

# 非晶/结晶共混对聚合物光伏电池性能的影响<sup>\*</sup>

彭瑞祥<sup>1)</sup> 陈 冲<sup>1)</sup> 沈 薇<sup>1)</sup> 王命泰<sup>1)2)3)</sup> 郭 颖<sup>1)</sup> 耿宏伟<sup>1)</sup>

1) 中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)

2) 中国科学院新型薄膜太阳能电池重点实验室, 合肥 230031)

3) 安徽建筑工业学院材料科学与工程系, 合肥 230022)

(2008 年 11 月 12 日收到, 2008 年 12 月 17 日收到修改稿)

以局域规整聚(3-己基噻吩)(P3HT)制备了 TiO<sub>2</sub>/聚合物型双层结构光伏电池. 利用稳态电流-电压测试和动态强度调制光电压谱, 结合差热分析、吸收光谱和荧光光谱, 研究了非晶支化聚亚乙基亚胺(BPEI)作为 P3HT 膜层的添加成分对 TiO<sub>2</sub>/P3HT 双层电池性能的影响. 由于 P3HT 链的高结晶性, 使得 TiO<sub>2</sub>/P3HT 界面接触不好, 导致电池性能差. 当在 P3HT 中共混重量比  $W_{\text{BPEI/P3HT}} = 1\% \sim 5\%$  的 BPEI 时, 电池性能得到显著改善; 尤其是当  $W_{\text{BPEI/P3HT}} = 1\%$  时, 电池表现出近 0.8 V 的开路电压和  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  的短路电流. 结果表明 BPEI 对电池性能的影响不是源于 P3HT-BPEI 共混体系光学性能的变化, 而主要是由于其改变了 TiO<sub>2</sub>/P3HT 界面接触性能. BPEI 对 TiO<sub>2</sub>/P3HT 界面接触有两个相互竞争的影响, 这取决于 P3HT-BPEI 共混体系的组成. 一方面, 通过降低 P3HT 的结晶度和增强与 TiO<sub>2</sub> 表面的相互作用, 改善 P3HT 链在 TiO<sub>2</sub> 表面的附着; 另一方面, 当 BPEI 含量过高时, BPEI 在 TiO<sub>2</sub> 表面的附着量将增加, 反而会阻碍 P3HT 与 TiO<sub>2</sub> 表面的接触. 良好的 TiO<sub>2</sub>/P3HT 界面接触有利于提高激子的界面分离效率、光生电子的寿命和电池效率. 本文结果有望为聚合物光伏电池性能的改善提供新的认识和方法.

关键词: 聚(3-己基噻吩), 二氧化钛, 共轭聚合物, 光伏电池

PACC: 8630K, 7280L, 3365, 7340

## 1. 引言

由于具有特殊的化学和物理性能, 纳米结构材料为第三代光伏电池的研究和开发提供了机遇<sup>[1,2]</sup>. 以无机纳米晶体为电子受体(A)和共轭聚合物为电子给体(D)组成的 p-n 结聚合物光伏电池与传统的硅基电池相比较, 具有材料丰富、价格低廉、易成膜等优点, 业已受到极大的关注<sup>[3-5]</sup>. 聚合物光伏电池主要有单层、双层和体型三种结构. 在双层电池中, 光生电子和空穴被分别注入到受体和给体材料, 使位于 D/A 界面两侧的载流子更容易传输到相应的电极, 减小了光生电子的复合概率, 同时也减少了错误电极上的能量损失<sup>[4,5]</sup>.

在 TiO<sub>2</sub>/聚合物型双层电池中用得较多的聚合物为聚(2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)对苯乙撑)(MEH-PPV)<sup>[5-10]</sup>, 但电池的转换效率仍然很低. 与非晶 MEH-PPV<sup>[11]</sup>相比, 局域规整的聚(3-己基噻吩)

(P3HT)具有较好的结晶性能, 在可见光区域有更宽的吸收谱带, 空穴迁移率可达  $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[12]</sup>, 是目前最好的用于光伏电池的聚合物给体材料<sup>[13]</sup>. 由 P3HT 与 C<sub>60</sub> 衍生物组成的体型电池已表现出 4%—6% 能量转换效率( $\eta$ )<sup>[14,15]</sup>, 与 TiO<sub>2</sub> 组成的体型电池可达  $\eta = 1.7\%$  的效率<sup>[16]</sup>. 最近, 有少量关于 TiO<sub>2</sub>/P3HT 双层<sup>[13,17-19]</sup>电池的报道, 其中, 由 TiO<sub>2</sub> 与纯 P3HT 组成的电池具有 0.58 V 的开路电压和  $\eta = 0.19\%$  的效率<sup>[17]</sup>. 由于亲水性 TiO<sub>2</sub> 表面与 P3HT 等聚合物不相容, 这些电池常需对 TiO<sub>2</sub><sup>[13,16,18]</sup> 或 P3HT<sup>[19]</sup>进行改性. 也有作者<sup>[20,21]</sup>发现由多孔 TiO<sub>2</sub> 膜和 P3HT 组成的电池性能较差, 并认为是由于 P3HT 很难渗透到 TiO<sub>2</sub> 多孔膜中而造成的. 在相同的实验条件下, 我们可很容易地制备出性能稳定的 TiO<sub>2</sub>/MEH-PPV 电池<sup>[22]</sup>, 但由 TiO<sub>2</sub> 与纯 P3HT 组成的 TiO<sub>2</sub>/P3HT 电池几乎没有开路电压和短路电流. 从材料的角度来考虑, MEH-PPV 和 P3HT 都是很好的

<sup>\*</sup> 中国科学院“百人计划”、国家自然科学基金(批准号: 20474066)和教育部留学回国人员科研启动基金资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: mtwang@ipp.ac.cn

