

第1章 绪论

1.1 引言

从公元 1800 年意大利人伏特发明第一个电池后, 人类的生活就注定要与“电”结下密不可分的关系。1879 年美国爱迪生发明电灯, 不仅点亮了黑暗的夜晚, 更照亮了人类光明璀璨的历史文明。电的产生方式有很多种, 包括: 石油、天然气、煤、铀等。但随着科学技术的飞速发展和世界人口的迅猛增加, 全球能源需求量在逐年增加。尤其是 20 世纪 70 年代的世界石油危机以来, 人们已经充分认识到世界范围的矿物能源储量十分有限。此外, 由于使用矿物燃料给环境带来了巨大污染, CO_2 、 SO_2 等气体的过量排放, 加剧了温室效应, 造成局部地区形成酸雨, 破坏了地球的生态环境。面对日益枯竭的矿物能源及其造成的恶劣影响, 世界各国无不积极地研发新的替代能源。太阳能是人类取之不尽、用之不竭(相对于人类历史)的无污染洁净能源。在太阳能的有效利用中, 太阳能转换成电能的太阳能电池是近些年来发展最快、最具活力的研究领域, 也是最受瞩目的研究领域之一^[1, 2]。

第一个太阳能电池是在 1954 年由美国贝尔实验室(Bell Lab.)所制造出来的, 到目前, 太阳能电池已经发展到第三代。第一代太阳能电池主要是基于硅晶片, 采用单晶硅和多晶硅及 GaAs 材料制作, 其技术已发展成熟, 但高昂的材料成本在全部生产成本中占据主导地位。要真正达到大规模利用太阳能电池的目标, 降低材料的成本就成为降低光伏电池成本的主要手段, 以至于使得人们不惜以牺牲电池的转换效率为代价来开发薄膜电池。第二代太阳能电池是基于薄膜技术的太阳能电池。构成薄膜太阳能电池的材料有很多种, 主要包括多晶硅、非晶硅、碲化镉以及铜铟硒, 其中以多晶硅薄膜太阳能电池性能最优。第三代太阳能电池是 21 世纪以来的主要发展方向, 主要本着以提高光电转换效率和降低生产成本为根本目标进行研发。目前主要有叠层太阳能电池、染料敏化纳米晶太阳能电池、有机/聚合物太阳能电池、玻璃窗式太阳能电池等结构。

由于无机太阳能电池对材料纯度的要求非常高, 制备工艺复杂, 生产能耗大, 造价高, 因而其应用受到很大限制。共轭聚合物材料由于在一定程度上同时具有

聚合物的柔韧性和可加工性,又可通过掺杂或化学分子修饰来调整其导电性,使其电导可以在绝缘体到导体范围内变化,且具有聚合物能带宽度可调等优点,因而有广阔的应用前景。随着共轭聚合物的研究向广度与深度的不断发展,许多在传统无机半导体材料中发现的光电现象在有机半导体材料中也同样被观测到:用这类聚合物制备的高性能光电器件包括聚合物发光二极管 polymer light-emitting diode (PLED)^[3], 聚合物发光电化学池 polymer light-emitting electrochemical cell (PLEC)^[4], 光探测器 photodetector^[5], 光伏电池 photovoltaic cell^[6] 场效应晶体管 field-effect transistor (FET)^[7] 及光电耦 photoelectric coupling device^[8] 等。这些器件的有些性能已达到或超过其相应的无机材料器件的性能。

聚合物太阳能电池与传统无机半导体太阳能电池相比具有制备工艺简单:如可采用喷涂 (spray), 刮涂 (reel-to-reel) 等方法制备, 造价低廉, 可制成超薄、大面积柔性器件等优点而倍受关注^[9]。尽管目前聚合物太阳能电池的能量转化效率还比较低 (最高接近 6%^[10]), 还不能与无机半导体太阳能电池相抗衡, 但由于其独特的优点吸引了越来越多的科研机构 and 公司的注意。从材料合成、器件结构和器件制备的角度, 化学家、物理学家和材料学家都对有机光伏电池进行了深入的研究。目前研究热点是聚合物太阳能电池材料的设计与合成, 器件结构的改进, 制备过程及其他因素对界面、光活性层形态和器件性能的影响, 对材料在分子水平的控制, 分子的自组装和界面修饰, 对聚合物太阳能电池机理的研究等, 最终希望获得高的能量转化效率的聚合物太阳能电池器件。

1.2 我国大力发展太阳能电池的可行性

1.2.1 丰富的太阳能资源

我国是世界上最大的能源消费国之一, 要满足未来社会经济的发展, 完全依赖煤炭、石油等常规能源, 既不现实也不可行。积极开发和利用可再生能源, 尤其是分布最普遍的太阳能将是我国可再生能源利用的必由之路^[11]。

我国拥有极为丰富的太阳能资源, 陆地表面每年接受太阳辐射能相当于 49000 亿吨标准煤, 全国 2/3 的国土面积年日照在 2200 小时以上。如果将这些太阳能

全都用于发电，约等于上万个三峡工程发电量的总和。

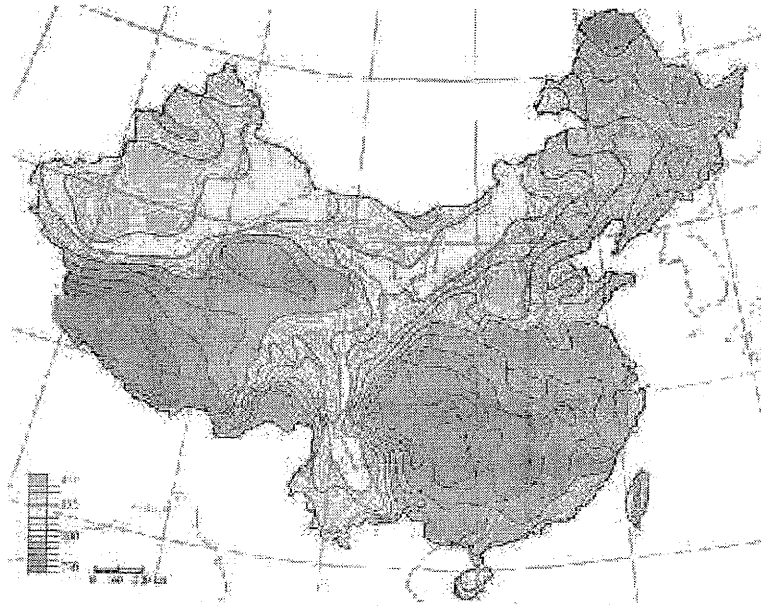


图 1-1 我国太阳能资源分布图

表 1-1 我国太阳能资源分布图图示

颜色	辐射等级	年辐射量 (MJ/m^2)	日辐射量 (KWh/m^2)
桔红	最好	≥ 6680	≥ 5.1
黄	好	5850—6680	4.5—5.1
浅蓝	一般	5000—5850	3.8—4.5
深蓝	较差	4200—5000	3.2—3.8
深蓝	很差	< 4200	< 3.2

从全国来看，我国是太阳能资源相当丰富的国家，具有发展太阳能利用事业的得天独厚的优越条件，只要我们扎扎实实地努力工作，太阳能利用事业在我国是有着广阔的发展前景的。可以说，丰富的太阳能资源已成为我国向太阳能电池生产与消费大国迈进的重要条件。

1.2.2 严峻的能源与环保形势

中国是世界上重要的能源生产大国，更是世界上的能源消费大国。一方面由于中国经济的迅猛发展带动了对能源的高需求，另一方面由于粗放型的经济增长方式也带来能源利用效率较低和能源浪费的现象^[12,13]。数据表明：目前每百万美元能耗，中国是世界平均水平的 3.1 倍，是 OECD(经济合作发展组织)国家和地区的 4.3 倍，更是日本的 9 倍。

中国已探明的常规能源资源总量（以吨煤当量计）是 155Gt，占世界总量的 10.7%，但由于我国人口众多，人均能源资源（以吨煤当量计）只有 135t，相当于世界平均拥有量 264t 的 51%。中国能源利用终端效率为 33%，比发达国家约低 10 个百分点。目前，我国能源的供应状况为：煤炭比重过大，环境压力沉重，人均能耗远低于世界平均水平，能源技术落后，系统效率低，产品能耗高，资源浪费大。2004 年，我国的能源消费总量为 19.7 亿吨标准煤。专家预测，到 2020 年，我国一次性能源需求量为 25~33 亿吨标准煤。届时，按照 33 亿吨标准煤的需求量来衡量，我国的煤炭供应量将达到 29 亿吨，石油为 6.1 亿吨。然而，到 2020 年，我国煤炭产量最多可能只有 22 亿吨左右，石油的最高产量也只有 2 亿吨，供需缺口高达 7 亿吨煤和 4.1 亿吨油。此外，我国的能源供应在今后还将面临两个严峻挑战：一是能源决策的国际环境复杂化，对国外石油资源的依程度快速加大；二是世界上化石能源的可持续供应能力也遭遇严峻的挑战。

表 1-2 中国能源消费结构

年份	煤炭 (%)	石油 (%)	天然气 (%)	水电 (%)
1978	70.7	22.7	3.2	3.4
1980	72.2	20.7	3.1	4.0
1985	75.8	17.1	2.2	4.9
1990	76.2	16.6	2.1	5.1
1995	74.6	17.5	1.8	6.1
1999	67.1	23.4	2.8	6.7
2004	67.7	22.7	2.6	7.0

上表列出中国近年来的能源消费结构。从表中可以看出中国的能源结构中有一个最为不利的因素，即长期以来在能源的生产和消费中煤的比例占 70% 以上，以煤炭作为主要能源，造成严重的大气污染。煤炭使用过程产生的污染是中国最大的大气环境污染问题。全国烟尘排放量的 70%、二氧化硫排放量的 90%、氮氧化物的 67%、二氧化碳的 70% 都来自于燃煤。环境污染付出了高昂的经济和公众健康成本。世界银行根据目前发展趋势预计，2020 年中国燃煤污染导致的疾病需付出经济代价达 3900 亿美元，占国内生产总值的 13%^[14]。

1.2.3 光明的太阳能电池市场

从图 1-2 全球太阳能电池实际产量（需求量）预测和图 1-3 给出的累计安装的太阳能发电系统数量可以看出太阳能电池的需求增长十分强劲^[15-17]。根据国际专业机构 SHELL 的预测，到 2050 年，全球可再生能源在能源结构中的比例将大于 50%，而太阳能在能源结构中的比例约为 13%~15%。欧盟能源的预测更为可观，到 2050 年可再生能源在能源结构中的比例可以达到 78%，太阳能所占比重将达到 28%，其中太阳能发电达 25.5%；到本世纪末可再生能源将达到 97%，太阳能达到 66%，其中太阳能发电达 63%。

在目前及今后的 30~50 年，我国具有实际发电和应用能力的可再生资源主要是：小水电、风力发电、生物质能和太阳能。据计算，我国的小水电理论可开发量为 115 兆瓦，风力发电为 1000 兆瓦，生物质能为 100 兆瓦，而太阳能则有 109 万兆瓦，即使只开发 1% 的太阳能，其装机容量就能超过 3600 兆瓦，比其他可再生能源高出了两个数量级。在未来 15 年，我国将投资大约 1.5 万亿元发展可再生能源，用以应对日益加大的资源和环境压力 and 实现可持续发展。我国政府规划到 2020 年，把可再生能源占一次能源供应的比重，从目前的 7% 提高到 15% 左右。

