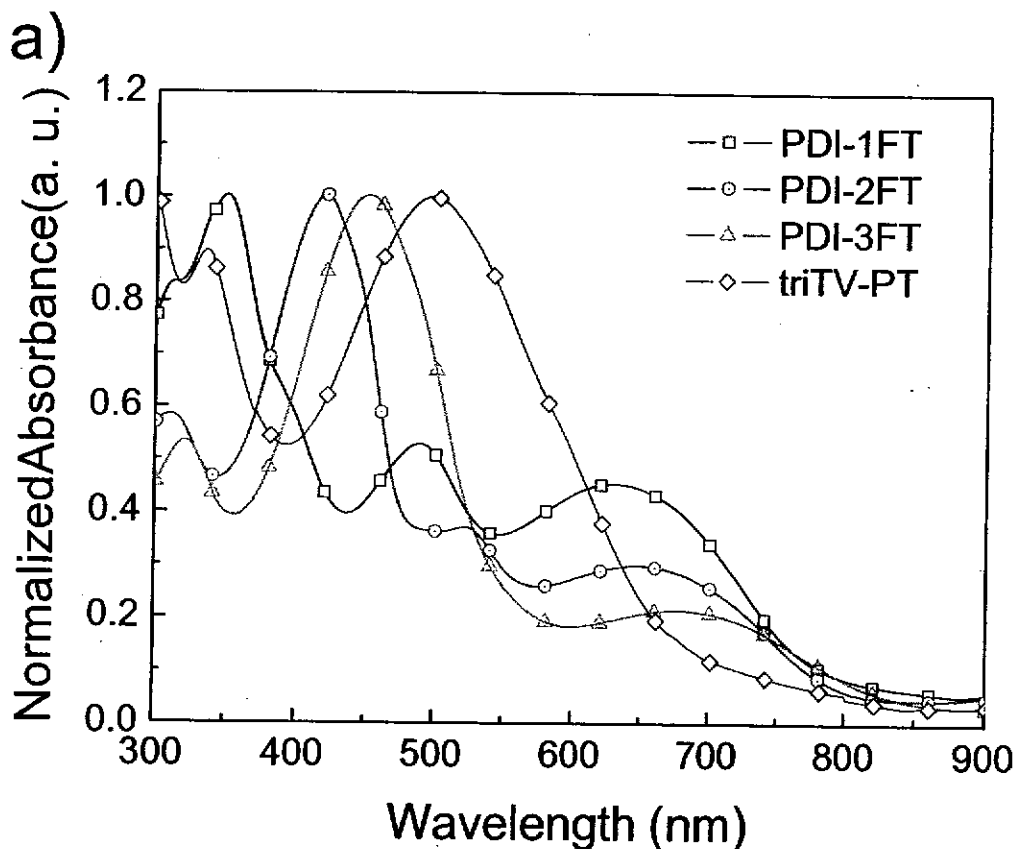
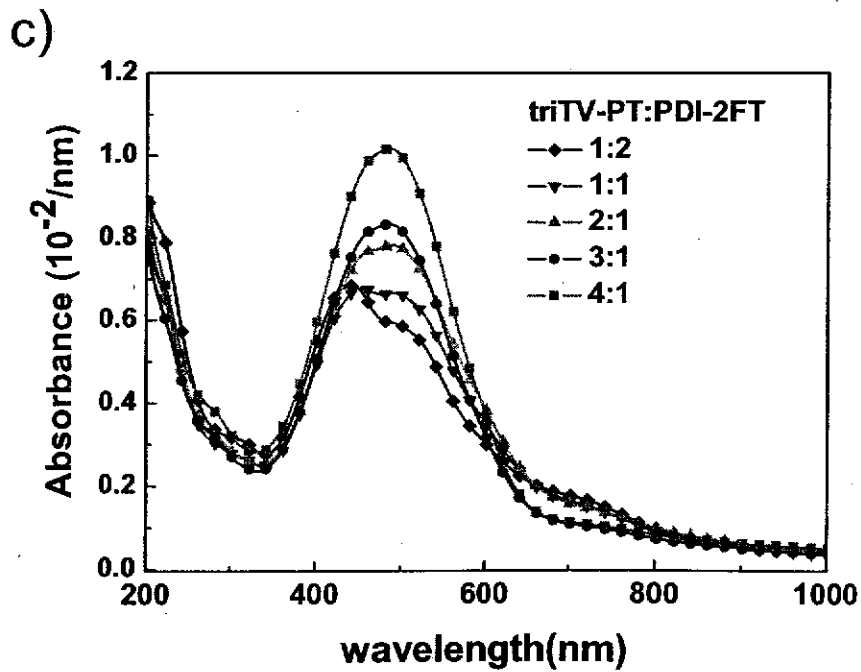
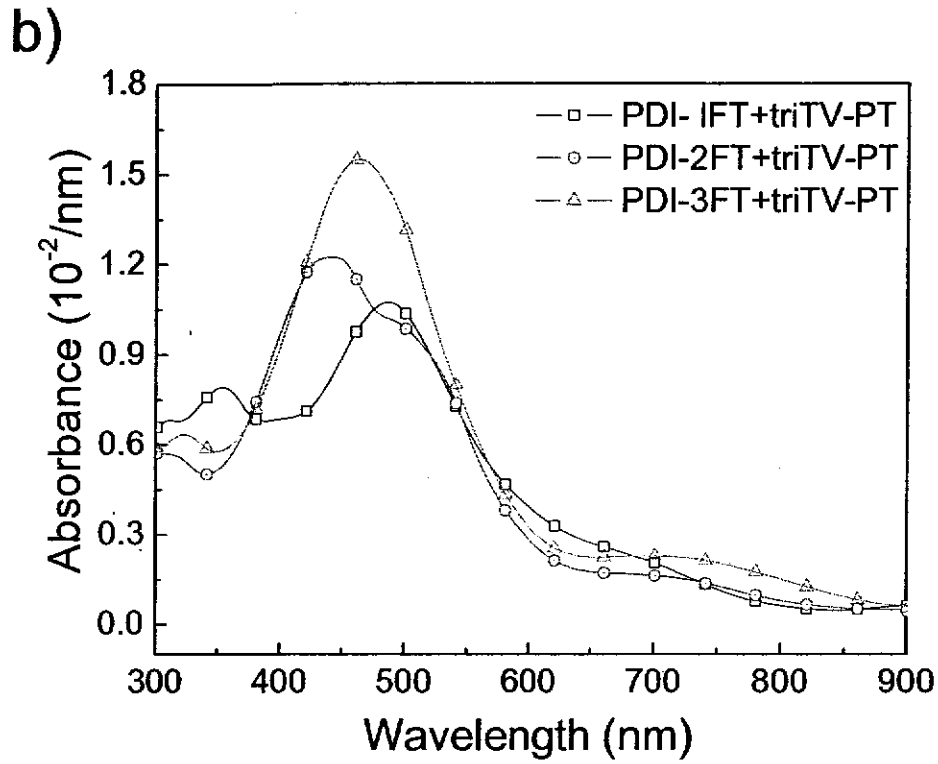


的带隙和宽的吸收, 其吸收边延伸到了近红外区。这比光伏材料中常用的聚合物电子受体 CN-PPV 的吸收 (CN-PPVs, $< \text{ca. } 600 \text{ nm}$) 宽得多 [12-21]。triTV-PT 的主吸收覆盖了 400 nm 到 650 nm 的可见区域, 刚好和 PDI-FTs 的吸收光谱形成互补。图 7-2b 给出了 PDI-FTs 和 triTV-PT 共混膜 (1:1 wt/wt) 互补的吸收光谱。共混膜的吸收谱覆盖了整个可见区域, 而且表现出强的吸收, 这些优异的吸收性能无疑会提高太阳光的利用。

在电子给受体共混体系中, 光致荧光淬灭是表征二者间电荷转移的有效手段 [1, 26]。图 6-2c 给出了纯的 triTV-PT 与 PDI-FTs 和 triTV-PT 共混膜 (1:1 wt/wt) 的荧光光谱。在共混体系中引入电子受体聚合物 PDI-FTs 后, triTV-PT 的荧光强度淬灭了将近两个量级。其中在 PDI-1FT: triTV-PT 和 PDI-2FT: triTV-PT 体系中, 其荧光淬灭的程度比 PDI-3FT: triTV-PT 体系大。这些结果表明在 triTV-PT 和 PDI-FTs 之间发生了有效的激发态电荷分离 [27]。



图 6
吸收
490n
溶液

6. 3.

