

前沿领域综述

新型高效聚合物/富勒烯有机光伏电池研究进展*

高博文¹⁾²⁾ 高潮¹⁾³⁾ 阙文修²⁾ 韦玮^{1)†}

1) (中国科学院西安光学精密机械研究所, 瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 西安 710119)

2) (西安交通大学电子与信息工程学院, 西安 710049)

3) (西安近代化学研究所, 西安 710065)

(2011年11月28日收到; 2012年3月14日收到修改稿)

有机聚合物/富勒烯本体异质结光伏电池以其不断提高的能量转换效率受到了研究人员的广泛关注, 近年来成为光伏电池研究领域的热点之一. 本文主要通过对聚合物/富勒烯太阳能电池的内部机理, 包括光吸收、激子扩散和解离以及自由载流子输运和提取等关键科学问题, 从器件材料和结构优化、形貌控制和界面修饰等不同侧面介绍了提高聚合物/富勒烯太阳能电池性能的方法, 讨论了各种器件的结构和能量转换效率, 对于进一步开展这方面的研究工作指明了方向, 最后对其未来的发展前景做出了展望.

关键词: 本体异质结, 聚合物, 富勒烯, 反型电池

PACS: 42.70.JK, 42.79.EK, 82.47.JK

1 引言

随着社会经济的快速发展, 石油、天然气等不可再生型资源日渐枯竭, 能源已经成为世界各国普遍关注的战略性问题之一. 研究表明, 太阳能是国际公认的理想替代能源, 是人类可利用的最直接的清洁能源. 与晶硅、非晶硅和多元化合物等无机类太阳能电池相比, 有机聚合物太阳能电池以聚合物材料为活性层, 与柔性衬底可以很好的结合, 具有材料来源广、重量轻、制备工艺简单、柔性等优良特点, 近年来已经成为光伏领域中最活跃的领域之一^[1,2], 受到了科学家们的广泛关注. 2011年5月, 美国 NREL 最新认证的有机太阳能电池最高 PCE 达到了 8.3%^[3], 接近了实用化的门槛. 在聚合物光伏电池中, 使用共轭聚合物作为电子给体, 富勒烯及其衍生物作为电子受体的聚合物/富勒烯本体异质结 (BHJ) 光伏电池是最为具前

途的研究方向, 这种类型的光伏电池以聚合物和富勒烯衍生物共混物作为体异质结 (BHJ), 已经取得了突破性的进展, 2009 年报道的此类电池的 PCE 为 6% 左右^[4,5], 2010 年 PCE 达到 7.7%^[6,7], 2011 年华南理工曹镛院士课题组取得了 8.37% 的能量转换效率^[8].

尽管聚合物/富勒烯光伏电池已经取得了令人瞩目的进展, 但是为了继续提升其光电转换效率, 更快的进入实用化, 还需在以下一些方面进行改进. 1) 受聚合物材料宽能隙的限制, 需要从材料和器件结构两方面同时入手提高器件对太阳光谱的响应能力; 2) 在 BHJ 结构中, 为了保证激子俘获, 电子给体和电子受体组分需要在纳米尺度范围内混合, 并且要形成双连续互穿网状结构以促进载流子的有效传输; 3) 光敏层和金属电极之间需要形成良好的欧姆接触以促进电荷的抽取. 因此, 如何在器件设计和加工过程中能够有效地控制和引导光、激子和载流子的行为是获得高 BHJ 型光伏电池性能的

* 国家自然科学基金 (批准号: 60907012, 61177031) 资助的课题.

† E-mail: weiwei@opt.ac.cn

关键. 本文针对聚合物/富勒烯 BHJ 光伏体系中的光吸收、激子扩散和解离, 以及自由载流子的输运和抽取等关键科学问题, 从器件结构优化、形貌控制和界面修饰等不同侧面介绍了提高 BHJ 型光伏电池性能的方法, 讨论了各种不同器件的工作原理, 并对其未来的发展做出了展望.

2 典型本体异质结光伏电池的工作原理

聚合物/富勒烯 BHJ 光伏电池的工作原理在于电子给体 (donor) 和电子受体 (acceptor) 界面 (D/A) 的光致超快电荷转移现象. 主要包含以下四个过程: 激子产生、激子扩散、激子解离和自由载流子的收集. 聚合物在光照情况下会在体内产生光生激子, 即电子和空穴对. 光照所产生的激子是一种准粒子, 由电子和空穴在库仑力作用下束缚而成, 典型的激子束缚能约为 0.4 eV, 在这种情况下, 仅依靠热扰动能量是不足以解离光生激子的, 需要更高的能量. 随后, 光照产生的激子会在浓度梯度的驱动下发生扩散, 典型的激子扩散长度为 10 nm^[9]. 在激子扩散过程中, 由于光生激子所具有的束缚能限制, 内电场作用也不足以使其发生解离, 只有当激子扩散到界面时, 在界面势能突变所致的强电场作用下才能发生有效的激子解离; 激子解离之后生成的自由载流子被相应电极收集, 最终实现了光生伏特效应. 图 1 为聚合物/富勒烯 BHJ 光伏电池的工作原理示意图.

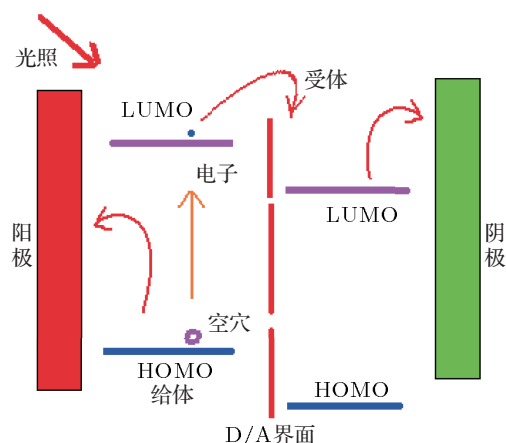


图 1 聚合物/富勒烯 BHJ 光伏电池工作原理图

聚合物太阳能电池研究工作者关心的焦点是

光电能量转换效率. 显然, 高效给体和受体光伏材料是提高器件效率的关键. 太阳能电池的能量转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 与器件的短路电流 (short circuit current, J_{sc})、开路电压 (open circuit voltage, V_{oc}) 和填充因子 (fill factor, FF) 成正比. 在设计和合成高效给体和受体光伏材料时需要考虑以下 5 个方面的要求:

1) 可见—近红外区具有宽和强的吸收. 吸收光谱与太阳光谱相匹配是对所有用于太阳能电池的光伏材料的最基本要求, 也是提高短路电流的关键.