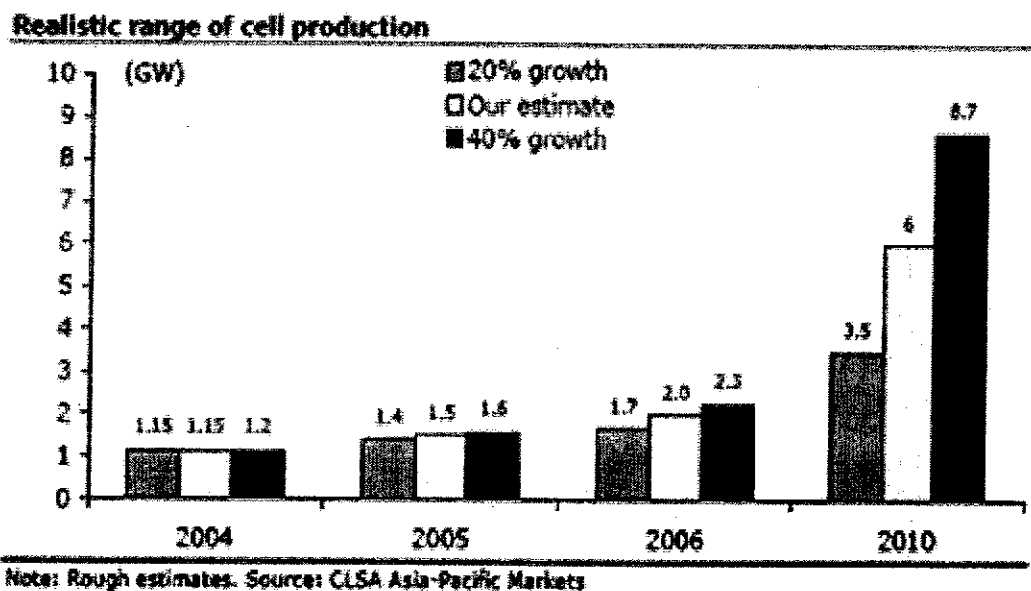


图 1-2 全球太阳能电池实际产量（需求量）预测 来源：里昂证券

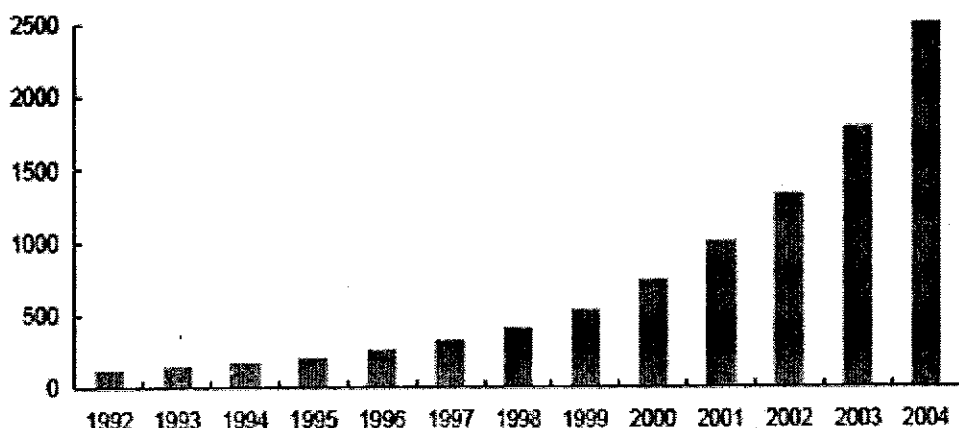


图 1-3 累计安装的太阳能发电系统数量 来源：成都证券研究所

1.3 新型聚合物太阳能电池

1.3.1 聚合物太阳能电池的基本原理

1.3.1.1 光生伏特效应

当用适当波长的光照射有机半导体时，由于光激发和半导体内建电场的作用，将在半导体内部产生电势，这种现象称为光生伏特效应（简称光伏效应）^[18-22]。如果将样品两端短路，在外电路将会产生光电流。

光伏效应是半导体太阳能电池实现光电转换的理论基础。为了使这些光电器件能够产生光生电动势（或光生累积电荷），它们应满足以下两个条件。

A. 半导体材料对一定波长的入射光有足够大的光吸收系数 a ，即要求入射光子的能量 $h\nu$ 大于或等于半导体材料的带隙 E_g ($h\nu \geq E_g$)，使该入射光子能被半导体吸收而激发出光生非平衡的电子空穴对。

由此可推出能够激发电子的光辐射波长限：

$$\lambda_0 = \frac{hc}{E_g} = \frac{1.24}{E_g} (\mu\text{m})$$

B. 具有光伏结构，即有一个内建电场所对应的势垒区。使光生正电荷（空穴）、负电荷（电子）在内建电场的驱动下，分别被正、负电极所收集，然后进入外电路提供电力供应。

图 1-4 说明在聚合物太阳能电池中，入射光子转换为分离电荷的步骤和入射

光子损失机理^[23-25]。对聚合物半导体来说,吸收光子后产生束缚在一起的电子空穴对(激子)而不是自由载流子(电子和空穴),这些激子要么在聚合物本体内,要么在金属/有机界面、金属/聚合物界面、有机/有机界面或有机/聚合物界面。在本体内激子的离解有多种机制,这样离解产生的自由载流子易复合而损失,只有扩散到电极/有机界面、电极/聚合物界面、有机/聚合物界面或有机/有机界面的激子,被界面的内建电场离解才对产生光电流有贡献。

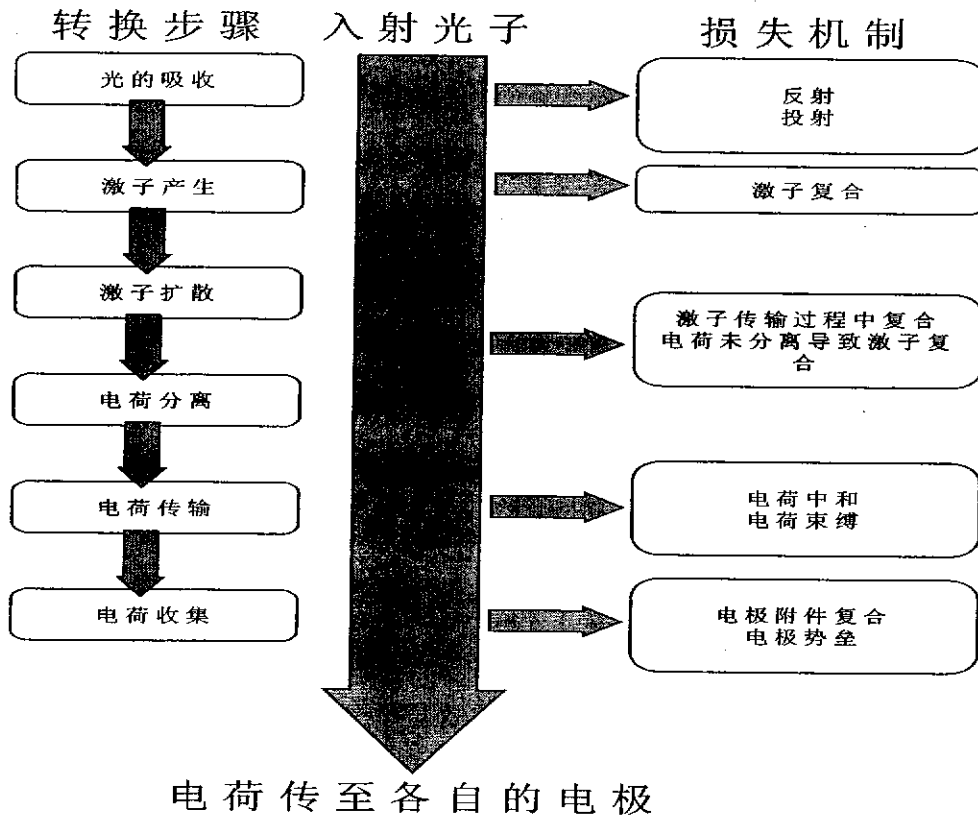


图 1-4 聚合物太阳能电池光电转换步骤和入射光子损失机理

1.3.1.2 光生载流子的产生

在有机物质中,基态的电子吸收光子到激发态后,它可通过光物理、光化学和无辐射跃迁失去能量。它们之间进行着竞争,光化学反应的结果导致化学本性永恒的改变,无辐射跃迁是以热的形式放出能量,而光生载流子的产生仅仅是光物理过程中的一个现象。

I) 光物理过程

图 1-5 是一个典型分子各种可能的物理过程^[26]

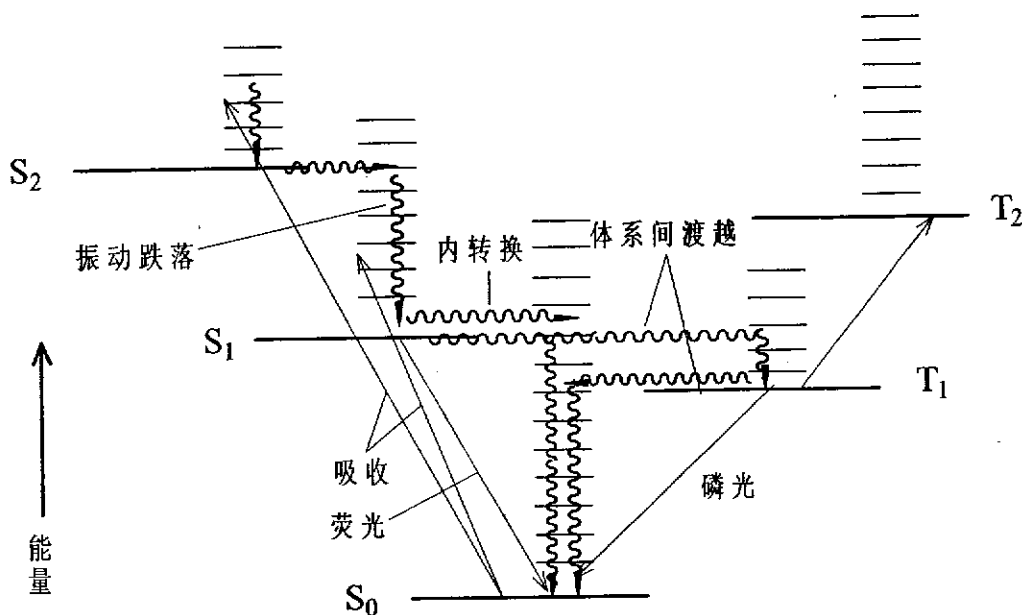
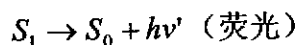
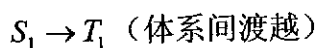


图 1-5 一个典型分子各种光物理过程的能级图

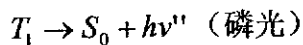
分子吸收光子后到激发单线态，最后回到基态，这个过程称为荧光。



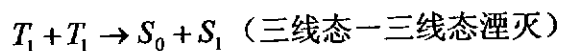
如激发单线态分子的电子经受一个自旋转变，就会产生一个激发的三线态分子。



从激发的三线态放出一个光子而回到基态被称为磷光。

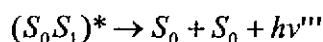
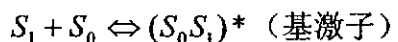
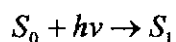


假如两个激发的三线态分子彼此十分靠近，引起电子自旋的转变，就会造成一个分子变为单线激发态，而另一个回到基态。



来源于激发三线态的 S₁，发射出与正常荧光相同的光谱分布，但这荧光衰减时间较长 (>10⁻⁶s)，称为延迟荧光。

两个同样的邻近分子或同一分子上两个相邻同样的发色团，它们中间有一个在基态，而另一个在激发态，能够偶合形成一个激发的二聚体，被称为基激子，基激子有一个无缔合的基态。



如果上述偶合激发单元是由不同的分子或官能团组成，就称为基激复合物。

II) 光生载流子产生机理

光生载流子的产生要经过光子吸收、激子扩散和电荷分离几个过程。

(1) 光子吸收

在大多数有机/聚合物器件中，只有一小部分入射光被器件吸收，主要是因为：

i) 多数聚合物半导体材料的带隙高于 2.0eV，所以只能吸收地面上大约 30% 的太阳辐射。ii) 有机层太薄，激子的迁移率要求膜厚约为 100nm。幸运的是，有机/聚合物材料的吸收率比硅高得多，如果使用背反射电极，膜厚约 100nm，有机/聚合物材料吸收率为 60~90%。iii) 反射损失（在无机太阳能电池工艺中，使用减反射涂层效果非常好）。因此，为了充分利用太阳光谱，合成窄带隙聚合物成了目前研究的热点^[27]。

(2) 激子扩散^[28]

光生激子必须扩散到给体/受体界面，才能发生电荷分离，如果激子在扩散途中复合，就会造成能量损失。激子在聚合物和有机染料中的扩散长度大约为 10nm。但有些染料，如花，其激子扩散长度可达几百纳米。

(3) 电荷分离^[29-32]

电荷分离（即激子离解成自由载流子—电子和空穴）通常发生在有机半导体/金属界面、聚合物/金属界面，或发生在两种具有较大电子亲和势（EA）和离化势（IA）的材料之间。对于后者来说，电子亲和势高的材料充当电子受体（A），离化势低材料充当电子给体（D）。如果 EA 和 IA 的差别不是很大，激子会跳跃到低带隙的材料上而不是发生电荷分离，最后激子将复合，对产生光电流没有贡献。