给体
存在
和传

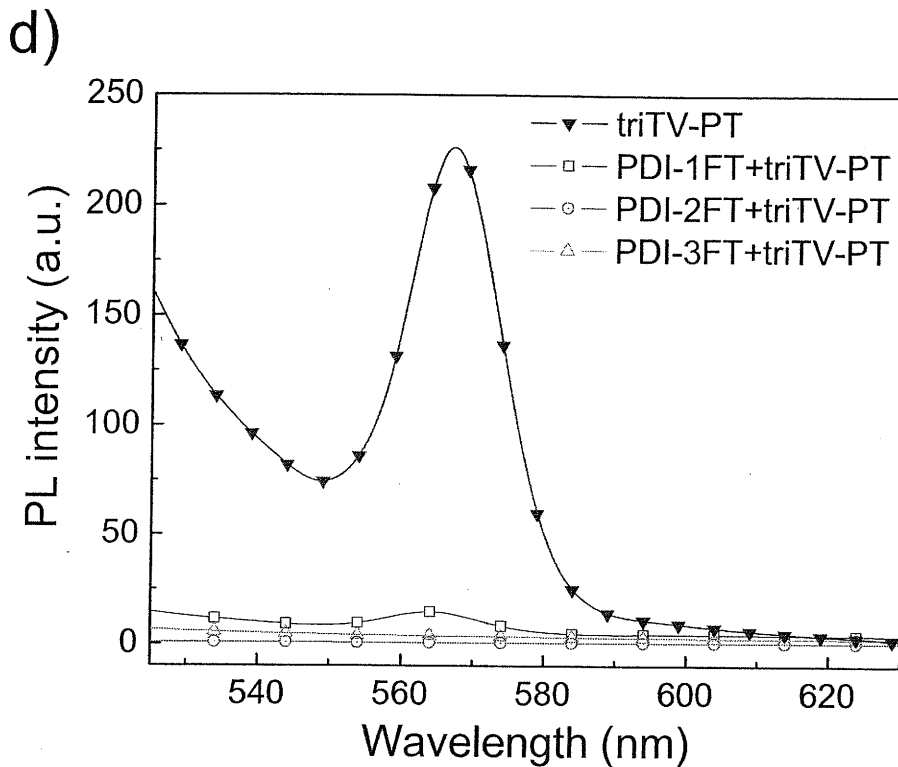
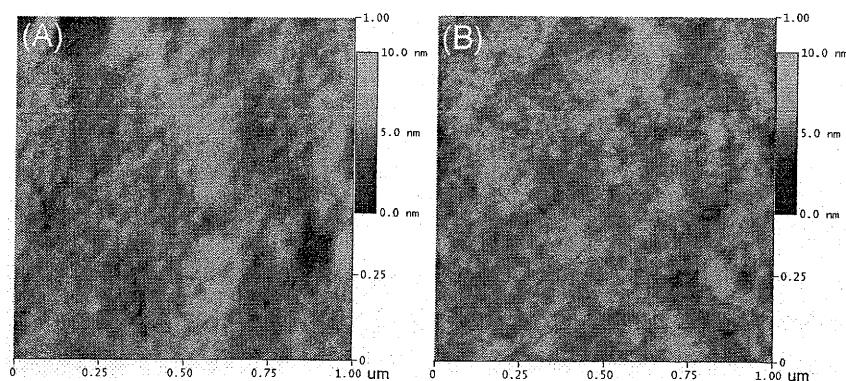


图 6-2 (a) 归一化的纯聚合物薄膜的吸收光谱; (b) 给体 / 受体 1:1 共混薄膜的吸收光谱; (c) 给体 triTV-PT 与受体 PDI-2FT 不同共混比例的吸收光谱 (d) 在 490nm 处激发纯 triTV-PT 和 1:1 共混膜的荧光光谱。所有薄膜均用聚合物的氯苯溶液旋涂于石英片上得到。

6.3.3 共混膜的形貌

从 PDI-FTs 分别与 triTV-PT 的共混膜 AFM 图 (见图 6-3) 可以看出, 聚合物给体和聚合物受体间有很好的相容性和共混性, 所成的复合膜表面光滑平整, 不存在宏观上的相分离, 给受体间的密堆积有利于增大接触面积, 提高电荷的分离和传输效率。



