙更窄。但是,带有 C≡C 三键的聚合物的光伏性能比带有 C=C 双键聚合物差,这可能是由于三键的刚性以及很强的链间相互作用不利于与 PCBM 间形成很好的互穿网络,从而导致了电荷分离和传输的问题。就共轭支链苯环上给电子性甲氧基的数目而言,随着甲氧基数目的增加,其吸收光谱红移,从而使带隙降低。P3, P4 和 P5 的能量转换效率分别为 0.40%, 0.85% 和 1.45%,表明在共轭侧链苯环上引入甲氧基是一种降低聚合物带隙,提高光电转换效率的有效途径。

3. 在高 C_{60} 含量的双缆型聚噻吩 PT-F 中, 电化学循环伏安测试清晰的显示出 C_{60} 的还原峰, 表明双缆型聚合物中 C_{60} 仍然保持着其电子特性。与未经 C_{60} 取代的 PT-K 相比, PT-F 的氧化起始电位从 0.2 V 增加到 0.3 V, 这主要是由于 PT-F 侧链上 C_{60} 单元大的空间位阻引起的。吸收和荧光谱测试表明在噻吩主链和 C_{60} 侧链间没有基态的相互作用, 但在激发态表现出强烈的相互作用。采用 ITO/PEDOT:PSS/Active layer/Ca/Al 的器件结构, 考察了单一的 PT-F 和 PT-K 与 PCBM 共混作为光活性层时的光伏性能。基于 PT-F 的器件, 其开路电压为 0.75V, 比共混的器件高 0.12V, 在 AM 1.5, 100 mW/cm² 的白光照射下, 其能量转换效率达到 0.52%, 属于目前基于双缆型聚合物中文献报道的最高值。通过分析光强与短路电流的关系发现, J_{sc} 与光强 P_{light} 近乎线性增长关系, 表明该体系中电荷是以单分子复合模式复合的, 与 PCBM 和 P3HT 共混的复合模式相同。
4. 分别以三种茚的聚合物 PDI-1FT, PDI-2FT 和 PDI-3FT 作为电子受体, 以 triTV-PT 作为电子给体, 制备了全聚合物太阳能电池。聚合物给体和聚合物受体间有很好的光谱互补性, 共混膜的吸收覆盖了整个可见区域。在共混膜中, 两种聚合物表现出很好的相溶性, 所成膜光滑致密。在 AM1.5, 100mW/cm² 的光照下, 基于 PDI-1FT, PDI-2FT 和 PDI-3FT 与 triTV-PT 重量比 1:1 共混膜的聚合物太阳能电池能量转化效率分别为 0.94%, 1.08%, 和 0.77%。通过考察共混膜中聚合物给体 triTV-PT 和受体 PDI-2FT 重量比对器件性能的影响发现, 当给体与受体共混比例为 3:1 时, 其性能达到最佳, 在 AM1.5, 100mW/cm² 光照下的效率达到 1.48%。通过研究入射光强与短路电流的关系发现, 在此全聚合物太阳能电池中, 其电荷复合模式与聚合物-富勒烯共混型太阳能电池的复合模型基本类似, 都是单分子复合的形式。
5. 插入 TIPD 阴极修饰层于基于 MEH-PPV 与 PCBM 共混的聚合物太阳能电池光活性层和阴极 Al 之间能够显著提高器件的性能。该修饰层成本低廉, 而且很容易通过溶液旋涂法大面积制备, 整个制备过程可以在惰性氛围中进行而不担心引入水氧。插入 TIPD 改善了界面的性能, 降低了阴极和聚合物界面的电阻, 从而提高了电荷的收集效率。在 AM 1.5, 100 mW/cm² 光照下, 其能量转换效率达到 2.52%, 比未经修饰的器件提高了 51.8%。

