

编者按:能源是目前世界上人们最为关注的问题之一。地球上已探明的化学燃料能源,如石油、天然气、煤等,日趋枯竭。同时化学燃料能源的使用,有毒气体和温室气体的大量排放对生态环境产生了严重的破坏。针对于此,众多国家纷纷提出了各自的绿色再生能源计划。太阳能是目前世界上可以开发的最大能源,而且洁净无污染,日益成为绿色能源的首选。光伏器件可以直接将太阳能转化成电能,是太阳能利用的重要手段之一。本刊高度概括地介绍了各种光伏器件(包括无机半导体、有机和有机/无机复合等光伏器件)的发展历程、工作原理、工作特色,及其研究现况和应用前景,以飨读者。

有机太阳能电池研究进展*

曲波^{1,†} 张世勇¹ 谢星¹ 陈志坚^{1,††} 肖立新¹ 龚旗煌^{1,†††} 李福山² 郭太良²

(1 北京大学物理学院 人工微结构和介观物理国家重点实验室 北京 100871)

(2 福州大学 光电显示技术研究所 福州 350002)

摘要 为了减轻当前能源危机所带来的压力,各国在太阳能电池等清洁能源领域投入了大量的人力、物力和财力。由于有机太阳能电池具有独特的优点(有机材料易于修饰,器件制备方法简便且可制备出柔韧器件),并且随着相关研究的深入,有机太阳能电池的能量转换效率逐步得到提高,这昭示了有机太阳能电池商业化的美好前景,目前已经有大批科研工作者投身于有机太阳能电池领域的研发工作。文章从太阳能电池小分子材料、聚合物材料和提高有机太阳能电池能量转换效率的方法这三方面入手,对有机太阳能电池领域进行综述。

关键词 光学,有机太阳能电池,综述,小分子,聚合物,光伏,异质结构

Solar cells based on organic materials

QU Bo^{1,†} ZHANG Shi-Yong¹ XIE Xing¹ CHEN Zhi-Jian^{1,††} XIAO Li-Xin¹
GONG Qi-Huang^{1,†††} LI Fu-Shan² GUO Tai-Liang²

(1 *State Key Laboratory for Artificial Microstructures and Mesoscopic Physics, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

(2 *Institute of Optoelectronic Display, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China*)

Abstract Recently, more and more effort has been devoted to organic solar cells because of their many advantages, such as ease of fabrication, low cost, flexibility, etc. As their power conversion efficiency increases, they have the potential to become efficient solar energy converters. A review of organic solar cells is presented with regard to materials based on small molecule and polymer, as well as possible methods for optimizing the photovoltaic energy conversion efficiency.

Keywords optics, organic solar cells, review, small molecule, polymer, photovoltaic, heterojunction

1 引言

在化石能源日趋枯竭的今天,人们把目光越来越多地投到研究和开发非化石能源领域中。有机太

* 国家自然科学基金(批准号:60907015,10934001,10821062)、
国家重点基础研究发展计划(批准号:2009CB930504,
2007CB307000)资助项目

2010-08-31 收到

† 通讯联系人, Email: bqu@pku.edu.cn

†† 通讯联系人, Email: zjchen@pku.edu.cn

††† 通讯联系人, Email: qhgong@pku.edu.cn

太阳能电池(organic solar cells, OSCs)领域就是目前研究的热点之一,因为有机太阳能电池有着自身的优点:主体有机材料可以通过不同的分子修饰,优化有机材料的光伏性能;器件的制备方法简便,成本低廉;易于制备出大面积且柔韧性好的有机光伏器件.早在上世纪70年代,人们就观察到有机小分子的光生伏打效应^[1].之后,聚合物太阳能电池也随之诞生^[2],但当时所制备的太阳能电池效率还很低,远远不能满足商业化需求.直到1986年,美国Eastmen Kodak公司的邓青云博士将双层异质结构引入到太阳能电池结构中,器件效率才得到了大幅度提高,人们也看到了有机太阳能电池商业化的美好前景^[3].现阶段,有机太阳能电池的研究主要着眼于两个大方向,即新型有机功能材料的研究、开发与有机光伏器件结构的优化.这两个方面相辅相成,共同提高了有机太阳能电池的光伏性能.

2 有机太阳能电池的研究进展

按照主体有机材料区分,可以将有机太阳能电池分为小分子型太阳能电池和聚合物型太阳能电池.因此,本文按照太阳能电池小分子材料、聚合物材料和提高太阳能电池能量转换效率的方法对这三部分分别进行介绍.

2.1 应用于有机太阳能电池的小分子材料

小分子光伏材料由于具有纯度高、易合成等优点,成为研究光伏器件基本原理的理想材料之一^[4].小分子光伏材料一般采用热蒸镀方法制备器件,部分可溶性小分子也可以采用溶液旋转甩膜法、喷涂法、自组装法、推膜法和丝网印刷等方法.概括地讲,小分子光伏材料主要分为5类:酞菁类材料、液晶材料、稠环芳香化合物、噻吩寡聚物和三苯胺及其衍生物等.图1列举了具有代表性的各类小分子光伏材料的分子结构^[5],下面逐一进行介绍.

2.1.1 酞菁类材料

酞菁类化合物是典型的p型有机半导体,具有大 π 键.酞菁类化合物的主要吸收峰一般位于600—800nm的光谱区域内,恰好与太阳光谱的最大峰位相匹配,故此类材料比较适合作为给体材料(donor, D)吸收光能.董长征等人系统研究了苝类化合物PTC(见图1)分别与酞菁化合物MPc(如InClPc, VOpc, GaClPc, TiOPc, H₂Pc和ZnPc)组成的双层有机p-n结太阳能电池的光伏性能.实验发现,通过改变酞菁中心的金属离子,可以有效地

改善整个太阳能电池的光伏性能.在白光(52mW/cm²)照射下, H₂Pc, ZnPc作为给体材料制备的太阳能电池,其光伏性能并不理想.基于GaClPc或InClPc的光伏电池的能量转换效率则分别达到0.104%和0.2%,填充因子(fill factor, FF)分别为0.41和0.43.基于CuPc/C₆₀(C₆₀的结构如图1所示)的光伏器件,其最大能量转换效率达到4.2%.另外,用酞菁类材料制备的光伏电池,其转换效率还受材料晶形的影响,因为光生载流子的产率与晶形密切相关^[6].

2.1.2 液晶材料

2001年, Schmidt-Mende等人^[7]在*Science*杂志上首次报道了用共轭盘状液晶分子HBC-PhC₁₂(见图1)作为电子给体材料,苝类化合物PTCDI(见图1)作为电子受体材料(acceptor, A),通过旋转甩膜的方法制备太阳能电池器件.实验发现,在波长为490nm的弱光照射下,光伏器件的外量子效率达到34%.随着光强的逐渐增大,器件的性能呈迅速降低的态势.