1.3.1.3 光生载流子的传输、复合与收集

I) 光生载流子的传输过程^[33, 34]

在电场作用下, 载流子作定向移动时陷阱起重大作用, 直接表现在迁移率值的大小上。现在已经发展了一些表征陷阱的实验方法, 可以得出陷阱能级的深度、陷阱密度和陷阱作用截面。

(1) 测定陷阱的实验方法有:

① 空间电荷限制电流下的伏安特性^[35]

当电极与固体样品形成欧姆接触时, 载流子能从电极自由注入固体, 在外电场下, 通过固体的电流密度, 将出现从低电场下电流与电压呈线性关系的欧姆电导区向高场下电流与电压呈超线性关系的电导区过渡。此时电流受固体内空间电荷所限制, 因而称为空间电荷限制电流 (space charge limited current, J_{sac})。在无陷阱的情况下, 空间电荷限制下的伏安特性与欧姆电导不同, $I \propto V^2$ 和 d^{-3} (I —电流; V —电压; d —样品厚度), 转折电压 $V_x \propto d^2$ 。其表达式为:

$$J_{sclC} = \frac{9\epsilon_0\epsilon_r\mu V^2}{8d^3}$$

因有机固体中存在着陷阱, 根据伏安特性的形状和 J_{sac} 的温度依赖性可决定陷阱的形状—单一的陷阱能级、指数函数分布的陷阱能级和高斯分布的陷阱能级。

② 热释电流的温度谱 (thermally stimulated current, TSC)^[36, 37]

TSC 法是将有机固体在低温下通过光照或电场注入载流子使其陷阱填满。此时, 因为温度低, 俘获载流子热释放速率为零, 然后将样品短路或加反向电压, 将样品等速升温, 观察升温过程中陷阱释放俘获载流子所产生的热释电流。热释电流峰的温度 T^* 与陷阱深度有关, 也随升温速率而改变。在同一升温速率下, T^* 越大, 表明载流子从越深的陷阱中逸出。从几个升温速率得到不同的 T^* 值, 可求出陷阱能级深度。

③ 等温衰减电流时间谱 (isothermal decay current, IDC)^[38]

与 TSC 的实验相似, 固体中陷阱经光照或电极注入被载流子填满后, 在恒温下观察热释电流随时间的衰减。浅陷阱的俘获载流子先释放, 深陷阱中俘获载流子晚释放, 所以随时间出现的电流峰值反映了陷阱能级深度和分布。席蒙斯提出, 在不同温度下观察到热释电流 $J_{\text{inc}}(t)$ 是时间的函数, 以 $\ln T^*$ 对 $1/T$ 作图, 所得直线斜率可求出陷阱深度。陷阱密度 N_t 和陷阱能级 E_t 由下列简化公式决定:

$$|E_c - E_t| = kT \ln(vt)$$

$$J_n = qkTd f_0 N(E) / 2t$$

式中 E_c 为导带底能级; E_t 为电子陷阱能级; k 为玻耳兹曼常数; T 为绝对温度; v 为电子振动频率; t 为衰减时间; J_n 为等温衰减电流密度; q 为电子电量; d 为试样厚度; f_0 为电子陷阱初始占据率。

④ 光释电流的光子频率谱 (photo-stimulated current, PSC) [39]

俘获载流子的释放也可以通过光照下载流子与俘获载流子的相互作用, 从而观察到光释电流。光释电流的理论方法和实验方法已用于有机固体中陷阱的研究。用单色光释放俘获载流子, 从光子能量直接得到陷阱能级深度, 不依赖于任何理论假设。进行单色光 (光子能量足够释放俘获载流子) 照射下的瞬态光电流响应 [$J_{\text{psc}}(t)$] 实验, 可得到陷阱分布参数和陷阱作用截面。PSC 是用可变波长单色光照射扫描, 来观察光释电流 J_{psc} 与照射波长的关系。因为陷阱能级深度通常在 $0.1 \sim 2\text{eV}$ 之间, 要释放俘获的载流子, 光子的波长范围是从远红外区 ($12.4\mu\text{m}$) 到可见区 (620nm)。

(2) 迁移率 (μ)

在聚合物中, 载流子的迁移率很低 ($\leq 10^{-4}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [40], 并有一个活化过程。迁移率随温度或场强增加而变大。我们知道, μ 的温度效应在能带电导中, $\mu(T) \propto T^{-n}$ ($0 < n < 2$); 而在跳跃电导中, $\mu(T) \propto e^{-\Delta T/kT}$ 。频率效应在能带电导中, μ 与频率无关, 而在跳跃电导中, $\mu(\omega) \propto \omega^s$ ($1/2 < s < 1$)。所观察到 μ 值依赖于场强的效应, 可用玻尔—弗兰克尔机理来解释受陷阱控制的迁移率模型。预计在施加的电场方向上随场强增高, 库仑势阱降低。造成陷阱深度随电场强度的平方根降低。

II) 光生载流子的复合

从电荷分离到被电极收集的过程中，电荷传输受到复合的影响，特别是一种材料既充当电子传输材料，同时也充当空穴传输材料。载流子在传输过程中与原子或离子的相互作用将减缓运动速度，从而使电流受到限制。

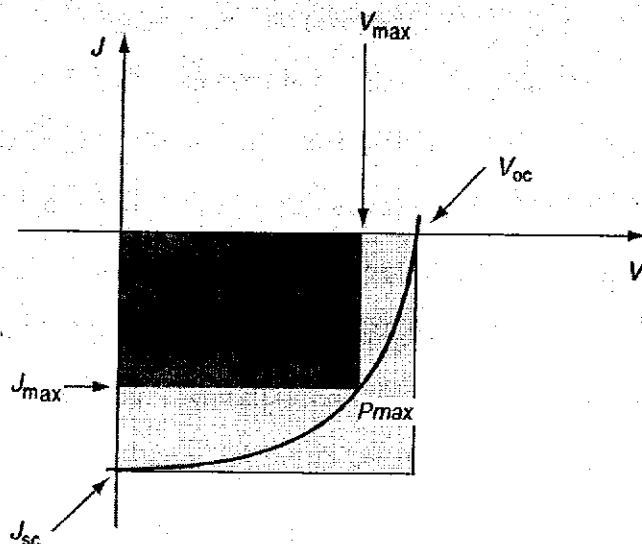
在光照射结束时，光电流衰减时间从毫秒到几秒，除了直接的电子—空穴对复合外，还存在着通过陷阱的复合。由于陷阱存在衰减过程的惰性来源于从填满陷阱中的电子和空穴热转移过程的结果。电子和空穴直接转移产生的能量，促使形成单线态或三线态激子，它们的辐射衰减伴随着大量光子的释放。通过复合中心的复合，可分两步进行：首先陷阱俘获载流子；它再与相反的载流子复合。

III) 电荷收集

为了到达各自的收集电极，载流子（电子和空穴）要穿过有机半导体层与金属电极界面上的势垒（产生串联电阻 R_s ）。激子和自由载流子（电子和空穴）在有机材料中的传输常常要从一个分子跳跃到另一个分子。因此分子之间结合紧密可以减少分子之间的距离，比较平缓的分子结构同分散的三维分子结构相比，更有利于激子和自由载流子（电子和空穴）的传输。分子之间的结合紧密也有利于产生高吸收率。

1.3.1.4 聚合物太阳能电池的 $J-V$ 特性

太阳能电池的输出特性一般用电流—电压（ $J-V$ ）曲线表示，如图 1-6 所示。在对太阳能电池的性能表征上，以下几个参数是特别重要的：

图 1-6 太阳能电池 J - V 曲线图

- a) 开路电压 (Open-circuit voltage, V_{oc}) 此时光电池的外回路断开, 在光电池异质结处分开的少数载流子将全部在异质结附近积累, 最大限度的来补偿原来的接触势垒, 于是产生了数值最大的光生电动势。有机聚合物光电池的开路电压与给体和受体材料的种类, 混合时的浓度, 器件的电极结构等因素有关。对于器件结构为 IT0/polymer/金属电极的单层聚合物太阳能电池, 其开路电压 V_{oc} 由正负电极的功函数差产生^[41]。对于给体受体异质结型太阳能电池, 其开路电压来源于电子给体最高占有轨道 HOMO 与电子受体最低空轨道 LUMO 的能级差^[42, 43]。
- b) 短路电流密度 (Short-circuit current density, J_{sc}) 即在太阳能电池正负极短路时的电流。此时光电池的外回路短路, 被异质结分开的少数载流子将不可能在异质结处积累, 而全部流经外回路, 于是在回路中产生了最大数值的光生电流。 J_{sc} 与器件的制作工艺有密切关系, 良好的制作工艺, 能形成高性能的膜, 能减少串联电阻 R_s , 从而增大短路电流 J_{sc} 。不同比例的给体与受体材料, 能产生不同的电子与空穴的传输通道, 能改变短路电流 J_{sc} 。不同的溶剂中共混, 能影响高分子的溶解, 也能影响器件的性能^[44]。不同的后处理方法, 特别是热处理对于以 P3HT 的给体系列的光电池有明显的影响, 热处理能大幅度提高电池的短路电流^[17]。短路电流 J_{sc} 还随着入射光强 P_{light} 的增加而增大, 如果 J_{sc}

与 P_{light} 近似线性关系, 可以说明光电池是单分子复合^[45, 46]。

- c) 填充因子 (Fill Factor, FF), 定义为光电池提供最大功率与 $J_{\text{sc}} \times V_{\text{oc}}$ 之比, 它说明了光电池能够对外提供的最大输出功率的能力, 是全面衡量太阳能电池品质的参数, 由串联电阻 R_s 与并联电阻 R_{sh} 决定, 简单的来说, FF 就是图中所示阴影长方形面积 ($P_{\text{max}} = V_{\text{max}} \times J_{\text{max}}$) 与虚线长方形面积 ($V_{\text{oc}} \times J_{\text{sc}}$) 之比, 所以是无量纲的。FF 等于 1 意味着理想的太阳能电池特性, 一般来说, FF 均小于 1。填充因子受电荷传输与分离的电荷再复合的影响。定义为:

$$FF = \frac{P_{\text{max}}}{V_{\text{oc}} J_{\text{sc}}} = \frac{J_m V_m}{V_{\text{oc}} J_{\text{sc}}}$$

其中 J_m , V_m 分别为对应最大功率的电流和电压。要提高填充因子就要降低串联电阻, 可以在器件制作工艺时减少膜的厚度, 提高膜的质量。在 ITO 与活性层中引入 PEDOT: PSS 薄层可以明显提高填充因子^[47], 因为 PEDOT: PSS 的能级介于 ITO 与给体的 HOMO 之间, 有利于空穴的传输, 减少串联电阻。在阴极与活性层中引入 LiF 或 Ba 也能提高填充因子^[48], 这是因为 LiF 或 Ba 的引入能够使阴极与受体的 LUMO 能级形成欧姆接触, 减少串联电阻, 从而提高填充因子。

- d) 能量转化效率 (Power conversion efficiency, PCE), 是表明入射光的能量有多少转化为有效的电能, 一般用输出的能量除以入射光的能量来定义:

$$\eta = \frac{P_{\text{max}}}{P_{\text{in}}} \times 100\% = \frac{J_{\text{max}} V_{\text{max}}}{P_{\text{in}}} \times 100\% = \frac{V_{\text{oc}} J_{\text{sc}} FF}{P_{\text{in}}} \times 100\%$$

P_{in} 是入射光能量。由于聚合物太阳能电池的光谱响应范围较窄, 对于其最大吸收波长的响应强烈, 所以白光下的能量转化效率要低于其吸收峰的单色光能量转化效率。

1.3.1.5 聚合物太阳能电池的等效电路图^[49, 50]

由二极管、电流源、电压源及电阻等构成的等效电路常常用来描述复杂的半导体器件的电特性。图 1-7 是典型的太阳能电池的等效电路。图中箭头表示光产生的电流源 J_{ph} , J_s 和 n 分别表示二极管反向饱和电流密度和二极管理想因子。此外, 在 PN 结形成不完全的部分, 还会产生漏电流 J_0 , 使一部分应通过负载的电流短路, 而形成并联电阻 R_p 。 R_s 是串联电阻, 是由于材料本身及材料与电极之间的电