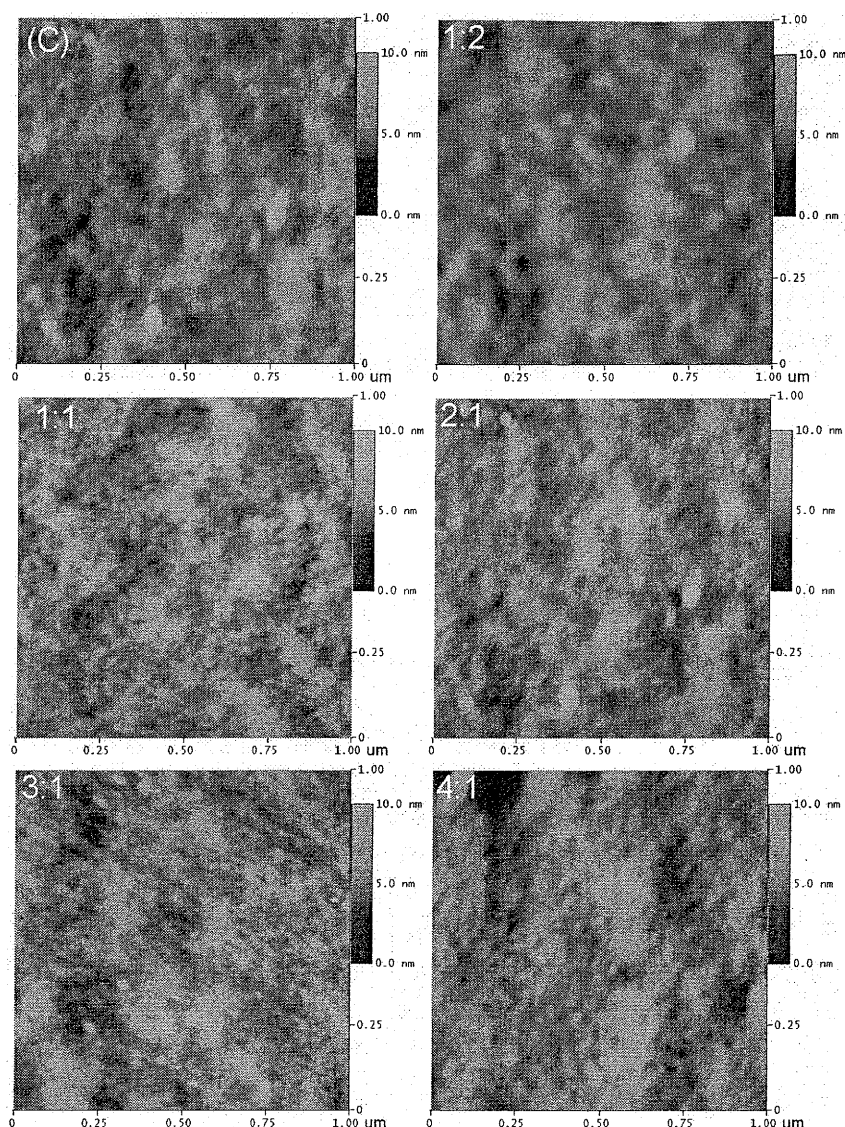


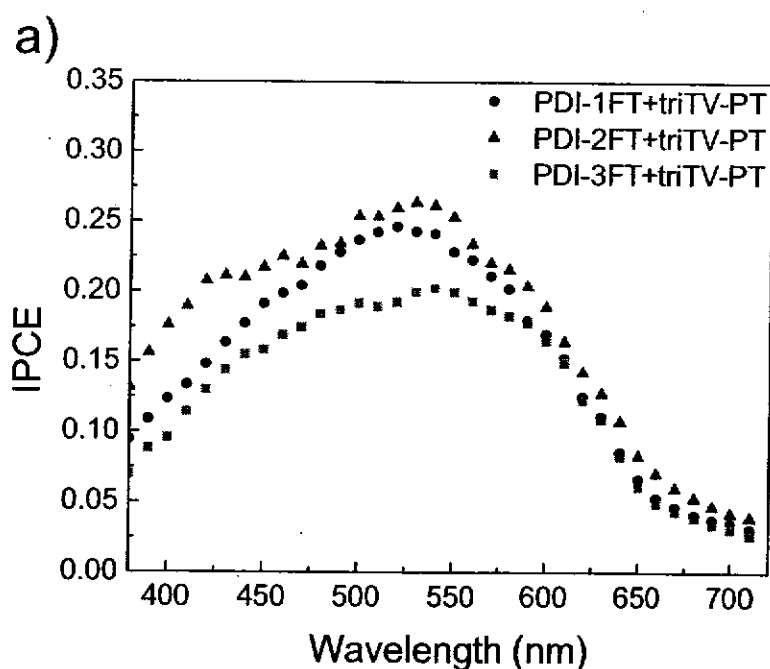
图 6-3 PDI-1FT(A), PDI-2FT(B) 和 PDI-3FT(C) 分别与 triTV-PT 以质量比 1:1 共混膜的形貌, 以及不同比例的 (triTV-PT: PDI-2FT) 共混的膜的形貌

6.3.4 光伏性质

图 6-4a 给出了 PDI-FTs 和 triTV-PT 共混器件的 IPCE 图。IPCE 定义为每个入射光子所产生的光生电荷对光电流的贡献。IPCE 谱图与共混膜的吸收谱图相似。基于 PDI-1FT, PDI-2FT 和 PDI-3FT 的光伏器件, 其最大 IPCE 值分别为 0.24, 0.26 和 0.20。与此同时, IPCE 图长波长处的起始值大于 720 nm, 说明 PDI-FTs 在 700 nm 左右的吸收对光电流有贡献。

图 6-4b 给出了基于 PDI-FTs 和 triTV-PT 1:1 共混的器件在无光照和 AM1.5, 100mW/cm² 光照条件下的电流-电压 (I-V) 曲线。这三种聚合物太阳能电池的暗

I-V 曲线均表现出很好的二极管特性和高的整流比。插图中给出了这三种太阳能电池的特性参数。基于 PDI-1FT, PDI-2FT 和 PDI-3FT 的电池, 其开路电压 (V_{oc}) 变化很小, 分别为 0.68 V, 0.67 V 和 0.69V, 这个结果与图 6-1b 的能级图相一致, 因为在共混体系中, 开路电压与给体的 HOMO 和受体的 LUMO 能级差相关^[28-30]。而光电流主要由束缚的电子-空穴对在给体和受体界面的分离效率和电荷的传输效率来决定, Onsager 电荷成对复合模型理论认为, 在室温下只有部分光生激子分离产生的自由载流子对光电流有贡献, 这也是共混体系中光电流损失的主要机制^[31]。基于 PDI-1FT, PDI-2FT 和 PDI-3FT 的电池光电流分别为 3.18, 3.71 和 2.80 mA/cm²。光电流的差别可能是来源于这三种材料的吸收以及与 triTV-PT 的荧光淬灭的差异。基于这三种聚合物受体的光电池, 其填充因子均大于 0.4, 表明在聚合物给受体之间存在很好的电荷传输。因为填充因子受电子给体和电子受体的迁移率影响, 同时还与电极的接触情况有关, 填充因子反映了在开路电压附近电极从活性层中抽提光电流的能力^[32]。在 AM1.5, 100mW/cm² 的光照下, 基于 PDI-1FT, PDI-2FT 和 PDI-3FT 的电池能量转化效率分别为 0.94%, 1.08%, 和 0.77%, 这属于文献中报道的较高值^[12-18]。高的能量转换效率得益于共混膜宽而强的吸收增加了对光的利用, 同时聚合物给体和聚合物受体间良好的电荷分离与传输以及活性层与电极间有效的电荷收集也起了关键作用。



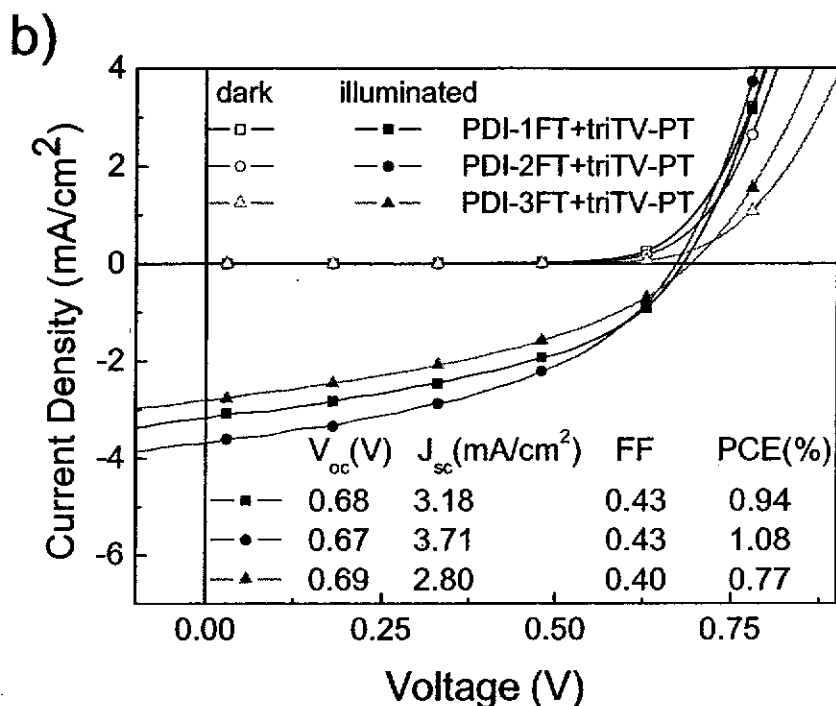


图 6—4 基于 PDI-1FT, PDI-2FT 和 PDI-3FT 分别与 triTV-PT 1:1 共混的聚合物太阳能电池的 IPCE 曲线(a), 没有光照和 AM1.5, 100mW/cm² 光照下的 I-V 曲线(b)。插图为此三种器件的开路电压 V_{oc} , 短路电流 J_{sc} , 填充因子 FF 以及能量转换效率 PCE。

