

聚合物太阳能电池研究进展

黎立桂 鲁广昊 杨小牛* 周恩乐

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022. * 联系人, E-mail: xnyang@ciac.jl.cn)

摘要 指出了聚合物太阳能电池的光电响应方式与传统无机太阳能电池的差别, 描述了聚合物太阳能电池的工作原理、器件结构和光电效应的产生过程, 强调了当前广泛使用的体相异质结器件结构的突出优点, 分析了目前制约电池效率和稳定性提高的主要因素, 特别就光敏层薄膜形貌对器件性能的影响进行了深入的探讨. 并提出了提高聚合物太阳能电池效率的途径以及延长电池寿命的方法, 为今后聚合物太阳能电池的发展指明了研究方向.

关键词 聚合物太阳能电池 体相异质结 光电功能薄膜 形貌调控 高分子薄膜

除核能外, 我们当今所使用的主要能源(包括化石燃料的煤、石油、天然气和水力、风力电能)都来自于太阳对地球的辐照. 太阳对地球一天辐照所传递的能量就足以让这个星球上的 60 多亿居民按现在的能源消费速度使用 27 年. 随着化石燃料的不断耗尽以及环境污染日趋严重, 人们不得不寻找清洁的可再生能源作为目前能源的替代品. 太阳能在地球上分布广泛, 且取之不尽、用之不竭, 是一种真正意义上的绿色能源. 因此, 近年来对太阳能的开发和利用的研究发展尤为迅速. 虽然直接利用光伏打效应的光伏电池对太阳能的转化效率比起其他的非直接转换方式要高好几个数量级, 但全球光伏电池的装机容量却十分有限, 其主要原因是现有的基于无机硅或半导体的光伏电池的价格过于昂贵. 虽然经过几十年的技术进步和工艺改进, 其价格已经下降了很多, 但还是超出人们普遍可接受的范围, 并且进一步大幅降低的可能性已几乎不存在. 目前无机硅光伏打电池(简称光伏电池)的最高能量转换效率已经达到 24%, 基于砷化镓半导体的光伏电池转换效率甚至已经达到了 31%~32% (AM 1.5 G 条件下)^[1]. 但它们的制造条件要求苛刻, 导致生产成本非常高, 且在制造的过程中会产生一些剧毒的物质. 此外, 无机光伏电池的非柔韧性和不易加工等缺点也限制了其大面积化的应用进程. 基于共轭聚合物的光伏打电池, 或称聚合物太阳能电池, 具有和无机硅光伏电池相同的最高理论转换效率, 但是目前所开发的聚合物太阳能电池效率普遍都还比较低, 均在 5% 以下, 且性能还不稳定, 离商业化还有很长的一段路要走. 制约其能量转换效率的主要因素是电池的光谱响应范围与太阳光地面辐射光谱不匹配、载流子的迁移率

不高以及电极对其收集效率低等. 但是聚合物太阳能电池却具有重量轻、可用湿法成膜(旋转涂膜、喷墨打印以及丝网印刷)的廉价大面积制造技术, 以及可制成柔性、特种形状器件等优点^[2-4], 它甚至可以实现全塑料化和较强的光吸收密度^[5,6]. 更重要的是, 通过分子设计和合成新型半导体聚合物或有机分子, 可以容易地调控器件的性能. 基于这些独特的优点, 聚合物太阳能电池成为近年来最热门的研究领域之一. 本文就目前聚合物太阳能电池的研究进展以及存在的问题进行评述.

1 聚合物太阳能电池的原理和结构

1.1 光电响应机理

在传统的无机硅光伏电池中, 入射太阳光被吸收后直接产生可自由移动的电子和空穴, 它们在 p-n 结本征电势的驱动下分别被输送到阴极和阳极, 然后通过外电路完成循环而做功^[7].

在聚合物太阳能电池中光电响应过程是在光敏层中产生的. 共轭聚合物吸收光子以后并不直接产生可自由移动的电子和空穴, 而产生具有正负偶极的激子(exciton). 只有当这些激子被解离成可自由移动的载流子, 并被相应的电极收集以后才能产生光伏效应. 否则, 由于激子所具有的高度可逆性, 它们可通过发光、弛豫等方式重新回到基态, 不产生光伏效应的电能. 在没有外加电场的情况下, 如何使光敏层产生的激子分离成自由载流子便成为聚合物太阳能电池正常工作的前提条件.

1.2 激子分离

电子给体/受体方式是实现有机光伏电池中激子分离的有效途径. 因此, 光敏层至少要使用两种功能

材料(或组分),即电子给体(donor 或 D)与电子受体(acceptor 或 A)组成.目前D相材料主要使用共轭聚合物,如PPV,聚噻吩和聚芴的衍生物,但它们的能带间隙较高.最近发展了低能带间隙的电子给体材料如噻吩、芴、吡嗪等的共聚物;而常用的A相材料主要是有机受体 C_{60} 及其衍生物,纳米ZnO, CdSe等无机受体材料以及含有氰基等吸电子基团的共轭聚合物受体材料.为了使激子过程得以顺利进行,要求所选用电子给体的最低空轨道(LUMO)能级比电子受体的LUMO能级稍高,这样在能量的驱动之下,电子由D相的LUMO转移到A相的LUMO上(见图1).一般情况下,D相的LUMO能级比A相的LUMO能级高0.3~0.4 eV时就能使激子有效地分离成自由载流子^[8,9].

光致电子由D相的LUMO转移到A相的LUMO的过程是非常快的,在不到100 fs内就完成了,甚至连光伏电池中的陷阱捕获速度也无法与其竞争^[10],因而扩散到D/A界面的激子的分离效率几乎可达100%^[11].人们已经通过众多不同的实验方法^[12~15]验证了在D/A界面中确实存在这种光致电荷的快速转移过程.在聚对苯撑乙撑(PPV)薄膜中只加入质量含量为1%的电子受体 C_{60} 时,初始光电流就被提高了好几个数量级;更多 C_{60} 的加入,不但使光致载流子生成效率得到提高,而且使载流子的寿命也得到了延长^[16].因此,光致电荷从D相快速转移到A相的结果,不仅使聚合物主体D相的载流子的产生能力得到了增强,而且通过分离和稳化正负电荷的作用而有效地防止了两种电荷的复合.这些实验同时也表明聚合物/富勒烯混合膜中的光致极化子是互相独立的^[11].另外,有机半导体中载流子的产生过程无温度依赖性^[17~20],这与Onsager的光致载流子模型不同^[10].

(1) 电子给体/受体(D/A)的双层结构. Tang 在双层有机太阳能电池中利用D/A双层结构首次在器件中实现了电子给体/受体的激子解离(见图2)^[21].

在有机半导体中(包括有机小分子和聚合物半导体),激子的扩散距离约为10 nm^[22],距离D/A界面大于10 nm处产生的激子在未扩散到该界面之前就被陷阱(trap)等因素猝灭掉了,对光电流没有贡献.因此,从激子有效解离的角度来考虑,双层结构器件的光敏层总厚度不应超过20 nm.然而,太薄的光敏层对太阳光的吸收利用能力却十分有限.基于上述的原因,目前D/A双层结构的有机光伏电池的能量转换效率大多无法超过1%.

(2) 体相异质结(bulk-heterojunction). 针对D/A双层结构的缺点,Yu等人^[23]把电子给体(如MEH-PPV,即聚2-甲氧基-5(2'-乙基)己氧基-对苯撑乙撑)和电子受体(如 C_{60} 或PCBM(6,6-苯基碳61丁酸甲酯))共溶于一个有机溶剂中,然后通过旋涂等方法制成了D相和A相互相渗透并各自形成网络状连续相的共混薄膜,也就是所谓的体相异质结(见图3).该结构大幅度增大了D/A界面,有效地实现了激子的分离,从而使能量转换效率有了突破性的提高.在强度为10 mW/cm²,波长为430 nm的单色光照射下,能量转换效率达到了5.5%.