2) 适当的 LUMO 和 HOMO 能级, 并要求给体和受体的电子能级相匹配. 给体的 LUMO 和 HOMO 能级需要位于受体的对应能级之上, 并且它们能级差应该大于激子结合能, 这样才能保证激子的有效电荷分离. 共轭聚合物等有机半导体的激子结合能一般为 0.3—0.5 eV, 如果能级差过大, 就会导致激子电荷分离时的能量损失, 导致较低的开路电压, 因为器件的开路电压与 δE 受体的 LUMO 能级和给体的 HOMO 能级之差成正比. 显然, 给体和受体光伏材料的电子能级是影响光伏性能的一个重要因素.

3) 高的载流子迁移率. 给体需要有高的空穴迁移率, 受体需要有高的电子迁移率, 并且最好给体的空穴迁移率和受体的电子迁移率能够平衡. 这样可以保证有较高的电荷载流子传输效率和高的填充因子.

4) 好的溶解性和成膜性. 光伏材料的溶解性是溶液加工的前提, 好的成膜性是制备高性能器件的保证.

5) 从共混溶液成膜过程中能自组装成纳米尺度相分离的给体/受体互穿网络结构. 这种互穿网络结构对于激子有效电荷分离、光生电荷的高效传输非常重要.

3 正向本体异质结太阳能电池

自从聚合物光伏电池发明以来, 科学家们便致力于器件结构的设计和优化, 围绕如何增强光吸收及增加 D/A 界面面积做了大量的工作, 探索了一系列新颖的器件结构, 实现了从平面异质结到 BHJ 结构的跨越, 在提高太阳能电池性能方面取得了一系

列进展. 1994 年, 俞刚等^[10,11]将一定比例的 C_{60} 与 MEH-PPV 混合, 发明了 BHJ 光伏电池结构. BHJ 光伏电池的提出被认为是有机太阳能电池领域的革命性事件, 该器件将给体和受体材料共混在一起, 形成了纳米尺度的互穿网络结构, 使 D/A 的接触面积大大增加, 只要混合相的尺寸与激子扩散长度相当, 便可以保证激子的有效扩散和解离. 解离的自由载流子在传输路径通畅的情况下被电极收集, 最终获得了较高的 PCE.

2001 年, Shaheen 等^[12]用氯苯作溶剂制备活性层 (MDMO-PPV:PCBM), 与甲苯作溶剂相比较, 由氯苯所制备的 BHJ 给/受体混合膜具有更细化的分相, 有利于电荷的有效分离, 这是首次成功地通过细致调控相结构而大幅度提高器件性能, 基于氯苯溶剂的器件在 80 mW/cm^2 AM1.5 的模拟太阳光照射下能量转换效率达 2.5%. 2003 年, Padinger 等^[13]制备出基于 P3HT:PCBM 活性层的电池, 通过对器件进行退火和施加外电场的后处理, 电池性能大幅度提高, 优化的器件性能在 80 mW/cm^2 白光照射下, 能量转换效率达 3.5%, 外量子效率光谱峰值处达 70%. 这一研究工作使人们意识到热退火等后处理对于提高器件性能至关重要. 2005 年, Ma 等^[14]针对 P3HT:PCBM 光伏器件, 进一步优化了退火条件及给/受体比例, 在 80 mW/cm^2 , AM1.5 的模拟太阳光照射下, 首次将聚合物光伏电池的能量转换效率提升到 5%, 这是聚合物光伏电池的里程碑式进展. 2006 年, Kim 等^[15]利用溶胶-凝胶法在 P3HT:PCBM 和 Al 之间引入一层 TiO_x 光学隔离层 (optical spacer), 如图 2 所示. TiO_x 能带宽度为 3.7 eV, 对可见光透过, 具有优良的接收电子和传输电子的能力. 该层起到了两个作用, 一是阻挡空穴, 二是调节光场强度在器件内部的分布. 可以看出, 引入 TiO_x 层之前, 光传入到活性层时, 已经逐步衰减. 引入 TiO 层之后, 传播到活性层的光线仍有很强的振动能量. 短路电流从 7.5 mA/cm^2 提升至 11.1 mA/cm^2 (光强为 90 mW/cm^2), 能量转换效率提高至 5%.

2008 年 Cao 等^[16]报道了采用新合成的 PSiF-DBT 作为给体和 PC_{60}BM 作为受体制成的电池, 器件 PCE 提高到了 5.4%; 2011 年该课题组^[17]合成 PBDT-DTNT/ PC_{71}BM 作为活性层的器件, 效率

提高到 6%. 2010 年 Li 课题组^[18]报道采用茝- C_{60} 的双加成物 (ICBA) 作为电子受体, 利用 P3HT 作为给体材料, 器件的效率达到 5.44%, 如图 3 所示. 2010 年该课题组^[19]优化了退火工艺, 使得该类电池的微观形貌有很大改变, 出现了较均匀的相分离, 改善了器件的互穿网络, 从而提高了短路电流和填充因子, 器件的最佳效率达到了 6.5%.

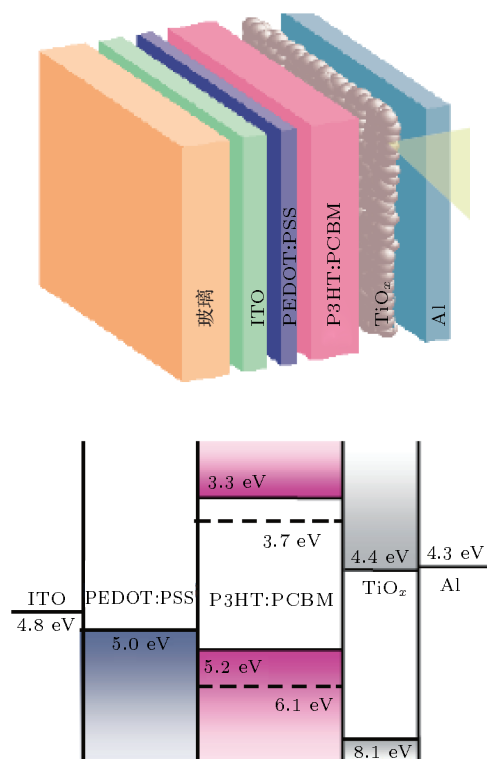


图2 引入 TiO_x 层后, 器件的结构和能级图

2009 年, 是聚合物光伏电池发展历史上划时代的一年. 上半年, Heeger 研究组^[20]以 PCDTBT 作为给体材料, PC_{71}BM 作为受体材料, 制备体异质结器件 (见图 4), 并在厚度为 80 nm 的活性层与阴极之间插入一层厚度为 10 nm 的 TiO_x 光学间隔层. 当 PCDTBT 与 PC_{71}BM 质量掺杂比为 1 : 4 时, $V_{oc} = 0.88 \text{ V}$, $J_{sc} = 10.6 \text{ mA/cm}^2$, $\text{FF} = 0.66$, 能量转换效率达到 6.1%. 以外, 最引人注意的结果是, 这种器件的内量子转换效率到达 100%, 这意味着被活性层吸收的每一个光子都产生了一对相分离的载流子, 而且所有的光生载流子都被两个电极以接近 100% 的效率所收集. 该结果是在没有经过热退火和任何其他附加处理的情况下得到的. 2009 年下半年和 2010 年初, Yu Luping 课题组和 Yang Yang 课题组开发了系列

