

低聚合度的交替共聚物太阳能电池的形态和性能*

李贵芳¹ 左 阳¹ 陈 磊¹ 张吉东^{2**} 闫东航² 秦大山^{1**}

(¹河北工业大学化工学院 天津 300130)

(²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 130023)

摘 要 制备了由低聚合度的聚[2,6-(4,4-双-(2-乙基己基)-4H-环戊[2,1-b;3,4-b']双噻吩)-交替-4,7-(2,1,3-苯并噻二唑)](LDP-PCPDTBT)、[6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯(PC₆₁BM)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)组成的三组分共混薄膜,并通过加入溶剂添加剂(1,8-二溴辛烷,DBO)对体系进行了优化处理.研究发现,没有加入 DBO 时,LDP-PCPDTBT 和 PC₆₁BM 相在 PMMA 的基质中分别是无定形的和结晶的;加入 DBO 后,PMMA 基质中 LDP-PCPDTBT 和 PC₆₁BM 间的相分离过程得到优化,有机太阳能电池的能量转换效率相应提高了 32.4%.

关键词 有机太阳能电池,三组分共混薄膜,LDP-PCPDTBT,PMMA,1,8-二溴辛烷

在世界范围内,人们对能源的需求量不断增加,而化石能源有限且严重污染环境,因此,迫切需要寻找一种新能源来解决这个问题,太阳能电池开始逐渐走进了人们的视野.与无机太阳能电池相比,有机光伏器件具有轻薄、柔性、低成本和易加工生产等优势^[1-4].在过去 10 年里,大多数的研究工作是针对聚 3-己基噻吩和苯基-C₆₁/C₇₁-丁酸甲酯(P3HT:PC₆₁BM 或 PC₇₁BM)共混体系进行的^[5,6].聚[2,6-(4,4-双-(2-乙基己基)-4H-环戊[2,1-b;3,4-b']双噻吩)-交替-4,7-(2,1,3-苯并噻二唑)](PCPDTBT)是一种交替共轭共聚物材料,与 P3HT 相比,它的光学带隙较窄,光谱吸收范围延伸到红外区,且电荷传输能力更加出色^[7,8].Scharber 等提出了一种模型,预测 PCPDTBT:PC₆₁BM 器件的能量转换效率(PCE)理论上可以达到 7.7%,但是这种模型缺少了对细节的考虑^[9,10].Peet 等^[11]对 PCPDTBT:PC₇₁BM 光伏器件进行了优化,发现使用的聚合物与富勒烯的比例在 1:2 和 1:3 之间时器件获得的效率最高(5.2%~5.8%).而其他科研人员也对这个体系进行了研究,同样发现 PCPDTBT:PC₇₁BM 的比例为 1:3 时的电流密度最高,载流子寿命最长^[12,14].

调控聚合物基太阳能电池的形貌是提高 PCE 的重要手段之一^[15-17].通常,薄膜的优化手段有

很多种,例如,热处理,溶剂处理,以及加入添加剂等等^[18-23].在 P3HT:PCBM 体系中,热处理和控制溶剂挥发时间能够促进 P3HT 的自组装^[18],因此造成 P3HT 和 PC₆₁BM 的自发相分离.由于交替共聚物基共混薄膜的自组装能力相对较弱^[11],这两种方法不能有效地调控这类共混薄膜的微观结构.因此,添加少量的溶剂添加剂^[24-27]成为了交替共聚物基共混薄膜形貌调控的首选方法.该方法的优点在于制作有机光伏器件的过程中不需要附加任何一个制作步骤.

在 PCPDTBT 的合成过程中不可避免的生成大量低聚物(LDP-PCPDTBT),但是低聚物的成膜性差、不易制备出性能良好的有机太阳能电池,所以它们总是被废弃,这在很大程度上提高了给体材料的生产成本.在 LDP-PCPDTBT 和 PC₆₁BM 的混合溶液中添加甲基丙烯酸甲酯(PMMA),能够明显改善活性层溶液在 ITO 玻璃衬底上的成膜性,形成均匀致密的薄膜.Wu 等曾经研究了 P3HT 和 TiO₂在惰性 PMMA 基质中的相分离行为和光伏性能^[28].