到目前为止,在AM1.5G的太阳光辐照下,基于体相异质结的聚合物太阳能电池的能量转换效率已经达到了4.4%^[24].

(3) 自由电荷的传输. 电子和空穴分离以后,两者通过A相和D相所形成的网络分别传输到相应的电极上,期间会受到诸如传输网络路径不完整等因素的空间陷阱阻碍,导致载流子迁移率与无机半导体硅中的相比都较低^[25,26].

在聚合物太阳能电池中,光敏层的厚度一般都

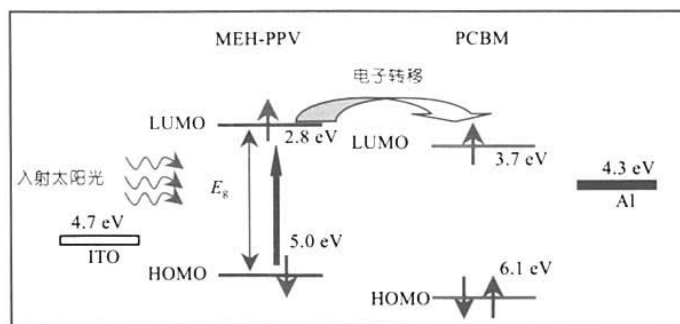


图1 基于给体/受体方式的聚合物太阳能电池中光伏效应产生过程的示意图

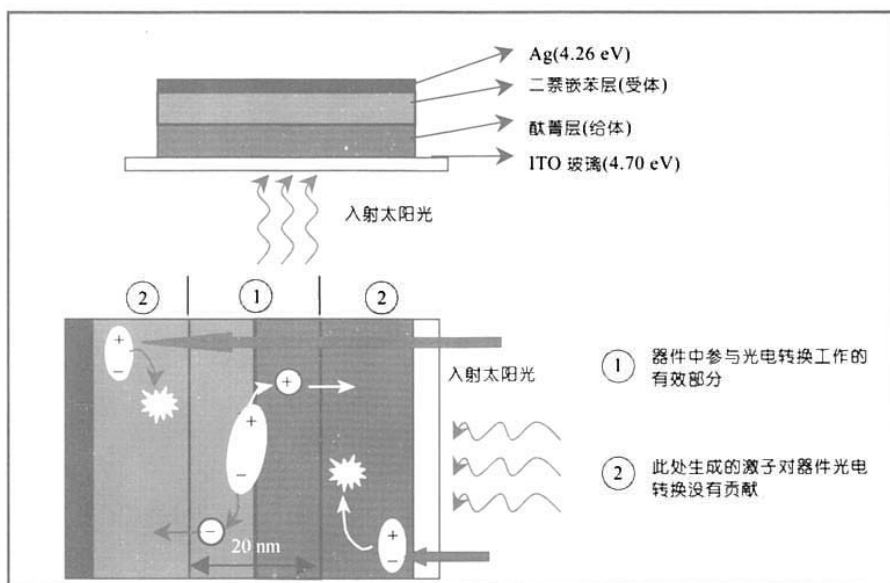


图 2 基于双层结构的有机太阳能电池的器件结构及其内部激子分离的示意图

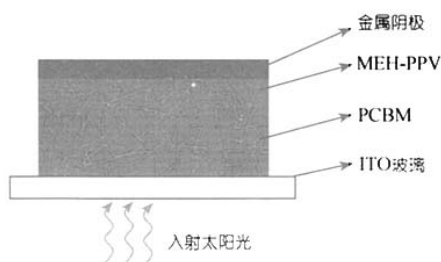


图 3 基于体相异质结的聚合物太阳能电池器件结构简图

在 100 nm 左右. 如果该层能够为电子和空穴提供独立的传输路径网络, 自由载流子的再复合率比 Langevin 复合要低好几个数量级^[27], 那么载流子就可以优先快速通过聚合物层而不会被诱捕掉, 表现出载流子密度 n 和迁移率 μ 的乘积($n\mu$)与温度无关的特性. 但随着薄膜厚度的增加, 当横穿过薄膜的时间与深度诱捕所需的时间相当时, $n\mu$ 就会有温度依赖性^[10]. 载流子在有机薄膜器件中的传输特性可以用具有电场依赖性的空间电荷限制模型(space-limited charge, SLC)来很好地描述^[28]. 但是, 在用纳米棒和共轭聚合物制成的纳米晶体杂化薄膜中, 测到的电导率却具有温度依赖性, 这表明在此类薄膜器件中载流子的传输模式符合热活化模型^[29]. 当这种跃迁传输发生的时候, 空间电荷效应就显得非常重要, 因为在这种情况下电子的迁移率与体相传输相比显得

较低. 所以为了充分发挥纳米棒的高载流子迁移率的潜能, 有必要合成成长径比更大的纳米棒, 并使它们垂直地排列于基底平面上, 以及改善它们与聚合物的内界面以便消除纳米棒表面的陷阱, 从而提高电子的迁移率, 使电子更快、更直接地传输到电极上^[30,31]. 另外, 通过使用侧基能和纳米晶体棒的表面形成强化学键的聚合物, 把聚合物镶嵌在纳米晶体棒上能增加纳米晶体棒和聚合物的分子轨道的重叠, 为电子的快速传输创造有利条件^[32-36]. 在电荷的传输过程中, D 相和 A 相的形貌对其起着重要的影响.

2 影响聚合物太阳能电池效率的因素

目前聚合物太阳能电池的效率还很低, 如何提高它的转换效率是能否商业化和与传统无机光伏电池竞争的关键. 当前限制聚合物电池转换效率的主要因素如下.

2.1 光敏层组分对太阳光谱响应范围的影响

光敏层对太阳光谱的吸收程度直接影响着光伏电池的转化效率. 在聚合物电池中, MDMO-PPV (聚[2-甲氧基, 5-(3',7'-二甲基-辛氧基)]-对苯撑乙撑)和 P3HT(聚 3-己基噻吩)是应用比较广泛的两种电子给体材料, 两者达到最高响应效率时所对应的光谱波长分别在 550 和 630 nm 左右(相应光子能量约为 2.2 和 1.9 eV). 而太阳光谱的能量则主要集中在波长为

700 nm 左右(约 1.8 eV)的近红外区,因此光敏层的响应范围和太阳光谱不匹配是当前限制聚合物电池能量转换效率的一个重要原因。

相反,无机太阳能电池的光谱响应范围和太阳光谱的匹配问题已经获得了较好的解决(见图 4),这也是目前无机电池的转换效率大大高于聚合物电池的重要原因之一。因而,寻找光谱响应与太阳光相匹配的有机光敏材料就成为目前研究的一个热点和解决聚合物电池转化效率低的一个突破口。

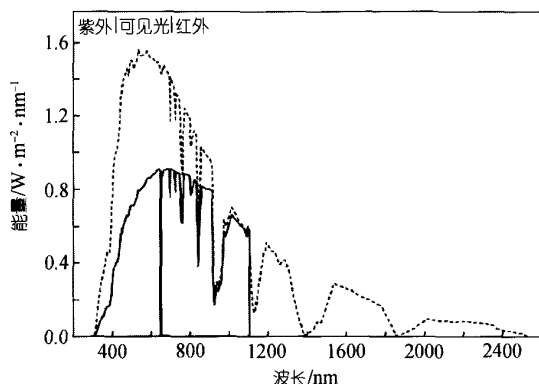


图4 太阳光在各个波段的能量分布和硅太阳能电池可以利用的光谱范围

虚线,地面太阳光谱(AM 1.5 G, 1000 W/m²); 实线,硅太阳能电池可利用的光谱范围

共轭聚合物的禁带宽度 E_g 主要决定于有效共轭长度以及聚合物主链上的官能团。目前比较成功的方法就是使用退火或选择适当制膜溶剂的方法来增加薄膜中分子链间的共轭作用,使其吸收光谱产生红移,从而增加其与太阳光谱的重叠^[37-39]。但这个方法所产生的光响应谱红移的幅度不大,因此要从根

