

有机半导体光伏打电池*

——共轭聚合物及其与 C₆₀ 的复合体系

黄红敏 贺庆国 蔺洪振 王文龙 翟锦
杨俊林 彭权刚 朱道本 白凤莲[†]

(中国科学院化学研究所分子科学中心 有机固体开放实验室 北京 100080)

摘要 近年来,有机半导体太阳能电池引起了科学工作者的极大兴趣,共轭聚合物/C₆₀复合体系在光伏打电中的应用更是成为其中一个新的研究热点.文中介绍了有机半导体太阳能电池研究的背景、进展情况及存在的问题,并从材料合成、器件研究、机理探讨、薄膜制备等几个方面总结了文章作者在这一领域的研究工作进展.

关键词 有机半导体,共轭聚合物,光伏打电池

ORGANIC SEMICONDUCTORS PHOTOVOLTAIC CELLS ——POLYMER/C₆₀ COMPOSITES

HUANG Hong-Min HE Qing-Guo LIN Hong-Zhen WANG Wen-Long ZHAI Jin
YANG Jun-Lin PENG Quan-Gang ZHU Dao-Ben BAI Feng-Lian[†]

(Laboratory of Organic Solids, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Thin film photovoltaic solar cells using organic semiconductors as active layers have attracted much interest in the last several years. Application of conjugated polymer/C₆₀ composites in such devices has become a very active research area. The backgrounds and progresses of the solar cells are introduced. Recent works in our lab are reviewed from the following aspects: Synthesis of semiconductors, study on photovoltaic cells, investigation of mechanism and fabrication of thin films.

Key words organic semiconductor, conjugated polymer, photovoltaic cell

能源是人类赖以生存的基础,能源的开发和利用是社会发展的源泉.随着信息社会的飞速发展,对能源也提出了新的要求.人类早已知道,太阳能是一个取之不尽,用之不竭的清洁能源宝库,开发和利用太阳能是人类梦寐以求的追求.在过去的几十年中,无机半导体光伏电池打得到了很大的发展,如在航天领域的应用.

在21世纪的今天,通过信息高速公路的网络化,人类进入了一个突飞猛进的信息社会.随之,纳米电子学、分子电子学得到了迅速的发展.特别是自2000年诺贝尔化学奖颁发给了导电聚合物的三名发明者——美国科学家A. J. Heeger, A. MacDiarmid和日本的白川英树教授,使导电聚合物的研究掀起了一个新的热潮.尤其是近年来,导电聚合物在发光器件LED、“塑料激光”、FET、“塑料芯片”等方

面的研究进展,使人们对有机半导体的应用充满信心和新的希望,成为21世纪新材料、新器件的研究热点.有人预言,塑料芯片将成为未来极有发展潜力的新一代芯片.那么,随之而来的,对于新一代芯片所使用的能源也必须更新换代,例如手机、笔记本电脑等目前人们使用的信息通信工具,电池已经成为限制它们小型化发展的最制约因素,以有机半导体为介质的光伏电池可以满足以上的特殊要求,具有广阔的应用前景.