在本文中,我们制备并研究了由 LDP-PCPDTBT、PC₆₁BM 和 PMMA 组成的三组分共混薄膜,通过引入溶剂添加剂(1,8-二溴辛烷,DBO)使三组分共混薄膜太阳能电池的 PCE 提高了

* 2012-07-02 收稿,2012-08-28 修稿;国家自然科学基金(基金号 50803014)和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开放基金资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: jdzhang@ciac.jl.cn; qindashan@yahoo.com.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12190

32.4% ,并讨论了共混薄膜形态和性能间的关联.

1 实验部分

1.1 材料

购买的 ITO 玻璃衬底的方块电阻为 10 欧姆每平方. 采用聚(3,4-乙撑二氧噻吩): 聚(苯乙烯磺酸) (PEDOT: PSS, CLEVIOS™ P AI4083) 修饰 ITO 阳极. LDP-PCPDTBT 的数均分子量为 2735,

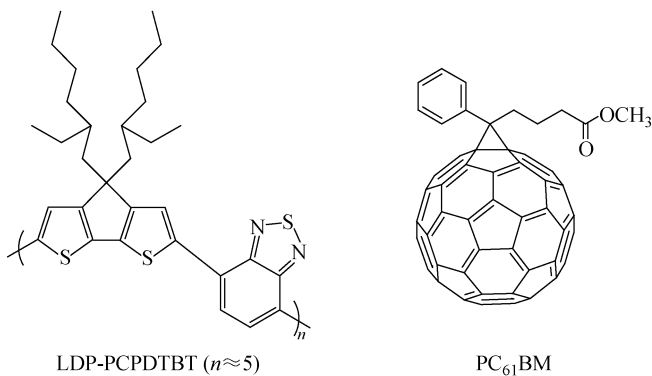


Fig. 1 Molecular structures of LDP-PCPDTBT and PC₆₁BM

1.2 器件的制备与测试

在 ITO 阳极上,以 2000 r/min 的速率旋涂一层 PEDOT: PSS 导电薄膜,旋涂时间为 30 s,之后放入烘箱中,80℃ 烘干 30 min,膜厚经过测量约为 80 nm. 以 1000 r/min 的速率旋涂三组分活性层溶液 LDP-PCPDTBT: PC₆₁BM: PMMA,旋涂时间为 30 s,活性层溶液中 LDP-PCPDTBT 的浓度为 10 mg/mL,PC₆₁BM 的浓度为 X mg/mL,其中 $X = 20, 30$ 或 40,PMMA 的浓度为 3 mg/mL. 溶剂为 1,2-二氯苯 (DCB) 和甲苯的混合溶剂,体积比为 3:2. 在 $X = 30$ 的溶液中分别加入 DBO 的浓度为 45 和 50 mg/mL,配制出含有溶剂添加剂的活性层溶液,旋涂过程同上. 旋涂之后的三组分共混薄膜未经任何处理,溶剂自然挥发,挥发时间为 2 min 左右. 经过测量,三组分共混薄膜的厚度约为 100 nm. 在背景压力为 5×10^{-4} Pa 的条件下,通过热蒸发的方法蒸镀厚度为 1 nm 的 LiF 和 100 nm 的 Al 作为太阳能电池的阴极. 太阳能电池的有效面积控制在 0.08 cm².

实验过程中使用的太阳模拟光源为 CXE-400 氙灯,在光强度为 100 mW/cm² (AM1.5G) 时,使用 Keithley 2400 直流数字源表测量器件的光电流 (J - V) 曲线;利用扫描电子显微镜 (SEM, FEI Quanata200) 表征薄膜形貌;用 Cary 300 分光光度计测量薄膜的吸收光谱;利用 Bruker D8 Discover

分子量分布宽度为 2.1,购自台湾机光科技股份有限公司. PC₆₁BM 购自北京盛维特科技有限责任公司. PMMA (质均分子量为 55000) 和 DBO 均购自西格玛奥德里奇有限公司. LDP-PCPDTBT 和 PC₆₁BM 的分子结构如图 1 所示. ITO 玻璃衬底在使用前需要进行刻蚀、清洗和紫外-臭氧处理. 其他材料均未作处理,在实验中直接使用.