2.1.3 稠环芳香化合物

稠环芳香化合物具有共轭结构,利于载流子的迁移.1986年,邓青云等人基于稠环芳香衍生物PV(也称作PTCBI,见图1)和酞菁铜,制备了双层异质结光伏器件,其能量转换效率达到0.9%(模拟一个太阳光照条件下)^[3].此外,并四苯(Tetracene,见图1)以及并五苯(Pentacene,见图1)都可作为良好的给体材料应用于太阳能电池中.基于并四苯/C₆₀和并五苯/C₆₀作为活性层,制备的双层异质结器件的效率分别达到了2.2%^[8]和1.6%^[9].

2.1.4 噻吩寡聚物

在寡聚噻吩的两端引入强吸电子基团二氰基乙烯基(DCV)后,得到受体—给体—受体体系DCV5T材料(见图1),该材料使寡聚噻吩的能隙下降了0.7eV.文献^[10]指出,基于DCV5T和C₆₀制备的双层异质结器件,其能量转换效率达到3.4%.

2006年, Sun等人合成了新型“X”状噻吩寡聚物X-OT(见图1).在这类材料的合成过程中,可以有效地调节噻吩支链的长度,达到优化材料光伏性能的目的.实验发现,材料中的噻吩环越多,光伏性能越好,这主要是因为噻吩支链越长, π 电子的共轭性就越好,材料的光谱吸收范围就越宽;同时,噻吩支链越长还可以进一步优化材料的成膜性能.目前,基于给体材料X-OT制备的光伏器件,在100mW/cm²的模拟太阳光照射下,其能量转换效率为0.

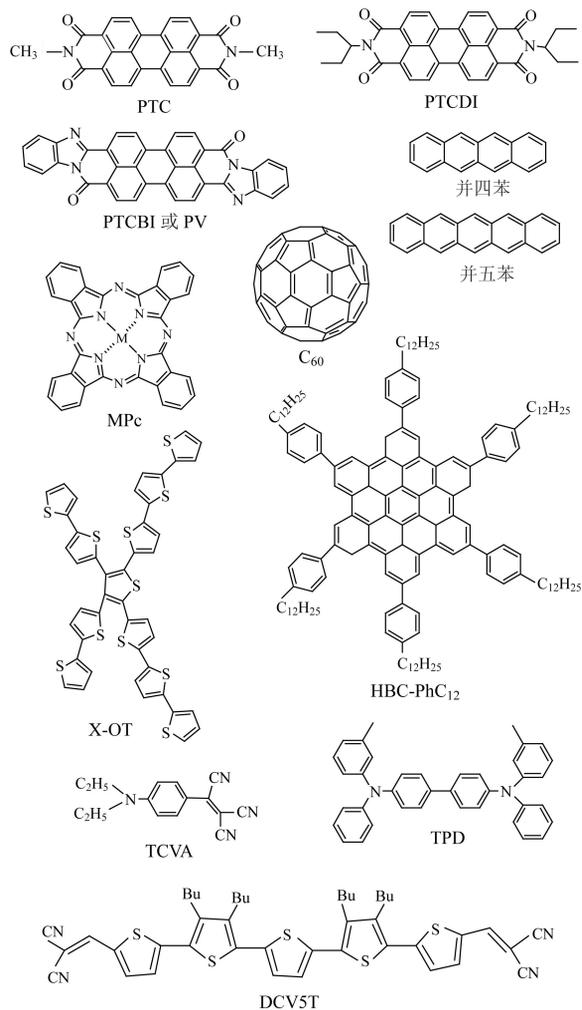


图1 几种具有代表性的小分子光伏材料的分子结构示意图

8%^[11]. 此外, 还有以 Si 为核心的星状材料, 也是光伏性能较好的电子给体材料^[12].

2.1.5 三苯胺及其衍生物

三苯胺及其衍生物是传统的空穴传输材料, 在有机太阳能电池中一般作为给体材料. 三苯胺类小分子材料具有高度的非共平面性, 可形成各向同性的三维网状结构. 在三苯胺类小分子结构中加入吸电子基团, 可有效降低材料的氧化电势, 从而增大光伏器件的开路电压(V_{oc}). 吸电子基团的引入还可以减小三苯胺类小分子的最高占有分子轨道能级(HOMO)与最低未占有分子轨道能级(LUMO)的能级差 E_g (energy band gap), 增大该类材料对太阳光的吸收能力^[13]. 在文献^[14]中报道, 含有强吸电子基团的一级苯胺 TCVA(见图1)与硅制备的有机/无机杂化光伏器件, 其能量转换效率可达 3.1%. T. Osasa 等人则报道了 TPD(见图1)等芳胺类材料作为给体制备的光伏器件. 实验发现, TPD 与 C_{60} 构成双层异质结器件, 当经过 140°C 退火处理

后, 器件的短路电流(I_{sc})较退火前提高了约 3 倍, 能量转换效率达到了 1.08%^[15].

2.2 应用于有机太阳能电池的聚合物材料

应用于有机太阳能电池的聚合物结构中一般含有双键或多环芳烃, 这些 π 共轭体系具有较高的载流子迁移率, 利于传导空穴. 聚合物材料的能级是否能与受体材料(如 C_{60} , $PC_{61}BM$ 和 $PC_{71}BM$ 等)的能级较好地匹配, 是影响光伏器件性能的重要原因. 图2是聚合物与受体材料($PC_{61}BM$ 和 $PC_{71}BM$)的能级示意图与分子结构. 聚合物的能级宽度 ΔE_1 (即 E_g) 决定了吸收太阳光的光谱范围. 由于太阳光能量中含有较多红外光成分, 因此开发窄带聚合物给体材料成为当前有机太阳能电池研究的热点之一. 在图2中, 聚合物材料的 HOMO 能级与受体材料的 LUMO 能级(以 $PC_{61}BM$ 为例)之差为 ΔE_2 , 该参数的大小直接决定了开路电压的大小. 聚合物材料的 HOMO 能级越低, ΔE_2 的数值越大, 则光伏器件的开路电压越大. 聚合物材料与受体材料的 LUMO 能级之差(ΔE_3)决定了激子分离的驱动力大小, 为了使激子有效地分离为电子和空穴, ΔE_3 的数值应不小于 0.3eV. 因此, 聚合物材料的 HOMO 与 LUMO 的能级大小直接决定了太阳能电池的光伏性能. 人们为了调控给体材料的能级, 合成了一批光伏性能优良的聚合物材料, 大致可分为 3 类: 聚苯撑乙烯(PPV)及其衍生物材料, 聚噻吩衍生物材料和 D-A 型共聚物材料.