有机电池是利用有机半导体材料作为光电活性

* 国家科技部“九七三”项目(批准号G2000028200),国家自然科学基金(批准号29992530)资助项目

2002-05-09收到初稿,2002-06-26修回

[†] 通讯联系人, E-mail: baifl@infoc3.icas.ac.cn

介质,可以制成薄膜,由于具有容易加工、价格低廉并能制作大面积柔性器件等优点而备受关注^[1,2].近年来,科学家们发现,将电子给体和电子受体以一定的形式复合,可以显著提高光电转换效率,如 Sariciffci 等人发现聚 2-甲氧基-5-(2-己基己氧基)-1,4-对苯撑乙烯(MEH-PPV)与 C₆₀的复合体系中存在着光诱导电子转移现象^[3].有机半导体材料(共轭聚合物)与 C₆₀或 C₆₀的衍生物体系在有机光伏打电中的应用已得到了迅速的发展.因此,各国科学家对于这种以有机半导体为介质的光伏打电给予了极大的关注.美国、日本、欧共体等都给予了大量的投入.欧共体联合起来组成了太阳能电池研究所进行研究和开发.在柔性聚酯膜上做出了 10 cm × 15 cm 样品,最佳器件的光电转换效率已达 4.0%.在这种柔性带有导电层的聚酯塑料膜上,利用共轭聚合物的可溶性,可以用喷墨打印的方法方便地制备太阳能电池,因而是一类新型并适用于塑料芯片等特殊用途的新能源,不仅可以卷曲,而且可以裁剪成任意形状.

俞刚等人报道了以 C₆₀掺杂 MEH-PPV 形成互穿网络(图 1)以增加效率制备共轭聚合物光伏打电池^[4,5],其结构如图 2 所示.由于共轭聚合物半导体与 C₆₀之间产生了光诱导电子转移,形成了载流子(图 3).

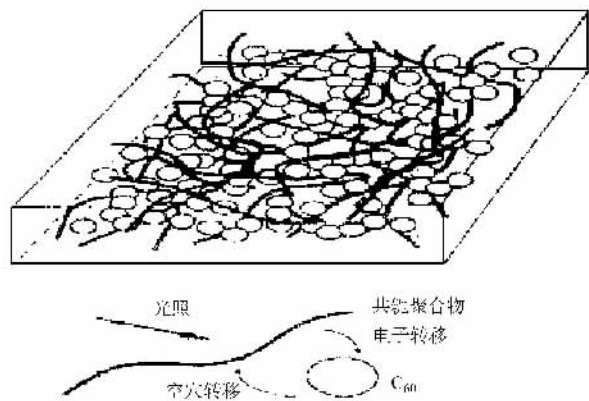


图 1 共轭聚合物与 C₆₀形成的互穿网络示意图

一般认为,在光照下,光诱导电荷分离和光生载流子的产生发生在给体-受体间微相分离的界面,产生的空穴和电子要分别传输到作用电极上,才能产生光电流.有机半导体光伏打电效率低的关键是光生载流子的迁移率太低.所以,微相分离的界面对载流子传输是不利的.如何解决这两者之间的矛盾是提高器件效率的关键.针对这一问题,我们主要

做了以下几方面的工作.



图 2 聚合物/C₆₀太阳能光伏电池结构示意图

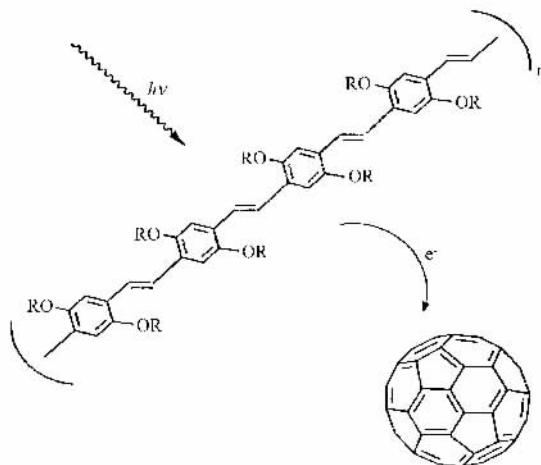


图 3 聚合物与 C₆₀分子之间光诱导电子转移示意图

1 有机半导体材料的合成

含有空穴传输基团的交替共轭聚合物的合成^[6,7]利用 Wittig 反应,我们合成了带有空穴传输基团[三苯胺(TPA),吡啶(Cz)等]和芳基撑乙烯的共轭聚合物(见图 4).我们所合成的这类共聚物具备双重功能,既可以作为发光介质组成 LED 器件,也可以用其与 C₆₀复合组成光伏打电池.