X 测得薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 图谱;Dektek 6M 台阶仪测量薄膜的厚度. 所有测试均在大气、常温下进行.

2 结果与讨论

2.1 未使用 DBO 处理的三组分共混薄膜

制备的器件结构为 ITO/PEDOT: PSS/LDP-PCPDTBT: PC₆₁BM: PMMA/LiF/Al, 其中 LDP-PCPDTBT: PC₆₁BM: PMMA 的比例分别为 10: 20: 3 (器件 1), 10: 30: 3 (器件 2), 10: 40: 3 (器件 3), 器件 1、2 和器件 3 在光照条件下的伏安特性曲线

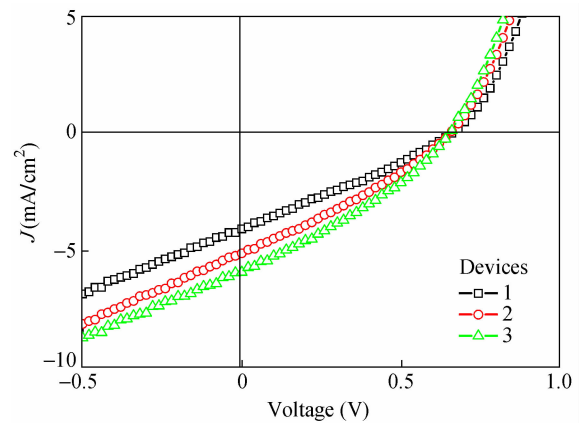


Fig. 2 The J - V characteristics of devices 1, 2 and 3 under the photo-condition

如图 2 所示,器件的光伏性能参数如表 1 所示. 当 PC₆₁BM 的含量从 20 mg/mL(器件 1)增加到 40 mg/mL(器件 3)时,器件性能明显提高:开路电压 (V_{oc}) 稳定在 0.65 ~ 0.66 V,短路电流密度 (J_{sc}) 从 4.08 mA/cm² 增大到 5.93 mA/cm²,PCE 从 0.77% 增大到 1.22%,填充因子 (FF) 从 28.6% 增大到 31.7%. 由此可知,在三组分共混薄膜中提高 PC₆₁BM 组分的浓度能够优化器件性能.

Table 1 The photovoltaic parameters of devices 1, 2 and 3				
Devices	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	PCE (%)	FF (%)
1	0.66	4.08	0.77	28.6
2	0.65	5.12	1.02	30.6
3	0.65	5.93	1.22	31.7

图 3 比较了器件 1、2 和器件 3 的光吸收和结构特性. 3 个器件的紫外-可见吸收光谱如图 3(a) 所示,PC₆₁BM 含量的增加只提高了薄膜在波长

300 ~ 400 nm 范围内的光吸收(即 PC₆₁BM 的特征吸收峰),而在波长 400 ~ 900 nm 范围内的光吸收基本保持一致,因此 3 个薄膜受到太阳模拟光源的激发程度是相近的. 从图 3(b)中看到,3 个器件具有几乎相同的 X 射线衍射谱图,在 $2\theta = 19.65^\circ$ 具有明显的衍射峰,通过布拉格衍射公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ 计算得到对应的 $d = 0.451$ nm,该衍射峰归属为 PC₆₁BM 的衍射峰^[29],可以断定 PC₆₁BM 相是处于结晶态的,由于没有出现 LDP-PCPDTBT 的衍射峰,所以 LDP-PCPDTBT 相处于无定形态. 图 4 为这 3 个薄膜的 SEM 图,可以看出这 3 个薄膜表面均匀致密,没有明显的相分离,随着 PC₆₁BM 含量的改变,薄膜的表面形貌几乎没有变化. 因此,器件 1、2、3 的性能逐渐提高可归因于载流子传导特性的逐渐提高.