烷基取代的噻吩并 [3,4] 噻吩和苯并双噻吩的交替共聚物 (Yu Luping 课题组称为 PTB 系列, Yang Yang 课题组称为 PBDTTT 系列)^[21,22], 如图 5 所示. 其中 PTB7 和 PBDTTT-CF 均获得了 7.4% 以上的光电转换效率, 打破了世界记录. 2010 年 Claudia Piliago 开发了一系列基于 TPD 的聚合物给体材料 P1—P3, 并提出了如下结构器件 ITO/PEDOT:PSS/polymer:PC₆₁BM)/Ca/Al. 采用氯苯和 1-8 二碘辛烷混合溶剂 (按体积比 99 : 1), 最高效率达到 6.8%.

从 2011 年开始, 大量的研究者针对二噻吩

并苯型的 D-A-D 型聚合物进行了改进, 在其上采用烷基噻吩基取代 BDT 单元, 制成所谓二维共轭的基于二噻吩并苯单元的新型聚合物, 获得了一系列新的进展. 如 Hou 等^[6,7] 该类聚合物 BDT 单元上的烷氧基换成噻吩共轭支链合成的 PBDTTT-C-T, 又使得能量转换效率达到 7.59%; 同年 Peng Qiang 合成了苯并二噻吩 - 苯并噻唑的不同支链取代的衍生物作为给体, 制作了如下器件: ITO/PEDOT:PSS/Copolymer: PC₇₁BM/Ca/Al 其中氟代 PBDT-FBT/:PC₇₁BM 表现出最佳性能, 能量转换效率达到 6.21%.

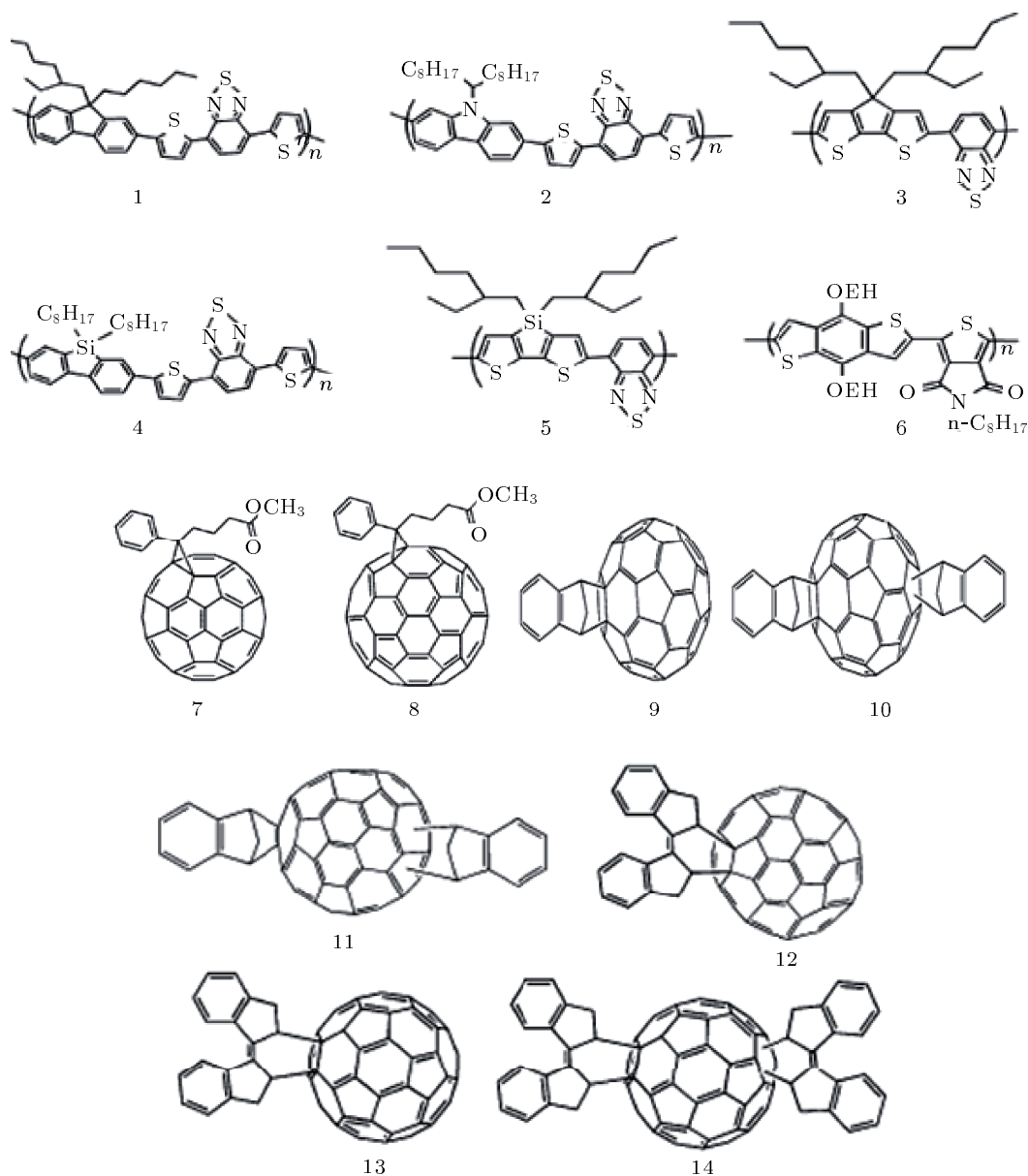


图 3 经典的给体和受体材料 (1. PFDTBT, 2. PCDTBT, 3. PCPDTBT, 4. PSiF-DBT, 5. PSBTBT, 6. PBDTTTPD, 7. PC₆₀BM, 8. PC₇₀BM, 9. IC₆₀MA, 10. IC₆₀BA, 11. IC₇₀BA, 12. BC₇₀MA, 13. BC₆₀MA, 14. BC₆₀BA)