给体材料,二者间的一个重要差别在于后者是结晶性聚合物,这不禁让人疑问是否 P3HT 的高结晶能力限制了其电池的性能。

众所周知,二元聚合物共混是改善单一组分力学和结晶等性能的一种有效方法。研究表明在结晶性共轭聚合物中共混非晶和绝缘聚合物能提高空穴的场效应移动能力<sup>[23-25]</sup>。利用共轭聚合物二元共混体系构成的体型 p-n 结光伏电池的能量转换效率可达 0.1%<sup>[26,27]</sup>,但我们还未见结晶性共轭聚合物和非晶聚合物共混体系在电池方面的应用。另外,使用有效的共混材料也可以减少共轭聚合物的使用成本。在这些事实的鼓舞下,我们希望通过共混的方法来改变 P3HT 的性能(如结晶能力),以提高 TiO<sub>2</sub>/P3HT 电池的效率。实验结果表明,在 P3HT 中共混少量的支化聚亚乙基亚胺(BPEI)后,电池性能得到很大提高,可获得约 0.8 V 的开路电压。本文主要对共混不同 BPEI 含量的 TiO<sub>2</sub>/P3HT 电池的电流-电压(*J-V*)特点、光生电子寿命和 P3HT-BPEI 共混体系的热性能和光学性能进行了分析,揭示出 BPEI 改善了 TiO<sub>2</sub>/P3HT 界面的接触,从而提高电池的性能;结果表明良好的有机-无机界面接触是提高电池效率的一个重要因素。

## 2. 实验部分

### 2.1. 主要试剂和材料

钛酸异丙酯(98%,Acros),支化聚亚乙基亚胺(BPEI)(*M<sub>n</sub>* ~ 10 000,Aldrich),ITO 导电玻璃( $\Omega/\square \leq 15$ ,透过率 $\geq 86\%$ ,芜湖长信科技股份有限公司),Au(99.999%),异丙醇、乙醇、乙酸等均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司)。

P3HT(*M<sub>n</sub>* = 11376, *M<sub>w</sub>*/*M<sub>n</sub>* = 1.05,规整度为 96% HT)通过格氏置换法合成<sup>[28]</sup>。分子量由 WATERS 150-C 凝胶渗透色谱仪测得,溶剂为四氢呋喃,单分散聚苯乙烯为标准物质。NMR(Bruker-400, CDCl<sub>3</sub>)结果为,<sup>1</sup>H-NMR:6.98(s,1H),2.80(t,2H),1.71(m,2H),1.35(m,6H),0.92(t,3H);<sup>13</sup>C NMR:139.90,133.72,130.49,128.60,31.70,30.57,29.47,29.26,22.64,14.10。P3HT 的分子轨道能级由电化学循环伏安法(CV)测定<sup>[29]</sup>,方法如下:P3HT 薄膜滴涂在 Pt 片电极上,置于 0.1 mol/L 的四丁基六氟磷酸胺(Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>)的乙腈溶液中,参比电极为 Ag/AgCl 电极,在 N<sub>2</sub> 保护下测定,扫描速度为 25 mV/s,测得 P3HT 的氧化( $\varphi_{ox}$ )和还原( $\varphi_{red}$ )起始电位分别为 0.62 V 和 -1.43 V,计算得 HOMO = -5.34 eV, LUMO = -3.29 eV,与文献基本一致<sup>[15,30]</sup>。

### 2.2. 样品制备及性能测试

TiO<sub>2</sub>/P3HT 双层电池的结构见图 1。钛酸异丙酯、乙醇和乙酸以 1/20/0.1 的体积比混合,在 ITO 导电玻璃上旋涂成膜(2500 r/min,40 s),膜在相对湿度为 50% 的容器中老化一夜后,在氮气保护下于管式高温炉中以 1 °C/min 的速度升温至 550 °C,并在此温度下保持 30 min,然后以 1 °C/min 的速度降至室温。将不同重量比 *W<sub>BPEI/P3HT</sub>* 的 P3HT-BPEI 共混物的氯仿溶液(P3HT 浓度为 15 mg/mL)旋涂在 TiO<sub>2</sub> 层上(3000 r/min,40 s),最后在高分子膜上蒸镀一层 100 nm 厚的 Au 作为对电极,氮气气氛下封装电池。TiO<sub>2</sub> 和聚合物膜层的厚度由场发射扫描电镜(FEI Sirion 200)测得,分别约为 50 nm 和 90 nm。电池的有效光照面积为 4 mm<sup>2</sup>。

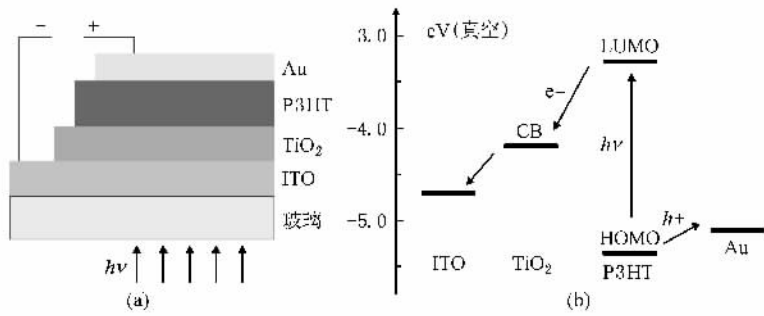


图 1 TiO<sub>2</sub>/P3HT 双层电池结构(a)和能级图(b)

稳态电流-电压曲线 ( $J-V$ ) 和动态强度调制光电电压谱 (IMVS) 测试在受控强度调制光谱仪 (CIMPS, 德国 Zahner 公司) 上于室温条件下完成, 光源为发光二极管 (波长  $\lambda = 470\text{ nm}$ ). 稳态  $J-V$  测试过程中, 电压扫描从  $-1\text{ V}$  至  $1\text{ V}$ , 照射下测得光照电流 ( $J_L$ ) 暗态下测得暗态电流 ( $J_D$ ), 光生电流  $J_{ph}$  由  $J_{ph} = J_L - J_D$  计算得到<sup>[31]</sup>, 动态 IMVS 测试频率为  $0.01\text{ Hz}$ — $30\text{ kHz}$ , 所加正弦扰动光强为稳态光强的  $10\%$ . 本试验中, 稳态光强为  $15.8\text{ mW/cm}^2$ ;  $J-V$  和 IMVS 测试过程中, 均以 Au 电极作为正极.