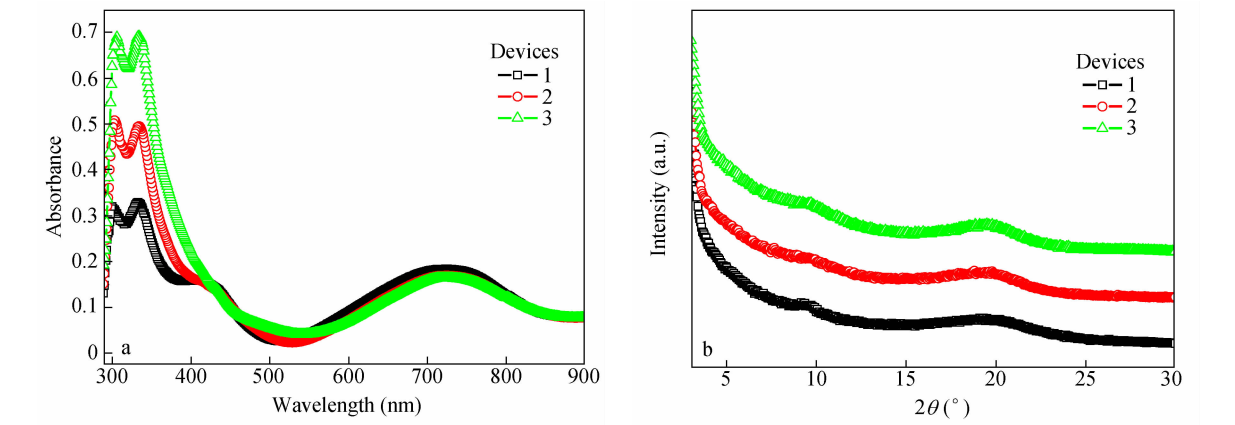


Fig. 3 The UV-Vis absorption (a) and XRD (b) spectra of devices 1, 2 and 3

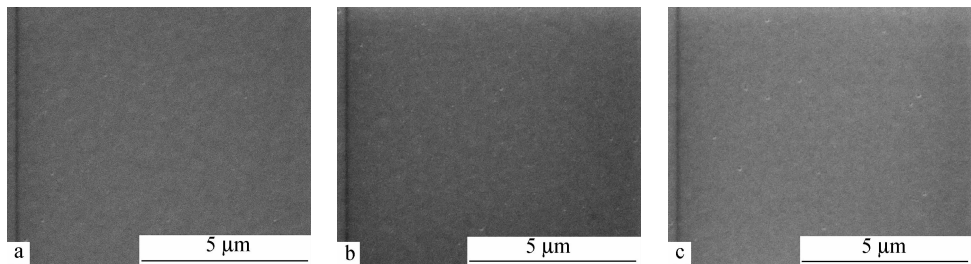


Fig. 4 The scanning electron microscopic (SEM) images of devices 1 (a), 2 (b) and 3 (c)

LDP-PCPDTBT: PC₆₁BM: PMMA 三组分共混薄膜的空穴和电子的传导特性如图5所示. 空穴单极性器件的结构为 ITO/PEDOT: PSS/LDP-PCPDTBT: PC₆₁BM: PMMA/MoO₃ 10 nm/Al, LDP-PCPDTBT: PC₆₁BM: PMMA 10: 20: 3, 10: 30: 3 和 10: 40: 3 对应的空穴单极性器件分别为器件

HO-1, HO-2 和 HO-3,空穴单极性 J - V 曲线如图 5 (a) 所示,在给定电压下,空穴单极性器件 HO-1, HO-2 和 HO-3 的电流密度绝对值 ($|J|$) 依次降低. 在 -1 V 时,器件 HO-1, HO-2 和 HO-3 的 J 分别为 -26.5, -14.9 和 -8.92 mA/cm²,在 1 V 时,器件 HO-1, HO-2 和 HO-3 的 J 分别为 29.0,