6.3.5 器件性能与共混比例的关系

从图 6—4 可以看出, 基于 PDI-2FT 与 triTV-PT 的聚合物太阳能电池, 其性能明显优于另外两种聚合物电子受体所制备的太阳能电池, 为了进一步优化器件的性能, 同时考虑聚合物给体和受体共混比例对器件性能的影响, 我们考察了给体和受体比例分别为 1:2, 1:1, 2:1, 3:1 和 4:1 时的器件性能。共混膜的形貌在图 6—3 中给出。图 6—5a, b 分别给出了在不同比例下器件的 IPCE 值和 I-V 曲线。可以看出, 在共混体系中, 当聚合物给体 triTV-PT 含量从 33% 增加到 75% 时, 其开路电压略微增加, 而短路电流从 3.02 mA/cm² 显著增大到 5.02 mA/cm², 从而使在 AM1.5, 100mW/cm² 光照下的效率从 0.80% 增加到 1.48%。但当 triTV-PT 含量进一步增加到 80%, 器件的短路电流反而降低, 从而使光电转换效率下降为 1.04%。导致这种现象的原因可能是光的吸收和电荷传输与分离相互制约的结果。在 triTV-PT 的浓度小于 75% 时, 增加 triTV-PT 的浓度有利于增加光的吸收, 但当

其浓度进一步增大到 80%以后, 虽然共混膜的吸收增强了, 但可能是受体聚合物的含量太低、影响了电子的分离和传输, 从而使性能变低。IPCE 结果同样也说明了这些问题。

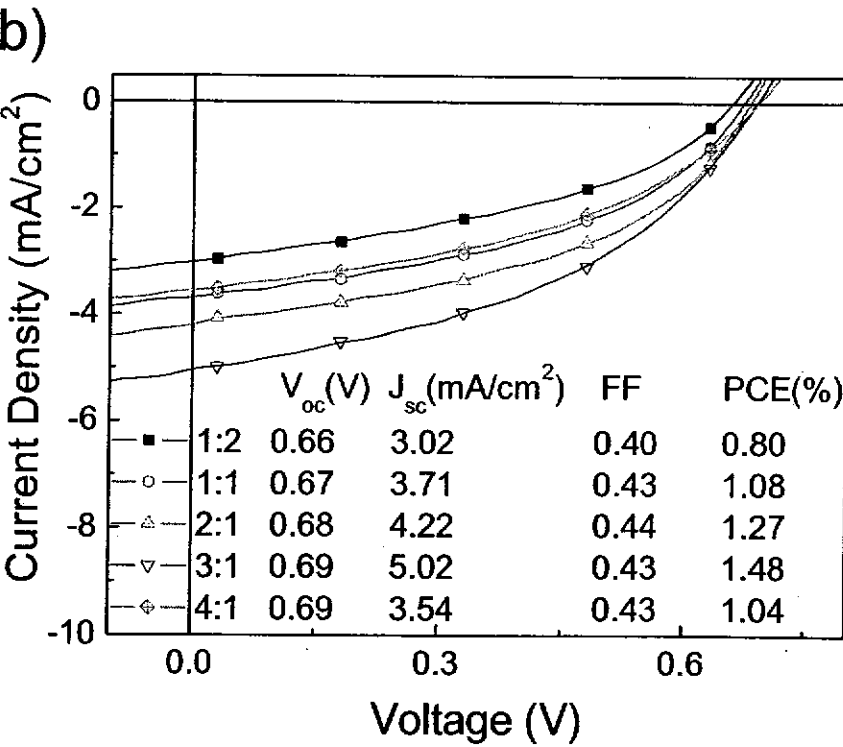
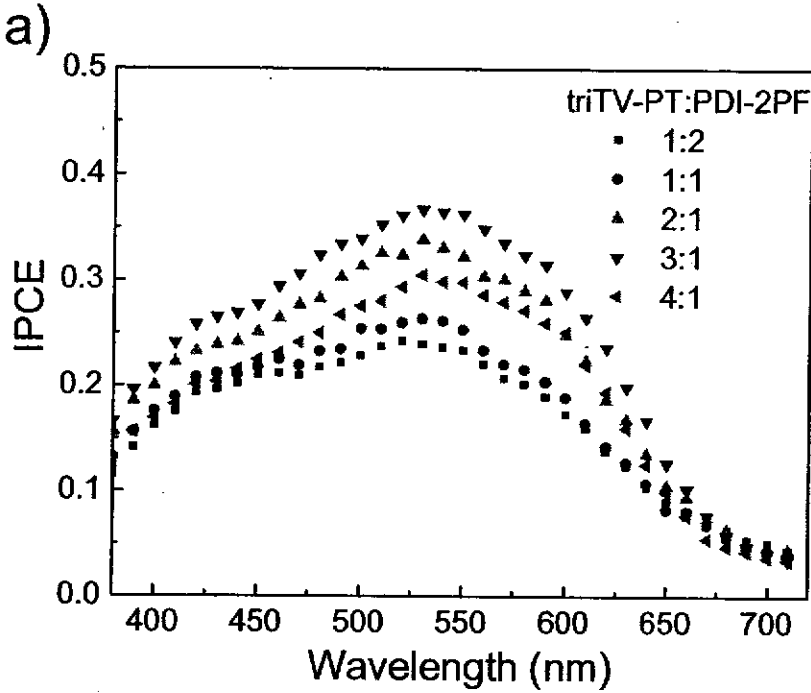


图6-5 PDI-2FT与 triTV-PT 不同比例共混器件的 IPCE(a) 以及 $J-V$ 曲线(b) 插图给出了这些器件的开路电压 V_{oc} , 短路电流 J_{sc} , 填充因子 FF 和能量转换效率 PCE。

6.3.6 器件性能与光强的关系

图6-6 给出了基于 triTV-PT 和 PDI-2FT 3:1 共混全聚合物太阳能电池在不同光照强度下的 $I-V$ 曲线, 其中短路电流与入射光强的关系拟合在图6-6 插图中。光电流来源于激子在电子给体与电子受体界面上的电荷分离, 然后传输到达电极, 再被电极收集。因此随着光强的增加, 光电流也随之增加。因而, 光电流与入射光强增加的关系可以反映出体系中电荷复合的情况。从插图中可以看出 $\ln(J_{sc})$ 与入射光强 P_{light} 的增长关系, 而且 $J_{sc} \sim P_{light}^{1.05}$, J_{sc} 与光强 P_{light} 近乎线性的增长关系表明这个体系中电荷是以单分子复合模式复合的^[33,34], 即使在强光照射下也没发现双分子复合的情况, 因为典型的双分子复合体系中, $J_{sc} \sim P_{light}^{0.5}$ 。可以看出, 在此全聚合物太阳能电池与给体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。