阻总和。

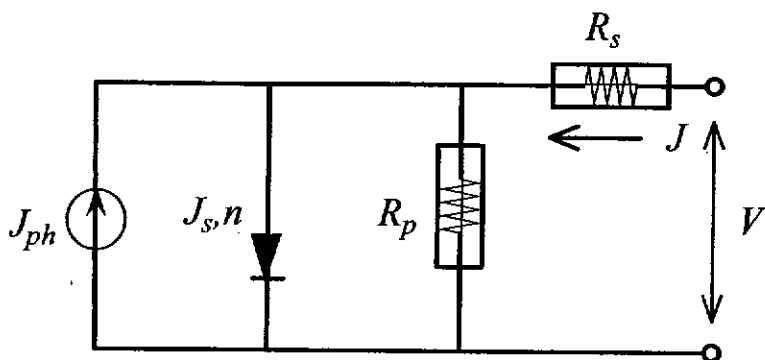


图 1-7 太阳能电池的等效电路图

① 电流源在光照情况下产生电流 J_{ph} , J_{ph} = 离解的激子/s = 发生复合前自由电子/空穴对数量。太阳能电池的电流—电压关系可写成:

$$J = \frac{1}{1 + R_s / R_p} [J_s \{ \exp(\frac{V - JR_s A}{nk_B T / e}) - 1 \} - (J_{ph} - \frac{V}{R_p A})]$$

k_B 为 Boltzmann 常数, e 是单位电量, T 是温度。因此可以计算出:

$$V_{oc} = n \frac{k_B T}{e} \ln \{ 1 + \frac{J_{ph}}{J_s} (1 - \frac{V_{oc}}{J_{ph} R_p A}) \}$$

$$J_{sc} = - \frac{1}{1 + R_s / R_p} [J_{ph} - J_s \{ \exp(\frac{|J_{sc}| R_s A}{nk_B T / e}) - 1 \}]$$

② 并联电阻 R_p , R_p 是由载流子在接近离解位置 (即 A/D 界面) 发生的复合而产生的。串联电阻 R_s 至少比并联电阻低一个数量级, 并联电阻 R_p 同时也包括远离离解位置的复合 (即接近电极)。否则另外一个并联电阻 R_{p2} 不得不加以考虑, 可由 0 V 左右的 J - V 曲线的斜率倒数推导出 R_p 。

$$R_p \approx (\frac{I}{V})^{-1}$$

这是因为在非常小电压下, 二极管没有导通, 外加电压 (正或负) 所产生电流的大小仅由 $R_p + R_s$ 确定, 因为 R_p 比 R_s 大得多, 所以 R_s 可忽略不计。

③ 串联电阻 R_s , R_s 看作电导率即特定载流子在各自传输介质中的迁移率。例如空穴在 p 型半导体和电子给体材料中的迁移率, 迁移率可能受到空间电荷、陷阱或其他势垒的影响。载流子在比较厚的传输层中长距离输运时, R_s 将增加。当电

压为正而且大于开路电压 V_{oc} 时, $J-V$ 曲线接近线性曲线, 这时可以由其斜率的倒数推算出 R_s 。

$$R_s \approx \left(\frac{I}{V}\right)^{-1}$$

这是因为在外加比较高的正偏压 V 作用下, 二极管导通, 其电阻远比 R_p 小, 因此 R_s 决定 $J-V$ 曲线斜率的大小。

④太阳能电池电压 V , 太阳能电池产生的光生电压在 $0 \sim V_{oc}$ 之间, 该电压取决于负载电阻的大小。为了在其他电压范围内 ($V < V_{oc}$ 和 $V_{oc} < V$) 得到 $J-V$ 曲线的数据, 需要有一个电压源为器件提供外加电压。我们看到负载电阻上的压降 $0 \sim V_{oc}$, 能用同样的电压源来模拟, 因此可以用电压源来提供器件 $J-V$ 曲线所需求的电压范围。可以看到, $V > V_{oc}$ 的电流和 $V < 0$ 的附加电流由外电压源来提供, 外电压源充当电流放大器通过外加电压用以增加电流, 但是太阳能电池光子转变为电流的效率 (PCE) 实际上没有增加。

1.3.1.6 聚合物太阳能电池的光谱特性

太阳能电池并非能把任何一种波长的光都同样的转换为电能, 例如通常红光转变为电能的比例和蓝光转变为电能的比例是不同的。由于光的波长不同, 转变为电能的比例不同, 这种特性称为太阳能电池的光谱特性。

光谱特性通常用收集效率来表示, 所谓的收集效率, 就是用百分数 (%) 来表示一单位的光 (一个光子) 入射到太阳能电池产生多少电子 (和空穴)。通常一个光子产生的电子 (和空穴) 数是小于 1 的。光谱特性的测量是用一定强度的单色光照射太阳能电池, 测量其短路电流 I_{sc} , 然后依次改变单色光的波长, 在重新测量 I_{sc} 得到的。

$$IPCE = \frac{1240 \times J_{sc}}{\lambda \times P_{in}}$$

J_{sc} , 短路电流密度 [$\mu A/cm^2$]; P_{in} , 入射光强 [W/m^2]; λ , 入射光的波长 [nm]。

作为以太阳光为入射光源的能量转换器件, 我们希望太阳能电池的光谱特性能与太阳光的光谱相匹配。为此, 就要在有机太阳能电池中添加光敏剂, 以增加器件的光吸收。

1.3.2 聚合物太阳能电池的器件结构

人们设计了不同的器件结构来获得较高的光电转换效率。在理想状态下电子给体材料 (D) 将同功函较高的电极 (如 ITO) 连接, 电子受体材料 (A) 同功函较低的电极 (如 Al) 连接。

1.3.2.1 单层太阳能电池^[51-54]

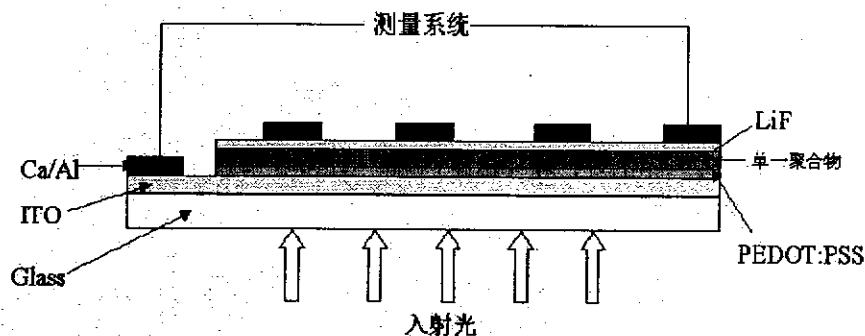


图 1-8 单层器件结构示意图

基于不对称功函的金属/绝缘体/金属 (MIM) 隧穿二极管是有机半导体中最简单, 也是应用最多的器件。在正向偏压时, 空穴从高功函数的电极, 电子从低功函数的电极分别注入到有机半导体的 HOMO 和 LUMO 能级。由于阴极和阳极的功函是不对称的, 因此, 对于单载流子型材料, 正向偏压时的电流是低电压和反向偏压时的几个量级。在表现出二极管整流特性的同时, 还伴随着电子和空穴在固体膜中辐射复合, 这就成了发光二极管。如果与此同时能够产生光生自由载流子, 那么该器件在正向偏压时将会发光, 而在反向偏压时将产生光电流 (具有双功能)。如果要将这种器件在反向偏压时用作光检测器, 那么阴极和阳极间的电势差必须足够大以克服光生激子的库仑引力, 否则, 所吸收光子产生的激子将成对复合, 因此这种器件的光电流有限。该结构的优点是工艺简单, 缺点是一种材料的吸收很难覆盖整个可见光波段, 光作用的有源区很薄, 正负极需要很大的功函差, 因此很多光生电子和空穴在通过有机或聚合物层时复合损失。

1.3.2.2 双层太阳能电池^[55-58]

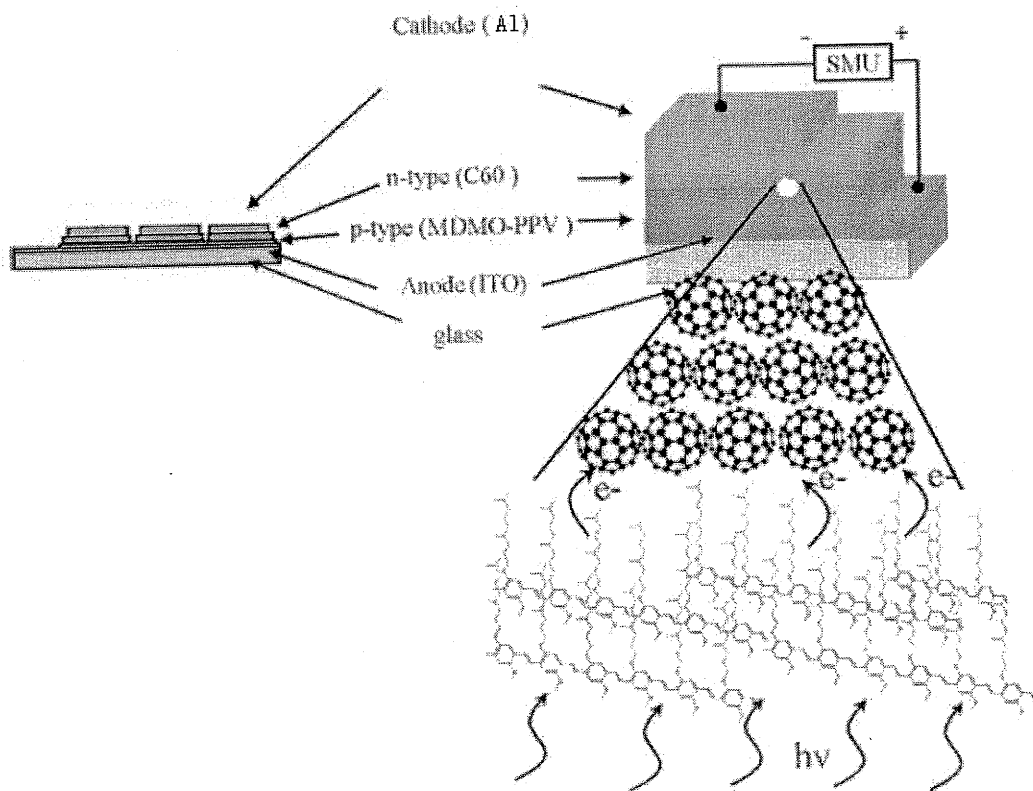


图 1-9 双层器件结构示意图

为了克服单层器件光生载流子的限制，提出了活性层为给体 / 受体双层结构。在该结构中，给体和受体之间形成异质结，即使器件两端用同样的金属电极，也能表现出整流的电流—电压特性。这种器件在能量上来讲从一个方向是不利的（如电子在半导体聚合物一侧和空穴在 C_{60} 一侧），但从另一个方向是有利的（如空穴注入聚合物半导体而电子注入 C_{60} ）。正因为器件的这种极性从而导致了高的电流密度，因此利用两种不同电子能级的半导体所构成的双层器件具有很好的二极管整流特性。在这两种分子的界面发生了光物理相互作用（光致电荷转移），从而产生光电流以及光伏效应。该结构的优点是将内建场存在的结合面与金属电极隔开，有机半导体与电极的接触为欧姆接触。形成异质结的 D/A 界面为激子的离解阱，避免了激子在电极上的失活。再者，由于有机半导体之间的化合键作用，D/A 界面的表面态减少，从而降低了表面态对载流子的陷阱作用。缺点是仅允许一定薄层内的激子到达并离解的 D/A 界面太小。