将不同重量比  $W_{BPEI/P3HT}$  的 P3HT-BPEI 共混物的氯仿溶液 (P3HT 浓度为  $15\text{ mg/mL}$ ) 自然干燥, 然后在真空下  $80\text{ }^\circ\text{C}$  干燥  $24\text{ h}$ , 得到热分析样品. 差热分析 (DTA) 在 DTG-60H 热分析仪 (Shimadzu, 日本) 上完成,  $N_2$  为保护气, 升温 and 降温速率均为  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ . 利用制备电池的聚合物氯仿溶液在洁净的石英片上旋涂成膜 ( $3000\text{ r/min}$ ,  $40\text{ s}$ ) 并将膜样于室温真空干燥一夜以去除溶剂. 紫外-可见 (UV-vis) 吸收光谱在岛津 UV-2550 型分光光度计上测得, 荧光 (PL) 光谱在日立 F-7000 型荧光光谱仪上测得, 所有样品的激发波长均为  $480\text{ nm}$ . 光学性能测试均在室温条件下进行.

3. 结果与讨论

3.1. 电池性能

在  $TiO_2/P3HT$  双层电池中 (图 1),  $TiO_2$  为电子受体 (A), P3HT 为电子给体 (D). P3HT 吸收光子后产生激子, 光生激子在聚合物中扩散至  $TiO_2/P3HT$  界面并在此界面处分离成自由电子和空穴, 然后, 电子注入到  $TiO_2$  的导带后向 ITO 电极扩散, 而留在 P3HT 中的空穴则向 Au 电极扩散<sup>[5]</sup>. D/A 界面处的激子分离和电子注入是光伏过程中关键的界面过程.

我们的实验结果表明,  $TiO_2$  与纯的 P3HT 制作的双层电池测不出电压和电流, 这与其他作者<sup>[20, 21]</sup>在制备多孔  $TiO_2/P3HT$  电池时的情况类似. 在 P3HT 中共混少量的 BPEI 后, 电池性能得到很大提高, 见图 2 (a). 当重量比  $W_{BPEI/P3HT}$  为  $1\%$  时, 获得了  $0.77\text{ V}$  的开路电压和  $20\text{ }\mu\text{A/cm}^2$  的短路电流; 但继续增加 BPEI 的含量, 开路电压和短路电流却下降, 在  $W_{BPEI/P3HT}$  增加到  $10\%$  时, 电池的开路电压和短路电

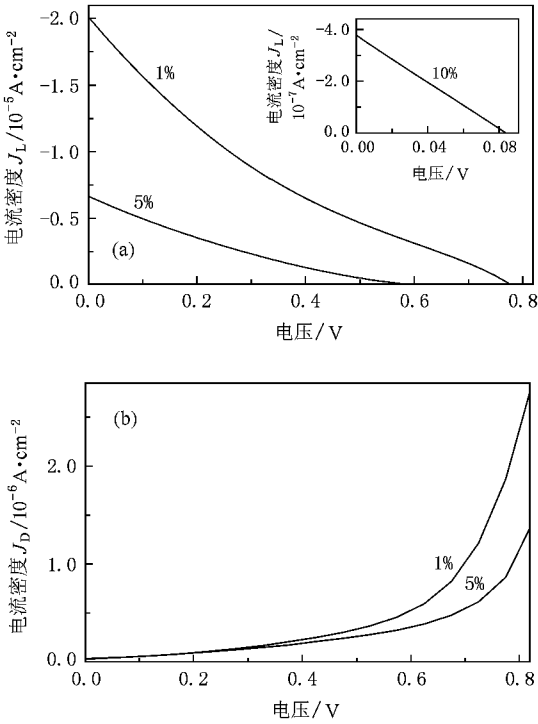


图 2 不同 BPEI 含量的电池在光照 (a) 及暗态 (b) 下的  $J-V$  曲线 ( $W_{BPEI/P3HT}$  比值标于相应的曲线上方)

流信号已很弱 (图 2 (a) 插图). 当电池性能很差时, 暗态和动态测试变得困难. 我们对性能稳定的电池进行了暗态和动态测试. 暗态  $J-V$  测试结果如图 2 (b) 所示.  $W_{BPEI/P3HT}$  为  $1\%$  和  $5\%$  的电池表现出常见的暗态  $J-V$  特点<sup>[4, 32–34]</sup>. 与  $W_{BPEI/P3HT} = 1\%$  的电池相比, 重量比为  $5\%$  的电池的暗态电流较小且其开始电压较高.