2 器件研究

以 ITO 玻璃作基底,通过甩膜得到聚合物薄膜,然后真空蒸镀铝电极,构成光伏打电池器件.图 5 是以三苯胺和 2-甲氧基-5-(2-己基己氧基)-1,4-对苯撑乙烯的交替共聚物(TPA-MEHPPV 结构见图 4)和以 C₆₀的复合体系为介质制成的光伏打电池的 I-V 曲线.在外加电压 2 V 情况下的整流比提高了 3 个量级.开路电压(V_{oc})为 0.55 V,短路电流(I_{sc})为 0.232 mA/cm²,填充系数(FF)为 39.5%,光敏(PS)为 0.0076 A/W,能量转换效率(η_e)为 0.165%,与未

表 1 光伏电池的性能

	$I_{sc}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	V_{oc}/V	FF/%	PS/(A/W)	$\eta_c/\%$
TPA - MEHPPV	0.0220	1.15	23.9	0.00157	0.043
TPA - MEHPPV/ C_{60}	0.232	0.55	39.5	0.00760	0.165
TPA - DMOPPV	0.0400	1.30	21.0	0.00107	0.029
TPA - DMOPPV/ C_{60}	0.364	0.65	34.4	0.0156	0.349
TPA - CNPPV	0.106	1.25	20.9	0.00387	0.101
TPA - CNPPV/ C_{60}	0.72	0.70	33.9	0.0529	1.26

利用荧光猝灭方法,详细地研究了共轭聚合物(如三苯胺和对蒽撑乙烯的交替共聚物 TPA - PAV,其结构见图 4)与 C_{60} 的作用机理(见图 6)^[8],并用 ESR 方法观察到了 C_{60}^- 自由基的存在(见图 7)^[9].利用动态光谱的方法(见图 8)^[10],研究了共轭聚合物/ C_{60} 体系在溶液中的光诱导电子转移速度常数和可逆电子转移速度常数,研究了分子结构、分子构型及复合体系对以上过程的影响等.这些基础研究对于设计、合成共轭聚合物及器件的制作提供了理论和实验依据.

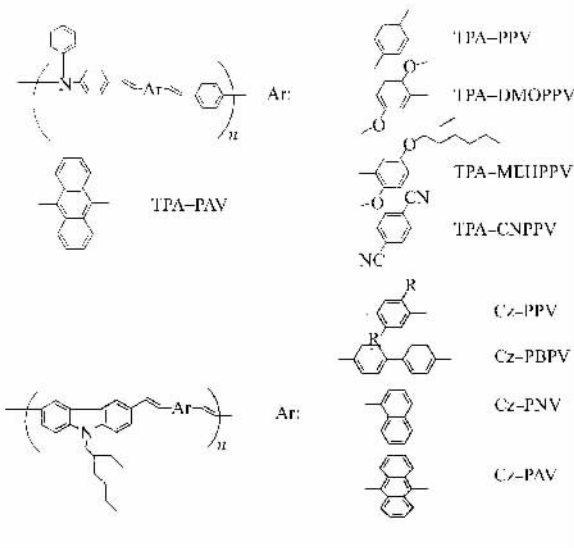


图 4 含三苯胺(TPA)或咔唑(Cz)的共轭聚合物结构式

加 C_{60} 的情况相比,有了很大的提高,所有数据见表 1.结果表明,通过 C_{60} 与共轭聚合物的复合可以提高光伏打电池的效率.如果能改进 C_{60} 的溶解度,增加 C_{60} 组分的比例,效率还可以提高.