本上提高两者的重合度有赖于更低的禁带宽度($E_g < 1.8$ eV)光敏材料的研发。

通过化学手段降低聚合物 E_g 的一个可行办法是提高分子链内醌式结构的含量,使其与芳香基团形成更稳定的共振结构^[40]。共轭聚合物中更低的 E_g 也可以通过在同一个分子链上利用共价键把 D, A 分子连接在一起,共振作用使得 D, A 之间形成更强的类双键结构,弱化了单双键的区别,有利于吸收光谱的红移^[41]。

PB3OTP(聚{5,7-二-[(3-辛基)-2-噻吩]-(3,4)-噻吩并吡嗪})具有较宽的光响应谱,并且与太阳光谱重叠得较好(见图 5)。但是用 PB3OTP 所制得的光伏器件的 V_{oc} 很低,只有 0.22 V,这使得它的整体效率很低,限制了它的应用^[42]。Thompson 等人^[43]也合成了一种光响应谱与太阳最大辐照范围重叠得非常好的新型聚合物,但不幸运的是用其所制成的光伏电池的效率也很低。此外,在噻吩环上引入烷氧基团,利用它的给电子作用以及分子趋向于共平面的构象,以增强分子内和分子间的共轭作用,使 E_g 降低^[44]。

国内在该方面的研究也取得了一些突破,如李永舫研究组在拓展光敏材料的光响应范围的研究方面取得了可喜的进展,他们所开发的光敏材料对太阳光的吸收产生了较大的红移^[45,46]。曹镛研究组开发的新型宽响应谱光敏材料的能量转换效率比较高,表现出了良好的应用前景^[47,48]。

目前在有机光伏电池中广泛采用的 A 相材料为[60]PCBM,由于其主体结构 C_{60} 的对称性很高,使得最低能量转换在形式上表现为偶极禁阻,因此在可见光区域的光吸收系数很低。如果能用一种对称

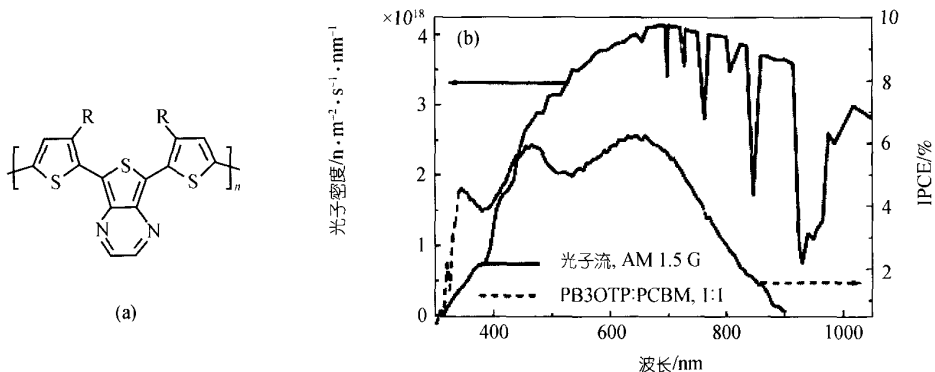


图5

(a) PB3OTP 的分子结构简式; (b) PB3OTP : PCBM 复合膜的人射光子转化成电子的效率曲线(虚线)以及复合膜的吸收谱与太阳光谱的重叠情况(实线)^[42]

性比较低的富勒烯来代替它, 光吸收程度将会得到大幅度的提高^[49]. Wienk 等人^[50]用对称性较低的[70]PCBM 代替[60]PCBM 后, 光敏层在可见光区域的吸收能力得到了提高, 所得光伏器件的电流密度较后者提高了50%, 在标准测试条件下整体能量转换效率达到了3%(见图 6). 最近 Kooistra 等人^[51]用[84]PCBM 作为受体所做成的聚合物电池光响应谱甚至超过了 900 nm, 实现了更宽的光谱吸收范围.

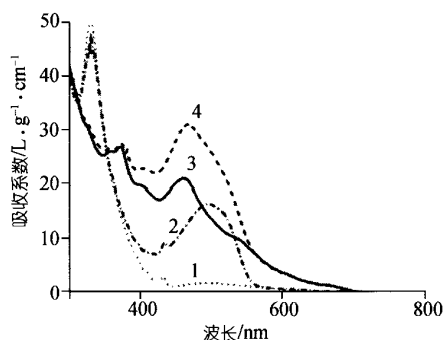


图 6 分子对称性不同的两种 PCBM 薄膜及其与 MDMO-PPV 所构成的复合膜的紫外-可见光吸收谱^[50]

1, [60]PCBM; 2, [60]PCBM:MDMO-PPV (4:1, 质量比); 3, [70]PCBM; 4, [70]PCBM:MDMO-PPV (4:1, 质量比). 所有薄膜在成膜过程中均以甲苯为溶剂

2.2 光敏层组分形貌的影响

我们知道在电荷的传输过程中, D, A 两者所形成的互穿网络的质量, 如网络的分布是否充分、是否连续、间断的距离大小以及 D, A 相的大小都会影响电荷的传输, 进而影响到整个器件的性能.

聚噻吩在高于其玻璃化转变温度(T_g)退火时, 由于聚合物链运动能力的增强, 它的结晶度获得提高^[52-54], 增加了空穴传导率^[26]. Padinger 等人^[55]研究光敏层在高于其玻璃化转变温度下的退火情况时, 把一个大于 V_{oc} 的外电压加到光敏层两端面后发现所得器件的 V_{oc} 和 I_{sc} 都有了较大的提高(见图 7). 此后,

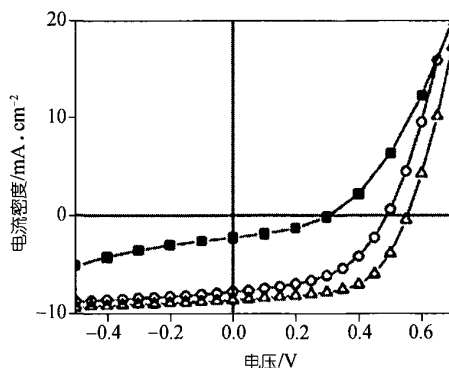


图 7 基于 P3HT:PCBM 复合膜的太阳能电池在 800 $W \cdot m^{-2}$ 白光辐照下的电流-电压曲线^[55]

■, 未经任何处理; ○, 退火处理; △, 退火处理的同时外加一个大于开路电压的外电场

很多研究小组就热处理对 P3HT-PCBM 体系光伏电池性能的影响进行了深入的研究^[55-59]. 最近, Yang 等人^[37]的研究发现, 由于 P3HT 的结晶速度比 PCBM 的快, 并且其晶体倾向于在一维方向上生长, 所以当对薄膜器件进行退火处理时, P3HT 形成纤维状晶体而基本上不降低其与 PCBM 的接触面积.

P3HT 所形成的纤维状晶体阻止了 PCBM 分子大范围的扩散, 从而限制了大尺寸 PCBM 晶粒的形成, 使得 PCBM 以纳米晶粒均匀地分散于 P3HT 所形成的网络中, 并且 PCBM 也形成了连续的和 P3HT 网络互相贯穿的网络路径, 为载流子的高效传输提供了必要的路径(如图 8 所示). 在该体系中, 退火处理后器件的 J_{sc} 甚至是未经退火处理前的两倍多^[37].