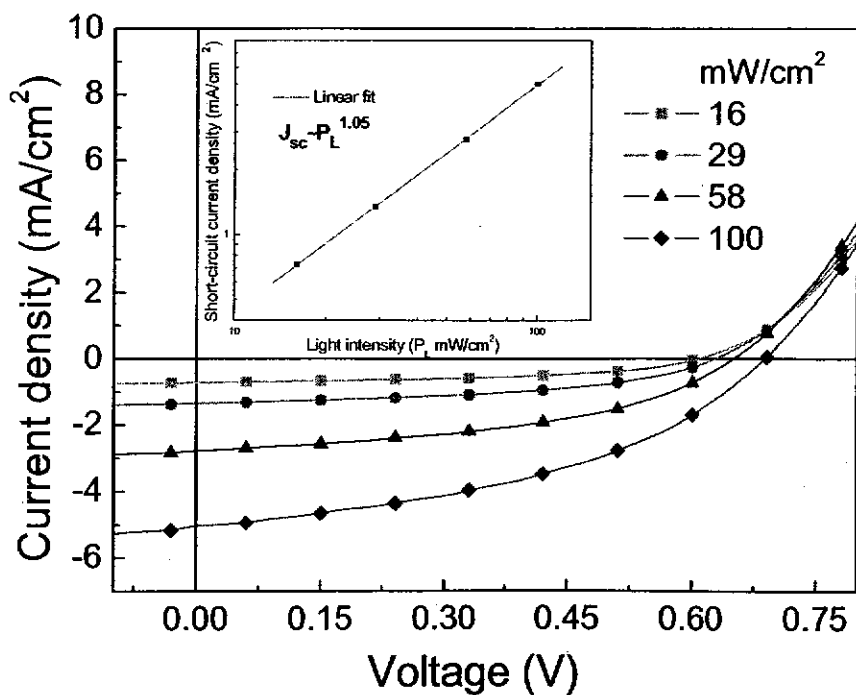


图6-6 triTV-PT 与 PDI-2FT 以 3:1 共混的器件在不同光强下的 $J-V$ 曲线插图为短路电流密度 J_{sc} 与光强 P_L 的关系。

6.3.7 器件性能与活性层厚度的关系

从膜厚的角度而言,器件的性能是光的吸收利用与电荷传输收集达到的一个平衡的结果。厚的膜有利于光的吸收,从而产生更多的光生激子,从这个角度而言,厚膜有利于提高器件的性能;但是,激子扩散的距离是有限的,要到达空穴和电子各自的收集电极,对于厚膜,载流子复合的几率明显增加,从这个角度而言,厚膜不利于提高器件的性能。因此,在器件制备过程中,膜厚是需要优化的,应该有一个最佳厚度,在这个厚度下,既能尽可能的利用太阳光,又能使载流子有效传输。

图 6-7 给出了给体 triTV-PT 与受体 PDI-2FT 以质量比 3:1 共混时活性层厚度对光电流-电压曲线和暗电流-电压曲线的影响。从图 6-7(a)暗电流曲线上可以看出,随着膜厚的减小,在大于开路电压的范围内,曲线的斜率明显增加。曲线的斜率反映了电荷注入的难易程度,同时也反映出体电阻的大小,表明薄的膜更有利于电荷的传输。从图 6-7(b)光电流曲线上可以看出,随着膜厚的减小,开路电压几乎没有变化,都是 0.66 V,但是短路电流密度先从 70 nm 时的 3.02 mA/cm^2 增加到 60 nm 时的 5.02 mA/cm^2 ,然后在减小到 50 nm 的 4.09 mA/cm^2 ,当进一步减小到 40 nm 时,其电流密度仅为 3.66 mA/cm^2 ,从这可以看出,较厚的膜有利于提高短路电路。有趣的是,随着膜厚的减小,填充因子一直在增加,从 70 nm 时的 0.42 增加到 40 nm 时的 0.51。填充因子反映了载流子在活性层中传输的性能,也反映出串联电阻和并联电阻的大小,由此可见,薄的膜更有利与电荷的传输。如前面所提到的,器件的整个能量转换效率是光的吸收利用与电荷传输相互影响,相互制约的平衡结果,当膜厚为 60 nm 时,器件的能量转换效率最高,达到 1.45%,太厚和太薄的膜都不能得到最优的结果。

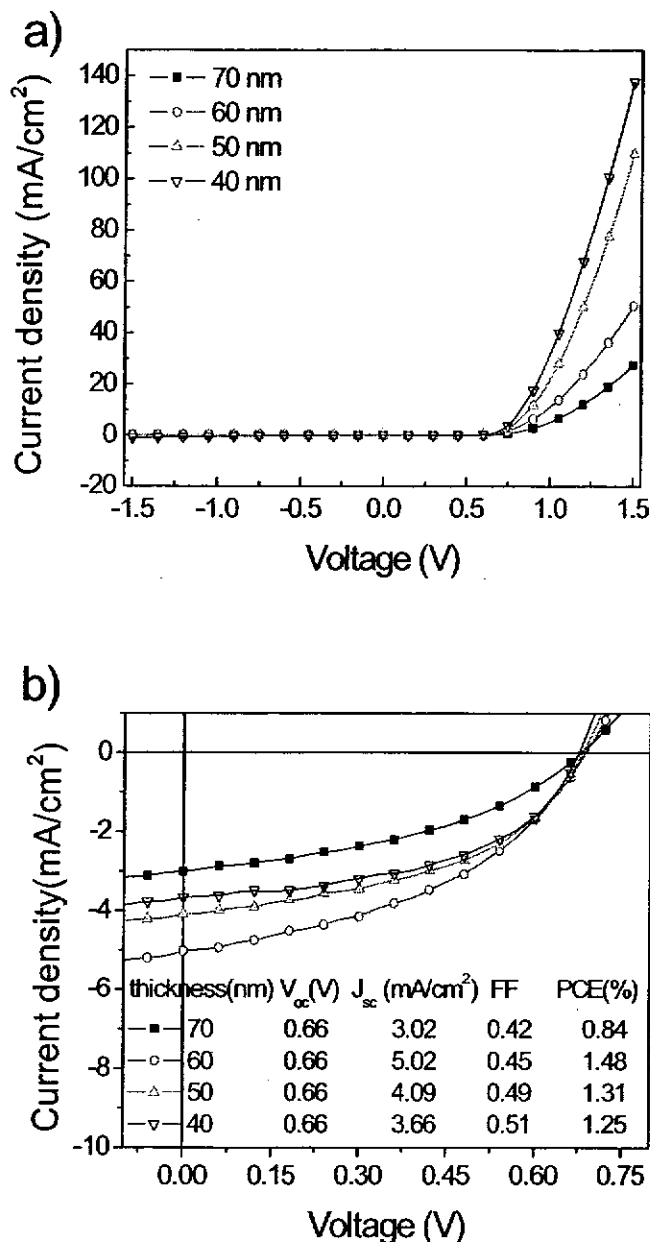


图 6-7 triTV-PT 与 PDI-2FT 以 3:1 共混在不同膜厚下的 (a) 暗电流-电压曲线和 (b) 在 AM1.5 100mW/cm² 光照下的电流-电压曲线

6.4 本章小结

分别以三种花的聚合物 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

聚合物表现出好的相容性, 所成膜光滑致密。在 AM1.5, 100 mW/cm² 的光照下, 基于 PDI-1FT, PDI-2FT 和 PDI-3FT 的电池能量转化效率分别为 0.94%, 1.08%, 和 0.77%, 这属于文献中报道的较高值。通过考察聚合物给体 triTV-PT 和受体 PDI-2FT 共混比例和膜的厚度对器件性能的影响发现, 当给体与受体共混比例为 3:1, 同时膜厚为 60 nm 时, 其性能达到最佳, 在 AM1.5, 100mW/cm² 光照下的效率为 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 P3HT:PCBM 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。

6.5 参考文献

- 1 N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene, *Science* 1992, 258, p1474-1476.
- 2 C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen. Plastic solar cell, *Adv. Funct. Mater.* 2001, 11, p15-26
- 3 K. M. Coakley, M. D. McGehee, Conjugated polymer photovoltaic cells, *Chem. Mater.* 2004, 16, p4533-4542.
- 4 S. E. Shaheen, D. S. Ginley, G. E. Jabbour, Organic-based photovoltaics: toward low-cost power generation, *MRS Bull.* 2005, 30, p10-15.
- 5 J. H. Hou, Z. A. Tan, Y. 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.
- 6 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.
- 7 M. Reyes-Reyes, K. Kim, D. L. Carroll, High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and