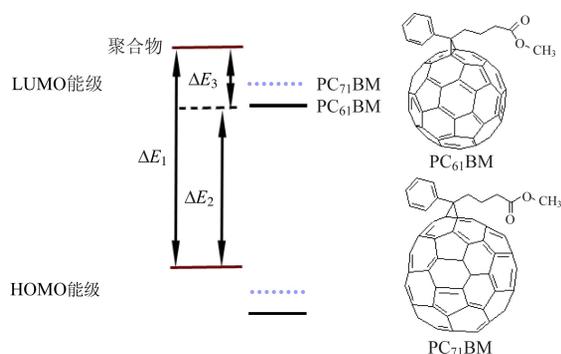


图2 聚合物与受体材料($PC_{61}BM$ 和 $PC_{71}BM$)的能级示意图与分子结构

2.2.1 PPV 及其衍生物材料

PPV 是较早应用于太阳能电池中的聚合物材料^[16]. PPV 的分子结构如图3所示. 然而, PPV 在有机溶剂中的溶解度有限, 这个特点在一定程度上限制了 PPV 在太阳能电池中的应用. 为了改善其溶解性, 人们在 PPV 的苯环上接入烷氧基支链, 得到材料 MEH-PPV(见图3), 较好地改善了原有材料

在有机溶剂中的溶解度,方便了光伏器件的制备.实验发现,基于 MEH-PPV:PC₆₁BM(质量比为 1:4)的光伏器件,其能量转换效率达到 1.3%^[17]. Shaheen Sean E. 等人对 PPV 进行进一步修饰,得到了聚合物材料 MDMO-PPV(见图 3),该材料改善了混合膜层的表面形貌和成膜质量,器件效率提高到了 2.5%^[18].

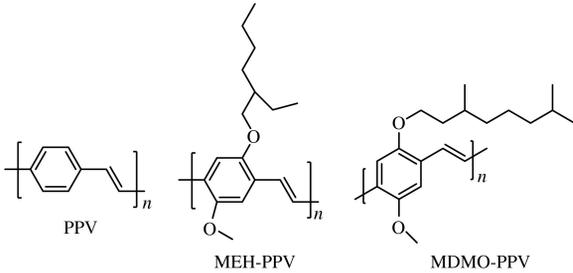


图 3 PPV 及其衍生物分子结构示意图(下标 n 表示聚合物中重复单元的个数)

然而,由于 PPV 的禁带宽度比较大($\sim 2.2\text{eV}$),导致 PPV 及其衍生物普遍存在吸收光能效率较低的缺陷,从而在一定程度上影响了有机光伏器件的能量转换效率.

2.2.2 聚噻吩衍生物材料

2005 年,Heeger 研究小组发现,基于聚噻吩材料 P3HT(见图 4)的光伏器件经过退火处理,器件效率达到 5%^[19]. 退火过程可以改变有机膜层的相分离程度,从而优化有机材料中激子分离和载流子传输. Ioana R. Gearba 等人^[20] 则基于热致互连 P3HT 材料制备了性能优良的光伏器件,该材料的空穴迁移率较普通 P3HT 材料提高了 5 倍,器件效率也提高到原来的 3 倍.

Yao-Te Chang 等人^[21] 凭借格林尼亚置换(Gri-gnard metathesis)聚合方法,得到了一系列带有共轭菲基咪唑支链的聚噻吩衍生物. 支链的引入有效地提高了材料的共轭长度和热稳定性,并且调整了聚合物的能级结构,带宽也相应得到了降低. 实验结果表明,基于聚噻吩衍生物 P82(见图 4)的光伏器件,其短路电流密度达到 $14.2\text{mA}/\text{cm}^2$, 能量转换效率达到 2.8%.

2.2.3 D-A 型共聚物材料

D-A 型共聚物是近年来研究较多的一类材料,聚合物单元由一个疏电子基团(给体基团)和一个亲电子基团(受体基团)组成. 人们可以通过改变亲电子基团在聚合物结构中的比重,从而实现 HOMO 和 LUMO 能级位置的调制,进而得到能级匹配且能带宽度较小的聚合物材料. 表 1 和表 2 列出了 18

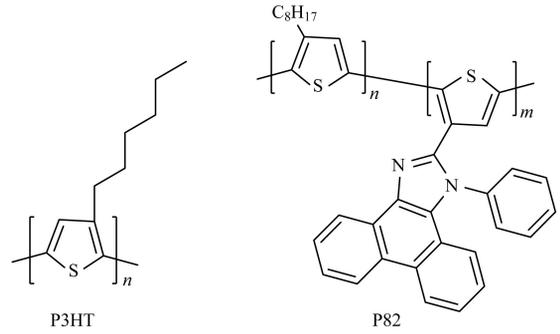


图 4 聚噻吩衍生物分子结构

种具有代表性的 D-A 型共聚物材料的各项实验参数,图 5 为 D-A 型共聚物材料的分子结构.

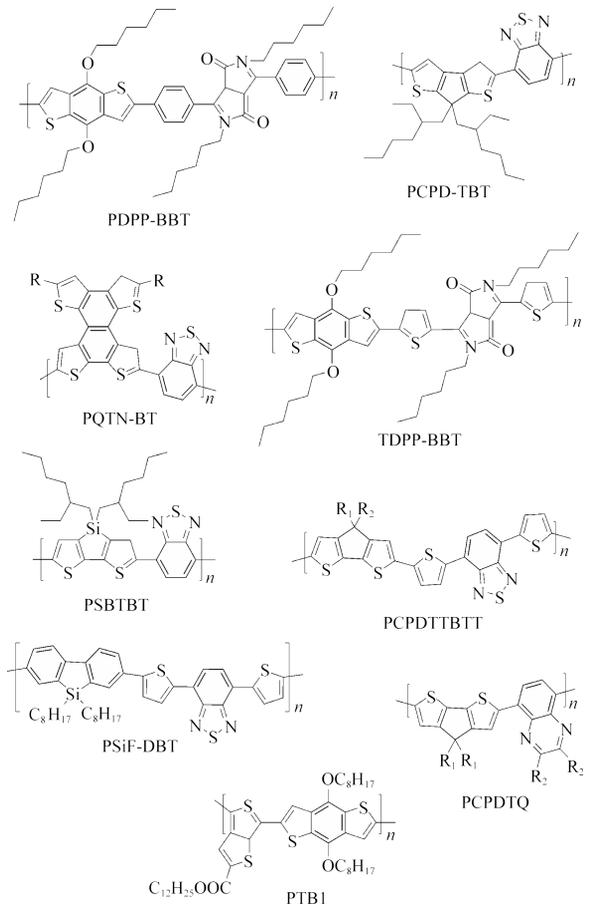


图 5 D-A 型共聚物材料的分子结构

聚合物的 HOMO 与 LUMO 的能级位置是通过给体和受体的能级位置叠加而形成的. 人们可以对 D,A 两种单体做不同的修饰,改变单体的能级位置,从而调制共聚物的能带宽度与能级位置. 从表 1 中可以看出,这些材料的能带宽度 E_g 较 PPV(能带宽度为 2.1eV)与 P3HT(能带宽度为 2.1eV)都偏小,介于 $1.7-1.9\text{eV}$ 之间,而 TDPP-BBT 的 E_g 更是低至 1.46eV ^[22], 这使得基于 TDPP-BBT 的光伏