光照下总电流 ( $J_L$ ) 主要由两部分组成, 一是光生激子在 D/A 界面处分离得到的自由载流子形成的光生电流 ( $J_{ph}$ ), 另一部分为电极注入到活性层中的载流子形成的暗态电流 ( $J_D$ ), 三者之间的关系可用下式表示<sup>[31, 35]</sup>:

$$J_{ph} = J_L - J_D, \tag{1}$$

其中,  $J_{ph}$  直接反映了电池中 D/A 界面处激子分离和载流子在电极上的收集情况<sup>[35, 36]</sup>. 图 3 为不同重量比  $W_{BPEI/P3HT}$  电池的  $J_{ph}-V$  曲线. 双层电池中光生电流的大小主要取决于 D/A 界面处激子的有效分离效率  $P$ <sup>[36]</sup>; 一定温度下,  $P$  可用激子的分离 ( $k_s$ ) 和复合 ( $k_r$ ) 速率表达<sup>[36]</sup>:

$$P(E) = \frac{k_s(E)}{k_s(E) + k_r(E)}, \tag{2}$$

其中,  $k_s(E)$ ,  $k_r(E)$  分别是电场  $E$  相关的 D/A 界面

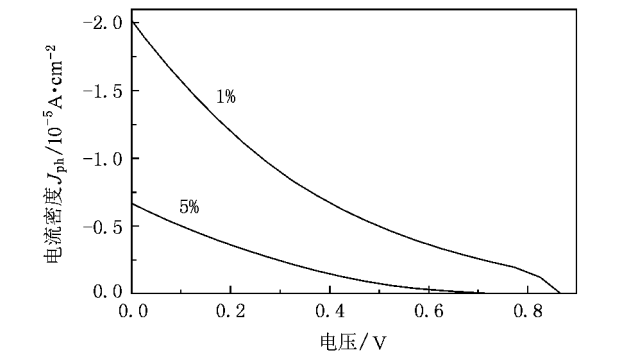


图3 不同 BPEI 含量电池的  $J_{ph}$ - $V$  曲线 ( $W_{BPEI/P3HT}$  比值标于相应的曲线上方,  $J_{ph}$  数值由图 2 数据并根据  $J_{ph} = J_L - J_D$  计算得到)

处激子分离和复合速率. 光生电流可以用下式表达<sup>[36]</sup>:

$$J_{ph} = CP(E)I \propto \frac{k_s(E)}{k_r(E)} \quad (3)$$

其中,  $I$  是光照强度,  $C$  是一常数. 根据(3)式, 通过比较相同光照条件下光生电流的大小可以得到 D/A 界面处激子的分离和复合情况. 由此,  $W_{BPEI/P3HT}$  为 1% 的电池中 D/A 界面处激子的分离效率比 5% 的电池要高.

IMVS 测试是一种研究半导体薄膜中电子输运动力学的动态光电化学手段, 已被成功用于表征染料敏化电池<sup>[37-39]</sup>. IMVS 方法中, 通过测量光电压对一定扰动光强所产生的周期性响应, 获得在开路条件下光生电子的寿命 ( $\tau_n$ ). 在 Nyquist 图表示下, 典型的 IMVS 谱呈理想的半圆状, 且由于光电压响应滞后于光源的照射而出现在复平面的第四象限(正实部和负虚部); 实际测量的 IMVS 相对于理论计算来说常有变形现象, 这归因于电极的  $RC$  效应所致<sup>[38-39]</sup>. 电子的寿命可以从光电压虚部最低点的频率  $f_{min}$  获得<sup>[37]</sup>,

$$\tau_n = (2\pi f_{min})^{-1}. \quad (4)$$

图 4 为电池的 IMVS 测试结果. 重量比  $W_{BPEI/P3HT}$  为 1% 和 5% 时, IMVS 谱均呈变形的半圆, 电压虚部最低点频率分别是 0.63 Hz 和 2.24 Hz, 相应的电子寿命  $\tau_n$  分别为 251 ms 和 71 ms. 显然,  $W_{BPEI/P3HT}$  为 5% 时, 电池中电子寿命比 1% 时短. 在忽略体相  $TiO_2$  中的电子能量损失时, 光生电子的寿命  $\tau_n$  主要由 D/A 界面处电子与空穴的复合决定<sup>[37]</sup>. 因此, 重量比为 5% 的电池中电子在 D/A 界面处的复合更加严重, 这与  $J_{ph}$  反映出的复合情况是一致的.

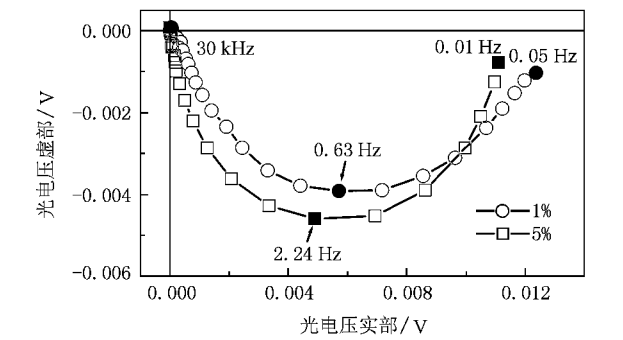


图4 不同 BPEI 含量电池的 IMVS 谱

3.2. 共混材料凝聚态结构与光学性能

BPEI 为非晶材料<sup>[40]</sup>. 为了认识 BPEI 对电池性能的影响, 对不同重量比  $W_{BPEI/P3HT}$  的共混样品进行了 DTA 分析, 结果见图 5. 纯的 P3HT 主链的熔点主要在 217 °C, 但它的熔程较宽, 在 190—200 °C 之间具有一个明显的肩峰, 说明当 P3HT 从溶液中析出时, 部分链或链段的结晶不完善, 熔点较低<sup>[41]</sup>. 当  $W_{BPEI/P3HT}$  为 1% 时, P3HT 主链的熔融特点不变, 但峰面积显著减小. 继续增加 BPEI 的含量(5% 和 10%), P3HT 中原本不完善的结晶(190—200 °C)得到抑制, 晶体熔点略有提高(218 °C), 说明 BPEI 与结晶能力较弱的链或链段的相容性较好并对它们的结晶有抑制作用, 但 BPEI 对结晶能力较高的 P3HT 链或链段的结晶排列方式和规整性并未产生明显影响, 进而说明 BPEI 与高结晶能力的 P3HT 链或链段处于相分离状态<sup>[23-24]</sup>. 以纯 P3HT 样品为参考标准, 利用结晶熔融峰的积分面积和样品中 P3HT 含量计算得到不同共混样品中 P3HT 的相对结晶度  $X_c$ , 结果为  $X_c = 58\%$  ( $W_{BPEI/P3HT} = 1\%$ ),  $52\%$  ( $W_{BPEI/P3HT} = 5\%$ ) 和  $27\%$