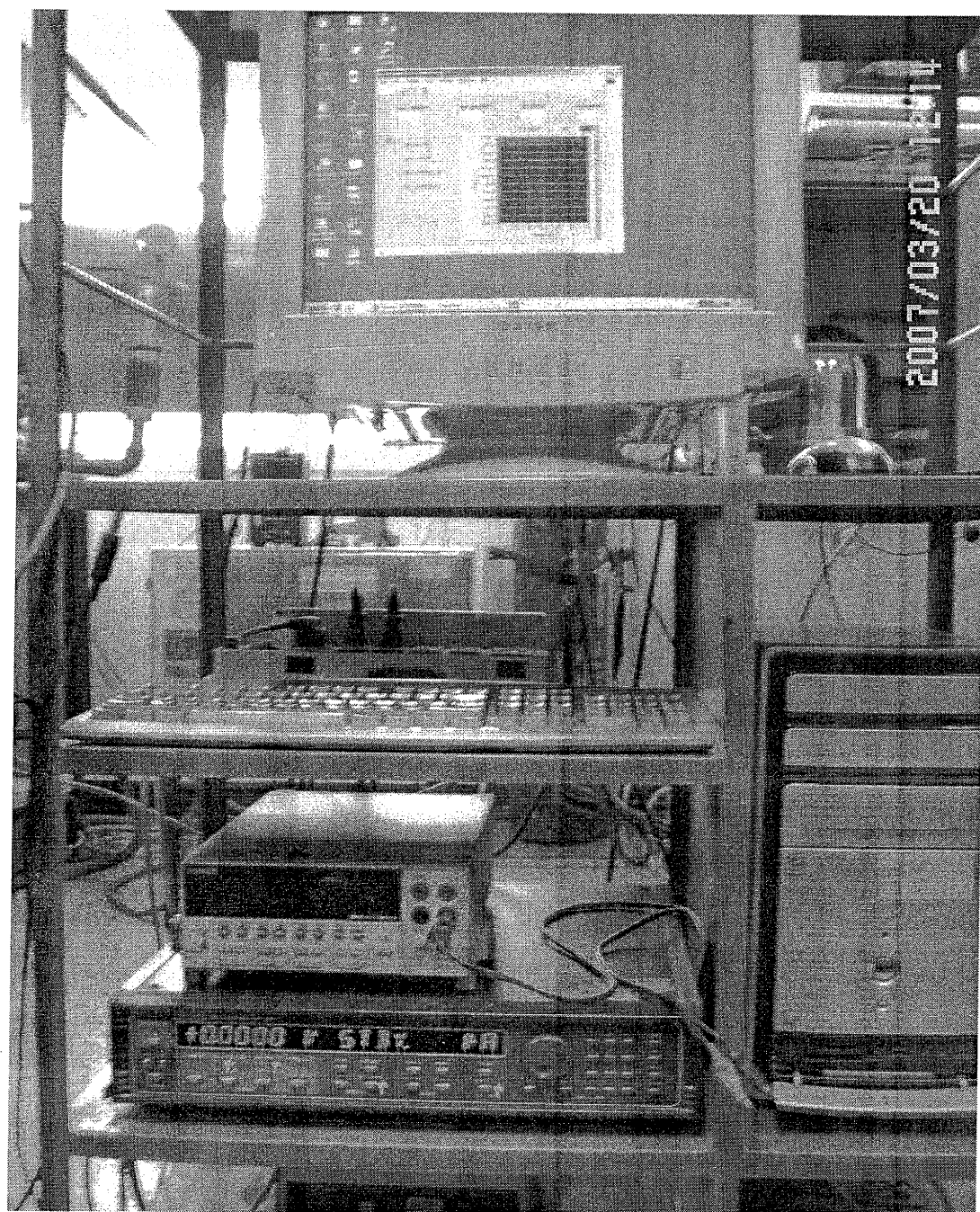
附录 器件制备与表征所用仪器



旋转涂膜系统 (KW-4A 台式匀胶机+热处理系统+循环系统)



真空蒸镀系统（真空系统+蒸发系统+监控系统+循环系统）



电流-电压(I-V)测量系统 (Lab View 程序控制 Keithley 236 SMU)



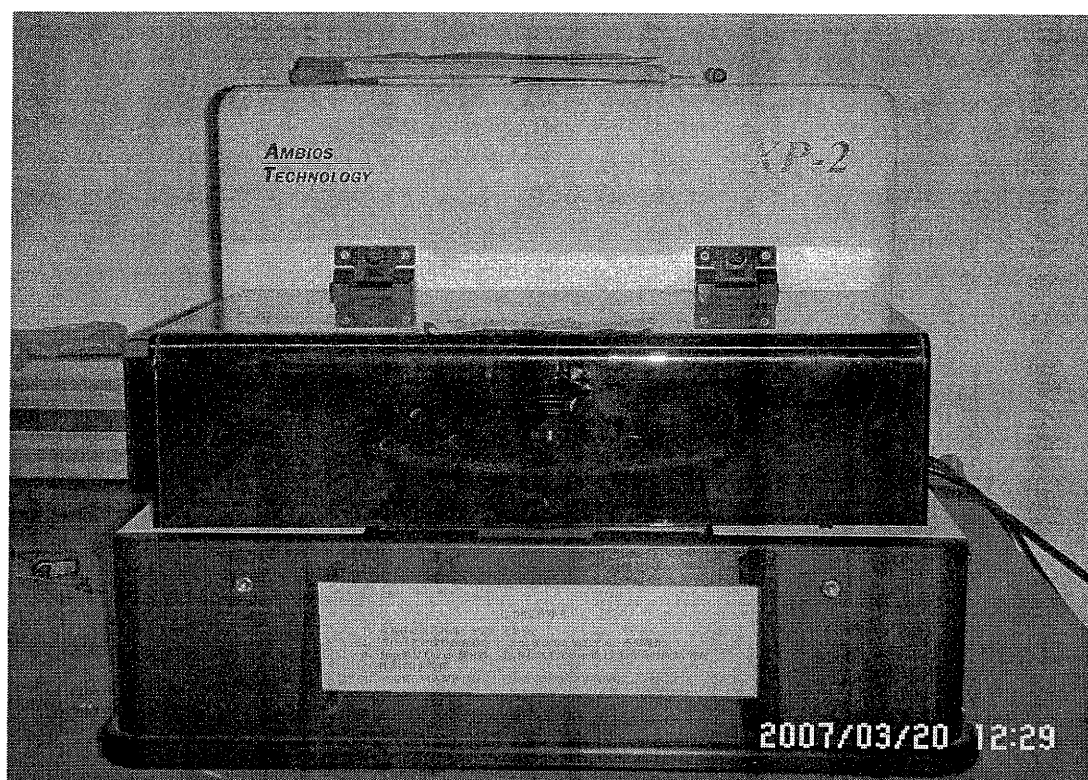
模拟太阳光光路系统（氙灯、AM1.5 滤镜、暗室）



基片处理系统（UV0 Cleaner 42-220、KW-4A 台式匀胶机）



电化学测量系统 (IM6e 电化学工作站)



膜厚测量系统 (XP-2 台阶仪)