表 1 材料的吸收带宽、迁移率和能级参数

D-A 型 共聚物材料	n 型材料	吸收带宽 /nm	迁移率 /(cm ² /Vs)	HOMO /eV	LUMO /eV	能带宽度 E _g /eV
PCDTBT	PC ₇₁ BM	400—650	—	5.5	3.6	1.9
BisEH—PFDTBT	PC ₇₁ BM	400—600	5×10 ⁻⁵	5.5	3.6	1.9
BisDMO—PFDTBT	PC ₇₁ BM	400—600	7×10 ⁻⁵	5.5	3.6	1.9
PFDCN	PC ₇₁ BM	300—600	5.27×10 ⁻⁴	5.3	3.43	1.87
PF PDT	PC ₇₁ BM	300—650	1.16×10 ⁻³	5.26	3.5	1.76
PBDTTT-E	PC ₆₁ BM	550—750	4×10 ⁻⁴	5.01	3.24	1.77
PBDTTT-C	PC ₆₁ BM	550—750	2×10 ⁻⁴	5.12	3.35	1.77
PBDTTT-CF	PC ₆₁ BM	550—750	7×10 ⁻⁴	5.22	3.45	1.77
PTB7	PC ₇₁ BM	550—750	5.8×10 ⁻⁴	5.15	3.31	1.78
PDPP-BBT	PC ₇₁ BM	300—600	3.2×10 ⁻⁵	5.47	3.74	1.73
TDPP-BBT	PC ₇₁ BM	300—800	6.3×10 ⁻⁵	5.15	3.69	1.46
PQTN-BT	PC ₆₁ BM	400—780	1.3×10 ⁻⁵	5.38	3.77	1.61
PCPD-TBT	PC ₇₁ BM	400—800	2×10 ⁻³	5.3	3.57	1.73
PCPDTTBT	PC ₆₁ BM	500—700	2×10 ⁻⁴	—	—	—
PCPDTQ	PC ₆₁ BM	500—700	1×10 ⁻⁴	—	—	—
PSiF—DBT	PC ₆₁ BM	500—650	1×10 ⁻³	5.39	3.57	1.82
PSB-TBT	PC ₇₁ BM	380—800	3×10 ⁻³	5.05	3.27	1.78
PTBI	PC ₇₁ BM	400—750	4.5×10 ⁻⁴	4.9	3.2	1.7

表 2 有机太阳能电池的性能指标

D-A 型 共聚物材料	LUMO(D) -LUMO(A)/eV	LUMO(A) -HOMO(D)/eV	开路电压 V _{oc} /V	短路电流密度 I _{sc} /(mA/cm ²)	填充因子 FF/(%)	能量转换效率 PCE/(%)	文献
PCDTBT	0.4	1.5	0.88	10.6	66	6.1	[23]
BisEH-PFDTBT	0.4	1.5	0.95	8.4	44	3.5	[28]
BisDMO-PFDTBT	0.4	1.5	0.97	9.1	51	4.5	[28]
PFDCN	0.57	1.3	0.99	9.62	50	4.74	[29]
PF PDT	0.5	1.26	0.99	9.61	46	4.37	[29]
PBDTTT-E	1.06	0.71	0.62	13.2	63	4.8	[30]
PBDTTT-C	0.95	0.82	0.7	14.7	64	6.3	[30]
PBDTTT-CF	0.85	0.92	0.76	15.2	66.9	7.4	[30]
PTB7	0.69	1.15	0.74	14.5	68.97	7.4	[24]
PDPP-BBT	0.26	1.47	0.78	3.73	52	1.57	[22]
TDPP-BBT	0.31	1.15	0.74	6.72	56	2.78	[22]
PQTN-BT	0.53	1.08	0.76	5.02	53.1	2.03	[31]
PCPD-TBT	0.43	1.3	0.65—0.7	11	47	3.2	[27]
PCPDTTBT	—	—	0.6	—	42	2.1	[32]
PCPDTQ	—	—	0.64	—	48	0.74	[32]
PSiF-DBT	0.73	1.09	0.9	9.5	50.7	5.4	[25]
PSB-TBT	0.73	1.05	0.68	12.7	55	5.1	[26]
PTBI	0.8	0.9	0.56	15	65	5.3	[33]

器件,其吸收带宽拓展为 300—800nm,涵盖了可见光和近红外区域.有机材料的宽吸收带无疑是制备高效光伏器件的前提.

激子分离驱动力由 n 型材料和 p 型材料的 LUMO能级差提供,激子分离驱动力能级差的理论值为 0.3eV.从表 2 可以看到,对于 PDPP-BBT 和 TDPP-BBT 两种材料^[22],激子分离驱动力的不足(前者为 0.26eV,后者为 0.31eV)直接导致了较低的量子效率(入射单色光子—电子转化效率 IPCE 只有 30—40%).而 PCDTBT^[23]和 PTB7^[24]的激子分离驱动力能级差分别为 0.4eV 和 0.69eV,可以有效地将空穴和电子分离开,从而提高器件中的空穴和电子浓度.

PSiF-DBT 材料中的 Si 原子取代了 C 原子,从而提高了材料的迁移率,基于这种材料的器件效率达到了 5.4%^[25],而材料 PSB-TBT 则是集 PCPD-TBT 的高吸光效率和 PSiF-DBT 的高迁移率于一身,吸收边不仅达到了 800nm,而且迁移率也达到了 $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$,基于 PSB-TBT 的光伏器件,能量转换效率为 5.1%^[26].

2.3 提高有机太阳能电池能量转换效率的方法

我们已经从材料的角度,对有机太阳能电池进行了综述性介绍.接下来,我们从器件的角度,就如何提高电池的能量转换效率展开论述.概括起来,目前主要可以通过如下 4 种渠道来有效提高有机太阳能电池的光伏性能.

2.3.1 在有机功能层中引入微纳结构

受到太阳光的激发,有机功能层内产生激子(exciton),激子的扩散长度为 10nm 左右,因此,有机功能层中电子给体和受体的间隔需在几十纳米的范围,才能有效地将电子和空穴分开,从而避免激子的复合.

为了解决上述问题,Jong Soo Kim 等人利用氧化铝模板(AAO),将纳米结构引入到有机功能层中(见图 6),大幅度地提高了电子给体(P3HT)和受体(C₆₀)的接触面积,有效地将空穴和电子分离并传输到器件的阳极和阴极.实验发现,P3HT 的主链取向与纳米棒的取向一致,这有效地提高了 P3HT 的导电性能.这种纳米结构太阳能电池的转换效率比 P3HT/C₆₀ 双层结构器件的转换效率提高了 7 倍^[34].此外,人们也将氧化锌(ZnO)纳米棒和酞菁铜(CuPc)纳米棒分别引入到太阳能器件的功能层中,都能有效提高器件效率^[35,36].