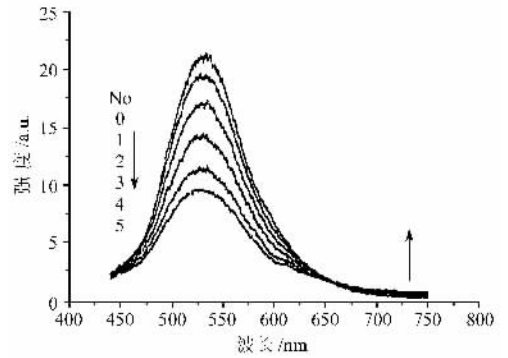


图 6 C_{60} 对 TPA - PAV 的荧光猝灭

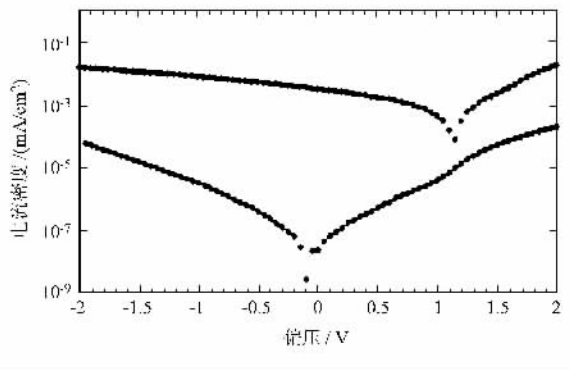


图 5 $I - V$ 曲线(TPA - MEHPPV/ C_{60} 复合体系)

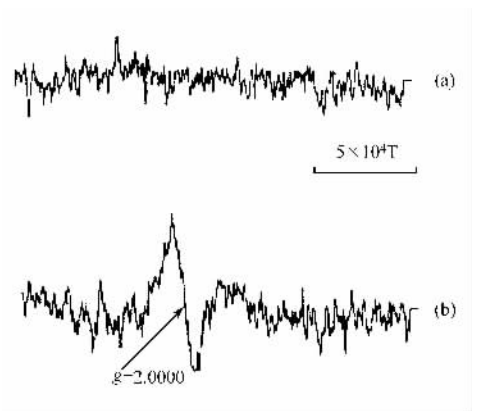


图 7 (a) TPA - PAV 的 ESR ;
(b) TPA - PAV/ C_{60} 的 ESR

3 机理探讨

为深刻理解 C_{60} 在复合体系中的作用机理,我们

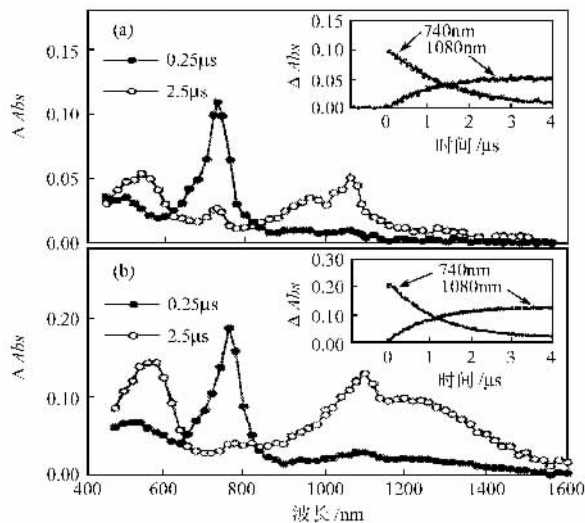


图8

(a) TPA-PBPV 的模型化合物与 C₆₀ 的瞬态吸收谱;
 (b) TPA-PBPV 的聚合物与 C₆₀ 的瞬态吸收谱

4 薄膜制备

作为新一代的光伏太阳能电池器件,薄膜的制备是非常重要的.我们除了对于一般聚合物溶液成膜,即甩膜、滴膜等方法进行了研究以外,还研究了利用自组装方法或 LB 技术成膜,并实现了原位制备共轭聚合物/无机 CdS 纳米粒子复合膜,对其光电响应进行了初步研究(见图9)^[11].