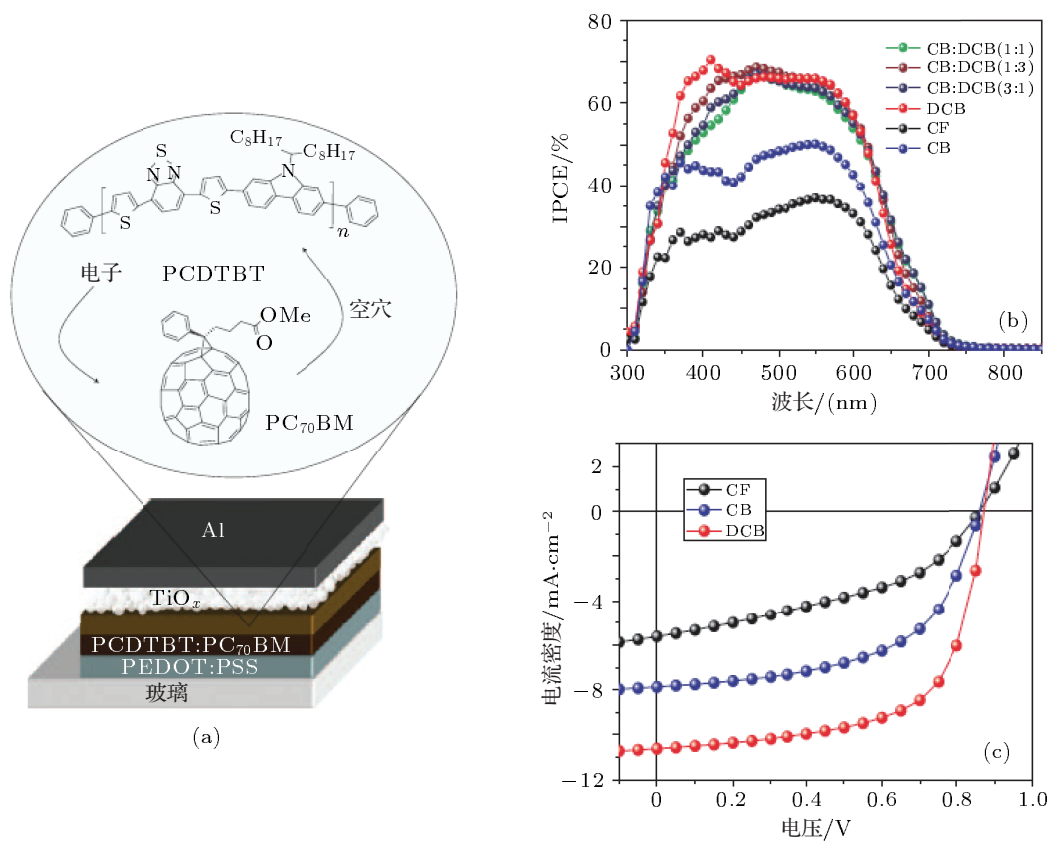


图4 PCDTBT/PC₇₁BM 器件结构和内量子效率以及能量转换效率曲线

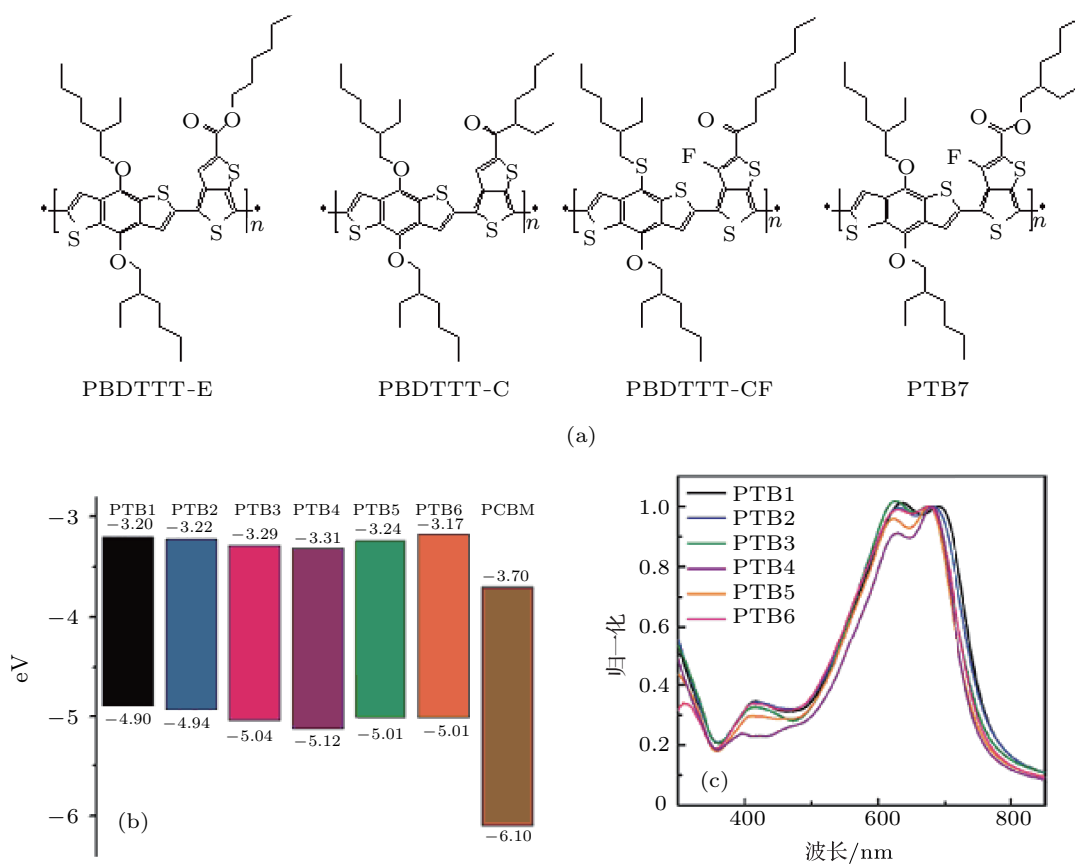


图5 新型高性能给体材料和参数

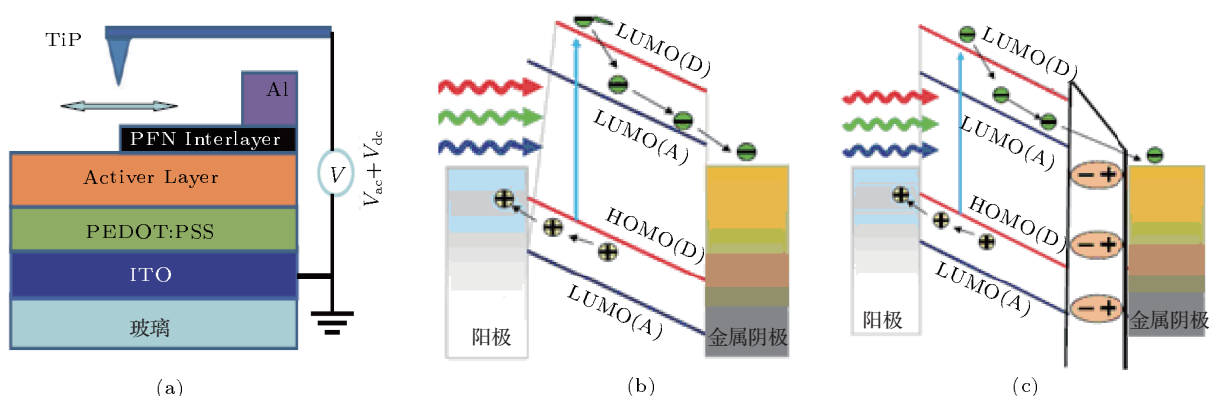


图6 器件的结构和电荷传输过程

2011年Tao课题组引入窄带隙的新材料共聚物的联噻吩并环戊硅烷和噻吩并吡咯二酮的共聚物(PDTSTPD)作为给体材料,PC₇₁BM作为受体材料,制作了ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/PDTSTPD:PC₇₁BM(90 nm)/BCP(5 nm)/Al,其能量转换效率达到了7.3%^[23].