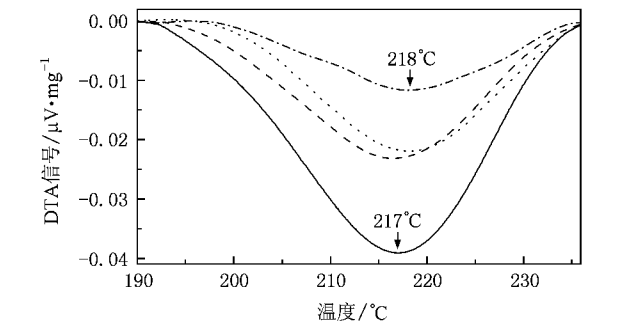


图5 不同 BPEI 含量的 P3HT-BPEI 共混物的 DTA 结果 ( $W_{BPEI/P3HT} = 0\%$  (实线), 1% (短线), 5% (点线), 10% (短点线))

( $W_{\text{BPEI/P3HT}} = 10\%$ ). 显然,  $W_{\text{BPEI/P3HT}} = 1\%$  的共混量能使 P3HT 的结晶减少 42%, 而当重量比由 1% 增加到 5% 时, 结晶度的下降幅度并不太显著. 总之, BPEI 的加入可使 P3HT 主链的结晶度降低.

不同重量比  $W_{\text{BPEI/P3HT}}$  的 P3HT-BPEI 共混物的紫外—可见吸收和荧光光谱见图 6. BPEI 的氯仿溶液在 350—800 nm 范围内没有吸收, 而溶液中 P3HT 的最大吸收出现在 447 nm (见图 6(a) 插图) 与文献报道接近<sup>[42]</sup>. 纯 P3HT 膜的最大吸收峰在 520 nm (2.38 eV) 并在长波方向出现 0-0 和 0-1 两个吸收肩峰<sup>[43-45]</sup>. 最大吸收的红移及精细结构的出现说明 P3HT 膜中链的有序性相比溶液状态得到很大的提高<sup>[42, 43, 46, 47]</sup>. 电荷调制光谱 (charge modulation spectroscopy) 研究表明<sup>[43]</sup>, 0-0 和 0-1 峰分别源于链间 (interchain) 和链内 (intrachain) 吸收, 它们的强度与

链的有序性相关. 吸收光谱反映出来的信息可概括为两点: 1) 与在聚(3-丁基噻吩)聚苯乙烯 (P3BT/PS) 共混膜中观察到的吸收现象类似<sup>[24]</sup>, P3HT-BPEI 共混膜的吸收波长、肩峰位置和相对吸收强度 ( $I_a^{0-0}/I_a^{0-1}$ ) 等吸收特点与纯 P3HT 膜没有明显的差别; 但随着 BPEI 含量的提高, P3HT 的吸收强度减弱. 这说明 BPEI 的存在降低了 P3HT 链的整体有序度, 但 P3HT 的激子带宽 (exciton bandwidth), 结晶 P3HT 链的共轭长度、链间和链内有序度的相对比例没有明显改变<sup>[43, 44, 48-50]</sup>, 进而说明 BPEI 只降低了原本结晶能力较弱的链或链段的结晶而对结晶能力较高的 P3HT 链或链段的结晶并未产生明显影响. 2)  $W_{\text{BPEI/P3HT}} = 1\%$  和 5% 样品, 它们的吸收强度很接近, 说明它们中链的有序程度较接近. 吸收光谱反映出的 P3HT 链凝聚态信息与 DTA 结果是一致的.

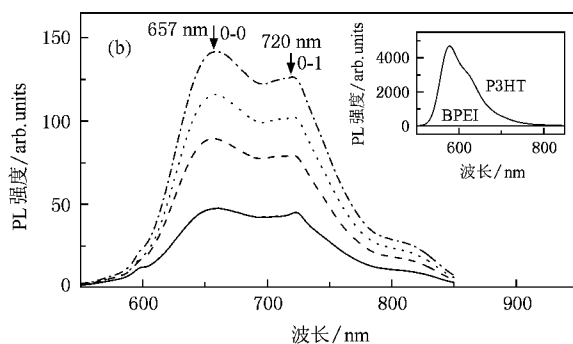
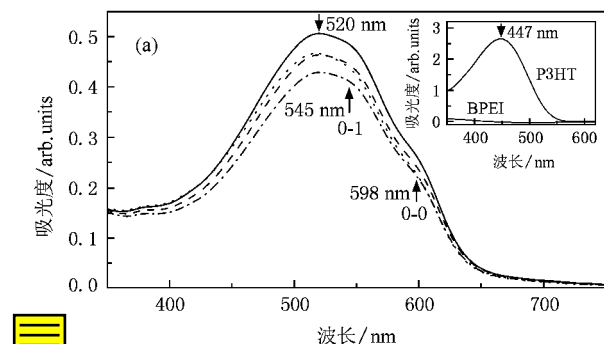