另一方面,人们也将电子受体材料制备成微纳

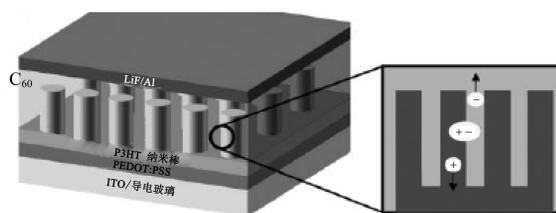


图 6 引入 P3HT 纳米棒的太阳能电池器件结构

结构引入到器件功能层中,起到了优化器件性能的作用.Zhanao Tan 等人将电子受体材料 PbSe 量子点与 P3HT 混合制备有机功能层材料,得到了高性能光伏器件^[37].在文献^[38]中,MEH-PPV 材料与电子受体材料 CdS 纳米棒构成太阳能电池的功能层,有效地降低了激子复合几率,提高了器件的光伏特性.

为了得到高质量微纳结构,纳米压印技术也被引入到有机太阳能电池的制备过程中.Wenjin Zeng 等人利用纳米压印技术,在给体材料 P3HT 和受体材料 EV-BT 的接触面上制备出微纳结构,提高了给体和受体的接触面积,增大了器件的光电流,进而提高了电池效率^[39].纳米压印技术制备的器件结构如图 7 所示.在文献^[40]中,同样也是利用纳米压印技术提高电池器件性能的.

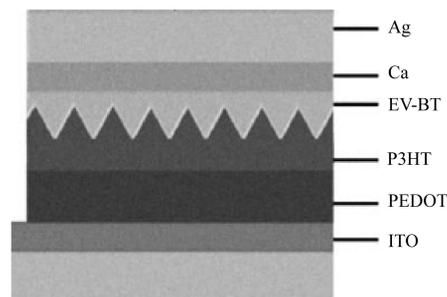


图 7 纳米压印技术制备的器件结构示意图

为了进一步探索提高器件性能的方法,Doo-Hyun Ko 等人利用印刷技术(PRINT)^[41],将有机功能层 TDPTD:PCBM 制备成高度为 180nm、周期为 400nm 的二维光子晶体,图 8 为其扫描电子显微镜形貌图.基于此光子晶体制备的有机太阳能器件,光吸收效率和电学性质都有了明显的改善,其能量转换效率提高了 70%,开路电压和填充因子均提高了 10%^[42].John R. Tumbleston 等人同样利用光子晶体有效地提高了电池效率^[43].

Forrest 小组巧妙利用倾斜蒸镀的方法,制备了纳米孔(纳米柱)点阵结构^[44].将 20nm 的 ClAlPc 蒸镀到 ITO 表面时,把 ITO 基板倾斜 60°,则在 ITO 表面形成无规的纳米孔(纳米柱),其尺度为

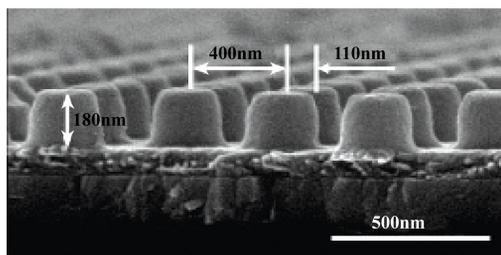


图8 光子晶体有机功能层形貌图

30nm左右. 倾斜蒸镀的ITO表面形貌如图9所示, 比通常垂直蒸镀增加了许多纳米孔(纳米柱)结构. 接下来, 他们又在纳米结构层上制备40nm的 C_{60} 充当电子受体材料, C_{60} 材料较好地填充到AlAlPc纳米孔内. 这种方法得到的电子给体、受体材料的接触面积是通常方法(垂直蒸镀)的2倍左右, 器件的外量子效率也接近提高到通常方法的2倍.

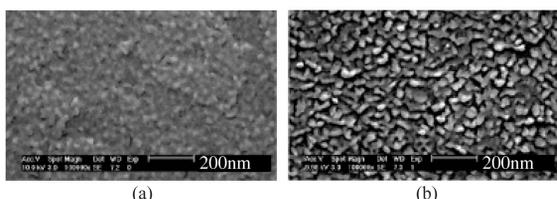


图9 (a)垂直蒸镀(0°)和(b)倾斜蒸镀(60°)的ITO表面扫描电子显微镜形貌图

2.3.2 对有机功能层进行掺杂

为了优化混合膜层P3HT:PCBM中二者的相分离和P3HT的结晶化, 在文献[45, 46]中, 将十二烷硫醇掺杂到有机功能层P3HT:PCBM中, 实验发现, 当掺杂浓度为2%时, 器件效率提高了3倍, 并且当P3HT与PCBM的质量比为1:2时, 掺杂十二烷硫醇对提高器件性能的效果最为明显. Liming Liu等人^[47]将单壁碳纳米管掺杂到有机功能层P3HT:PCBM中, 实验结果表明, 当单壁碳纳米管的掺杂浓度较低(1%)时, 单壁碳纳米管能有效改善功能层的导电能力和提高载流子的迁移率; 但是, 当单壁碳纳米管的掺杂浓度较高时, 其金属性导致功能层中的电子和空穴复合, 进而降低了器件的能量转换效率. 对于多壁碳纳米管, 当其在功能层P3HT:PCBM中的掺杂比例达到0.01wt%时, 器件效率比未掺杂的参照器件提高了29%^[48]. 究其原因, 是由于多壁碳纳米管的掺入, 使混合层中P3HT的主链伸展开, 并且P3HT主链获得更好的取向性, 从而具有较高的光吸收效率, 改善了器件光伏性能. 为了改善有机功能层的光伏特性, 向有机功能层掺杂的材料还有小分子 Alq_3 , ZnPc, SiPc, 癸烷二茂钴以及二苯基蒽等^[49-52].

2.3.3 器件结构中加入缓冲层

在有机太阳能电池的膜层结构中, 人们经常通过加入阳极缓冲层或者阴极缓冲层, 进一步平衡载流子浓度, 提高器件的光伏性能. 下面, 我们就阳极缓冲层和阴极缓冲层两个方面分别展开论述.

(1) 阳极缓冲层

现阶段, 最常用的阳极缓冲层是PEDOT:PSS. 在清洗过的氧化铟锡(ITO)导电玻璃上甩膜一层PEDOT:PSS, 可以有效改善ITO的表面粗糙度, 同时, 还可以提高空穴由有机功能层向阳极的注入效率. Hou Yan-Bing小组在甩膜PEDOT:PSS的同时, 在器件上施加了一个静电场, 实验发现, 加入静电场可以有效改善阳极与空穴传输层的接触, 进而提高器件的短路电流和能量转换效率^[53]. Jun Yan等人则利用电化学合成的方法制备了阳极缓冲层PEDOT:PSS, 器件性能也有一定的改善^[54].