溶剂的种类及其挥发速率可以改变光敏层的形貌, 进而影响器件的性能. 通过比较实验发现, 从氯苯中制得的薄膜具有更小的相分离尺度和分散度(见图 9), 其光伏器件的能量转换效率比以甲苯为溶剂制得的要高得多^[38], 这可能是由于 PCBM 在甲苯中的溶解度较小所致^[38,60]. 对比图 9(b)和(c)可见, 旋涂

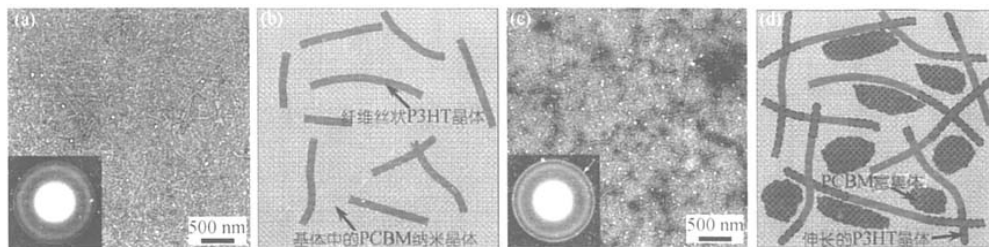


图 8 P3HT:PCBM 太阳能电池复合膜的透射电子显微镜明场像(a, c)以及薄膜内部形貌的示意图(b, d)^[37]

(a)、(b) 原始薄膜, (c)、(d) 经退火以后的薄膜

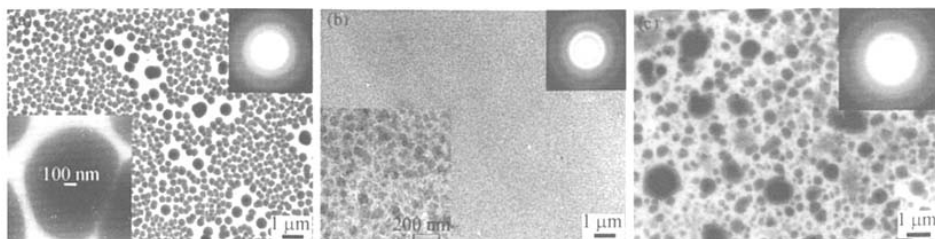


图9 MDMO-PPV:PCBM(1:4, 质量比)复合膜的透射电子显微镜明场像以及相应的电子衍射花样图^[57]

膜的制备方式为: (a) 从甲苯溶液中旋涂, (b) 从氯苯溶液中旋涂, (c) 从氯苯溶液中静态滴涂

制得的薄膜中 PCBM 聚集体的尺寸更小、更均匀、排列更紧密, 这主要是旋涂甩膜时溶剂的蒸发速度很快, 抑制了大尺寸相分离的发生^[57,60]。相反, 对基于 P3HT-PCBM 的光伏薄膜来说, P3HT 在较慢的溶剂蒸发速率下(比如采用滴涂的沉积方式)能形成更好的自组装排列^[55,61], 所得的光伏器件的性能有较大的提高。

van Duren 等人^[62]在研究基于 MDMO-PPV/PCBM 聚合物电池时发现, 当受体 PCBM 的浓度达到一定值时, 由原来的微相分离状态发展成由富含 PCBM 聚集体均匀地分散于 MDMO-PPV 与 PCBM 共混物组成的连续相之中, 形成水平方向的纳米级的相分离, 而垂直方向上则没有产生分层现象^[57]。在聚合物太阳能电池中, 受体 PCBM 的含量为 2% 时, 几乎所有的光致激子已能够被有效地分离为自由电荷, 但光伏器件的最高能量转换效率却在 PCBM 的含量为 80% 左右时出现(见图 10)。这是因为在 PCBM 的浓度较低时, 薄膜中的相分离状态基本还没出现, 电子传输所需的连续网络还未建立起来, 电荷传输时碰到空间陷阱等因素而复合掉很大一部分。经 TEM 系统研究表明, 只有当 PCBM 的质量含量约高于

70% 时才能观察到纳米尺寸相分离的出现^[57,62]。此时 PCBM 的含量已经能使其建立起尺寸上足够大的连续路径来帮助电子被有效地传输到电极上, 从而提高器件的效率得到了提高^[62]。

在光伏薄膜的退火过程中, 空间限制条件是强烈影响光敏层形貌的一个重要因素。事实上在不同空间限制条件下经退火处理所得的光伏器件的性能会相差甚远。Yang 等人^[63]研究了 MDMO-PPV:PCBM 薄膜在高于其 T_g 的不同的空间限制条件下经退火处理后所得的相态。结果表明, 随着受限程度的提高, 复合薄膜的相分离得到了抑制。对于薄膜在受热过程中具体的演化过程, Zhong 等人^[64]通过定量分析热处理过程中有基底支撑的 MDMO-PPV/PCBM 复合膜的形貌演变过程表明, PCBM 的分子在垂直基底方向上的堆积速度大于水平方向上的堆积速度。

在基于无机硒化镉(CdSe)纳米棒作为电子受体的聚合物太阳能电池研究方面, Huynh 等人^[31]利用二元混合溶剂使纳米棒均匀地分散于聚合物基体中制得了形貌均相的高性能光伏薄膜(见图 11), 最佳电子给受体比率取决于纳米棒的表面积和体积的比率^[65]。鉴于硒化镉的毒副作用对环境和人体的危害, Beek 等人^[66,67]开发了以氧化锌作为受体的太阳能电池, 通过优化薄膜的形貌, 性能也达到了硒化镉纳米棒作为电子受体的电池水平。

为了解决高结晶性组分对薄膜形貌控制的障碍, Ganesan 等人^[68]仔细研究了一种新型四面体型具有无定形特性的电子受体材料, 不但光生激子在其上能够得以完全分离, 而且载流子的寿命达到数十微秒, 表现出了在聚合物电池方面的良好应用前景。

2.3 材料的载流子迁移率

除了与太阳辐照光谱不匹配以外, 目前限制聚合物太阳能电池效率的另一个重要因素就是现在光

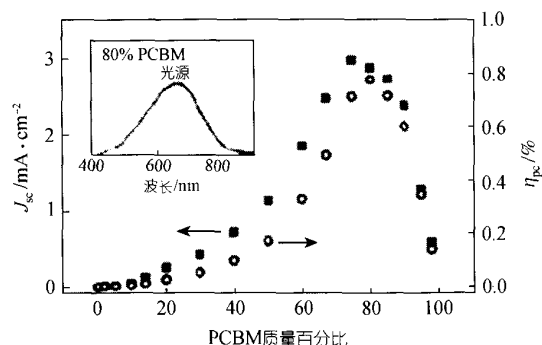
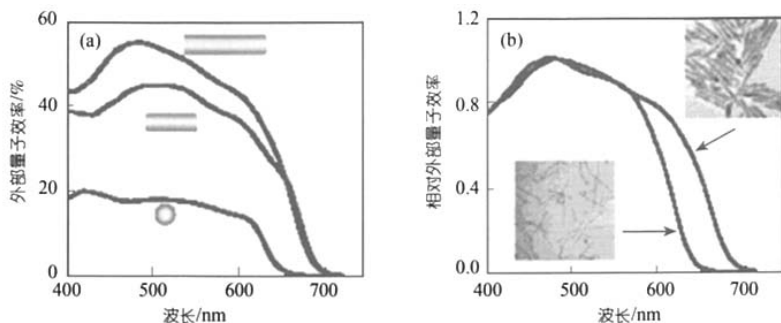


图10 开路电压(V_{oc})以及能量转换效率(η_{pc})与复合膜中 PCBM 浓度的关系^[62]

图 11^[31]

(a) 直径为 7 nm, 长度分别为 7, 30 和 60 nm 的纳米棒在波长为 515 nm, 0.84 W/m^2 的光辐照下的相应外部量子效率曲线; (b) 包含长度为 60 nm, 直径分别为 7 和 3 nm 的纳米棒的两个太阳能电池器件的相对外部量子效率与波长的关系

敏层所用材料的载流子迁移率(约为 $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 其中空穴的迁移率更低)与传统无机硅晶体中具有 $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的迁移率相差甚远. 较低的迁移率导致电荷在光敏层中复合的机率大大增加, 导致转化效率下降. 因此, 开发具有高迁移率的新材料变得异常迫切.