图 6 不同 BPEI 含量 P3HT-BPEI 共混物膜的 UV-vis 吸收 (a) 和荧光 (b) 光谱 ( $W_{\text{BPEI/P3HT}} = 0\%$  (实线), 1% (短线), 5% (点线), 10% (短点线)). (a) 和 (b) 中的插图分别为纯 P3HT (0.05 mg/mL) 和 BPEI (0.70 mg/mL) 氯仿溶液的吸收和荧光光谱. 由于 BPEI 室温下为液态, 不能制成稳定的 UV-vis 吸收和 PL 测试用的膜样, 因此没有 BPEI 膜的吸收和 PL 数据)

P3HT-BPEI 的荧光光谱特点与 P3HT 的没有明显的差别 (见图 6(b)) 均表现出链间 0-0 和链内 0-1 发射峰<sup>[43, 44]</sup>, 没有发生发射峰的位移; 共混样品的相对发射峰强  $I_e^{0-0}/I_e^{0-1}$  不受 BPEI 含量的影响, 但相对于纯的 P3HT 膜有微小的增加. 这些说明共混组分之间没有明显的相互作用<sup>[51]</sup>, BPEI 对 P3HT 的激子带宽、链的共轭长度、链间和链内相对有序度没有显著影响<sup>[43, 44, 48]</sup>. 这些结果与吸收光谱数据是一致的.

有趣的是, 随着 BPEI 含量的增加, 共混体系的荧光强度增强. 由于成膜过程中, 所有样品的 P3HT 浓度保持相同, 可以认为 P3HT-BPEI 共混膜的 PL 强度增加不是因 P3HT 浓度差别引起的. 在 P3HT/MEH-PPV 共混膜中<sup>[23]</sup>, MEH-PPV 的荧光强度随 P3HT 的加入而猝灭, 而 MEH-PPV 使 P3HT 的荧光增强, 这被归因为由 MEH-PPV 向 P3HT 的能量转移<sup>[23, 52]</sup>. 在 480 nm 波长激发下, BPEI 的荧光强度 (最

大发射波长在 570 nm, 0.7 mg/mL 浓度下发射峰强仅为 0.28) 与 P3HT 相比非常弱, 可以忽略不计或认为 BPEI 没有荧光 (见图 6(b) 插图). 因此, 在所测浓度范围内, P3HT 的荧光随 BPEI 含量的增加而增强不应该是由于 BPEI 向 P3HT 的能量转移而引起的. 研究业已表明, 提高 P3HT 链的无序度 (disorder degree) 将增强其荧光强度<sup>[44, 53]</sup>. P3HT-BPEI 共混膜荧光增强应该是由非晶态 P3HT 链或链段数量增多的结果, 这与 DTA 分析是符合的.

### 3.3. 共混对电池性能的影响

光物理性能测试表明 (图 6), BPEI 共混组分的加入没改变 P3HT 的吸收和荧光特点 (如峰位、峰形、峰相对强度等). 另外, CV 测试表明, BPEI 与 P3HT 共混后并未对 P3HT 的氧化-还原电位产生明显的影响 (数据未提供), 说明 BPEI 没有改变电池中

给体和受体材料之间的能级差别,图 1 中的能级分布可用于说明共混体系电池.由于减小了 P3HT 链的结晶度,共混膜中 P3HT 的吸收强度有所减弱,但其 PL 量子效率却得到提高. PL 量子效率的提高意味着单个光子产生的激子数量会增多,这有利于电池性能的提高.比较  $W_{\text{BPEI/P3HT}} = 1\% \sim 10\%$  的电池结果(图 2(a)和图 3)可知,PL 量子效率的进一步提高不但不提高反而降低了电池的性能.因此,BPEI 对电池性能的影响不是源于 P3HT-BPEI 共混材料光学性能的变化.电池性能分析表明,BPEI 对界面分离和复合产生了重要影响(图 2—4).有理由认为非晶 BPEI 对电池性能的影响主要是改变了  $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$  界面接触性能.首先,BPEI 的加入降低了 P3HT 的结晶度,使得更多 P3HT 链呈卷曲(coiled)构象,卷曲链在  $\text{TiO}_2$  表面上占据的面积比棒形(rod-like)结晶链要小<sup>[21]</sup>,结果使单位面积的  $\text{TiO}_2$  表面将容纳更多的 P3HT 链.其次,BPEI 分子与  $\text{TiO}_2$  表面有较强的相互作用,BPEI 中的  $-\text{NH}_2$  基可以与 Ti 原子配位<sup>[54]</sup>,从而能将 P3HT 链铆合(anchor)到  $\text{TiO}_2$  表面上<sup>[55]</sup>.这两方面的作用均有利于改善  $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$  界面接触.随着 D/A 界面接触性能的改善,激子在界面处有较高的分离效率,从而提高电池的性能(如  $W_{\text{BPEI/P3HT}} = 1\%$ ).虽然掺入 BPEI 能改善  $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$  界面接触性能,但当 BPEI 含量过高时(如  $W_{\text{BPEI/P3HT}} = 10\%$ ),BPEI 在  $\text{TiO}_2$  表面的附着量将增加,反而会阻碍 P3HT 与  $\text{TiO}_2$  表面的接触,增大 D/A 界面电阻,这不利于电荷的分离和传输,使得电池性能下降.

值得一提的是,关于聚合物基电池的开路电压( $V_{\text{oc}}$ )仍存在不同的认识,主要的观点有两个:一种观点认为是由给体和受体材料本身的带隙决定<sup>[56]</sup>,另一种观点认为是由两个电极的功函差决定<sup>[57]</sup>.我们的结果表明(图 2(a)),P3HT 与  $\text{TiO}_2$  之间的界面接触对开路电压也有重要影响,良好的界面电接触能提高开路电压.