2011年,曹镛课题组取得重大突破^[8],他们采用开发的新材料PFN作为阴极和活性层之间的界面修饰层,以PCDTBT和PTB7作为给体,PC₇₁BM作为受体(如图6所示),使得器件的开路电压,短路电流和填充因子均有显著的提高,PCE分别达到了6.79%和8.37%,能量转换效率首次突破8%,这是迄今为止文献报道的聚合物/富勒烯单电池的最高效率.

4 反型本体异质结太阳能电池

传统的本体异质结太阳能电池结构为ITO/PEDOT:PSS/active layer/Al,其中ITO是高功函数的金属氧化物透明电极用来收集空穴(阳极);PEDOT:PSS是空穴传输层,主要起到收集空穴、阻挡电子的作用,避免光生载流子在ITO/active layer界面处发生复合,降低短路电流和能量转换效率.采用低功函数金属Al来收集电子作为阴极.为了有效的收集电荷,阳极和阴极的功函数必须分别要和给体的HOMO和受体的LUMO能级匹配.由于低功函数的金属电极对于空气中的氧和水蒸气很敏感,作为顶电极使用非常不稳定^[24],为了保护顶电极,一般采用复合金属膜的形式,比如Ca/Al或者Mg/Al作为顶

电极^[25,26].另外,实验证明,PEDOT:PSS呈酸性,在ITO电极上旋涂成膜,会对ITO电极发生腐蚀,影响电池性能的稳定^[27].

基于以上分析,为了提高太阳能电池的稳定性和使用寿命,研究人员提出了反型太阳能电池的概念.反型器件的典型结构是ITO/ZnO(TiO₂)/active layer/Ag(Au),其中ITO作为阴极,由于修饰层ZnO(TiO₂)是良好的空穴阻挡层,所以起到收集电子阻挡空穴的作用.而金属Ag(Au)必须起到收集空穴的作用,为了有效的收集电荷,阳极Ag和阴极ITO的功函数则必须分别与受体的HOMO和给体的LUMO能级匹配.所以阳极的选择可以是高功函数的金属,比如Au等.研究表明,Au在空气中由于氧和氮的影响其功函数会下降(从5.4 eV下降到4.7 eV),从而带来器件性能的下降.而金属Ag在空气中氧化会生成一层薄的Ag₂O,其功函数会显著上升,从4.3 eV提高到5.0 eV,从而有利于收集空穴和提高器件的性能,因此被广泛应用于反型电池中作为阳极使用.另外,与传统电池比较,反型电池还有一大优势就是活性层的垂直相分离^[28].这种垂直相分离是由于各个组分的表面能量差以及他们和衬底之间的相互作用导致的.近几年,将窄能隙给体聚合物材料与高LUMO能级的富勒烯受体进行匹配,引入低功函数的金属、金属氧化物的纳米棒或纳米晶体或者两者的复合膜和亲水性的共轭聚合物修饰阴极;采用金属氧化物V₂O₅和MoO_x作为阳极修饰层并进行反型光伏器件制作,辅以退火工艺来优化器件,对于各种修饰层对于电极的影响将进行较深入的研究,重点就在于揭示其有机半导体物理的内部规律和本质,讨论其对

于器件的效率和稳定性的影响机理, 期望得到一个比较合理而又令人信服的解释, 有望获得高稳定性和高效率的光伏器件. 这对于有机光伏电池接近商业化的门槛具有重大的现实意义, 同时对于进一步丰富有机半导体理论具有一定的指导意义.

据报道, 传统的和反型结构的太阳能电池的效率之间的差距已经迅速减小. 2006年, Waldaur^[29] 提出一种新颖的反型电池结构 ITO/TiO_x/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Au, 如图 7 所示. 其中 ITO/TiO_x 作为电子传输层阴极, PEDOT:PSS/Au 作为空穴收集层阳极, 并且舍弃了导致反型电池效率一直不高的氯苯作为旋涂溶剂而是采用邻二甲苯作为溶剂, 形成了小的相分离的载流子收集网络, 获得了 3.1% 能量转换效率. 2008 年, Yang^[30] 课题组设计出反型电池: ITO/Cs₂CO₃/P3HT:PCBM/V₂O₅/Al, 并且对器件进行热退火处理. 研究表明在低温 (小于 200 °C) 下退火可以使 Cs₂CO₃ 的功函数从 3.45 eV 下降到 3.06 eV, 并且发现 Cs₂CO₃ 的功函数降低可以使能量转换效率提高, 在最佳退火温度 150 °C 下器件获

得 4.2% 能量转换效率. 2010 年, Jiang 等^[31] 提出用低功函数的金属来修饰 ITO, 取代 PEDOT:PSSA 作为阴极, 使用 MoO₃ 修饰高功函数的 Au 作为阳极使用. 该课题组制作的器件结构是 ITO/LWF metal/P3HT:PCBM/MoO₃/Au, 其中低功函数的金属设计为 Ag, Al, Mg 和 Ca, 功函数从高到低 (4.7—2.9 eV). 研究表明, 修饰 ITO 的金属的功函数越低越有利于电荷的提取, 并导致开路电压和填充因子不断增加, 另外引入缓冲层 MoO₃ 可以有效阻挡 Au 进入到活性层而降低电池的性能, 该研究最吸引人的地方在于结构设计精巧, 巧妙地利用了给受体材料的垂直相分离, 由于 MoO₃/Au 和富 P3HT 给体相在空穴收集的一侧, 而 ITO/Ca 和富 PCBM 受体相在电子收集的一侧, 这一特殊结构极大减少了电荷复合的概率, 有效提高了能量转换效率, 与传统结构电池相比提高了 29%, 使得器件的最高能量转换效率达到了 4.1%. 同时由于 Ca 处在 ITO 和 P3HT:PCBM 之间避免了与空气的直接接触, 提高了器件的保存寿命, 可以达到 15 天. 与传统结构电池相比提高了 750%.