一般来说, 材料的本征载流子迁移率取决于分子的有序程度以及 π - π 堆砌的长度^[69]. 正如前文所说的那样, 通过对制得的光伏薄膜进行退火处理, 优化了体相异质结的微相分离状态, 提高材料内部的有序程度后能够大幅度提高载流子的迁移率^[26,37,57].

在高载流子迁移率新材料的研发方面, 最近 Drolet 等人^[69]开发了一种基于 2,7-吡唑乙烯的齐聚物, 它的载流子迁移率达到了 $0.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Kim 等人^[70]通过在体相异质结光伏电池中掺杂费米能级介于 D 相的最高占有轨道(HOMO)和 LUMO 之间的高电导率纳米 Au 或 Ag 粒子, 不但降低了器件的串联电阻而且提高了空穴的迁移率, 使器件的效率提高了 50%~70%. 李永舫研究组^[71]通过在光敏层中掺杂较高空穴迁移率的有机小分子也大大地提高了原光伏器件的能量转换效率.

2.4 电极材料及界面的影响

研究表明, 在金属阴极和光敏层之间插入一薄层的 LiF(约 0.6 nm)以后, 能够使光敏层和阴极之间形成更好的欧姆接触, 有利于提高光伏器件的填充因子 FF 以及稳定开路电压 V_{oc} , 因此能提高器件的转换效率^[72]. 当插入过厚的 LiF 层时由于 LiF 的电阻系数很高, 器件的效率会急剧下降. 用 SiO_x 绝缘夹层代替 LiF 夹层进行研究时发现器件的效率不但没有提

高反而降低了, 这表明 LiF 层对器件效率的影响并非源自绝缘缓冲作用^[72].

Shaheen 等人^[73]详细研究了多种高偶极矩的碱金属盐对光伏电池性能的影响, 发现只有 Li 的化合物能够提高光伏电池的性能, 而像 Cs 和 K 的化合物层的插入会严重降低器件的效率. 因此他们认为, LiF 层之所以对器件性能的提高有积极的作用主要是由于在界面处 Li^+ 倾向于吸附在光敏层的表面, 使 LiF 分子的取向排列形成一个体相偶极矩(或者由化学反应而导致的电荷转移通过了接触面, 形成一个横跨界面的偶极矩^[72]), 因而在光敏层和金属阴极之间产生了真空能阶偏移(vacuum level offset)现象^[74], 降低了接触面金属的功函数, 有利于电子注入到阴极^[75,76]. 而 Cs 和 K 的化合物则由于它们没有明显的取向排列或者排列的方向与 LiF 的相反, 因此会降低器件的性能^[74].

内建电场(built-in potential)被认为是聚合物太阳能电池赖以工作的重要参数, 它影响着电荷的分离、传输和收集. 它的大小可以通过开路电压 V_{oc} 来进行估算. Brabec 等人^[74,75]在研究基于富勒烯及其衍生物的光伏电池时发现, 体相异质结电池的 V_{oc} 与电子受体的吸电子能力(即第一还原电势)有直接联系, 并证明了该类器件中的 V_{oc} 与电子受体的 LUMO 能级以及电子给体的 HOMO 能级之差有直接的关系, 而对阴极电极材料功函数依赖不大. 另外, V_{oc} 与电子受体的吸电子能力之间的关系和器件的几何因素诸如形状、厚度无关^[75]. 这种 V_{oc} 对电极材料不敏感的行为是由于阴极金属的功函与富勒烯的功函通过费米能级钉扎效应钉扎在一起^[74,75], 促成了金属和富勒烯之间的准欧姆接触(即使对于功函较高的金属电极诸

如金电极, 金属和富勒烯的第一单分子层之间也会产生电荷转移而形成一个接触偶极层, 使得金属和富勒烯之间构成准欧姆接触^[74]。

Mihailetchi 等人^[76]研究发现当阴极金属的功函低于电子受体的 LUMO 能级时, 阴极与 A 相间形成欧姆接触, V_{oc} 由 A 相的 LUMO 能级和 D 相的 HOMO 能级差决定(见图 12(a)). 另外, 虽然在形成欧姆接触时电极材料功函的改变对 V_{oc} 的影响不大, 但是此时电荷在接触面的积累会导致能带弯曲, 减弱了电场强度, 从而使得 V_{oc} 的值大约降低了 0.4 V. 当阴极金属的功函高于电子受体的 LUMO 能级时, A 相间形成非欧姆接触, 接触面间会形成对电子有阻碍作用的接触面势垒 ϕ_b , V_{oc} 由两电极的功函差得到(见图 12(b)). 为了提高电极对电荷的收集效率, 要尽量使电极与光敏层之间形成欧姆接触。

3 聚合物太阳能电池的稳定性

与无机光伏电池长达 25 年的寿命相比, 聚合物太阳能电池的使用寿命目前相对还比较短. 能使聚合物太阳能电池性能降低的因素很多, 如水和氧对光敏层组分的氧化作用、共轭聚合物和铝电极之间所起的光致还原反应、光辐照所引起的聚合物降解等等. 所以从根本上来说, 把具有共轭主链的聚合物暴露在强的紫外-可见光、持续高温、电流、高反应性的电极、氧、潮湿的环境中发生化学变化是不可避免的. 我们应详细了解其变化的过程, 采取适当的措施来

减缓这一过程的发生进度, 从而有效地延长其使用寿命。

3.1 化学结构及稳定性

对于一个具体的给电子体聚合物, 一般来说, 如果它的最高占有轨道能级在 5.2 eV 附近甚至更低, 它就可以在空气中保持它的电化学性质相对稳定, 便于对其进行安全的加工和处理^[77]. 在聚合物太阳能电池常用的电子给体中, MEH-PPV 的 HOMO 能级为 5.4 eV, P3HT 为 5.2 eV, MDMO-PPV 为 5.1 eV, 它们在空气中都是比较稳定的. 但是, 这并不能保证它们所制成的器件是高度稳定的, 只能说明这些光敏层材料在空气中是相对稳定的, 真正的稳定性要通过对器件长期的性能测试结果来进行评估。

一般地说, 具有刚性结构的聚合物的稳定性比较好. 因此, 把具有刚性结构或者可以转化成刚性结构的给电子聚合物应用于光伏电池中可以提高器件的稳定性并延长其使用寿命. 有结果表明, 利用侧链可热裂解的聚噻吩在制成薄膜后对其进行热裂解, 以便除去侧链基团, 使聚噻吩转化成一个不溶的刚性结构, 提高了它的玻璃化转变温度, 因而使得裂解后器件的寿命和性能稳定性均得到了很大程度的提高^[78,79]。