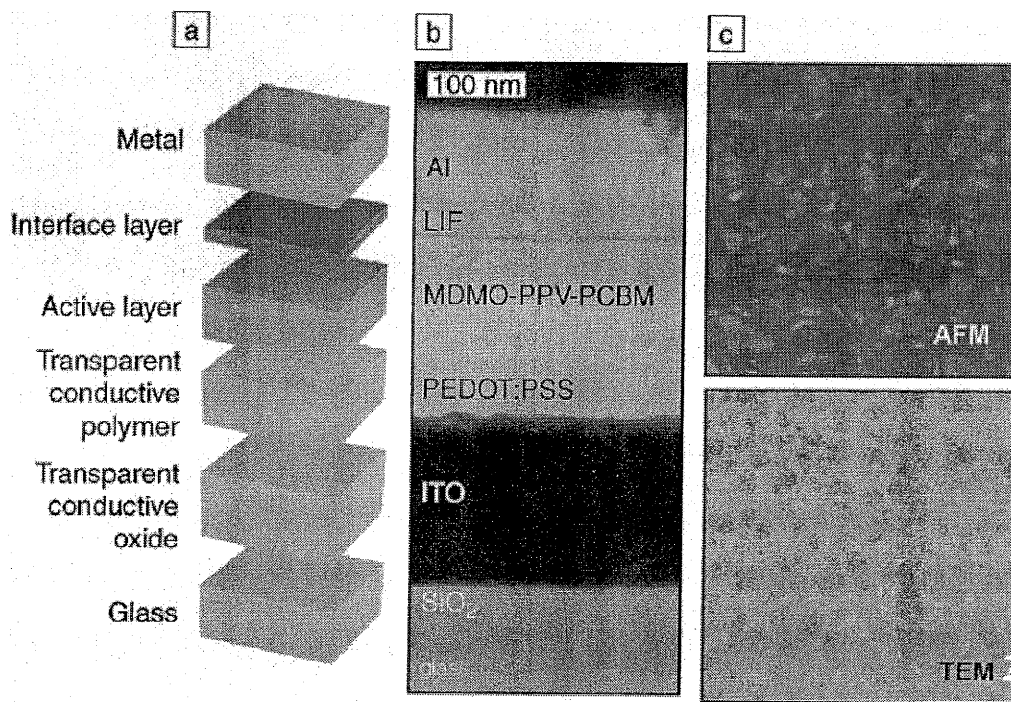
1.3.2.3 共混型太阳能电池^[10, 59-61]

图 1—10 共混型太阳能各层及对应的 SEM、AFM 及 TEM 图。

共混型本体异质结 (Bulk heterojunction) 器件的特点是其活性层为给体 / 受体共混结构。在一定意义上, 图 1—9 所示的线性异质结和图 1—10 所示的本体异质结的本质区别是给体和受体之间的有效相互作用面积: 在线性异质结器件中, 有效面积是界面的几何尺寸, 而在本体异质结中, 有效面积是整个复合层。这就导致了短路光电流几个量级的增加, 从而使得本体异质结的方法更有吸引力。该结构的优点是两种材料充分混合在一起, 增大了 D/A 接触界面, 使大多数激子都能到达 D/A 界面并在此离解, 因此电荷分离效率很高, 可接近 100%。缺点是电荷载流子的传输效率较低。

1.3.2.4 其他结构

a) D-D+A-A 型结构^[62]

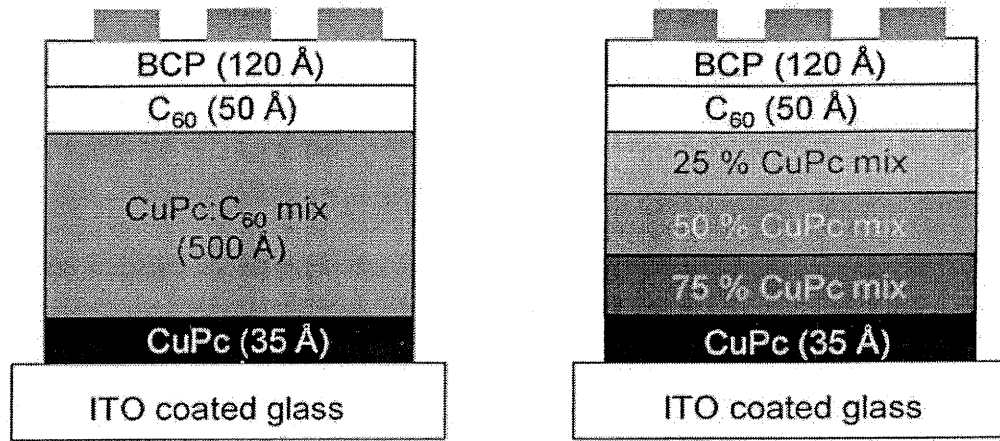


图 1-11 D-D+A-A 型电池的结构示意图

该结构的长处是结合了双层和本体异质结型两种结构的优点，类似于无机太阳能电池的 p-i-n 结结构，在共混层内激子离解而电子和空穴分别在各自相应的传输层内传输。缺点是形成混合层的有机半导体材料要求具有一定的结构特点（如低的玻璃化转变温度）。

b) 串并联电池^[63,64]

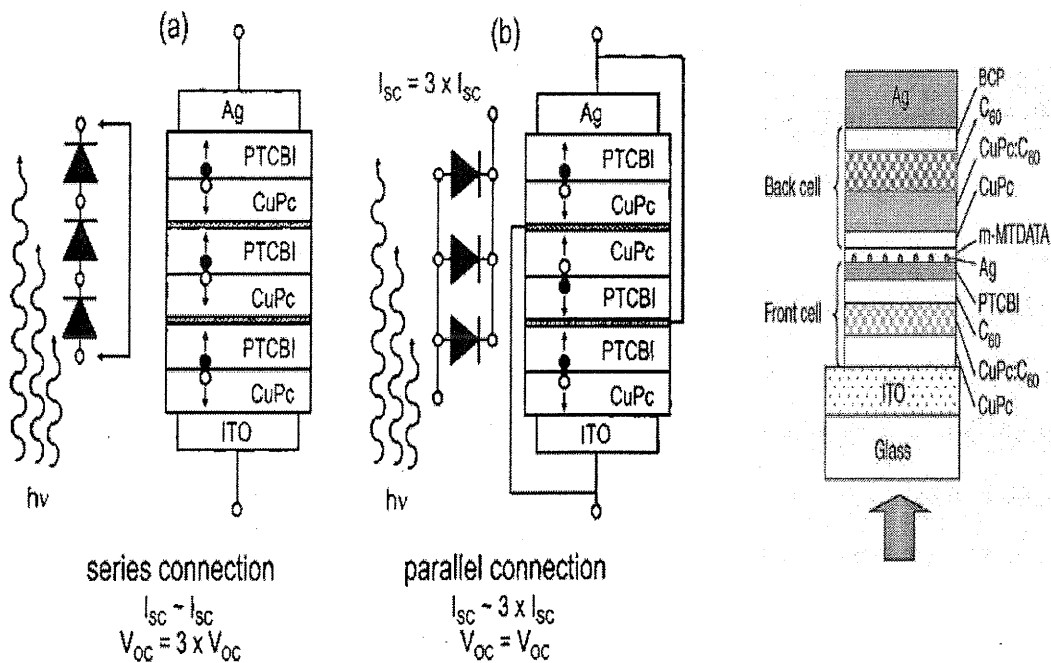


图 1-12 串联 (a) 并联 (b) 电池结构示意图

电压
但是
还没

1.3.3

1.3.3

在

料的

形成区

I) 阴极

为

明, 有

光伏材

(1) 正

串并联型的太阳能电池优点就是可以充分利用太阳光，串联能实现高的开路电压，并联能实现大的短路电流，这种器件结构是实现高效光电转换的有效途径。但是，这种器件制备工艺复杂，通常在有机小分子体系容易实现，在聚合物体系还没有成功的报道。

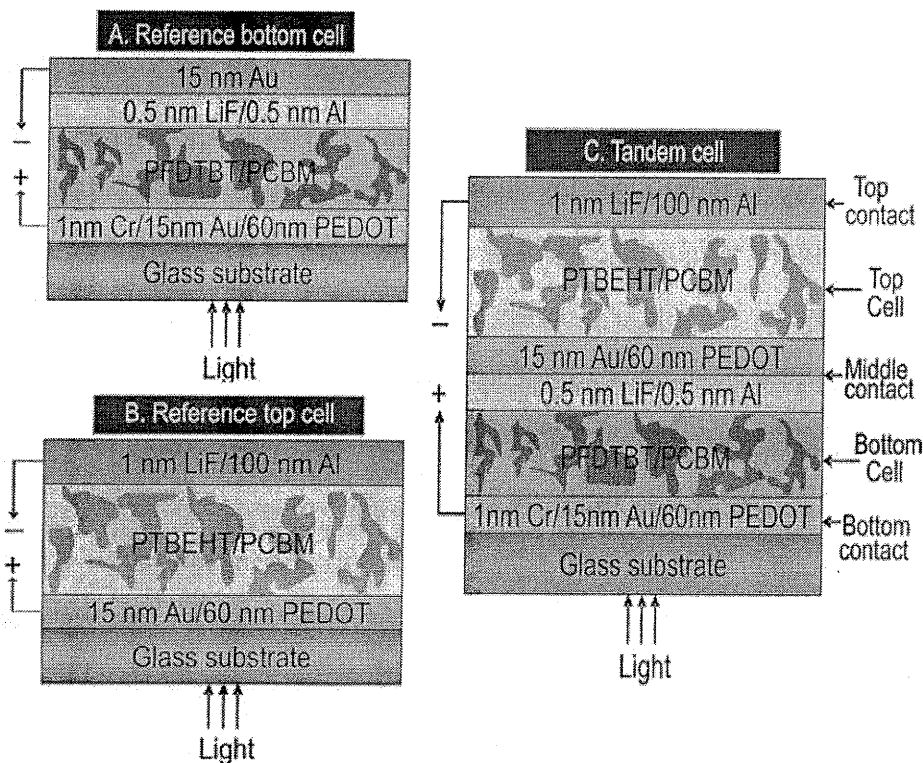


图 1-13 串联电池的实例

1.3.3 聚合物太阳能电池中常用的材料

1.3.3.1 电极材料^[65-69]

在有机光伏器件中，电极材料的功函是非常重要的，因为它能根据半导体材料的 LUMO/HOMO 和费米能级确定电极是否与电子、空穴（价带空穴、导带电子）形成欧姆接触或阻断接触。有机/金属界面的电接触情况将直接影响器件的性能。

1) 阴极材料

为了提高电子的传输效率，要求选用功函数尽可能低的材料作阴极。实验证明，有机光伏器件的效率、使用寿命与阴极的功函数有密切的联系。目前，有机光伏材料的阴极主要有以下几种。

(1) 单层金属阴极

一般来讲, 低功函数的金属都可用作阴极材料, 如 Ag、Mg、Al、Ca、In 等。其中最常用的是 Al, 这主要是考虑了稳定性和价格的因素。但在聚合物光伏器件中, 常用 Ca 作阴极, 这是因为多数聚合物比小分子电子传输材料的电子亲和势低。但 Ca 极易被氧化, 人们正设法避免形成 Ca 氧化膜。表 1-2 列出了几种金属的功函数。

表 1-2 几种常用金属的功函数

金属	Au	Cu	Ag	Cr	Al	In	Mg	Nd	Ca
功函(eV)	5.1	4.7	4.6	4.3~ 4.5	4.28	4.1~ 4.2	3.66	3.2	2.9

(2) 合金阴极

由于低功函数的金属化学性质活泼, 它们在空气中易于被氧化, 对器件的稳定性不利。因此, 常把低功函数的金属和高功函且化学性能比较稳定的金属一起蒸发形成合金阴极, 如 Mg: Ag (10: 1), Li: Al (0.6%Li) 合金电极。其中 Li: Al 合金和 Mg: Ag 合金的功函数分别为 3.2eV 和 3.7eV。实验证明, Li: Al 作阴极的器件寿命最长, Mg: Ag 其次, Al 的最短。Mg: Ag (10: 1) 合金阴极的优点在于, 它不仅可以提高器件量子效率和稳定性, 还可以在有机膜上形成稳定坚固的金属薄膜, 另外, 惰性金属还可以填充单一金属薄膜中的诸多缺陷, 提高金属多晶薄膜的稳定性。

(3) 复合阴极

这种阴极是由一层极薄的绝缘材料, 如 LiF、Li₂O、MgO、Al₂O₃ 和外面一层较厚的 Al 组成的双层电极。层状阴极的电子传输性能比纯 Al 电极有很大的提高, 可以得到更高的转换效率和更好的 I-V 特性曲线。将掺杂有低功函数金属的有机层夹在阴极和聚合物光敏层之间作为复合阴极, 也可以大大改善器件的性能。

II) 阳极材料

为了提高空穴的传输效率, 要求阳极的功函数尽可能高。对于太阳能电池和 LED 来说, 一个电极至少部分透明。蒸镀的金属电极其膜厚为 15~20nm 时半透明, 膜厚大约 50~100nm 时不透明。这样, 薄层的表面电阻比 50~100nm 膜的表面电阻增加了, 同时, 太阳能电池的串联电阻也增加了。所以阳极一般采用高功函数