16.9 和 10.4 mA/cm². 电子单极性器件的结构为 ITO/TiO₂/PCPDTBT: PC₆₁ BM: PMMA/LiF/Al, LDP-PCPDTBT: PC₆₁ BM: PMMA 10: 20: 3, 10: 30: 3 和 10: 40: 3 对应的电子单极性器件分别为器件 EN-1, EN-2 和 EN-3, 电子单极性 *J-V* 曲线如图 5 (b) 所示, 在给定电压下, 电子单极性器件 EN-1, EN-2 和 EN-3 的 $|J|$ 依次提高. 在 -1 V 时, 器件 EN-1, EN-2, EN-3 的 *J* 依次为 -12.9, -15.6 和 -16.8 mA/cm², 在 1 V 时, 器件 EN-1, EN-2, EN-3 的 *J* 依次为 0.85, 1.66 和 4.29 mA/cm². 由以上结果得出, 在 PMMA 基质中, 提高 PC₆₁ BM 的浓度虽然破坏了 LDP-PCPDTBT 相的连续性和空穴传导能力, 但是改善了 PC₆₁ BM 相的连续性和电子传导能力, 这也是器件 1, 2, 3 性能逐渐提高的原因. 共混薄膜的电子传导性能是限制器件性能的关键性因素.

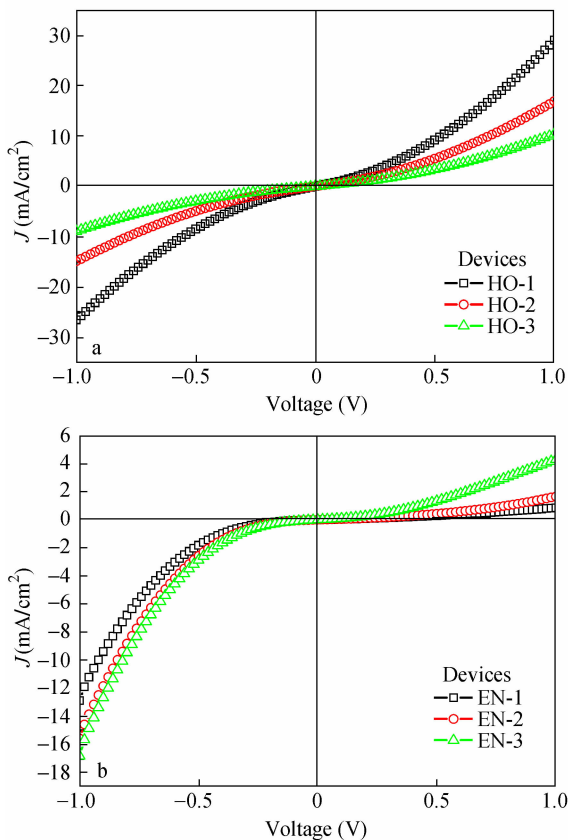


Fig. 5 (a) The hole-only *J-V* characteristics under the dark condition for devices HO-1, HO-2 and HO-3
(b) The electron-only *J-V* characteristics under the dark condition for devices EN-1, EN-2 and EN-3

虽然通过增加 PC₆₁ BM 的浓度能够提高电子传输性能, 但是由于溶剂对材料的溶解度有限, 同时考虑到器件成本, 所以通过提高 PC₆₁ BM 的浓

度来提高太阳能电池的性能并不是一个经济实用的方法. 因此, 我们从现实的角度出发, 以降低成本为前提条件, 采用了另一种提高电子传输性能的有效方法来优化器件的性能, 即通过在 LDP-PCPDTBT: PC₆₁ BM: PMMA (10: 30: 3) 体系中加入价格低廉的弱极性溶剂 DBO, 达到提高 PC₆₁ BM 相连续性和电子传导能力的目的.