另外, 光敏层在灰尘、氧气、水等外部环境作用下的性能稳定性也是值得关注的一个问题. 图 13 展示了 MDMO-PPV 在各种条件下氧化程度与时间的关

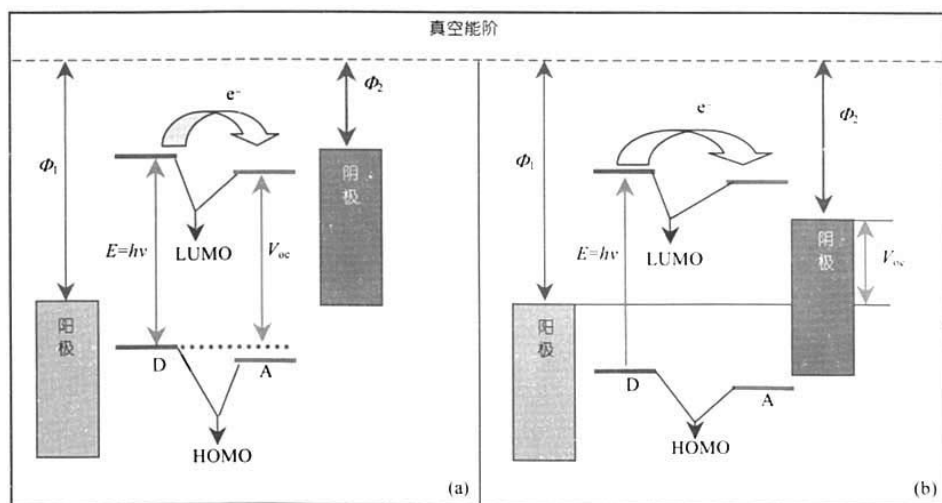


图 12 电极功函数(ϕ_1 和 ϕ_2)对基于体相异质结框架的太阳能电池开路电压 V_{oc} 的影响的示意图
图中的两个弯箭头代表 D/A 界面的电荷转移

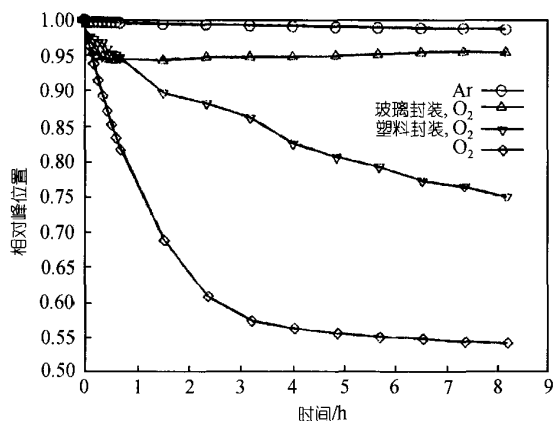


图13 在不同保护条件下,MDMO-PPV 薄膜位于波数为 1506 cm^{-1} 处的光吸收与时间的关系图^[80]

系. 我们可以清楚地看到对空气和氧的防护可以在相当大的程度上延长聚合物光伏器件的寿命.

在光辐照和氧气氛影响下聚合物太阳能电池中的共轭聚合物衰减得很快,但在加入电子受体(如富勒烯)之后它的衰减速度会明显下降.这通常被认为是光生电子迅速转移到了受体上,把在激发状态下呈三线态的共轭聚合物分子猝灭掉,减少通过三线态-三线态湮灭产生高反应活性的单线态氧的量^[81,82],因而降低了氧与聚合物分子结合的光氧化可能性.但是在长期的光辐照和氧气氛条件下,共轭聚合物与在器件的制造过程中残留于光敏层内或者由于封装不严而进入其中的氧产生光氧化反应不可避免,从而光敏层中对载流子传输具有阻碍作用的缺陷越来越多,导致在使用过程中器件的效率会逐渐下降^[83].另外,如果空气中的水气进入到光敏层中,它们会在其中形成对载流子具有捕获作用的陷阱,导致器件的电流密度下降.因此对光敏层进行针对氧、水、灰尘等的隔绝防护是十分必要的.

3.2 薄膜形貌的稳定性

由于激子的分解只能在 D/A 的两相界面进行,这样两相界面的大小就直接影响着电池的转化效率.复合薄膜的相形貌决定了两相尺寸以及界面面积,因而形貌的稳定性直接关系到器件性能的稳定性.值得一提的是,这种稳定性只与光敏层材料的物理性质有关,而几乎与材料的化学变化无关.因此,物理稳定性无法通过隔绝密封的方式来解决.在 MDMO-PPV:PCBM 体系中, Yang 等人^[57]的研究表明,无论退火温度的高低,PCBM 的扩散总是存在的,其结晶

是不可避免的,晶粒的不断生长必然会导致更大尺寸的相分离,从而影响到光伏电池的长期工作稳定性.在实际应用中,聚合物太阳能电池的工作环境湿度比较高,因此光敏层的微观形貌是不稳定的, D, A 组分有互相分开形成大尺度相分离的趋势,这种大尺度的相分离往往会降低器件的转化效率.

3.3 可能的解决方案

解决光伏电池的稳定性问题主要有以下几个策略:

- (1) 采用 HOMO 能级低于 5.2 eV 的给电子聚合物作为给电子体^[43,77];
- (2) 采用高 T_g 给电子聚合物来提高所要制备光伏薄膜的相态稳定性^[55,78-80];
- (3) 利用与目前处理发光二极管中聚合物类似的化学反应或者辐射诱导的方法来使链交联^[84-86];
- (4) 采用 p-n 嵌段共聚物^[87-89],在这种聚合物中相分离会受到两个嵌段组分共价键的限制.

4 展望

随着目前能源短缺趋势的不断加剧以及人们环保意识的不断增强,太阳能的利用将会越来越受到重视.对于进一步提高聚合物太阳能电池的性能可以就以下几方面加以重点考虑:

- (1) 寻找禁带宽度更低的光敏材料,提高其吸收范围与太阳光光谱的匹配;
- (2) 选择适合的金属电极,使正负极都能形成良好的欧姆接触,以利于电荷的收集;
- (3) 优化相分离复合膜的相态,控制光敏层组分的结晶形貌,提高载流子的迁移率,使它们能有效和快速地被导出光敏层,以利于电极的收集;
- (4) 采用具有不同吸收波长范围的多结多层结构,充分吸收和利用太阳光谱的能量.

致谢 本工作为中国科学院“百人计划”科研启动经费和国家重点基础研究发展计划(批准号: 2005CB623800)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Takamoto T, Kaneiwa M, Imaizumi, M, et al. InGaP/GaAs-based multijunction solar cells. Prog Photovoltaics, 2005, 13(6): 495—511
- 2 Hoppe H, Sariciftci N S. Organic solar cells: An overview. J Mater Res, 2004, 19: 1924—1945
- 3 Spanggaard H, Krebs F C. Production of large-area polymer solar cells by industrial silk screen printing, lifetime considerations and