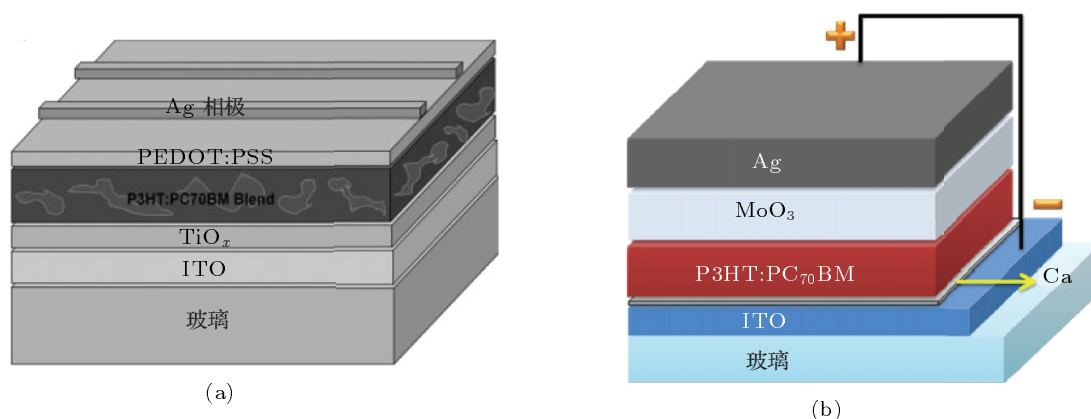


图 7 反型电池的经典结构和匹配能级

2011 年, Cao 课题组^[32] 设计出新型电池 ITO/PCP-NOH(PCP-EP) (10 nm)/PCDTBT:PC₇₁BM1:4 (65 nm)/MoO₃ (10 nm)/Al (100 nm), 如图 8 所示. 该器件引入 2—7 吡啶 1—4 苯撑亲水性的共轭聚合物 PCP-NOH 和 PCP-EP 作为阴极的修饰层, PCP-NOH 和 PCP-EP 可以分别使 ITO 的功函数从 4.7 eV 降低到 4.2 eV 和 4.3 eV, 从而与 PC₇₁BM 的 LUMO 能级达成很好的匹配, 有效地提高了电

子的提取能力, 另外 PCP-NOH 和 PCP-EP 在 ITO 界面引起的偶极矩会产生一个较大的内建电场, 有利于电子向 ITO 注入, 从而提高了电池的性能, 使得能量转换效率达到了 5.48%. 同年, Lin 等^[33] 把 TiO₂ 的纳米棒引入 ZnO 和活性层之间作为电子收集层, 并且采用 NiO 的纳米颗粒作为空穴传导层. 在 170 °C 热退火 10 min, 这样的处理增大了活性层和电极之间的接触面积, 并且提供了一个更加