2.2 DBO 的加入对 PMMA 基质中的 PC₆₁ BM 和 LDP-PCPDTBT 组分的影响

空穴单极性器件的结构是 ITO/PEDOT: PSS/LDP-PCPDTBT: PMMA (10: 3)/MoO₃ 10 nm/Al, 器件 HO-A 不含 DBO, 器件 HO-B 的 DBO 浓度为 45 mg/mL. 2 个电子单极性器件的结构为 ITO/TiO₂/PC₆₁ BM: PMMA (30: 3)/LiF/Al, 器件 EN-A 不含 DBO, 器件 EN-B 的 DBO 浓度为 45 mg/mL. 图 6 比较了这两组器件的 XRD 图. 能够看出, 未经 DBO 处理的器件 HO-A 中的 LDP-PCPDTBT 是无定形的, 器件 HO-B 在 $2\theta = 7.7^\circ$ 处具有 1 个明显的衍射峰, 该衍射峰为 PCPDTBT (100) 的衍射峰, 经计算得 $d = 1.15 \text{ nm}^{[30]}$, 与 PCPDTBT 重复单元的长度一致, 表明 DBO 具有促进 LDP-PCPDTBT 结晶的作用. 未经 DBO 处理的器件 EN-A 与经过 DBO 处理的器件 EN-B 在 $2\theta = 19.65^\circ$ 处具有 PC₆₁ BM 的衍射峰, 且衍射峰的强度几乎相同, 说明两种薄膜中 PC₆₁ BM 相处于结晶态.

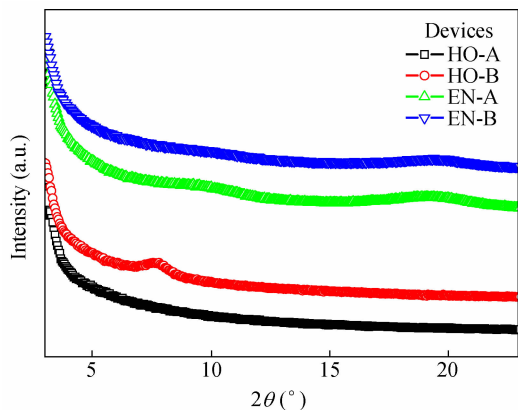


Fig. 6 The XRD spectra of devices HO-A, HO-B, EN-A and EN-B

图 7(a) 表明空穴单极性器件 HO-A 和 HO-B 的 *J-V* 特性几乎相同, LDP-PCPDTBT 组分的结晶虽然提高了单畴内的空穴传输, 但同时减弱了 LDP-PCPDTBT 单畴间的空穴传输 (即空穴需要从一个单畴跳跃到另外一个单畴), 因此经过 DBO 处理并不能提高器件的空穴电流. 图 7(b) 显示在

给定电压下器件 EN-B 的 $|J|$ 明显大于器件 EN-A 的 $|J|$, 说明加入 DBO 显著提高了 PMMA 基质中 PC₆₁BM 相的聚集程度和电子传导性能.