## 4. 结 论

在  $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$  双层电池中,P3HT 链的结晶使得  $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$  界面接触不好,导致电池效率很差.当在 P3HT 中掺入重量比  $W_{\text{BPEI/P3HT}} = 1\% \sim 5\%$  的非晶组分 BPEI,电池性能得到显著改善,尤其是当  $W_{\text{BPEI/P3HT}} = 1\%$  时,电池表现出近 0.8 V 的开路电压和  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  的短路电流.BPEI 共混组分的加入降低了 P3HT 的结晶度,使得 P3HT 的吸收强度有所减弱而其 PL 量子效率却得到提高,但在 P3HT-BPEI 共混膜中,P3HT 的吸收和荧光特点没有发生改变.BPEI 对电池性能的影响不是源于 P3HT-BPEI 共混材料光学性能的变化,而主要是由于其改变了  $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$  界面接触性能.随着  $\text{TiO}_2/\text{P3HT}$  界面接触性能的改善,激子在界面处有较高的分离效率,从而提高电池的性能.但是当 BPEI 含量过高时,BPEI 在  $\text{TiO}_2$  表面的附着量将增加,反而会阻碍 P3HT 与  $\text{TiO}_2$  表面的接触,使得电池性能下降.良好的 D/A 界面接触有利于提高激子的分离效率、光生电子的寿命和电池效率.

- [1] Catchpole K R 2006 *Phil. Trans. R. Soc. A* **364** 3493
- [2] Conibeer G, Green M, Corkish R, Cho Y, Cho E C, Jiang C W, Fangsuwannarak T, Pink E, Huang Y, Puzzer T, Trupke T, Richards B, Shalav A, Lin K L 2006 *Thin Solid Films* **511-512** 654
- [3] Benanti T L, Venkataraman D 2006 *Photosynth. Res.* **87** 73
- [4] Günes S, Neugebauer H, Sariciftci N S 2007 *Chem. Rev.* **107** 1324
- [5] Coakley K M, McGehee M D 2004 *Chem. Mater.* **16** 4533
- [6] Arango A C, Carter S A, Brock P J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1698
- [7] Petrella A, Tamborra M, Collazi P D, Curri M L, Striccoli M, Cosma P, Farinola G M, Babudri F, Naso F, Agostiano A 2004 *Thin Solid Films* **451** 64
- [8] Breeze A J, Schlesinger Z, Carter S A 2001 *Phys. Rev. B* **64** 125205
- [9] Daoud W A, Turner M L 2006 *React. Funct. Polym.* **66** 13

- [10] Yu H Z, Peng J B, Zhou X M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3898 (in Chinese) [ 於黃忠、彭俊彪、周晓明 2008 物理学报 **57** 3898 ]
- [11] Kazim S, Ali V, Zulfequar M, Haq M M, Husain M 2007 *Physica B* **393** 310
- [12] Sirringhaus H, Tessler N, Friend R H 1998 *Science* **280** 1741
- [13] Goh C, Scully S R, McGehee M D 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 114503
- [14] Kim K, Liu J, Namboothiry M A G, Carroll D L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 163511
- [15] Yoon W J, Berger P R 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 013306
- [16] Lin Y Y, Chu T H, Chen C W, Su W F 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 053312
- [17] Gowrishankar V, Scully S R, McGehee M D, Wang Q, Branz H M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 252102
- [18] Hsu C W, Wang L, Sua W F 2009 *J. Colloid Interface Sci.* **329** 182