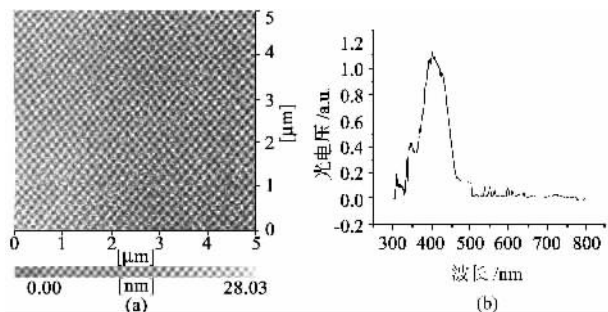


图9 (a) HPV 的自组装膜的 AFM 图 (b) HPV 的光电流响应图

我们还设计合成了一类超支化聚苯撑乙烯衍生物(HPV)^[12]其结构如图 10 所示,该类分子既具有树枝状分子的结构特点,又具有共轭聚合物的性质.因为它具有特殊的含有空腔结构的空腔构型,通过修饰联接单元和端基基团,可以调控它的性质,以及实现与无机纳米粒子或 C₆₀ 的复合^[13].对以吡啶或二甲基苯胺为端基的超支化聚合物,我们制备了 LB 膜和自组装膜,并对其光电性质进行了研究.

5 结论

我们合成了两类多种共轭聚合物材料:一类为

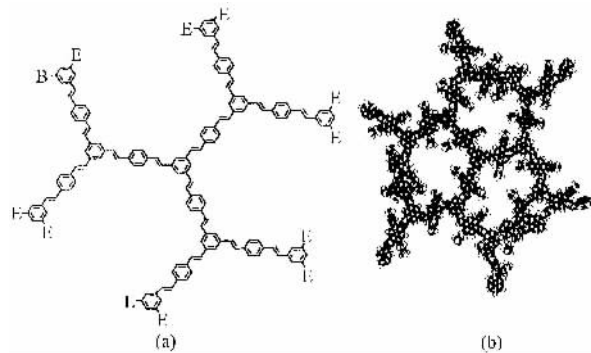


图10

(a) HPV 的分子结构示意图;
 (b) HPV 分子的空间结构

带有空穴传输基团的交替共聚物,一类为带有共轭联结基团的超支化聚合物.以共轭聚合物和 C₆₀ 复合体系为活性介质,构建了光伏太阳能电池,并与无 C₆₀ 掺杂体系进行了对比.为了深入理解光诱导电荷分离的机理,通过稳态及动态光谱技术和 ESR 等方法进行了研究.研究了 LB 膜、自组装膜等成膜技术,以及这类超薄膜的光电性质等.

参 考 文 献

[1] Peter K H Ho , Thomas D S , Friend R H *et al.* *Science* , 1999 , 285 : 233
 [2] 黄红敏, 贺庆国, 蔺洪振等. 感光科学与光化学 2002 , 20 (1) : 69 [Huang H M , He Q G , Lin H Z *et al.* *Photographic and Photochemistry* 2002 , 20 (1) : 69 (in Chinese)]
 [3] Brabec C J , Sariciftci N S , Hummelon J C. *Advanced Functional Materials* , 2001 , 11 (1) : 15
 [4] Yu G , Gao J , Hummelon J C *et al.* *Science* , 1995 , 270 : 1789
 [5] Fromberz T , Padinger F , Gebeyehu D *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells* , 2000 , 63 : 61
 [6] Zheng M , Bai F L , Zhu D B. *Polym. Adv. Technol.* , 1999 , 10 : 476
 [7] Zheng M , Bai F L , Zhu D B. *J. Appl. Polym. Sci.* , 1999 , 74 : 3351
 [8] Zheng M , Bai F L , Li F Y *et al.* *J. Appl. Polym. Sci.* , 1998 , 70 (3) : 599
 [9] Yang J L , Lin H Z , Bai F L *et al.* *Macromol. Chem. Phys.* , 2001 , 202 : 1824
 [10] Onodera H , Araki Y , Ito O *et al.* *J. Phys. Chem. A* , 2001 , 105 : 7431
 [11] Zhai J , He Q G , Bai F L *et al.* *J. Phys. Chem. B* , 2001 , 105 : 4094
 [12] He Q G , Lin T , Yang J L *et al.* *Polym. Adv. Technol.* , 2002 , 13 : 196
 [13] Yang J L , Lin H Z , He Q G *et al.* *Langmuir* , 2001 , 17 : 5978