实验发现, 将小分子材料、金属纳米颗粒或氧化物纳米颗粒掺杂到PEDOT:PSS中, 都能起到改善PEDOT:PSS空穴传输能力的作用. Tsung-Syun Huang等人将甘油掺杂到PEDOT:PSS中, 其导电能力得到了有效提高, 短路电流提高了24%, 但当甘油的掺杂浓度高于30mg/ml时, 掺杂甘油的PEDOT:PSS膜层质量变差, 从而阻碍了器件性能的优化^[55]. Fang-Chung Chen等人将金纳米颗粒掺杂到PEDOT:PSS中, 利用金纳米颗粒的局域表面等离子共振效应, 提高了有机功能层中的激子产生效率和空穴、电子分离的几率, 短路电流和填充因子均得到提高^[56]. N. G. Semaltianos等人则将氧化锌纳米颗粒掺入到PEDOT:PSS膜层中, 使得PEDOT:PSS高分子主链得以较好的伸展, 掺杂后的PEDOT:PSS膜层的电导率提高了2倍左右^[57].

Bonan Kang等人将有机物聚四氟乙烯(PTFE)作为缓冲层制备到器件中, 开路电压和短路电流同时增加, 实验证明, PTFE是一种廉价且稳定的有机物缓冲层材料^[58].

除了用有机物外, 人们还大量使用氧化物作为阳极缓冲层. 在文献[59-62]中, 都是将氧化钼膜层作为阳极缓冲层, 有效降低了阳极费米能级与功能层HOMO能级之间的势垒, 提高了空穴由有机层向阳极的传输能力, 从而平衡整个器件的载流子迁移率. 另外, 氧化锌^[63]、氧化钛^[64]、氧化钨^[65]和氧化钒^[66]等氧化物膜层也被作为阳极缓冲层广泛应用于有机太阳能电池器件中.

Franky So小组在有机太阳能电池中制备了双

层阳极缓冲层,能量转换效率比使用单层 PEDOT:PSS 缓冲层提高了 53%。他们将氧化钼层和聚合物 TFB 层制备在阳极和有机功能层之间,不但有效阻碍了电子传输,而且改善了空穴由功能层到阳极的传输能力^[67]。在文献^[68,69]中,也是利用双层阳极缓冲层来改善器件光伏性能的。

(2) 阴极缓冲层

在功能层与阴极之间制备阴极缓冲层,可以有效改善电子由功能层向阴极的传输能力,从而平衡器件中的载流子浓度。目前, LiF 作为阴极缓冲层被广泛应用到有机电池器件中^[68,70-72]。但是, LiF 膜层的厚度必须精确控制在 0.5nm 左右,才能起到阴极缓冲层的作用,否则将阻碍电子向阴极的传输,破坏器件性能。精确制备超薄 LiF 膜层,对于器件的制备工艺提出了较高的要求。因此,寻找对膜层厚度要求不苛刻的阴极缓冲层材料,进一步降低制备工艺的难度,就成为现阶段的研究热点之一。

Huang-Zhong Yu 等人将有机物 C₆₀ 作为阴极缓冲层制备到功能层与阴极之间^[73],实验发现, C₆₀ 膜层不仅能有效阻挡空穴的传输,而且能防止有机功能层与金属阴极之间的化学反应,延缓了氧气对有机功能层的渗透氧化。因此, C₆₀ 缓冲层的加入,提高了器件的转换效率,延长了器件的工作寿命。文献中经常提到的用作阴极缓冲层的有机材料还有 BCP^[74,75], Alq₃^[76,77], Bphen^[77,78] 以及聚苄衍生物 PF-EP 和 WPF-oxy-F 等^[79,80]。

另外,氧化物膜层也经常作为有机太阳能电池的阴极缓冲层。Dong Hwan Wang 等人将氧化钛膜层制备在有机功能层与阴极之间,器件的热稳定性能明显提高^[81]。人们还发现,使用纳米多孔氧化钛作为阴极缓冲层,可以进一步改善器件光伏性能^[82]。文献^[83,84]还指出,氧化锌膜层和氧化锌纳米颗粒也是较好的阴极缓冲层。我们课题组在实验中发现,将 3nm 氧化锰作为阴极缓冲层引入到器件中,器件的能量转换效率比 LiF 作为阴极缓冲层的参比器件提高了 12%,且器件的稳定性也得到提高^[85]。

2.3.4 有机太阳能器件阳极的优化处理

现阶段,有机光伏器件的阳极材料多选用 ITO,为进一步优化 ITO 阳极,人们对其进行了一系列的优化处理工作。David A. Rider 等人在 ITO 表面修饰了一层噻吩硅烷,有效提高了电荷迁移率和器件的能量转换效率^[86]。在文献^[87]中,则是通过在 ITO 表面自组装氨基硅烷来优化 ITO 阳极

的。Y. M. Kang 等人向 ITO 中掺杂了不同计量的氧化铯,实验发现,当掺杂比例为 3.0wt% 时,修饰后的 ITO 膜层结晶温度大于 200°C,表面形貌较为平整,导电能力也得到了提高^[88]。此外,利用液氮和盐酸也可以有效优化 ITO 阳极^[89,90]。

然而,ITO 中所含的铟元素为稀缺资源,地球含量有限。因此,人们正在寻找可以替代 ITO 的氧化物薄膜充当器件的阳极。实验发现,掺杂铝的氧化铟^[91-93]和掺杂钨的氧化锡^[94]都可以在一定程度上提高光伏器件的性能。

除了氧化物之外,一部分有机材料也具有作为器件阳极的潜力。在文献^[95-97]中提到,将聚合物 PEDOT 作为器件阳极,可以在一定程度上提高器件的光伏性能。Youn Soo Kim 等人将氧化硅掺杂到 PEDOT 中,制备出了兼具高透光性和低表面电阻的阳极^[98]。此外,被作为阳极的有机物还有碳纳米管^[99,100]和石墨烯^[101,102]。有机物以其良好的柔韧性,为制备柔韧光伏器件奠定了基础。