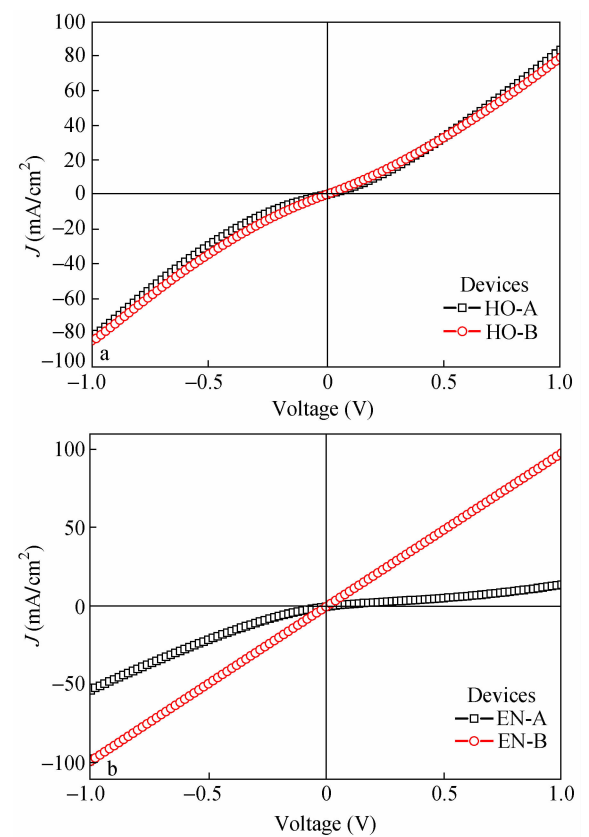


Fig. 7 (a) The hole only J - V characteristics under the dark condition of devices HO-A and HO-B; (b) The electron only J - V characteristics under the dark condition of devices EN-A and EN-B

2.3 使用 DBO 处理的三组分共混薄膜

经过 DBO 处理的有机太阳能电池结构为 ITO/PEDOT: PSS/LDP-PCPDTBT: PC₆₁BM: PMMA (10: 30: 3)/LiF/Al, 其中 DBO 的浓度分别为 45 和 50 mg/mL, 分别以器件 4 和 5 表示. 器件 4 和 5 在光照条件下的伏安特性曲线, 如图 8 所示, 表 2 比较了器件 4 和 5 的光伏性能参数. 器件 4 和 5 的开路电压 V_{oc} 分别为 0.67 和 0.69 V. 当 DBO 的浓度由 45 mg/mL 增加到 50 mg/mL 时, J_{sc} 由 4.78 增加到 5.69 mA/cm², PCE 由 1.09% 增加到 1.35%, FF 由 34.0% 增加到 34.4%. 当 DBO 浓度为 50 mg/mL 时, 相比器件 2, V_{oc} 增大了 0.04 V, J_{sc} 提高了 11.1%, PCE 提高了 32.4%, FF 提高了 12.4%. DBO 的加入能够全面提升三组分共混薄膜光伏器件的性能.

图 9 比较了器 4 和 5 的光吸收以及结构特

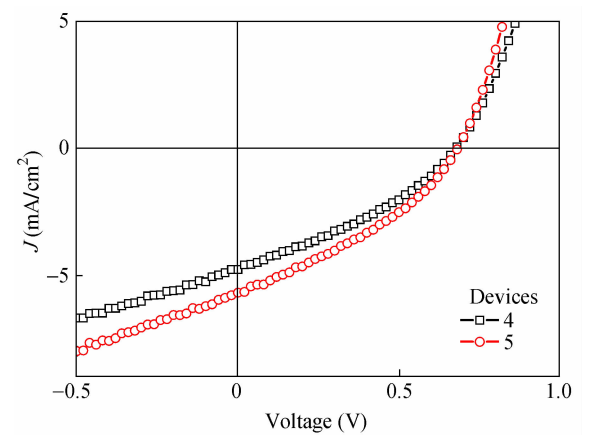


Fig. 8 The J - V characteristics of devices 4 and 5 under the photo-condition

Table 2 The photovoltaic parameters of devices 4 and 5				
Devices	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
4	4.78	0.67	34.0	1.09
5	5.69	0.69	34.4	1.35

性. 器件 4 和器件 5 在 300 ~ 900 nm 波长范围内的光吸收差别不大, 如图 9 (a) 所示. 2 个器件在 $2\theta = 19.65^\circ$ 具有衍射峰, 如图 9 (b) 所示, 说明这 2 个器件中的 PC₆₁BM 组分是结晶的, 但是没有出现 LDP-PCPDTBT 的衍射峰, 说明 LDP-PCPDTBT 仍处于无定形状态. 这一点与器件 HO-B 不同 (见图 6), 可能是由于器件 4 和 5 中较大的 PC₆₁BM 浓度抑制了 LDP-PCPDTBT 的结晶过程, 图 10 给出了器件 4 和 5 的表面形貌. 二者具有相似的特征: 加入 DBO 后, 在共混薄膜表面出现了一些圆形的凹面, 可能是由于高沸点的 DBO 延时挥发造成的. 这样, 器件 2, 4, 5 间的光伏性能差异是由于载流子的传导特性不同引起的.