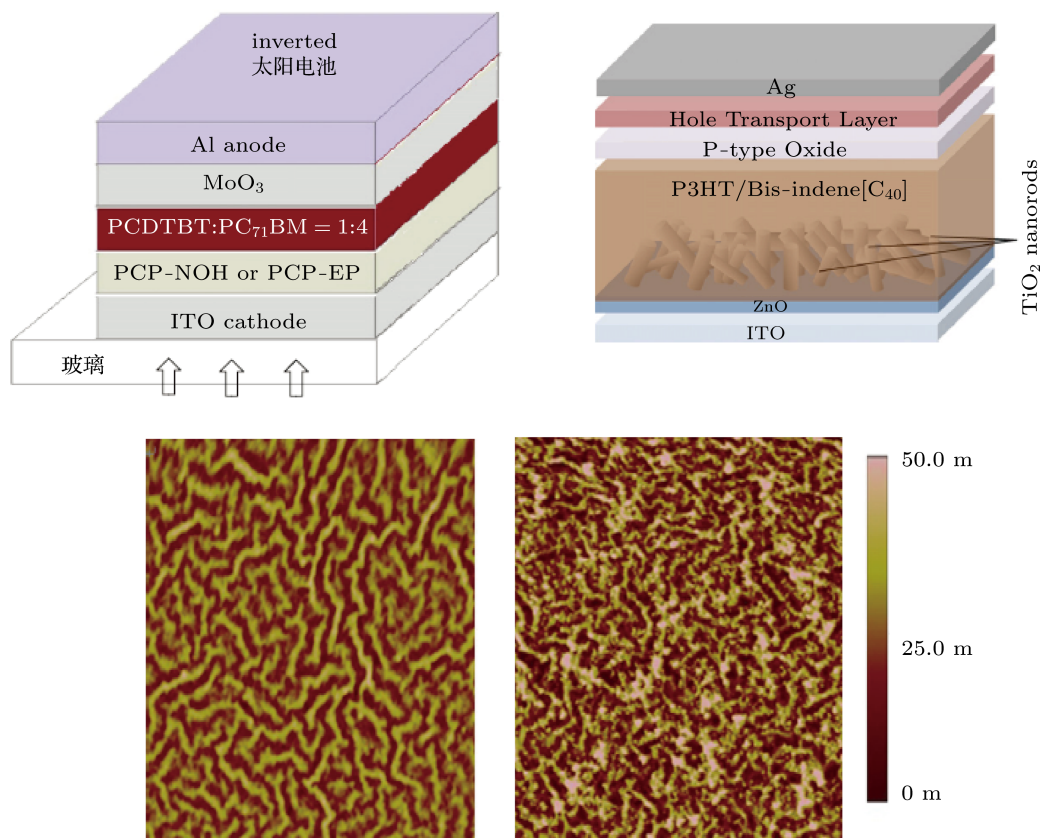


图8 新型反型电池的器件结构

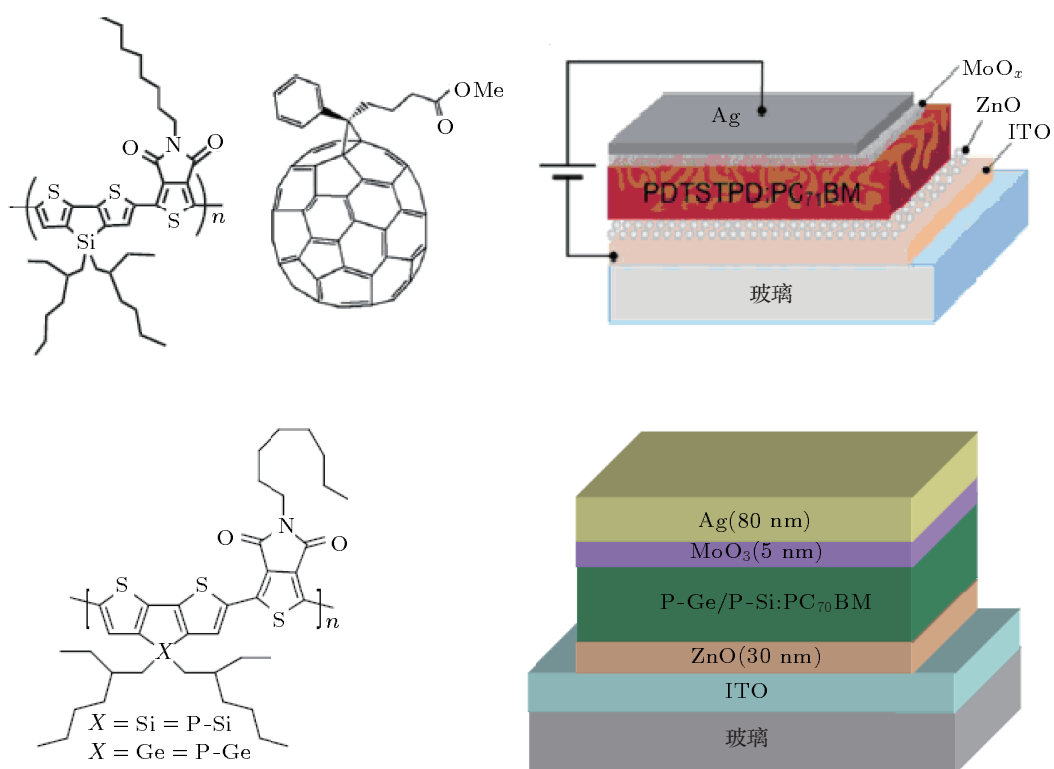


图9 器件结构和活性层材料

有效的电荷传输通道,使得短路电流有很大提升,最终获得了 5.6% 的能量转化效率.早在 2010 年 Cheng 等^[34]也曾经提出类似的结构,引入 C-PCBSD 作为交叉连接层来调节界面特性,制作了以 ICBA:P3HT 为活性层的器件,能量转换效率达到了 6.2%.并在后续的工作中提出纳米通路的概念,为解释能量转换效率的提高作了理论铺垫.

2011 年,反型电池取得巨大突破,加拿大的 Chu 等^[35]设计出 ITO/ZnO/PDTSTPD:PC₇₁BM/MoO_x/Ag 反型电池,如图 9 所示.该课题组引入窄带隙的新材料共聚物的联噻吩并环戊硅烷和噻吩并吡咯二酮的共聚物 (PDTSTPD) 作为给体材料,PC₇₁BM 作为受体材料.该工作的创新之处在于:一是引入 ZnO 的纳米晶体作为电子传输层,MoO_x 作为空穴收集层,形成了良好的电荷传输通道,使得能量转换效率达到了 6.7%;二是在选择处理添加剂上不是采用普遍使用的 1-8 二碘辛烷 (DIO) 而是采用硝基苯,这一策略对于器件的稳定性具有至关重要的作用,使得器件在没有任何封装的情况下放置 32 天后其能量转换效率仍然保持了原效率的 85%,极大延长了电池的保存寿命.为今后有机太阳能电池的商业化打下了坚实的基础.2011 年 6 月,Reynolds 课题组^[36]报道了迄今为止取得最高效率的反型电池,器件结构如下:ITO/ZnO/Polymer:PC₇₀BM/MoO₃/Ag,聚合物材料是全新的采用 P-Si 和 P-Ge 取代的 DTG-TPD 共聚物,在没有引入中间层的情况下,器件效率达到了 7.3% 的平均值.如果进一步优化器件,则能量转换效率有望超过 8%.

5 结论与展望

聚合物/富勒烯太阳能电池 BHJ 光伏电池的发展已经取得了显著进步,传统结构的电池转换效率已经达到 8.37%^[8],与之相比,反型电池的效率也已经达到了 7.3%^[36],提升速度很快,而且使用寿命和稳定性也得到很大提高,为进一步实现商业化打下了坚实的基础.但进一步提高转换效率和延长使用寿命的要求仍然非常迫切,大量的研究表明,研发新型给/受体活性层,材料和器件的结构优化和修饰,以及制作工艺对太阳能电池光伏电池的性能起到决定性的因素.因此,今后还应该从以下几个方

面进行深入研究.

5.1 开发新材料,通过精细调节给/受体的能级结构提高其开路电压和短路电流

其中应遵循两个原则:1) 在保证窄能隙的基础上,降低给体聚合物的 HOMO 能级,是提高器件的开路电压及转换效率的一条途径.2) 在保证给体聚合物窄能隙的情况下,提高受体材料相对于 PCBM 的 LUMO 能级,是获得大短路电流和高开路电压的另一条途径.针对给体聚合物的能级结构进行精细调节,开发兼具窄能隙与较深 HOMO 能级的新型给体材料,将高 LUMO 能级的富勒烯衍生物 (如 IC₆₀MA, IC₇₀MA, IC₆₀BA, IC₇₀BA) 作为电子受体,改进给受体的能级结构,在保持高短路电流的情况下提高器件的开路电压.

5.2 形貌优化,主要包括溶剂的选择和热退火处理等

通过给/受体之间的纳米尺度混合和构建连续互穿网络保证载流子的高效传输.对于 BHJ 结构来说,为了保证激子的俘获,两种组分需要在纳米尺度范围内混合,并且还要求形成双连续的交叉贯穿网状结构以促进载流子的有效传输.两种组分混合得太好不利于形成聚合物和富勒烯的网状结构,而大尺度的相分离又会形成非连续的孤岛,不利于载流子传输,过度混合还会导致载流子的复合占优势,从而降低了器件效率^[37].因而如何控制相分离,如何优化光敏层的纳米尺寸形貌是获得高性能 BHJ 光伏电池的关键因素之一.旋涂成膜过程中,选用不同溶剂对成膜时间、成膜厚度和光敏层形貌都会产生不同影响.溶剂的选择一般是采用溶解度比较好的氯苯、二氯苯、甲苯加入烷基硫醇的共混溶剂或者是氯仿加氯苯的共混溶剂.另外,大量实验证实,在聚合物玻璃化转变温度附近对 BHJ 器件进行退火处理,是形貌优化的有效方法^[38-41],可以控制相分离,减少缺陷,增加有机层密度和分子间相互作用^[42],提高空穴迁移率^[43].热退火还能使聚合物链内相互作用增强,引发吸收光谱红移^[44],提高对太阳光的响应能力.退火温度一般要控制在 70 °C—150 °C 之间,时间在 10—30 min^[44,45],AFM 显示,在最优的退火条件下,退火之

后的光敏层和金属之间的界面更加粗糙,出现了较宽范围的山形结构特征,这种粗糙的界面增加了光敏层和金属电极的接触面积,导致更加有效的电荷收集^[46].热退火处理之后的薄膜还呈现了双连续的交叉贯穿网状结构和准周期性的良好微相分离现象^[47].