- lamination with polyethyleneterephthalate. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2004, 83(2-3): 293—300
- 4 Coakley K M, McGehee M D. Conjugated polymer photovoltaic cells. *Chem Mater*, 2004, 16: 4533—4542
- 5 Loos J, Yang X N, Koetse M M, et al. Morphology determination of functional poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]/poly[oxa-1,4-phenylene-1,2-(1-cyanovinylene)-2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylene-1,2-(2-cyanovinylene)-1,4-phenylene] blends as used for all-polymer solar cells. *J Appl Polym Sci*, 2005, 97: 1001—1007
- 6 Koetse M M, Sweelssen J S, Hoekerd K T, et al. Efficient polymer:polymer bulk heterojunction solar cells. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 083504
- 7 段晓菲, 王金亮, 裴坚, 等. 有机太阳能电池材料的研究进展. *大学化学* 2005, 20(3): 1—9
- 8 Winder C, Hummelen J C, Brabec C J, et al. Sensitization of low bandgap polymer bulk heterojunction solar cells. *Thin Solid Films*, 2002, 403-404: 373—379
- 9 Meskers S C J, Hubner J, Bässler H, et al. Dispersive relaxation dynamics of photoexcitations in a polyfluorene film involving energy transfer: experiment and Monte Carlo simulations. *J Phys Chem B*, 2001, 105 (38): 9139—9149
- 10 Moses D, Yu G, Heeger A J, et al. Temperature-independent photoconductivity in thin films of semiconducting polymers: photocarrier sweep-out prior to deep trapping. *Phys Rev Lett*, 1998, 80(12): 2685—2688
- 11 Brabec C J, Sariciftci N S, Hummelen J C. Plastic solar cells. *Adv Funct Mater*, 2001, 11(1): 15—26
- 12 Sariciftci N S, Heeger A J, Wudl F, et al. Photoinduced electron-transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*, 1992, 258(5087): 1474—1476
- 13 Smilowitz L, Sariciftci N S, Wudl F, et al. Photoexcitation spectroscopy of conducting-polymer-C(60) composites-photoinduced electron-transfer. *Phys Rev B*, 1993, 47(20): 13835—13842
- 14 Wei X, Sariciftci N S, Heeger A J, et al. Absorption-detected magnetic-resonance studies of photoexcitations in conjugated-polymer/C-60 composites. *Phys Rev B*, 1996, 53(5): 2187—2190
- 15 李凤英, 徐菊华. C₆₀衍生物的光电导性能研究. *科学通报*, 1998, 43(17): 1817—1820
- 16 Lee C H, Yu G, Wudl F, et al. Sensitization of the photoconductivity of conducting polymers by C₆₀: Photoinduced electron transfer. *Phys Rev B*, 1993, 48(20): 15425—15433
- 17 Moses D, Heeger A J. In: Kobayashi T, ed. *Relaxation in Polymers*. Singapore: World Scientific, 1993. 134
- 18 Moses D, Sinclair M, Heeger A J. Carrier photogeneration and mobility in polydiacetylene: Fast transient photoconductivity. *Phys Rev Lett*, 1987, 58: 2710—2713
- 19 Lee C H. Picosecond transient photoconductivity in poly(p-phenylenevinylene). *Phys Rev B*, 1994, 49(4): 2396—2407
- 20 Moses D, Okumoto H, Heeger A J, et al. Mechanism of carrier generation in poly(phenylene vinylene): Transient photoconductivity and photoluminescence at high electric fields. *Phys Rev B*, 1996, 54(7): 4748—4754
- 21 Tang C W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl Phys Lett*, 1986, 48(2): 183—185
- 22 Peumans P, Yakimov A, Forrest S R. Micropatterning of small molecular weight organic semiconductor thin films using organic vapor phase deposition. *J Appl Phys*, 2003, 93(7): 4005—4016
- 23 Yu G, Hummelen J C, Heeger A J, et al. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 1995, 270(5243): 1789—1791
- 24 Li G, Shrotriya V, Yang Y, et al. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nature Materials*, 2005, 4(11): 864—868
- 25 Bässler H. Nondispersive and dispersive transport in random organic photoconductors. *Molec Cryst Liq Cryst Sci Technol Sec A*, 1994, 252: 11—21
- 26 Dittmer J J, Marsegia E A, Friend R H. Electron trapping in dye/polymer blend photovoltaic cells. *Adv Mater*, 2000, 12(17): 1270—1274
- 27 Pivrikas A, Sariciftci N S, Osterbacka R, et al. Bimolecular recombination coefficient as a sensitive testing parameter for low-mobility solar-cell materials. *Phys Rev Lett*, 2005, 94(17): 176806
- 28 Blom P W M, de Jong M J M, van Munster M G. Electric-field and temperature dependence of the hole mobility in poly(p-phenylene vinylene). *Phys Rev B*, 1997, 55(2): R656—R659
- 29 Ginger D S, Greenham N C. Charge injection and transport in films of CdSe nanocrystals. *J Appl Phys*, 2000, 87(3): 1361—1368
- 30 Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P, et al. Charge transport in hybrid nanorod-polymer composite photovoltaic cells. *Phys Rev B*, 2003, 67(11): 115326
- 31 Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P. Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science*, 2002, 295(5564): 2425—2427
- 32 Tachibana Y, Moser J E, Durrant J R, et al. Subpicosecond interfacial charge separation in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films. *J Phys Chem*, 1996, 100(51): 20056—20062
- 33 Rehm J M, McLendon G L, Gratzel M, et al. Femtosecond electron-transfer dynamics at a sensitizing dye-semiconductor (TiO₂) interface. *J Phys Chem*, 1996, 100(23): 9577—9578
- 34 Ghosh H N, Asbury J B, Lian T Q. Direct observation of ultrafast electron injection from coumarin 343 to TiO₂ nanoparticles by femtosecond infrared spectroscopy. *J Phys Chem B*, 1998, 102(34): 6482—6486
- 35 Wang Y Q, Asbury J B, Lian T Q. Ultrafast excited-state dynamics of Re(CO)₃Cl(dcbpy) in solution and on nanocrystalline TiO₂ and ZrO₂ thinfilms. *J Phys Chem A*, 2000, 104(18): 4291—4299
- 36 Asbury J B, Ellingson R J, Lian, T Q, et al. Femtosecond IR study of excited-state relaxation and electron-injection dynamics of