的半透明金属(如 Au)、透明导电聚合物(如聚苯胺)和 ITO(氧化铟锡, indium-tin oxide) 导电玻璃。最普遍采用的阳极材料是 ITO, ITO 由 In_2O_3 (90%) 和 SnO_2 (10%) 的混合物组成, 其带隙 3.7 eV, 费米能级在 4.5~4.9 之间。ITO 电极在实验中广泛使用, 因为 ITO 在 400~1000 nm 波长范围内透过率达 80% 以上, 此外, 在近紫外区也有很高的透过率。如果因为缺少氧而存在过剩的铟, 则材料具有高电导, 以至于铟成为 n 型掺杂剂, 使 100 nm 厚的 ITO 膜的表面电阻很低。ITO 膜越厚, 则 ITO 导电玻璃的表面电阻就越低。但 ITO 膜太厚(几百纳米甚至更高)会增加表面粗糙度, 从而引起有机层短路。另外, ITO 本身也能被用作减反射层, 被用作有源半导体层。有机光伏器件的效率和寿命与 ITO 表面状况有密切关系, 表面的污染不但会降低吸光效率, 而且由于污染的 ITO 表面与有机膜间会形成不良接触, 从而导致 ITO 的界面势垒增加。因此, ITO 表面的清洗和处理都很重要。ITO 的表面处理方法主要有氧等离子体处理和紫外线臭氧处理。原子力显微镜和俄歇电子能谱的实验表明, 氧等离子体处理降低了 ITO 表面的氧空位浓度, 使 ITO 表面的功函数增加了 0.1~0.3 eV, 从而增加了空穴的传输能力, 另外, 等离子体和臭氧处理还可以进一步清洗 ITO 表面, 从而改善器件性能。^[70-74]

ITO 也可以制备在聚合物(聚酯)基础上得到柔性阳极材料, 从而可以制作成柔性的聚合物光伏器件。这种柔性阳极也可以涂上一层 1.5 nm 的聚苯胺膜作为空穴注入电极或直接采用掺杂式导电聚苯胺作阳极。

水溶性 PEDOT:PSS 是最常用的 ITO 修饰材料。PEDOT:PSS/ITO 电极在发光二极管和太阳能电池中广泛应用。PEDOT:PSS 的功函不受基底的限制, 因此用 PEDOT:PSS 修饰的器件具有很好的重复性。在聚合物太阳能电池中, PEDOT:PSS 改善了活性层与 ITO 电极之间的界面, 利用 PEDOT:PSS 修饰也可以改变外量子效率曲线的形状, 这可能是由于 PSS 掺杂的作用。运用 PEDOT:PSS 还可以提高开路电压与电流。

1.3.3.2 光电活性材料

I) 聚合物材料

目前用于制备聚合物太阳能电池的聚合物给体材料主要包括烷氧基取代聚苯乙烯撑(poly(*p*-phenylenevinylene), PPV) (MEH-PPV, MDMO-PPV等)^[54, 60, 75-78], 烷基取代聚噻吩(polythiophene, PTh) (P3HT等)^[10, 79-85], 聚吡咯(polypyrrole,

PPy)^[86, 87], 聚苯胺(polyaniline, Pan)^[88, 89], 窄禁带聚芴(polyfluorene, PF)共聚物^[90-92]等。其结构式如图1-18所示。目前聚噻吩衍生物越来越受到人们的重视, 它们不仅共轭程度高, 具有较高的空穴迁移率, 易于合成, 并且具有较好的环境稳定性和热稳定性。

一些吸电子基团取代的聚合物(比如带氰基取代基的MEH-CN-PPV)也可以用作电子受体材料。1998年, Friend研究小组报道了用聚噻吩衍生物POPT作为电子给体, 用MEH-CN-PPV取代C₆₀作为电子受体, 利用层压技术制成的光电池器件, 其能量转换效率在模拟太阳光下计算约为1.9%^[58]。

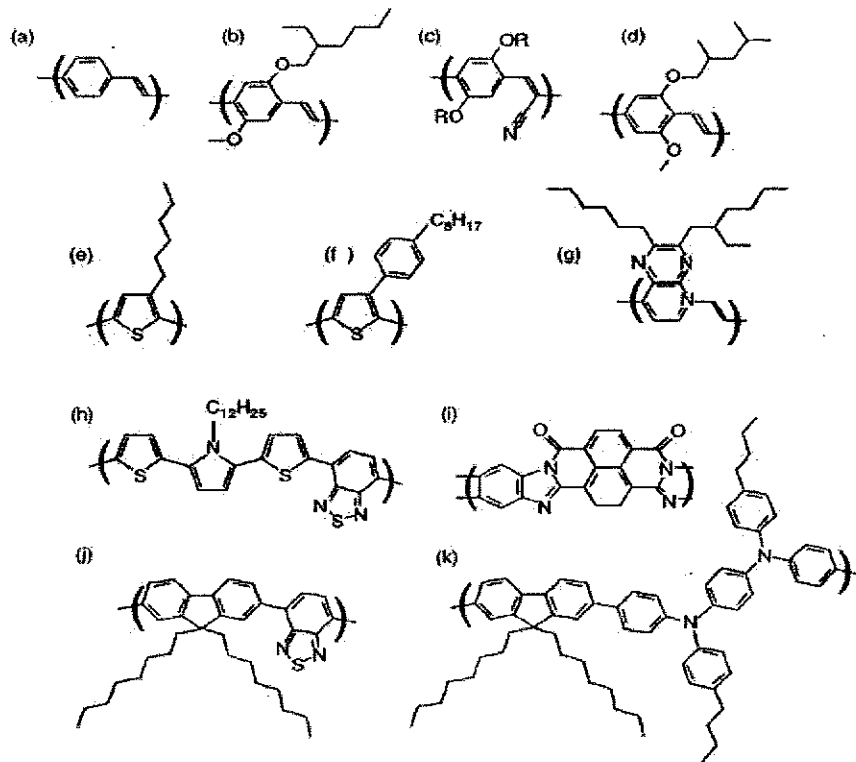


图1-14 太阳能电池中常用的共轭聚合物(a) PPV, (b) MEH-PPV, (c) CN-PPV, (d) MDMO-PPV, (e) P3HT, (f) POPT, (g) EHH-PpyPz, (h) PTPTB, (i) BBL, (j) F8BT, (k) PFMO.

II) 有机小分子材料

目前在光伏器件中常用的有机小分子材料主要有茱类^[93], 酞菁类^[94], C₆₀及其衍生物PCBM^[95]等(见图1-15)。

酞菁类化合物是典型的P型有机半导体, 具有离域的平面大 π 键, 在600—800nm

的光谱区域内有较大吸收。茈类化合物是典型的电子受体也就是n型半导体材料，具有较高的电荷传输能力，在300~600nm光谱区域内有较强吸收

2001年，剑桥大学的Friend等人报道了利用共轭盘状液晶分子HBC—PhCl₂作为电子给体和茈类化合物PTCBI作为电子受体共同溶解于氯仿中，旋转涂膜，制成器件ITO / HBC—PhCl₂: PTCBI / Al，在490nm处外量子效率达到34%，能量转换效率达到1.95%^[96]。

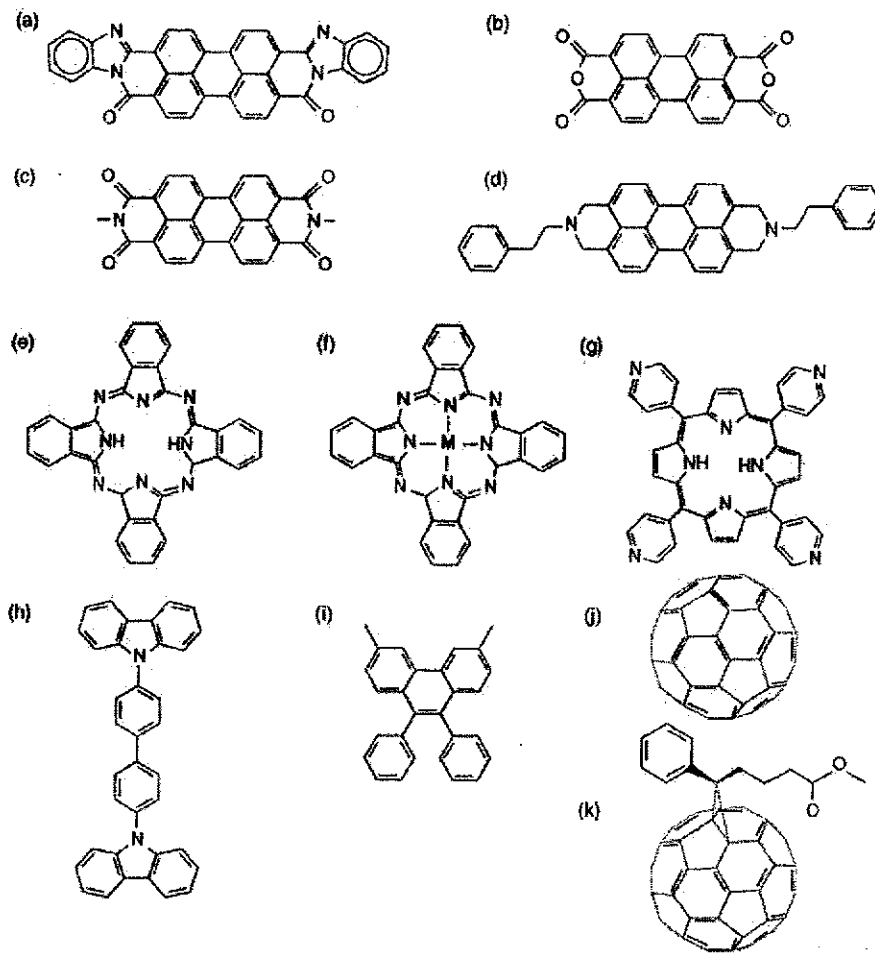


图1-15 太阳能电池中常用的有机小分子。(a)PTCBI, (b)PTCDA, (c)Me-PTCDI, (d)Pe-PTCDI, (e)H₂Pc, (f)MPc (M=Cu, Zn, Ni, Co), (g)TPyP, (h)TPD, (i)CBP, (j)C₆₀, (k)5,6-PCBM.

III) 半导体纳米晶

2002年，Alivisatos研究组在Science上发表文章，报道了在红光区有较好吸收且载流子迁移率较高的棒状无机纳米粒子CdSe与P3HT直接从吡啶氯仿溶液中旋

转涂膜,制备了有机/无机杂化器件。在AM1.5模拟太阳光条件下,能量转换效率达到1.7%^[97]。2005年,Sargent组报道了用PbS量子点制备红外光检测器和光伏电池^[98]。这些体系大大拓宽了人们对此类材料结构设计的思路,从而使得有机太阳能电池各种材料的性能得到不断的改善。根据量子阱效应,改变纳米粒子的大小可以调节它的吸收光谱。

1.3.4 聚合物太阳能电池性能提高的途径

图1-4给出了聚合物太阳能电池光电转换步骤和入射光子损失机理。因此,要提高太阳能电池的转换效率就需要考虑这些具体的步骤,但有些过程是相互制约的。具体的讲,既可以从器件的角度,又可以从材料的角度来加以优化。

1.3.4.1 提高光吸收

从材料的角度来说,要提高光的吸收,不仅需要材料具有宽的、能覆盖整个可见光甚至拓展到近红外的吸收,而且需要材料具有高的吸收系数。通常可以通过接枝,共聚等方法对分子进行裁剪,以调节其吸收光谱^[99-102]。

从器件的角度,可以借鉴无机太阳能电池中常用的方法如引入减反射涂层,增加光的进入,也可以采用一些特殊的电极工艺禁锢光子^[103-105]。禁锢光子大致有两种方法:一是采用强反射金属作背电极,使已经过电池吸收层到达背电极界面的光子最大限度的返回吸收层去;二是采用所谓绒面透明电极,改变内反射面的取向,增加内反射光子在吸收层中的实际穿行长度,达到提高吸收效率的目的。将这两种方法合并使用,其效果十分明显。在计算吸收时,光的干涉效应不能忽视,平面结构的电池已有理论计算的模型^[106,107]。

1.3.4.2 改善电荷传输性质

电荷传输受限于有机材料本身低的电荷迁移率以及材料不纯或有缺陷形成的陷阱捕获。所以,希望电子给体材料具有高的空穴迁移率,电子受体材料具有高的电子迁移率。目前常采用高电荷迁移率的聚合物材料如芴-三芳基胺和噻吩共聚物来取代PPV材料^[108];采用高迁移率相有序(ordered phase)的液晶材料^[109],以及区域规整聚噻吩^[10]来提高分子的有序度。