- [ 19 ] Liu Y , Scully S R , McGehee M D , Liu J , Luscombe C K , Fréchet J M J , Shaheen S E , Ginley D S 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 3257
- [ 20 ] Ravirajan P , Haque S A , Nelson J 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 609
- [ 21 ] Coakley K M , Liu Y , McGehee M D , Frindell K L , Stucky G D 2003 *Adv. Funct. Mater.* **13** 301
- [ 22 ] Chen C , Wang M , Wang K 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 1624
- [ 23 ] Babel A , Jenekhe S A 2004 *Macromolecules* **37** 9835
- [ 24 ] Lu G , Tang H , Qu Y , Li L , Yang X 2007 *Macromolecules* **40** 6579
- [ 25 ] Goffri S , Müller C , Stingelin-Stutzmann N , Breiby D W , Radano C P , Andreasen J W , Thompson R , Janssen R A J , Nielsen M M , Smith P , Sirringhaus H 2006 *Nature Mater.* **5** 950
- [ 26 ] Kim Y. , Cook S , Choulis S A , Nelson J , Durrant J R , Bradley D D C 2004 *Chem. Mater.* **16** 4812
- [ 27 ] Veenstra S C , Loos J , Kroon J M 2007 *Prog. Photovolt. : Res. Appl.* **15** 727
- [ 28 ] Loewe R S , Khersonsky S M , McCullough R D 1999 *Adv. Mater.* **11** 250
- [ 29 ] Sun Q J , Wang H Q , Yang C H , Li Y F 2003 *J. Mater. Chem.* **13** 800
- [ 30 ] Kim J Y , Kim S H , Lee H H , Lee K , Ma W , Gong X , Heeger A J 2006 *Adv. Mater.* **18** 572
- [ 31 ] Mihailetchi V D , Koster L J A , Hummelen J C , Blom P W M 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 216601
- [ 32 ] Spanggaard H , Krebs F C 2004 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **83** 125
- [ 33 ] Moliton A , Nunzi J M 2006 *Polym. Int.* **55** 583
- [ 34 ] Peumans P , Yakimov A , Forrest S R 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3693
- [ 35 ] Marsh R A , McNeill C R , Abrusci A , Campbell A R , Friend R H 2008 *Nano Letters* **8** 1393
- [ 36 ] Yin C H , Piepar B , Stiller B , Kietzke T , Neher D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 133502
- [ 37 ] Krüger J , Plass R , Grätzel M , Cameron P J , Peter L M 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 7536
- [ 38 ] Oekermann T , Zhang D , Yoshida T , Minoura H 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 2227
- [ 39 ] Guo L , Liang L , Chen C , Wang M , Kong M , Wang K 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4270 ( in Chinese ) [ 郭 力、梁林云、陈 冲、王命泰、孔明光、王孔嘉 2007 物理学报 **56** 4270 ]
- [ 40 ] Harris C S , Ratner M A , Shriver D F 1987 *Macromolecules* **21** 1778
- [ 41 ] Cheng S Z D 1988 *Macromolecules* **21** 2475
- [ 42 ] Zen A , Pflaum J , Hirschmann S , Zhuang W , Jaiser F , Asawapirom U , Rabe J P , Scherf U , Neher D 2004 *Adv. Funct. Mater.* **14** 757
- [ 43 ] Brown P J , Thomas D S , Köhler A , Wilson J S , Kim J S , Ramsdale C M , Sirringhaus H , Friend R H 2003 *Phys. Rev. B* **67** 064203
- [ 44 ] Chang J F , Clark J , Zhao N , Sirringhaus H , Breiby D W , Andreasen J W , Nielsen M M , Giles M , Heeney M , McCulloch I 2006 *Phys. Rev. B* **74** 115318
- [ 45 ] Trznadel M , Pron A , Zagorska M , Chrzaszcz R , Pielichowski J 1998 *Macromolecules* **31** 5051
- [ 46 ] Wu X , Chen T A , Rieke R D 1996 *Macromolecules* **29** 7671
- [ 47 ] Fraleoni-Morgera A , Marazzita S , Frascaro D , Setti L 2004 *Synth. Met.* **147** 149
- [ 48 ] Spano F C 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 234701
- [ 49 ] Cornil J , Dos Santos D A , Crispin X , Silbey R , Brédas J L 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 1289
- [ 50 ] Beljonne D , Cornil J , Silbey R , Millié P , Brédas J L 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 4749
- [ 51 ] Kuo C C , Lin C H , Chen W C 2007 *Macromolecules* **40** 6959
- [ 52 ] Yu G , Nishino H , Heeger A J , Chen T A , Rieke R D 1995 *Synth. Met.* **72** 249
- [ 53 ] Beek W J E , Wienk M M , Janssen R A J 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 1112
- [ 54 ] Nakayama N , Hayashi T 2008 *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects* **317** 543
- [ 55 ] Wang M , Braun H G , Meyer E 2004 *Macromolecules* **37** 437
- [ 56 ] Brabec C J , Cravino A , Meissner D , Sariciftci N S , Fromherz T , Rispenst , Sanchez L , Hummelen J C 2001 *Adv. Funct. Mater.* **11** 374
- [ 57 ] Ramsdale C M , Barker J A , Arias A C , Mackenzie J D , Friend R H , Greenham N C 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 4266

# Amorphous/crystalline blend effects on the performance of polymer-based photovoltaic cells<sup>\*</sup>

Peng Rui-Xiang<sup>1)</sup> Chen Chong<sup>1)</sup> Shen Wei<sup>1)</sup> Wang Ming-Tai<sup>1,2,3)\*</sup> Guo Ying<sup>1)</sup> Geng Hong-Wei<sup>1)</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*

<sup>2</sup> *Key Lab of Novel Thin Film Solar Cells, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*

<sup>3</sup> *Department of Materials Science and Engineering, Anhui Institute of Architecture & Industry, Hefei 230022, China*

( Received 12 November 2008 ; revised manuscript received 17 December 2008 )

## Abstract

Bilayer TiO<sub>2</sub>/polymer photovoltaic cells are prepared by using regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and branched poly(ethyleneimine) (BPEI) as an additive to P3HT. Influences of BPEI, an amorphous polymer, on the performance of bilayer TiO<sub>2</sub>/P3HT cells are investigated by means of steady-state current-voltage measurements and dynamic intensity-modulated photovoltage spectroscopy, in combination with differential thermal analysis, UV-vis absorption and photoluminescence spectroscopy. Due to the high crystallinity of P3HT, bilayer TiO<sub>2</sub>/P3HT cell exhibits a poor performance. As P3HT is blended with BPEI in the weight ratio of  $W_{\text{BPEI/P3HT}} = 1\% - 5\%$ , the performance of the devices is greatly improved; in particular, as  $W_{\text{BPEI/P3HT}} = 1\%$ , the cell exhibits an open-circuit voltage of 0.8 V and a short-circuit current of 20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Results show that the influence of BPEI on the cell performance originates from the changed interfacial contact at TiO<sub>2</sub>/P3HT interface rather than the varied optical properties of P3HT in P3HT-BPEI blend. BPEI imposes two competitive effects on interfacial contact between TiO<sub>2</sub> and P3HT, depending on the compositional structure of the blend. On one hand, BPEI improves the interfacial contact by reducing the crystallinity of P3HT and enhancing the interaction between P3HT and TiO<sub>2</sub>. On the other hand, the interfacial contact will become worse with more BPEI chains accumulating on TiO<sub>2</sub> surface. A good contact at TiO<sub>2</sub>/P3HT interface facilitates the access to a high exciton dissociation efficiency, a long lifetime of photogenerated electrons and further a high device efficiency. The results presented in this paper are expected to provide new insights and a novel strategy for improving the performance of polymer-based photovoltaic cells.

**Keywords :** poly(3-hexylthiophene), titania, conjugated polymer, photovoltaic cells

**PACC :** 8630K, 7280L, 3365, 7340

<sup>\*</sup> Project supported by the "100-Talent Program" of Chinese Academy of Sciences, the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20474066) and the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: mtwang@ipp.ac.cn