- Ru(dcbpy)₂(NCS)₂ in solution and on nanocrystalline TiO₂ and Al₂O₃ thin films. *J Phys Chem B*, 1999, 103(16): 3110—3119
- 37 Yang X N, Loos J, Janssen R A J, et al. Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells. *Nano Lett*, 2005, 5(4): 579—583
- 38 Shaheen S E, Brabec C J, Sariciftci N S. 2.5% efficient organic plastic solar cells. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(6): 841—843
- 39 Erb T, Zhokhavets U, Brabec C J, et al. Correlation between structural and optical properties of composite polymer/fullerene films for organic solar cell. *Adv Funct Mater*, 2005, 15(7): 1193—1196
- 40 van Mullekom H A M, Vekemans J A J M, Meijer E W, et al. Developments in the chemistry and band gap engineering of donor-acceptor substituted conjugated polymers. *Mater Sci Eng, R* 32: 1—40
- 41 Persson N-K, Sun M T, Inganäs O, et al. Optical properties of low band gap alternating copolyfluorenes for photovoltaic devices. *J Chem Phys*, 2005, 123: 204718
- 42 Campos L M, Sariciftci N S, Wudl F, et al. Extended photocurrent spectrum of a low band gap polymer in a bulk heterojunction solar cell. *Chem Mater*, 2005, 17(16): 4031—4033
- 43 Thompson B C, Kim Y G, Reynolds J R. Spectral broadening in MEH-PPV: PCBM-based photovoltaic devices via blending with a narrow band gap cyanovinylenedioxothiophene polymer. *Macromolecules*, 2005, 38(13): 5359—5362
- 44 Shi C J, Yang Y, Pe Q B, et al. Regioregular copolymers of 3-alkoxythiophene and their photovoltaic application. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 8980—8986
- 45 Xiao S Q, Li Y L, Zhu D B, et al. [60]Fullerene-based molecular triads with expanded absorptions in the visible region: synthesis and photovoltaic properties. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 16677—16685
- 46 Hou J H, Yang C H, Li Y F, et al. Poly[3-(5-octyl-thienylene-vinyl)-thiophene]: A side-chain conjugated polymer with very broad absorption band. *Chem Commun*, 2006, 871: 871—873
- 47 Yang R Q, Tian R Y, Cao Y, et al. Deep-red electroluminescent polymers: synthesis and characterization of new low-band-gap conjugated copolymers for light-emitting diodes and photovoltaic devices. *Macromolecules*, 2005, 38(2): 244—253
- 48 Zhou Q M, Yu G, Cao Y, et al. Fluorene-based low band-gap copolymers for high performance photovoltaic devices. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(10): 1653—1655
- 49 Arbogast J W, Foote C S. Photophysical properties of C-70. *J Am Chem Soc*, 1991, 113(23): 8886—8889
- 50 Wienk M M, Kroon J M, Janssen R A J, et al. Efficient methano[70] fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 3371—3375
- 51 Kooistra F B, Mihailescu V D, Hummelen J C, et al. New C₈₄ derivative and its application in a bulk heterojunction solar cell. *Chem Mater*, 2006, 18: 3068—3073
- 52 Zhao Y, Yuan G X, Leclerc, M, et al. A calorimetric study of the phase-transitions in poly(3-hexyl thiophene). *Polymer*, 1995, 36(11): 2211—2214
- 53 Savenije T J, Kroeze J E, Yang X N, et al. The effect of thermal treatment on the morphology and charge carrier dynamics in a polythiophene-fullerene bulk heterojunction. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 1260—1266
- 54 Savenije T J, Kroeze J E, Yang X N, et al. The formation of crystalline P3HT fibrils upon annealing of a PCBM:P3HT bulk heterojunction. *Thin Solid Film*, 2006, 511-512: 2—6
- 55 Padinger F, Rittberger R S, Sariciftci N S. Effects of postproduction treatment on plastic solar cells. *Adv Funct Mater*, 2003, 13(1): 85—88
- 56 Yang F, Shteina M, Forrest S R. Morphology control and material mixing by high-temperature organic vapor-phase deposition and its application to thin-film solar cells. *J Appl Phys*, 2005, 98: 014906
- 57 Yang X N, van Duren J K J, Loos J, et al. Morphology and thermal stability of the active layer in poly(p-phenylenevinylene)/methanofullerene plastic photovoltaic devices. *Macromolecules*, 2004, 37(6): 2151—2158
- 58 Huang J S, Li G, Yang Y. Influence of composition and heat-treatment on the charge transport properties of poly(3-hexylthiophene) and [6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester blends. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 112105
- 59 Ma W L, Yang C Y, Heeger A J, et al. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Adv Funct Mater*, 2005, 15(10): 1617—1622
- 60 Yang X N, van Duren J K J, Loos J, et al. Crystalline organization of a methanofullerene as used for plastic solar-cell applications. *Adv Mater*, 2004, 16(9-10): 802—806
- 61 Martens T, D'Haen J, Andriessen R, et al. Disclosure of the nanostructure of MDMO-PPV: PCBM bulk heterojunction organic solar cells by a combination of SPM and TEM. *Synth Met*, 2003, 138(1-2): 243—247
- 62 van Duren J K J, Yang X N, Janssen R A J, et al. Relating the morphology of poly(p-phenylene vinylene)/methanofullerene blends to solar-cell performance. *Adv Funct Mater*, 2004, 14(5): 425—434
- 63 Yang X N, Alexeev A, Loos J, et al. Effect of spatial confinement on the morphology evolution of thin poly(p-phenylenevinylene)/methanofullerene composite films. *Macromolecules*, 2005, 38(10): 4289—4295
- 64 Zhong H F, Yang X N, Loos J, et al. Quantitative insight into morphology evolution of thin PPV/PCBM composite films upon thermal treatment. *Macromolecules*, 2006, 39(1): 218—223
- 65 Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P, et al. Controlling the morphology of nanocrystal-polymer composites for solar cells. *Adv Funct Mater*, 2003, 13(1): 73—79
- 66 Beek W J E, Wienk M M, Janssen R A J. Efficient hybrid solar cells from zinc oxide nanoparticles and a conjugated polymer.

- Adv Mater, 2004, 16(12): 1009—1013
- 67 Beek W J E, Wienk M M, Kemerink M, et al. Hybrid zinc oxide conjugated polymer bulk heterojunction solar cells. *J Phys Chem B*, 2005, 109(19): 9505—9516
- 68 Ganesan P, Yang X N, Zuilhof H, et al. Tetrahedral n-type materials: efficient quenching of the excitation of p-type polymers in amorphous films. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(42): 14530—14531
- 69 Drolet N, Morin J F, Leclerc M, et al. 2,7-carbazolenevinylene-based oligomer thin-film transistors: High mobility through structural ordering. *Adv Mater*, 2005, 15(10): 1671—1682
- 70 Kim K, Carroll D L. Roles of Au and Ag nanoparticles in efficiency enhancement of poly(3-octylthiophene) C₆₀ bulk heterojunction photovoltaic devices. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 203113
- 71 Yang C H, Qiao J, Li Y F, et al. Improvement of the performance of polymer C-60 photovoltaic cells by small-molecule doping. *Synth Met*, 2003, 137: 1521—1522
- 72 Brabec C J, Shaheen S E, Denk P, et al. Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(7): 1288—1290
- 73 Shaheen S E, Brabec C J, Sariciftci N S, et al. Effects of inserting highly polar salts between the cathode and active layer of bulk heterojunction photovoltaic devices. *Mat Res Soc Symp Proc*, 2001, 665: C5.51.1—5
- 74 Brabec C J, Cravino A, Fromherz T, et al. Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. *Adv Funct Mater*, 2001, 11(5): 374—380
- 75 Brabec C J, Cravino A, Fromherz T, et al. The influence of materials work function on the open circuit voltage of plastic solar cells. *Thin Solid Films*, 2002, 403-404: 368—372
- 76 Mihailetschi V D, Hummelen J C, Rispens M T, et al. Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. *J Appl Phys*, 2003, 94: 6849
- 77 de Leeuw D M, Simenon M M J, Einhard R E F, et al. Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices. *Synth Met*, 1997, 87(1): 53—59
- 78 Liu J S, Kadnikova E N, Fréchet J M J, et al. Polythiophene containing thermally removable solubilizing groups enhances the interface and the performance of polymer-titania hybrid solar cells. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(31): 9486—9487
- 79 Krebs F C, Spanggaard H. Significant improvement of polymer solar cell stability. *Chem Mater*, 2005, 17(21): 5235—5237
- 80 Brabec C J, Sariciftci N S. Conjugated polymer based plastic solar cells. In: Hadziioannou G, van Hutten P F, eds. *Semiconducting Polymers*. Weinheim: Wiley, 1999. 515—560
- 81 Scurlock R D, Ogilby P R, Clough R L, et al. Singlet oxygen as a reactive intermediate in the photodegradation of an electroluminescent polymer. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 10194—10202
- 82 Hale G D, Oldenburg S J, Halas N J. Effects of photo-oxidation on conjugated polymer films. *Appl Phys Lett*, 71: 1483—1485
- 83 Neugebauer H, Brabec C J, Sariciftci N S, et al. Stability and photodegradation mechanisms of conjugated polymer/fullerene plastic solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2000, 61: 35—42
- 84 Müller C D, Falcou A, Meerholz K, et al. Multi-colour organic light-emitting displays by solution processing. *Nature*, 2003, 421(6925): 829—833
- 85 Hikmet R A M, Thomassen R. Electron-beam-induced crosslinking of electroluminescent polymers for the production of multi-color patterned devices. *Adv Mater*, 2003, 15(2): 115—117
- 86 Dree M, Sariciftci N S, Topf C, et al. Stabilization of the nanomorphology of polymer—fullerene “bulk heterojunction” blends using a novel polymerizable fullerene derivative. *J Mater Chem*, 2005, 15: 5158—5163
- 87 Neuteboom E E, Meskers S C J, Janssen R A J, 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(28): 8625—8638
- 88 de Boer B, Stalmach U, Hadziioannou G, et al. Supramolecular self-assembly and opto-electronic properties of semiconducting block copolymers. *Polymer*, 2001, 42(21): 9097—9109
- 89 Sun X B, Li Y F, Zhu D B, et al. Novel electroactive and photoactive molecular materials based on conjugated donor-acceptor structures for optoelectronic device applications. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 10786—10792

(2006-06-12 收稿, 2006-10-13 接受)