由于有机材料的电子传输性较差,而无机材料具有很好的电子传输性能,如

果能够控制无机纳米晶的尺寸、长度、生长方向,可以将它们用作电子传输,如利用染料晶体^[110], CdSe 纳米棒^[97], 碳纳米管^[111, 112]等。

1.3.4.3 控制光活性层的形貌

光电流产生与电荷传输都与光活性层的形貌密切相关。对于本体异质结型器件,光电流产生不仅需要均匀的混合物膜,而且需要各相的微观尺度与激子扩散长度相当。在聚合物-富勒烯和聚合物-纳晶体系,都需要粒子达到一定浓度以形成互穿网络,因为电荷传输需要一个从电荷分离界面到电荷收集电极的连续通路。由此产生了两种假设模型,一种假设就是电子和空穴的传输通路相互交织,并且与接触电极相垂直。基于此,人们想到了制备纳米棒。另一种就是产生浓度梯度,使一侧电子给体含量高,另一侧电子受体含量高。基于此制备了叠层器件。

在实际操作中,控制形态的方法有:

I) 控制成膜条件,不同的溶剂、不同的气体氛围以及不同的基底温度都将影响共混膜的形貌^[60, 90, 91]。

II) 自组装,通过碟状液晶分子^[109]或离子、静电场的作用诱导分子自组装以构建有序的异质结结构^[113, 114],也可在基底表面自组装上单层膜用来控制共混组分的微相分离^[115]。

III) 合成给体受体共聚物(如在聚合物上有悬垂的富勒烯)或者嵌段共聚物这一方法确保了有效地光诱导电荷转移,避免了相分离^[116, 117]。

IV) 利用有机或无机的多孔膜为模板构筑有序结构^[118]。

1.3.4.4 器件热处理

Padinger等人将热稳定性较好,玻璃化转变温度较高的聚3-己基噻吩(P3HT):PCBM共混体系在高于其玻璃化转变温度的温度下经过退火处理,迫使聚合物链沿着电场定向排列,结构有序度大大提高,载流子的传输能力提高,使得器件的效率由0.4%提高到3.5%。近年来,通过控制P3HT与PCBM的比例,在电极蒸镀完毕后进行热处理,不仅可以增加活性层与电极的接触面积(降低器件的串联电阻),而且可以控制给体与受体晶粒的尺寸(提高载流子的传输性能),从而使器件性能得到大幅度提高,目前报道的效率已达到5~6%^[119]。

1.3.4.5 阴极界面修饰

韩国科学家Jin Young Kim等人报道了用 $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ 做前驱体制备 TiO_x 旋涂于P3HT与PCBM共混膜上,器件性能得到了大幅度的提高(2倍的提高),其能量转换效率达到5%。日本科学家Akinobu Hayakawa也报道了利用 TiO_x 作为阴极界面修饰层来提高器件的性能,器件的稳定性得到了大幅度的提高,在持续 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光照射100小时,其性能仍为原来的94%^[120]。

1.4 本论文研究的主要内容

在聚合物太阳能电池中光活性材料和器件的结构都将最终影响光电转换效率。本论文主要就不同的光伏材料和不同的器件结构对器件性能的影响进行了分析和讨论,具体如下:

- 对于PPV衍生物,研究体积不同的侧链对其发光与光伏性能的影响(第3章)。
- 对于聚噻吩衍生物,研究侧链上烷氧基的数量以及双键、三键侧链对光伏性能的影响(第4章)。
- 利用新型的聚合物受体,构筑高效的聚合物-聚合物太阳能电池(第5章)。
- 利用侧链带 C_{60} 的双缆型聚合物构筑单一聚合物活性层的聚合物太阳能电池(第6章)。
- 在阴极和聚合物界面进行修饰,构筑高效的聚合物太阳能电池(第7章)。

1.5 参考文献

1. 练亚纯,太阳能的利用,北京人民出版社,1975
2. 高桥清,滨川圭弘,菟川昭雄,太阳光发电,新时代出版社,1987。
3. Burroughes J.H. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. Nature. 1990, 347, p39-41.
4. Pei Q.B. Polymer light-emitting electrochemical cells. Science. 1995, 269, p1086-1088.
5. Richard H. Friend, Andrew B. Holmes, Donal D. C. Bradley, Robert N. Marks, Photodetector device having a semiconductive conjugated

- polymer , United States Patent , Patent number: 5523555
6. (a)Tsukamoto, J.; Ohigashi, H.; Matsumura, K., and Takahashi, A. A Schottky-barrier type solar-cell using polyacetylene. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1981, 20(2), p127 - 129; (b) Kanicki, J. and Fedorko, P. Electrical and photovoltaic properties of trans-polyacetylene. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1984, 17, p805 - 817; (c) 54. Glenis, S.; Horowitz, G.; Tourillon, G., and Garnier, F. Electrochemically grown polythiophene and poly(3-methylthiophene) organic photovoltaic cells. *Thin Solid Films* 1984, 111(2), p93 - 103; (d) 55. Koezuka, H.; Hyodo, K., and MacDiarmid, A. G. Organic heterojunctions utilizing twoconducting polymers: poly(acetylene)/poly(N-methylpyrrole) junctions. *J. Appl. Phys.* 1985, 58(3), p1279 - 1284; (e) Fang, Y.; Chen, S. A., and Chu, M. L. effect of side-chain length on rectification and photovoltaic characteristics of poly(3-alkylthiophene) Schottky barriers. *Synth. Met.* 1992, 52(3), p261 - 272; (f) Horowitz, G. and Garnier, F. Polythiophene - GaAs p - n-heterojunction solar-cells. *Sol. Energy Mater.* 1986, 13(1), p47 - 55.
 7. Tsumura A, Koezuka H, Ando T. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Appl Phys Lett*, 1986, 49: p1210~1212
 8. Drury C J, Mutsaers C M J, Hart C M, et al. Low-cost all-polymer integrated circuits. *Applied Physics Letters*, 1998, 73: 108. 110.
 9. (a) Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *AdV. Funct. Mater.* 2001, 11, 15; (b) Brabec, C. J. *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells* 2004, 83, 273; (c) Coakley, K. M.; McGehee, M. D. *Chem. Mater.* 2004, 16, 4533; (d) Shaheen, S. E.; Ginley, D. S.; Jabbour, G. E. *MRS Bull.* 2005, 30, 10.
 10. (a) Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *AdV. Funct.*

- Mater.* 2005, 15, p1617-1622; (b) Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Carroll, D. L. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, 083506-3; (c) Li G, Shrotriya V, Huang JS, Yao Y, Moriarty T, Emery K, et al. *Nat Mater* 2005;4:864.
11. 净玥, 我国的太阳能资源, 现代家电, 2004, 2, p15.
12. 张坤民, 过孝民, 我国能源环境的形式与对策, 环境保护, 1996, 4, p2-4.
13. 王宁波, 我国在构建和谐社会的条件下的能源危机与应对策略, 中国建设动态: 阳光能源, 2006, 5, p54-57.
14. 郑书耀, 我国能源危机问题的经济学分析, 广西经济管理干部学院学报, 2006, 18, p9-13.
15. 田立成, 太阳能电池市场竞争现状分析, 新材料产业, p40-44.
16. 佚名, 国内太阳能电池市场有望打开, 发明与创新, p20.
17. 贡光禹, 新能源经济正在崛起, 国际技术经济导报, p25-27.
18. 施敏著《半导体器件物理与工艺》科学出版社, 1992.
19. 张正华, 李陵岚, 叶楚平, 杨平华著《有机太阳能电池与塑料太阳能电池》, 化学工业出版社, 2005.
20. Sam-Shajing Sun, Niyazi Serdar Sariciftci, Organic photovoltaics mechanisms, materials, and devices, CRC Press, 2005.
21. C. J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N. S. Sariciftci, Organic photovoltaics concepts and realization, Springer Press, 2003.
22. Jenny Nelson, The physics of solar cells, Imperial College Press, 2002.
23. Peter Peumans, Aharon Yakimov, Stephen R Forrest, Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells, *J. Appl. Phys.* 2003, 93, p3694-3723.
24. Chrisoph J. Brabec, N. Serdar Sariciftci, Jan C. Hummelen, Plastic solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 2001, 11, p15-26.
25. Stephen R. Forrest, The limits to organic photovoltaic cell efficiency, *MRS Bulletin*, 2005, 30, p28-32.
26. 樊美公等著《光化学基本原理与光子学材料科学》, 科学出版社, 2001.

- D.
JS,
-4.
态:
完学
1》,
aics
anic
002.
ilar
2003,
stic
ency,
。
27. H. A. M. van Mullekom, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, Developments in the chemistry and band gap engineering of donor-acceptor substituted conjugated polymers, *Materials Science and Engineering*, 2001, 32, 1-40.
28. J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* 1996, 68, p3120-3122.
29. V. I. Arkhipov, P. Heremans, Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor? *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, p4605-4607
30. Mark A. Stevens, Carlos Silva, David M. Russell, Richard H. Friend, Exciton dissociation mechanisms in the polymeric semiconductors poly(9,9-dioctylfluorene) and poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole), *Phys. Rev. B*, 2001, 63, 165213.
31. D. Moses, M. Sinclair, A. J. Heeger, Carrier photogeneration and mobility in polydiacetylene: Fast transient photoconductivity, *Phys. Rev. Lett.* 1987, 58, p2710-2713.
32. N. S. Sariciftci, Primary photoexcitations in conjugated polymers: Molecular exciton versus semiconductor band model, World Scientific Publishing, Singapore, 1997.
33. J. S. Salafsky, Exciton dissociation, charge transport, and recombination in ultrathin, conjugated polymer-TiO₂ nanocrystal intermixed composites, *Phys. Rev. B* 1999, 59, 10885.
34. R. Kersting, U. Lemmer, M. Deussen, et al, Ultrafast field-induced dissociation of excitons in conjugated polymers, *Phys. Rev. Lett.* 1994, 73, p1440-1443.
35. A. Rose, Space-charge-limited currents in solids, *Phys. Rev.* 1955, 97, p1538-1544.

36. T. A. T. Cowell, J. Woods, The evaluation of thermally stimulated current curves, Br. J. Appl. Phys. 1967, 18, p1045-1051.
37. C. Lavergne, C. Lacabanne, A review of thermo-stimulated current, Electrical Insulation Magazine, IEEE, 1993, 9, p5-21. 46.
38. J. G. Simmons, M. C. Tam, Theory of isothermal currents and the direct determination of trap parameters in semiconductors and insulators containing arbitrary trap distributions, Phys. Rev. B 1973, 7, p3706-3713. 47.
39. Yoshiaki Takai, Koji Mori, Teruyoshi Mizutani, Masayuki Ieda, Study on electron traps in polyethylene terephthalate by thermally stimulated current and photo-stimulated detrapping current analyses, Jph. J. Appl. Phys. 1977, 16, p1937-1940. 48.
40. E. Lebedev, Th. Dittrich, V. Petrova-Koch, et al, Charge carrier mobility in poly(p-phenylenevinylene) studied by the time-of-flight technique, Appl. Phys. Lett. 1997, 71, p2686-2688. 49.
41. Brian A. Gregg, Mark C. Hanna, Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation, J. Appl. Phys. 2003, 93, p3605-3614. 50.
42. Henry J. Snaith, Neil C. Greenham, Richard H. Friend, The origin of collected charge and open-circuit voltage in blended polyfluorene photovoltaic devices, Adv. Mater. 2004, 16, p1640-1645. 52.
43. Christoph J. Brabec, Antonio Cravino, Dieter Meissner, et al., Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells, Adv. Funct. Mater. 2001, 11, p374-380. 53.
44. Jie Liu, Yijian Shi, Yang Yang, Solvation-induced morphology effects on the performance of polymer-based photovoltaic devices, Adv. Funct. Mater, 2001, 11, 420-424. 54.
45. A. Pivrikas, G. Juska, A. J. Mozer, et al. Bimolecular recombination 55.