为得到兼具高透光性和良好导电能力的阳极,人们还将氧化物/金属/氧化物三层结构引入到光伏器件的阳极中。众所周知,阳极中金属层的加入可以有效改善阳极的导电能力,但如果金属层太厚,则会牺牲阳极的透光能力,从而降低器件的能量转换效率。因此,只有当金属膜层达到某一恰当厚度时,这种三层结构阳极的导电能力和透光能力才能同时得到优化。M. Chakaroun 等人研究了 ITO/Ag/ITO 作为阳极的器件光伏性能。当 ITO 膜厚均为 50nm,银膜厚度为 8nm 时,阳极 ITO/Ag/ITO 的面电阻达到 15Ω/□,光透过率高达 90% (波长 550nm 的光入射)^[103]。此外, MoO₃/Ag/MoO₃^[104], Ga-doped ZnO (掺杂镓的氧化锌, GZO)/Ag/GZO, Al-doped ZnO (掺杂铝的氧化锌, AZO)/Ag/AZO^[105], In-doped ZnO (掺杂铟的氧化锌, IZO)/Ag/IZO 和 IZO/Au/IZO^[106]等三层阳极也被广泛应用到有机太阳能电池器件中。

3 结论

有机太阳能电池的主体材料一般为非晶态的小分子或聚合物,其载流子传输性能虽然逊于无机材料,但有机太阳能电池有着自身的优势:有机分子易于修饰;可通过甩膜、推膜、丝网印刷、喷涂、自组装和热蒸镀等方法制备器件,方法简便易行;将主体材料制备到柔性衬底上,易于得到柔韧且大面积的光

伏器件. 有机太阳能电池的诸多优点正吸引着越来越多的科技工作者投身到相关的研究中. 我们相信, 在不久的将来, 有机太阳能电池的能量转换效率将达到实用化需求, 有机光伏器件的应用前景一片光明!

参考文献

- [1] Chamberlain G A. *Sol. Cells*, 1983, 8 :47
- [2] Rauscher U, Bassler H, Bradley D D C *et al.* *Phys. Rev. B*, 1990, 42:9830
- [3] Tang C W. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 48: 183
- [4] M Riede, T Mueller *et al.* *Nanotechnology*, 2008, 424001: 1
- [5] 密保秀, 高志强, 邓先宇等. *中国科学*, 2008, 38(11): 963
[Mi B X, Gao Z Q, Deng X Y *et al.* *Science in China*, 2008, 38(11):963(in Chinese)]
- [6] 董长征等. *感光科学与光化学*, 1995, 12(3): 274[Dong C Z *et al.* *Photographic Science and Photochemistry*, 1995, 12(3): 274(in Chinese)]
- [7] Scunidt-Mende L *et al.* *Science*, 2001, 293: 1119
- [8] Shao Y *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90: 103501-1
- [9] Pandey A K *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89: 213506-1
- [10] Schulze K *et al.* *Adv. Mater.*, 2006, 18: 2872
- [11] Sun X B *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 7702
- [12] Roncali J *et al.* *Thin Solid Films*, 2006, 511:567
- [13] Roquet S *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2006,128: 3459
- [14] El-Nahass M M *et al.* *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2007, 91: 1120
- [15] Osasa T *et al.* *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17: 2937
- [16] Marks R N, Halls J J M, Bradley D D C *et al.* *J. Phys. : Condens. Matter.*, 1994, 6 :1379
- [17] Zhang F L, Johansson M *et al.* *Synthetic Metals.*, 2003, 137: 1401
- [18] Shaheen Sean E *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78(6): 841
- [19] Ma Wanli, Yang Cuiying *et al.* *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15: 1617
- [20] Gearba Ioana R, Nam Chang-Yong *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95: 173307-1
- [21] Chang Yao-Te, Hsu So-Lin, Su Ming-Hsin *et al.* *Advanced Functional Materials*, 2007, 17:3326
- [22] Kanimozhi Catherine, Balraju P *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114: 3095
- [23] Park S H *et al.* *Nature Photonics*, 2009, 3: 297
- [24] Liang Y, Xu Z *et al.* *Adv. Mater.*, 2010, 22: E135
- [25] Wang Ergang, Wang Li *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92: 033307-1
- [26] Hou Jianhui, Chen Hsiang-Yu *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 16144
- [27] Mühlbacher David *et al.* *Adv. Mater.*, 2006, 18: 2884
- [28] Chen Mei-Hsin, Yang Yang *et al.* *Adv. Mater.*, 2009, 21: 4238
- [29] Huang Fei, Chen Kung-Shih *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131:13886
- [30] Chen Hsiang-Yu, Hou Jianhui *et al.* *Nature Photonics*, 2009, 3:649
- [31] Xiao Shengqiang, Stuart Andrew C *et al.* *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20:635
- [32] Moule Adam J, Tsami Argiri *et al.* *Chem. Mater.*, 2008, 20:4045
- [33] Liang Yongye, Wu Yue *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131: 56
- [34] Kim Jong Soo, Park Yunmin, Lee Dong Yun *et al.* *Advanced Functional Materials*, 2010,20:540
- [35] Huang Jing-Shun, Chou Chen-Yu, Lin Ching-Fuh. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010,94: 182
- [36] Zheng Ying, Bekele Robel, Ouyang Jiaomin *et al.* *Organic Electronics*, 2009,10: 1621
- [37] Tan Zhanao, Zhu Ting, Thein Myo *et al.* *Applied Physics Letters*, 2009,95: 063510
- [38] Jiang Xiaoxia, Chen Fei, Xu Hao *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010,94: 338
- [39] Zeng Wenjin, Siew Karen, Chong Ling *et al.* *Thin Solid Films*, 2009, doi:10.1016/j.tsf.2009.05.024
- [40] Park Hyeong-Ho, Choi Dae-Geun, Zhang Xin *et al.* *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20: 1921
- [41] Hampton M J, Williams S S, Zhou Z *et al.* *J. M. Adv. Mater.*, 2008, 20:2667
- [42] Ko Doo-Hyun, Tumbleston John R, Zhang Lei *et al.* *Nano Letters*, 2009,9(7):2742
- [43] Tumbleston John R, Ko Doo-Hyun, Samulski Edward T *et al.* *Applied Physics Letters*, 2009,94:043305
- [44] Li Ning, Forrest Stephen R. *Applied Physics Letters*, 2009, 95:123309
- [45] Liu Jianguang, Shao Shuyan, Wang Hanfu. *Organic Electronics*, 2010,11:775
- [46] Ouyang Jianyong, Xia Yijie. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009,93:1592
- [47] Liu Liming, Stanchina William E, Li Guangyong. *Applied Physics Letters*, 2009,94:233309
- [48] Wu Ming-Chung, Lin Yun-Yue, Chen Sharon *et al.* *Chemical Physics Letters*, 2009,468:64
- [49] Kao Po-Ching, Chu Sheng-Yuan, Huang Hsin-Hsuan *et al.* *Thin Solid Films*, 2009,517:5301
- [50] Honda Satoshi, Nogami Takahiro, Ohkita Hideo *et al.* *Applied Materials and Interfaces*, 2009,1(4) :804
- [51] Chan Calvin K, Zhao Wei, Kahn Antoine *et al.* *Applied Physics Letters*, 2009,94:203306
- [52] Ismail Yasser A M, Soga T, Jimbo T. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009,93:1582
- [53] Feng Zhi-Hui, Hou Yan-Bing, Shi Quan-Min *et al.* *Chin. Phys. B*, 2010,19(3) :038601
- [54] Yan Jun, Sun Chenghua, Tan Furui *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010,94:390
- [55] Huang Tsung-Syun, Huang Chun-Yuan, Su Yan-Kuin. *IEEE*