- 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6) C_{60} blends, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, 083506
- 8 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
- 9 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.
- 10 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.
- 11 J. M. Warman, M. P. Haas, T. D. Anthopoulos, et al, The negative effect of high-temperature annealing on charge-carrier lifetimes in microcrystalline PCBM, *Adv. Mater.* 2006, 18, p2294-2298.
- 12 J. J. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, et al, Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks, *Nature* 1995, 376, p498-500.
- 13 G. Yu, A. J. Heeger, Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions, *J. Appl. Phys.* 1995, 78, p4510-4515.
- 14 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.
- 15 F. Zhang, M. Jonforsen, D. M. Johansson, et al, Photodiodes and solar cells based on n-type polymer poly(pyridopyrazine vinylene) as electron acceptor, *Synth. Met.* 2003, 138, p555-560.
- 16 Y. Kim,; S. Cook,; S. A. Choulis,; et al, Organic photovoltaic devices based on blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and

- poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole), *Chem. Mater.* 2004, 16, p4812-4818.
- 17 S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, J. M. Kroon, et al, Photovoltaic properties of a conjugated polymer blend of MDMO-PPV and PCNEPV, *Chem. Mater.* 2004, 16, p2503-2508.
- 18 A. J. Breeze, Z. Schlesinger, S. A. Carter, et al, Improving power efficiencies in polymer-polymer blend photovoltaics, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2004, 83, p263-271.
- 19 M. Granstrom, ; K. Petritsch, ; A. C. Arias, ; et al, Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes, *Nature* 1998, 395, p257-260.
- 20 M. M. Alam, S. A. Jenekhe, Efficient solar cells from layered nanostructures of donor and acceptor conjugated polymers, *Chem. Mater.* 2004, 16, p4647-4656;
- 21 E. Kymakis, E. Koudoumas, I. Franghiadakis, Bi-layer photovoltaic devices with PPQ as the electron acceptor layer, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 2006, 90, p1705-1714.
- 22 V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, J. C. Hummelen, et al, Photocurrent generation in polymer-fullerene bulk heterojunctions, *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93, 216601.
- 23 J. J. M. Halls, J. Cornill, D. A. dos Santos, et al, Charge- and energy-transfer processes at polymer/polymer interfaces: a joint experimental and theoretical study, *Phys. Rev. B*, 1999, 60, p5721-5727.
- 24 S. Barth, H. Bässler, Intrinsic photoconduction in PPV-Type conjugated polymers, *Phys. Rev. Lett.* 1997, 79, p4445-4448.
- 25 V. Cleave, G. Yahoglu, P. Le Barny, et al, Transfer processes in semiconducting polymer-porphyrin blends, *Adv. Mater.* 2001, 13, p44-47.
- 26 E. E. Neuteboom, S. C. J. Meskers, P. A. Van Hal, et al, Alternating oligo(p-phenylene vinylene)-perylene bisimide copolymers: synthesis,

- photophysics, and photovoltaic properties of a new class of donor-acceptor materials, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, p8625-8638.
- 27 G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, Dual-function semiconducting polymer devices: light-emitting and photodetecting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 64, p1540-1542.
- 28 L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, R. Ramaker, et al, Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer: fullerene solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86, 123509.
- 29 C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, et al, Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 2001 11, 374.
- 30 Z. A. Tan, E. J. Zhou, Y. Yang, et al, Synthesis, characterization and photovoltaic properties of thiophene copolymers containing conjugated side-chain, *Eur. Polym. J.* 2007, 43, 855-861.
- 31 V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, J. C. Hummelen, et al, Photocurrent generation in polymer-fullerene bulk heterojunctions, *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93, 216601.
- 32 R. A. J. Janssen, J. C. Hummelen, N. S. Sariciftci, Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells, *MRS Bull.* 2005, 30, p33-36.
- 33 V. Dyakonov, Mechanisms controlling the efficiency of polymer solar cells, *Appl. Phys. A*, 2004, 79, p21-25.
- 34 David M. Russell, Ana C. Arias, Richard H. Friend, Efficient light harvesting in a photovoltaic diode composed of a semiconductor conjugated copolymer blend, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, p2204-2206.

第7章 可溶液加工的阴极修饰层对聚合物太阳能电池性能的影响

7.1 引言

聚合物太阳能电池因其潜在的廉价光电转换性能近年来备受关注^[1]。从1995年 Yu Gang 等^[2]报道了本体异质结型聚合物太阳能电池以来,经过十多年的努力,现在经过优化的聚合物太阳能电池能量转化效率可达到5%^[3-5]。但是,聚合物太阳能电池的性能离商业应用仍有很大的距离,与无机太阳能电池相比,其能量转换效率和寿命仍然是很大的问题^[6, 7]。

本体异质结型太阳能电池通常是将光活性层夹在高功函的透明金属氧化物(如ITO)阳极和低功函的金属阴极如Al中。光活性层通常由共轭聚合物电子给体和可溶性C₆₀衍生物PCBM共混组成。当光照射在光活性层上时,光致电荷转移在电子给体和电子受体界面上发生。光生电子将沿着PCBM的LUMO轨道在PCBM间传输并被阴极收集,光生空穴将沿着共轭聚合物的HOMO轨道在共轭聚合物链上传输并被阳极收集,因而形成光电压和光电流。显然,电荷的收集效率与光活性层和电极之间界面的性质有很大关系。

在电极和活性层间插入缓冲层(或称修饰层)已经开展了一些工作^[8, 9]。其中PEDOT是在阳极和活性层间用得最多的修饰层^[10-12]。和较成熟的阳极修饰层相比,寻找阴极和聚合物界面间的修饰层一直是光电器件中研究的热点^[5, 13-16]。有报道,在光活性层和Al之间插入一薄层LiF可以提高聚合物太阳能电池的性能^[15, 16]。然而,对LiF层的厚度要求很苛刻(必须非常薄,通常小于1 nm),因为厚了会影响电子的收集。这种超薄膜不易通过真空蒸镀来控制,也不利于在大的面积上制备。因此,如能够采用简单易控的工艺如旋转涂膜在阴极和活性层间制备一层有效的修饰层,这是非常有意义的。最近,Heeger组^[6]报道了在阴极和活性层间引入一层钛的氧化物作为光学层,器件的光电转换效率提高了两倍,达到5%。但是,在制备TiO₂时需要暴露空气以水解形成TiO₂,这将不可避免的在活性层中引入水汽和氧气,不利于器件的稳定。

我们利用可溶性的钛的螯合物,二异丙氧基-2,4-双乙酰丙酮合钛(TIPD)作为阴极修饰层,用MEH-PPV与PCBM共混作为光活性层制备了聚合物太阳能电池。

将 TIPD 的异丙醇溶液直接旋涂在活性层上, 然后在 70° C 干燥 30 分钟即可得到 TIPD 阴极修饰层。经阴极修饰, 器件在 AM1.5, 100 mW/cm² 光照下的能量转换效率达到 2.52%, 在同样条件下比未经修饰的器件能量转换效率 (1.66%) 高出 51.8 %。此外, 用 TIPD 作为阴极修饰层有如下优点: (1) 可采用极性溶剂如异丙醇, 异辛醇加工。因为大多数共轭聚合物在这类溶剂中都不溶解, 不用担心在制备上层阴极修饰层时破坏下层光活性层; (2) 在制备完光活性层时可接着在手套箱中制备阴极修饰层, 不象制备 TiO₂^[5], 需暴露空气, 因为水氧会使器件性能恶化^[17]; (3) 成本低廉, 因为 TIPD 是油墨和涂料中广泛使用的用以提高附着力的添加剂。除此之外, 因 TIPD 位于阴极和聚合物之间, 可以防止在制备阴极时热的金属原子对活性层的破坏, 同时可以隔绝周围环境与活性层的接触, 从而提高器件的稳定性^[18, 19]。据我们所知, 目前还没有利用钛的螯合物作为阴极修饰层应用于光电器件中的报道。

7.2 实验部分

TIPD (75% 异丙醇溶液) 购于 Alfa Aesar 公司, MEH-PPV 根据文献方法合成, 其数均分子量和多分散性分别为 1.58×10^5 和 1.48。PCBM 购自美国 ADS 公司。实验中所用的异丙醇经 P₂O₅ 干燥, 氯苯购自 Aldrich 公司。