- coefficient as a sensitive testing parameter for low-mobility solar-cell materials, *Phys. Rev. Lett.* 2005, 93, 176806.
46. Ingo Riedel, Vladimir Dyakonov, Influence of electronic transport properties of polymer-fullerene blends on the performance of bulk heterojunction photovoltaic devices, *Phys. Stat. Sol.*, 2004, 201, p1332-1341.
 47. P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells, *J. Appl. Phys.* 2003, 93, p3693-3723.
 48. Christoph J. Brabec, Sean E. Shaheen, Christoph Winder, N. Serdar Sariciftci, Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, p1288-1290.
 49. Seunghyup Yoo, Benoit Domercq, Bernard Kippelen, Intensity-dependent equivalent circuit parameters of organic solar cells based on pentacene and C60, *J. Appl. Phys.* 2005, 97, 103706.
 50. 蔡进, 超高效太阳电池—从爱因斯坦的光电效应谈起, *物理双月刊*, 2005, 10, p701-719.
 51. A. K. Ghosh, T. Feng, Merocyanine organic solar-cells, *J. Appl. Phys.* 1978, 49, p5982-5989.
 52. G. A. Chamberlain, P. J. Cooney, S. Dennison, Photo-voltaic properties of merocyanine solid-state photocells, *Nature*, 1981, 289, p45-47.
 53. T. Moriizumi, K. Kudo, Merocyanine-dye photovoltaic cell on plastic film, *Appl. Phys. Lett.* 1981, 38, p85-86.
 54. G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, Dual-function semiconducting polymer devices: Light-emitting and photodetecting diodes, 1994, 64, p1540-1542.
 55. C. W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* 1986, 48, p183-185.

56. J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, et al. Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell, 1996, 68, p3120-3122.
57. L. C. Chen, D. Godovsky, O. Inganas, et al. Polymer photovoltaic devices from stratified multilayers of donor-acceptor blends, *Adv. Mater.* 2000, 12, p1367-1370.
58. M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, et al. Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes, *Nature*, 1998, 397, p257-260.
59. G. Yu, J. Gao, J. Hummelen, et al. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions, *Science*, 1995, 270, p1789-1791.
60. Sean E. Shaheen, Christoph J. Brabec, N. Serdar Sariciftci, et al. 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78, p841-843.
61. Rene A. J. Janssen, Jan C. Hummelen, N. Serdar Sariiciftci, Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells, *MRS bulletin*, 2005, 30, p33-36.
62. P. Sullivan, S. Heutz, S. M. Schultes, et al. Influence of codeposition on the performance of CuPc-C60 heterojunction photovoltaic devices, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, p1210-1212.
63. Jiangeng, Xue, Soichi Uchida, Barry P. Rand, et al. Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 85, p5757-5759.
64. Afshin Hadipour, Bert de Boer, Jurjen Wildeman, et al. Solution-processed organic tandem solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 2006, 16, p1897-1903.
65. H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, et al, Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and

- organic/organic interfaces, *Adv. Mater.* 1999, 11, p605 - 625.
66. K. Seki, N. Hayashi, H. Oji, et al, Electronic structure of organic/metal interfaces, *Thin Solid Films* 2001, 393, p298 - 303.
 67. I. G. Hill, D. Milliron, J. Schwartz, and A. Kahn, Organic semiconductor interfaces: electronic structure and transport properties, *Appl. Surf. Sci.* 2000, 166, p354 - 362.
 68. J. Campbell Scott, Metal - organic interface and charge injection in organic electronic devices, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2003, 21, p521 - 531.
 69. B. A. Gregg, Excitonic solar cells, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, p4688 - 4698.
 70. A. B. Djurisić, C. Y. Kwong, P. C. Chui, and W. K. Chan, Indium-tin-oxide surface treatments: influence on the performance of CuPc/C60 solar cells, *J. Appl. Phys.* 2003, 93, p5472 - 5479.
 71. J. S. Kim, M. Granstrom, R. H. Friend, et al, Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: the relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance, *J. Appl. Phys.* 1998, 84, p6859 - 6870.
 72. J. S. Kim, F. Cacialli, A. Cola, G. Gigli, and R. Cingolani, Increase of charge carriers density and reduction of Hall mobilities in oxygen-plasma treated indium-tin-oxide anodes, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, p19 - 21.
 73. F. Nu esch, J. Rothberg, E. W. Forsythe, et al, A photoelectron spectroscopy study on the indium tin oxide treatment by acids and bases, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74, p880 - 882.
 74. K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, and K. Seki, Dependence of indium-tin-oxide work function on surface cleaning method as studied

- by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies, *J. Appl. Phys.* 2000, 87, p295 - 298.
75. J. H. Burroughes, D. C. C. Bradley, A. R. Brown, et al, Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*, 1990, 347, p539-541.
76. C. J. Neef, J. P. Ferraris, MEH-PPV: improved synthetic procedure and molecular weight control, *Macromolecules*, 2000, 33, p2311-2314.
77. Salima Alem, Remi de Bettignies, Jean-Michel Nunzi, Efficient polymer-based interpenetrated network photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, p2178-2180.
78. J. M. Kroon, M. M. Wienk, W. J. H. Verhees, et al, Accurate efficiency determination and stability studies of conjugated polymer/fullerene solar cells, *Thin Solid Films*, 2002, 403-404, p223-228.
79. Zhan' ao Tan, Erjun Zhou, Yi Yang, et al, Synthesis, Characterization and Photovoltaic Properties of a Class of Thiophene Copolymers Containing Conjugated Side-Chains, *Euro. Polym. J.* 2007, 43, p855-861
80. Erjun Zhou, Zhan' ao Tan, Lijun Huo, et al, Effect of Branched Conjugated Structure on the Optical, Electrochemical, Hole Mobility and Photovoltaic Properties of Polythiophenes, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, p26062-26067.
81. Erjun Zhou, Zhan' ao Tan, Youjun He, et al, Synthesis, Hole Mobility and Photovoltaic Properties of Two Alternating Poly(3-(hex-1-enyl)thiophene-co-thiophene)s, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2007, 45, p629-638.
82. Jianhui Hou, Zhan' ao Tan, Yong. Yan, et al, Synthesis and Photovoltaic Properties of Two-Dimensional Conjugated Polythiophenes with Bi(thienylenevinylene) Side Chains, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, p4911-4916.
83. Jianhui Hou, Zhan' ao Tan, Youjun He, et al, Branched poly(thienylene

- vinylene)s with absorption spectra covering the whole visible region, *Macromolecules*, 2006, 39, p4657-4662.
84. Erjun Zhou, Zhan' ao Tan, Chunhe Yang, et al, Linking Polythiophene Chains through Conjugated Bridges: A Way to Improve Charge Transport in Polymer Solar Cells, *Macromol. Rapid. Commun.* 2006, 27, p793-798
 85. Erjun Zhou, Chang He, Zhan' ao Tan, et al, Effect of Side-Chain End Groups on the Optical, Electrochemical, and Photovoltaic Properties of Side-Chain Conjugated Polythiophenes *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2006, 44, p4916-4922.
 86. J. Duchet, R. Legras, S. Demoustier-Champagne, Chemical synthesis of polyprrole: structure-properties relationship, *Synth. Met.* 1998, 98, p113-122.
 87. K. Keiji Kanazawa, A. F. Diaz, Roy H. Geiss, et al, Organic metals: polyprrole, a stable synthetic metallic polymer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, p854-855.
 88. A. J. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, et al, Polyaniline: A new concept in conducting polymers, *Synth. Met.* 1987, 18, p285-290.
 89. E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, et al, Polyaniline: a historical survey, *Synth. Met.* 1990, 36, p139-182.
 90. A. C. Arias, J. D. MacKenzie, R. Stevenson, et al, Photovoltaic performance and morphology of polyfluorene blends: a combined microscopic and photovoltaic investigation, *Macromolecules*, 2001, 34, p6005-6013.
 91. J. J. M. Halls, A. C. Arias, J. D. Mackenzie, et al, Photodiodes based on polyfluorene composites: influence of morphology, *Adv. Mater.* 2000, 12, p498-502.
 92. A. J. Cadby, P. A. Lane, H. Mellor, et al, Film morphology and photophysics of polyfluorene, *Phys. Rev. B*, 2000, 62, p15604-15609.

93. Sheng-Gao Liu, Guodong Sui, Russell A. Cormier, et al, Self-organizing liquid crystal perylene diimide thin films: spectroscopy, crystallinity and molecular orientation, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, p1307-1315. 109
94. Neil Bruce McKeown, *Phthalocyanine Materials: synthesis, structure and function*, 1998, Cambridge University Press.
95. Francois Diederich, Marcos Gomez-Lopez, *Supramolecular fullerene chemistry*, *Chem. Soc. Rev.*, 1999, 28, p263-277. 106
96. L. Schmidt-Mened, A. Fechtenkotter, K. Mullen, et al, Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics, *Science*, 2001, 293, p1119-1122. 107
97. Wendy U. Huynh, Janke J. Dittmer, A. Paul Alivisatos, Hybrid nanorod-polymer solar cells, *Science*, 2002, 295, p2425-2427. 108
98. Steven A. Mcdonald, Gerasimos Konstantatos, Shiguo Zhang, et al, Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics, *Nat. Mater.* 2005, 4, p138-142.
99. Christop Winder, Niyazi Serdar Sariciftci, Low bandgap polymers for photon harvesting in bulk heterojunction solar cells, *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, p1077-1086. 109
100. 张力, 张秋禹, 窄带隙高分子光伏材料, *化学通报*, 2006, 69, w059. 110
101. A. Goetzberger, C. Hebling, Photovoltaic materials, past, present, future, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, 2000, 62, p1-19.
102. Adolf Goetzberger, Christopher Hebling, Hans-Werner Schock, Photovoltaic materials, history, status and outlook, *Mater. Sci. Engin.* 2003, R40, p1-46. 111
103. O. Ingnas, L. S. Roman, F. L. Zhang, et al, Recent progress in thin film organic photodiodes, *Synth. Met.* 2001, 121, p1525-1528. 112
104. L. S. Roman, O. Inganas, T. Granlund, Trapping light in polymer

- photodiodes with soft embossed gratings, *Adv. Mater.* 2000, 12, p189-195.
105. Michael Niggemann, Benediket Blasi, Andreas Gombert, et al, Trapping light in organic plastic solar cells with integrated diffraction gratings, *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Munich, Germany, 2001.
106. L. A. A. Pettersson, L. S. Roman, O. Inganas, Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films, *J. Appl. Phys.* 1999, 86, p487-496.
107. W. M. V. Wan, R. H. Friend, N. C. Greenham, et al, Modelling of interference effects in anisotropic conjugated polymer devices, *Thin Solid Films*, 2000, 363, p310-313.
108. A. C. Arias, J. D. Mackenzie, R. Stevenson, et al, Photovoltaic performance and morphology of polyfluorene blends: a combined microscopic and photovoltaic investigation, *Macromolecules*, 2001, 34, 6006-6013.
109. C. W. Struijk, A. B. Sieval, J. E. J. Dakhorst, et al, Liquid crystalline perylene diimides: architecture and charge carrier mobilities. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, p11057-11066.
110. J. J. Dittmer, E. A. Marseglia, R. H. Friend, Electron trapping in dye/polymer blend photovoltaic cells, *Adv. Mater.* 2000, 12, p1270-1274.
111. Jianxin Geng, Tingying Zeng, Influence of single-walled carbon nanotubes induced crystallinity enhancement and morphology change on polymer photovoltaic devices, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, p16827-16833.
112. E. Kymakis, G. A. J. Amaratunga, Sing-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, p112-114.

113. R. Schroeder, J. R. Heflin, H. Wang, et al, Control of excited state dynamics in ionically self-assembled monolayers of conjugated molecules, *Synth. Met.* 2001, 121, p1521-1524.
114. J. W. Baur, M. F. Durstock, B. E. Taylor, et al, Photovoltaic interface modification via electrostatic self-assembly. *Synth. Met.* 2001, 121, p1547-1548.
115. A. C. Arias, N. Corcoran, M. Banach, et al, Vertically segregated polymer-blend photovoltaic thin-film structures through surface mediated solution processing, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, p1695-1697.
116. A. M. Ramos, M. T. Rispens, J. K. J. van Duren, et al, Photoinduced electron transfer and photovoltaic devices of a conjugated polymer with pendant fullerenes, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, p6714-6715.
117. Zhan' ao Tan, Jianhui Hou, Youjun He, et al, Synthesis and photovoltaic properties of donor-acceptor double-cable polythiophene with high content of C60 pendant, *Macromolecules*, 2007, 40, p1868-1873.
118. B. de Boer, U. Stalmach, C. Melzer, et al, Synthesis and self-organization of PPV-based block copolymers fo photonic applications, *Synth. Met.* 2001, 121, p1541-1542.
119. K. Kim, J. Liu, et al, Roles of donor and acceptor nanodmains in 6% efficient thermally annealed polymer photovoltaics, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90, 163511.
120. A. Hayakawa, O. Yoshikawa, T. Fujieda, et al, High performance polythiophene/fullerene bulk-hererojunction solar cell with a TiOx hole blocking layer, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90, 163517.