- Photonics Technology Letters, 2008,20(23) :1935
- [56] Chen Fang-Chung, Wu Jyh-Lih, Lee Chia-Ling *et al.* Applied Physics Letters, 2009,95:013305
- [57] Semaltianos N G, Logothetidis S, Hastas N *et al.* Chemical Physics Letters, 2010,484:283
- [58] Kang Bonan, Tan L W, Silva S R P. Organic Electronics, 2009,10:1178
- [59] Kinoshita Yoshiki, Takenaka Rie, Murata Hideyuki. Applied Physics Letters, 2008, 92:243309
- [60] Cattin L, Dahou F, Lare Y *et al.* Journal of Applied Physics, 2009, 105:034507
- [61] Kim Do Young, Sarasqueta Galileo, So Franky. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93:1452
- [62] Do Young Kim, Jegadesan Subbiah, Galileo Sarasqueta *et al.* Applied Physics Letters, 2009, 95:093304
- [63] Lare Y, Godoy A, Cattin L *et al.* Applied Surface Science, 2009,255:6615
- [64] Baek Woon-Hyuk, Seo Il, Yoon Tae-Sik *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93:1587
- [65] Han Seungchan, Shin Won Suk, Seo Myungsoo *et al.* Organic Electronics, 2009,10 :791
- [66] Huang Jing-Shun, Chen-Yu, Meng-Yueh Liu *et al.* Organic Electronics, 2009, 10:1060
- [67] Jegadesan Subbiah, Chou Do Young Kim, Hartel Michael *et al.* Applied Physics Letters, 2010, 96:063303
- [68] Xi Xi, Meng Qinglei, Li Fangxin *et al.* Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010,94:623
- [69] Hains Alexander W, Liu Jun, Martinson Alex B F *et al.* Advanced Functional Materials, 2010,20:595
- [70] Silvestri Fabio, Irwin Michael D, Beverina Luca *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2008,130:17640
- [71] Xue Lili, He Jiating, Gu Xin *et al.* J. Phys. Chem. C, 2009, 113:12911
- [72] Kitazawa Daisuke, Watanabe Nobuhiro, Yamamoto Shuhei *et al.* Applied Physics Letters, 2009,95:053701
- [73] Yu Huang Zhong, Peng Jun Biao. Organic Electronics, 2008,9:1022
- [74] Gommans Hans, Verreet Bregt, Rand Barry P *et al.* Adv. Funct. Mater., 2008, 18:3686
- [75] Feng Zhihui, Hou Yanbing, Lei Desheng. Renewable Energy, 2010,35:1175
- [76] Wang Nana, Yu Junsheng, Zang Yue *et al.* Chin. Phys. B, 2010,19(3): 038602
- [77] Wang Nana, Yu Junsheng, Zang Yue *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010,94:263
- [78] Wang Nana, Yu Junsheng, Lin Hui *et al.* Chinese Journal of Chemical Physics, 2010,23(1) :84
- [79] Zhao Yun, Xie Zhiyuan, Qin Chuanjiang *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009,93:604
- [80] Na Seok-In, Oh Seung-Hwan, Kim Seok-Soon *et al.* Organic Electronics, 2009,10:496
- [81] Wang Dong Hwan, Im Sang Hyuk, Lee Hang Ken *et al.* J. Phys. Chem. C, 2009,113:17268
- [82] Shan M N, Wang S S, Bian Z Q *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009,93:1613
- [83] Kyaw A K K, Sun X W, Jiang C Y. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2009,52:348
- [84] Hau Steven K, Yip Hin-Lap, Baek Nam Seob *et al.* Applied Physics Letters, 2008,92:253301.
- [85] Luo Jiaxiu, Xiao Lixin, Chen Zhijian *et al.* Organic Electronics, 2010, 11:664
- [86] Rider David A, Harris Ken D, Wang Dong *et al.* Applied Materials and Interfaces, 2009, 1(2):279
- [87] Valentini L, Cardinali M, Kenny J M. Carbon, 2010,48:861
- [88] Kang Y M, Kwon S H, Choi J H *et al.* Thin Solid Films, 2010,518:3081
- [89] Afre Rakesh A, Hayashi Yasuhiko, Soga Tetsuo. J. Phys. D: Appl. Phys., 2009, 42:042002
- [90] Irwin Michael D, Liu Jun, Leever Benjamin J *et al.* Langmuir, 2010,26(4) : 2584
- [91] Park Jun-Hyuk, Ahn Kyung-Jun, Park Kang-Il *et al.* J. Phys. D: Appl. Phys., 2010, 43:115101
- [92] Murdoch G B, Hinds S, Sargent E H *et al.* Applied Physics Letters, 2009,94:213301
- [93] Imanishi Yasuo, Taguchi Mitsuo, Onisawa Ken-ichi. Thin Solid Films, 2010,518:2945
- [94] Huang Yanwei, Li Guifeng, Feng Jiahan *et al.* Thin Solid Films, 2010,518:1892
- [95] Colsmann Alexander, Stenzel Florian, Balthasar Gerhard *et al.* Thin Solid Films, 2009, 517:1750
- [96] Na Seok-In, Kim Seok-Soon, Jo Jang *et al.* Adv. Mater., 2008,20:4061
- [97] Do Hung, Reinhard Manuel, Vogeler Henry *et al.* Thin Solid Films, 2009,517:5900
- [98] Kim Youn Soo, Oh Seok Bin, Park Jong Hyeok *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010,94:471
- [99] Feng Yiyu, Ju Xiaohui, Feng Wei *et al.* Applied Physics Letters, 2009,94:123302
- [100] Tanakaa S, Zakhidov A A, Ovalle-Robles R *et al.* Synthetic Metals, 2009, 159:2326
- [101] Wang Yu, Chen Xiaohong Chen, Zhong Yulin *et al.* Applied Physics Letters, 2009, 95:063302
- [102] Wu Junbo, Becerril Héctor A, Bao Zhenan *et al.* Applied Physics Letters, 2008, 92: 263302
- [103] Chakaroun M, Lucas B, Ratier B *et al.* Thin Solid Films, 2009,518:1250
- [104] Cattin L, Morsli M, Dahou F *et al.* Thin Solid Films, 2009, doi:10.1016/j.tsf.2009.12.031
- [105] Park Ho-Kyun, KangJae-Wook, Na Seok-In *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009,93:1994
- [106] Jeong Jin-A, Park Yong-Seok, Kim Han-Ki. Journal of Applied Physics, 2010,107:023111