所制备的聚合物太阳能电池是基于传统的三明治结构。将 Bay AG 公司的 PEDOT:PSS 水溶液旋涂在洗净的 ITO 基片上, 在空气中 150°C 烘烤 10 分钟, 用 Ambios Technology XP-2 台阶仪测试其膜厚为 30 nm。以 3000 rpm 于 ITO/PEDOT:PSS 电极上旋涂 MEH-PPV 与 PCBM (1:4 w/w) 的氯苯溶液, 50 ° C 烘烤 20 min 得到活性层, 其厚度为 85 nm。然后将 3.75 wt% 的 TIPD 异丙醇溶液旋涂在活性层上, 70° C 烘烤 30 min, 其厚度为 25 nm。最后在 5×10^{-5} Pa 蒸镀金属 Al, 其厚度为 100 nm。

用 Nanoscope III (DI, USA) 原子力显微镜表征薄膜的形貌, 用 Zahner IM6e 电化学工作站表征器件的电化学阻抗特性, 交流信号强度为 15 mV, 频率范围为 10 Hz - 1 MHz。

7.3 结果与讨论

7.3.1 聚合物太阳能电池的设计

图 7-1 给出了 MEH-PPV, PCBM 以及 TIPD 的分子结构式和电子能级以及所制备的聚合物太阳能电池的器件结构。考虑到 MEH-PPV 和 PCBM 体系是目前研究得较多、性能较好的体系, 同时 MEH-PPV 具有很好的成膜性, 在其表面易于修饰, 因此我们采用了这种体系。MEH-PPV^[20], PCBM^[21] 和 TIPD 的电子能级由电化学循环伏安测量得到, 整个器件的能级图如图 7-1b 所示。可以看出 TIPD 的 LUMO 能级恰好位于 PCBM 的 LUMO 能级和 Al 的功函之间, 因此有助于阴极 Al 从光活性层中抽取电子, 从而提高电子的收集效率^[22]。

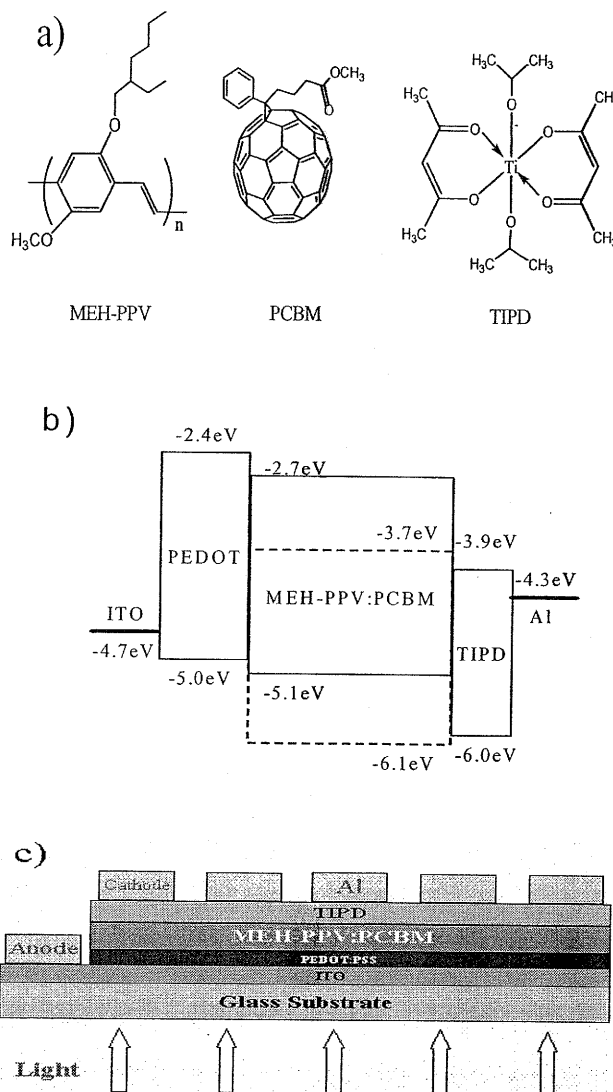


图7-1. 聚合物太阳能电池的结构。(a) MEH-PPV, PCBM和TIPD的分子式。(b) 器

件各组分的能级图。(c) 器件结构, MEH-PPV: PCBM 重量比为1:4

7.3.2 修饰层和共混膜的形貌

图7-2给出了MEH-PPV: PCBM (1:4 w/w) 共混膜和在该共混膜上旋涂TIPD后膜的AFM表面形貌和粗糙度图。可以看出MEH-PPV与PCBM在共混膜中是纳米尺度的分散, 膜的表面非常光滑, 其平均粗糙度RMS仅为0.427 nm, 这种纳米尺度的微相分离有利于光致电荷的产生与分离^[23]。从图7-2b可以看出, 在共混膜表面上旋涂的TIPD修饰层非常光滑致密, 没有任何针孔, 其平均粗糙度RMS为0.539 nm, 可见TIPD在共混膜表面具有很好的成膜性。光滑平整的修饰层薄膜将有利于和阴极形成良好的电接触^[13]。

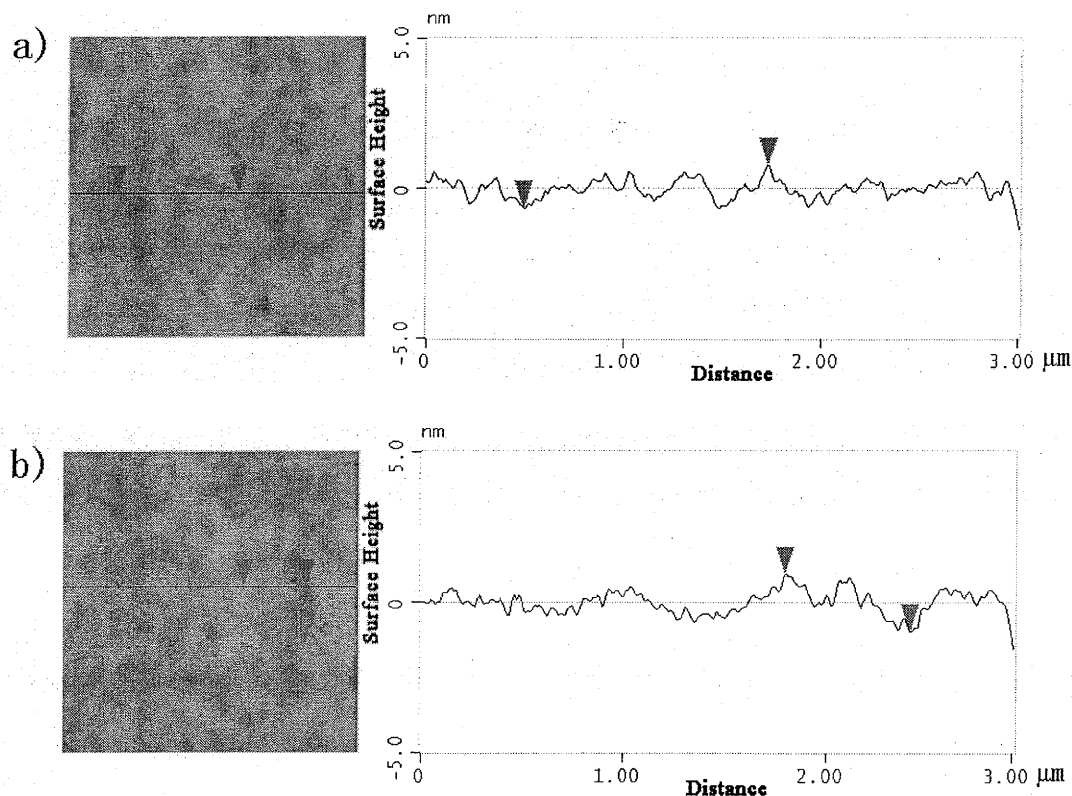


图 7-2 MEH-PPV: PCBM (1:4 w/w) 共混薄膜和(a) TIPD 阴极修饰层旋涂于 MEH-PPV: PCBM (1:4 w/w) 共混膜上(b)的 AFM 形貌图和高低图。