5.3 界面修饰对光伏性能的影响

BHJ 光伏电池的工作原理在于 D/A 界面的超快光生电荷转移效应. D/A 界面的特性及界面能级排列不仅决定了光生激子的解离效率,而且还影

响了器件的开路电压,光敏层与金属电极之间的界面则制约着载流子的抽取行为,因而界面特征决定着电池器件性能的优劣.修饰层一般选择是用 LiF, ZnO 和 TiO₂ 修饰阴极,用 V₂O₅, MoO₃ 和 PEDOT:PSS 修饰阳极.界面修饰通过对表面悬挂键进行化学作用的方式钝化无机界面态,改变了界面的能量动力学行为^[48],界面修饰可以在电极界面引入偶极子,引起真空能级的偏移,从而可以有效地降低界面势垒,利于电荷的传输和抽取;合适的界面修饰层还可以调节光场的分布^[49],增强器件的有效光吸收,从而进一步提高器件的效率.

- [1] Li G, Shrotriya V, Yang Y 2005 *Nat. Mater.* **4** 864
- [2] Koster L J A, Mihailetschi V D, Blom P W M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 093511
- [3] Green M A, Emery K, Hishikawa Y 2011 *Res. Appl.* **19** 565
- [4] Wang E G, Wang L, Cao Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 033307
- [5] Liang Y, Feng D, Wu Y 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 7792
- [6] Liang Y Y, Yu L P, 2010 *Accounts of Chemical Research* **43** 1227
- [7] Huo L J, Zhang Sh Q, Guo Xi 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 9697
- [8] He Z C, Zhong C M, Huang X, Cao Y 2011 *Advanced Materials* **22** 4636
- [9] Luhman W A, Holmes R J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 153304
- [10] Yu G, Pakbaz K, Heeger A J 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 3422
- [11] Yu G, Gao J, Hummelen J C 1995 *Science* **270** 1789
- [12] Shaheen, S E, Brabec, C J Sariciftci, 2001 *Applied Physics Letters* **78** 841
- [13] Padinger, F, Rittberger R S, Sariciftci 2003 *Advanced Functional Materials* **13** 85
- [14] Ma, W L, Yang C Y, Gong, X 2005 *Advanced Functional Materials* **15** 1617
- [15] Kim, J Y, Kim, S H, Lee, H H 2006 *Advanced Materials* **18** 572
- [16] Wang E, Wang L, Lan L F 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 033307
- [17] Wang M, Hu X W, Liu P 2011 *Journal of the American Chemical Society* **133** 9638
- [18] He Y J, Chen H Y, Hou J H 2010 *Journal of the American Chemical Society* **132** 1377
- [19] Zhao G J, He Y J, Li Y F 2010 *Advanced Materials* **22** 4355
- [20] Park S H, Roy A, Beaupré S, Heeger A J 2009 *Nature Photonics* **3** 297
- [21] Hou J, Chen H, Zhang S, Yang Y 2009 *Journal of the American Chemical Society* **131** 15586
- [22] Chen H, Hou J, Zhang S, Yang Y 2009 *Nature Photonics* **3** 649
- [23] Chu T Y, Lu J P, Beaupré, Tao Y 2011 *J. S. Am. Chem. Soc.* **133** 4250
- [24] Jorgensen M, Norrman K, Krebs F C 2008 *Sol. Energy Materials & Sol. Cells* **92** 686
- [25] Kim S Y, Hong K, Kim K 2008 *Mater. Lett.* **4** 63
- [26] Kim H, Shin M, Park J 2010 *IEEE Trans Nanotechnol.* **9** 400
- [27] deJong M P, vanIjzendoorn L J A, deVoigt M J 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 255
- [28] Xu Z, Chen L M, Yang G W 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 1227
- [29] Waldauf C, Morana M, Denk P 2006 *Applied Physics Letters* **89** 233517
- [30] Liao H H, Chen L M, Xu Z, Yang Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 173303
- [31] Jiang Ch Y, Sun X W, Zhao D W 2010 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **94** 1618
- [32] Zhu Y X, Xu X F, Zhang L J 2011 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **97** 83
- [33] Lin Y H, Yang P C, Huang J S 2011 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **95** 2511
- [34] Cheng Y J, Hsieh Ch H, Li Y F 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 17381
- [35] Chu T Y, Tsang S W, Zhou J Y 2012 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **96** 155
- [36] Amb C M, Amb, Chen S, Graham K R. 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 10062
- [37] Kim C S, Tinker L L, DiSalle B F 2009 *Adv. Mater.* **21** 3110
- [38] Reyes-Reyes M, López-Sandoval R, Arenas-Alatorre J 2007 *Thin Solid Films* **516** 52
- [39] Savenije T J, Kroeze J E, Yang X 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1260
- [40] Nguyen L H, Hoppe H, Erb T 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 1071
- [41] Erb T, Zhokhavets U, Gobsch G 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1193
- [42] Inoue K, Ulbricht R, Madaka P C 2005 *Synth. Met.* **154** 41
- [43] Ayzner A L, Wanger D D, Tassone C J 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 18711
- [44] Yun J J, Peet J, Cho N S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 251912
- [45] Mihailetschi V D, Xie H X, de-Boer B 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 699
- [46] Li G, Shrotriya V, Yang Y 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 043704
- [47] Ma W, Yang C, Heeger A J 2007 *Adv. Mater.* **19** 1387
- [48] Goh C, Scully S R, McGehee M D 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 114503
- [49] Roy A, Park S H, Cowan S 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 013302

Comprehensive Survey for the Frontier Disciplines

Recent development of polymer/fullerene photovoltaic cells*

Gao Bo-Wen¹⁾²⁾ Gao Chao¹⁾³⁾ Que Wen-Xiu²⁾ Wei Wei^{1)†}

1) (*State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China*)

2) (*School of Electronics and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

3) (*Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China*)

(Received 28 November 2011; revised manuscript received 14 March 2012)

Abstract

Polymer photovoltaic cells with organic polymer materials as the active layers for an increasing power conversion efficiency have become a research hotspot in the field of photovoltaic devices in recent years. In this paper, Internal mechanism of polymer/fullerene solar cells are elaborated exhaustively, including light absorption, exciton diffusion and dissociation and charge carrier transport as well as extraction. Furthermore, the optimization of device structure, morphology control and interface modification are introduced to improve performance of polymer/fullerene solar cells. Power conversion efficiency and the various structures which can be achieved are discussed in detail. The future prospects of polymer photovoltaic cells are also expected.

Keywords: bulk-heterojunction, polymer, fullerene, inverted solar cells

PACS: 42.70.JK, 42.79.EK, 82.47.JK

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60907012, 61177031).

† E-mail: weiwei@opt.ac.cn