7.3.3 器件的电化学阻抗谱

为了表征 TIPD 阴极修饰层对器件电阻的影响, 我们测试的有 TIPD 和无 TIPD 阴极修饰层的器件在无光照条件下的电化学交流阻抗谱。图 7-3 给出了在 0 V, 频率范围在 10 Hz-1M Hz 条件下的交流阻抗谱图^[24]。可以看出, 器件的阻抗谱图

表现出与聚合物发光二极管类似的标准半圆。因此,这种器件可以将其等效为一个电阻和一个电容并联,其等效电路示于图7-3插图中,电阻 R 可从阻抗谱中半圆的直径得到。很明显,无TIPD的器件,其电阻为 19 K ,当用TIPD修饰后,其电阻大幅降低,为 10.8 K 。结果表明TIPD阴极修饰层降低了聚合物和Al之间的电阻,从而使整个器件的电阻降低。

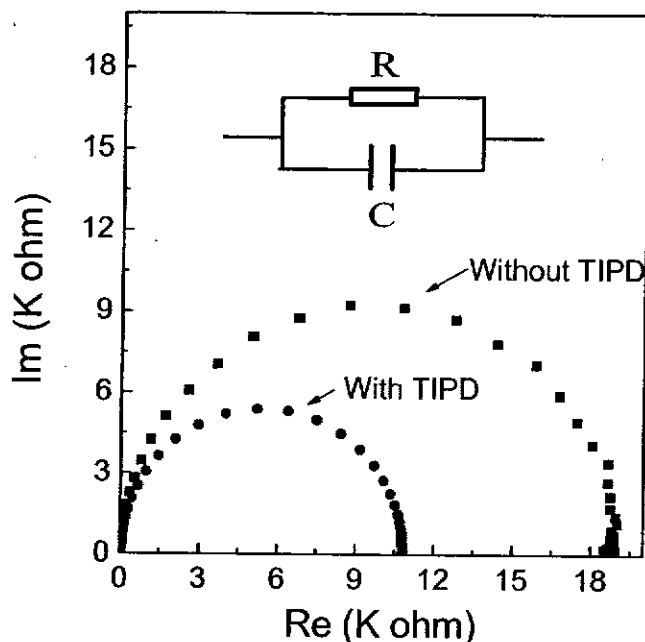


图7-3 0 V, 无光照时有和无TIPD阴极修饰层的器件的交流阻抗谱图, 插图为无光照时聚合物太阳能电池的等效电路

7.3.4 器件的光伏性能比较

图7-4a比较了有和无TIPD阴极修饰层的聚合物太阳能电池的IPCE值。未经修饰的器件表现出典型的MEH-PPV和PCBM共混的光谱响应,在 510 nm 处的最大IPCE值为 37% ^[15, 16],经TIPD修饰后,整个光谱响应强度变大,在 510 nm 处的最大IPCE值达到 44% 。IPCE值的增加得益于引入TIPD后器件电阻的降低。

图7-4b给出了经修饰和未修饰的聚合物太阳能电池的未经光照和在AM 1.5, 100 mW/cm^2 光照时的I-V曲线。从暗电流-电压曲线上可以看出,无TIPD的器件,在 $\pm 1.5\text{ V}$ 时的整流比为 1.66×10^2 ,而经TIPD修饰后,其整流比达到 5.55×10^4 ,比未经修饰的提高了超过两个量级。器件高的整流比得益于正向较高电压下有效的电流注入和负向电压下低的漏电流。这可解释为在活性层和阴极Al之间电荷传

输特性的改变, 还可理解为好的电接触 (欧姆接触) 和低的串联电阻^[25]。

AM 1.5, 100 mW/cm² 的光照下, 有 TIPD 阴极修饰层的器件表现出明显提高的光伏性能。无修饰层的器件, 其开路电压 (V_{oc}) 为 0.84V, 短路电流 (J_{sc}) 为 4.29mA/cm², 填充因子 (FF) 为 0.46, 最终能量转换效率 (PCE) 为 1.66%。这与文献报道的值相符^[16, 26]。当用 TIPD 修饰后, 器件的 V_{oc} , J_{sc} , FF 和 PCE 都得到了提高, 分别为 0.87 V, 5.73 mA/cm², 0.51 和 2.52%, 这是基于 MEH-PPV 和 PCBM 共混体系太阳能电池中报道的较高值, 与未经修饰的器件相比, 其光电转换效率提高了 51.8%。器件性能的提高可能是得益于经 TIPD 修饰后, 器件电阻变低, 电荷收集效率提高。

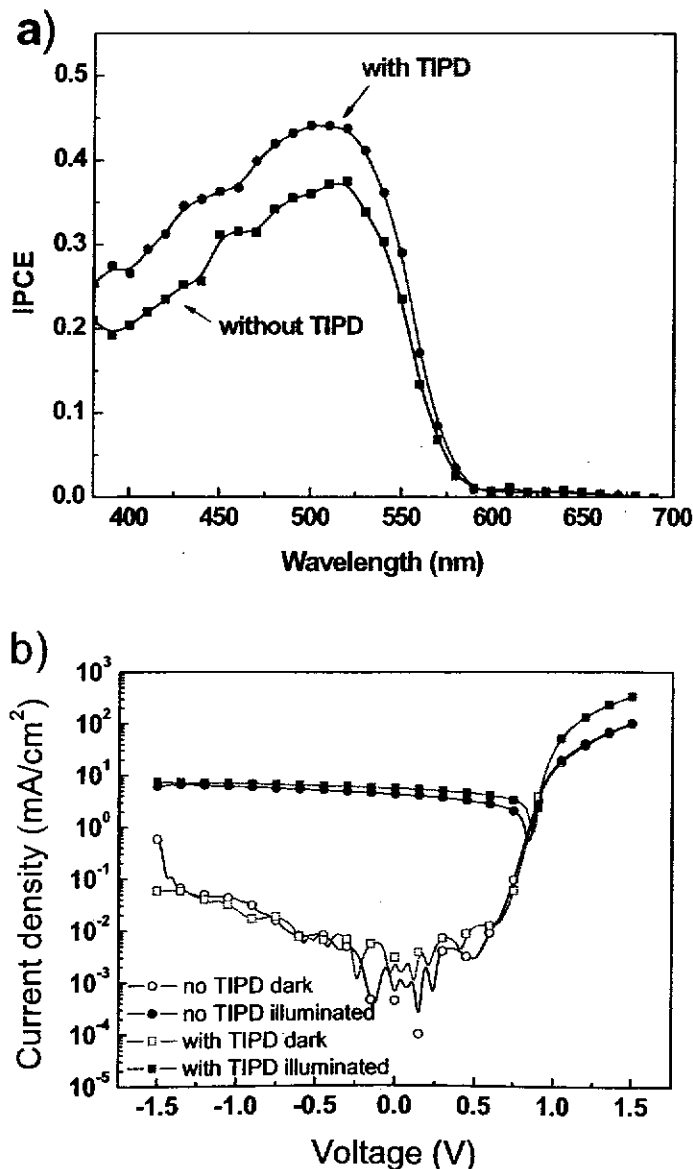


图 7.3

7.3.

性能有显著的看出而增充因使得可归