电子单极性器件的结构为 ITO/TiO₂/LDP-PCPDTBT: PC₆₁BM: PMMA (10: 30: 3)/LiF/Al, DBO 的浓度为 45 mg/mL, 以器件 EN-4 表示, DBO 的浓度为 50 mg/mL 三组分活性层溶液在 TiO₂ 薄膜上的成膜性不好, 因此未采用其数据. 如图 11 (a) 所示, 在给定电压下, 器件 EN-4 的 $|J|$ 明显高于器件 EN-2, 说明加入 DBO 能够显著提高三组分薄膜中 PC₆₁BM 组分的聚集程度和电子传输能力, 这是器件 4 和 5 性能优于器件 2 的主要原因. 空穴单极性器件的结构为 ITO/PEDOT: PSS/LDP-PCPDTBT: PC₆₁BM: PMMA (10: 30: 3)/MoO₃ 10 nm/Al, DBO 的浓度分别为 45 和 50 mg/mL, 分别以器件 HO-4 和器件 HO-5 表示. 如图 11

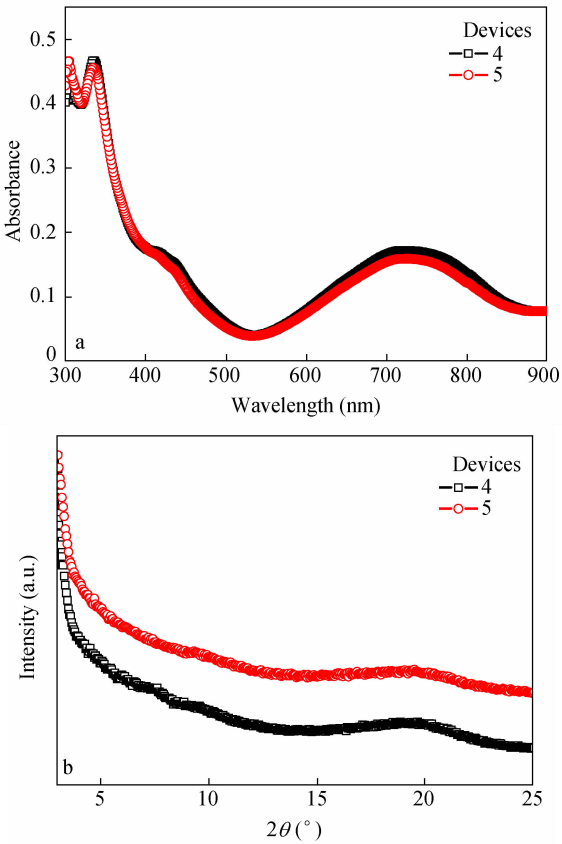


Fig. 9 The UV-Vis absorption (a) and XRD (b) spectra of devices 4 and 5

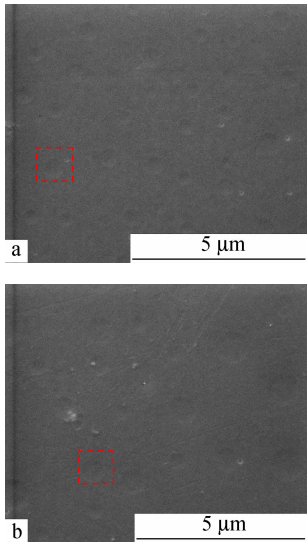


Fig. 10 The SEM images of devices 4 (a) and 5 (b)

(b)所示,在给定电压下, $|J|$ 的大小顺序为 $HO-5 \approx HO-2 > HO-4$. 这是因为, DBO 诱导的 $PC_{61}BM$ 聚集一开始破坏了 LDP-PCPDTBT 相的连续性, 所以器件 HO-4 的 $|J|$ 小于器件 HO-2; 但随着

DBO 用量的增加, $PC_{61}BM$ 的聚集程度进一步提高, LDP-PCPDTBT 相的连续性相应得到恢复, 导致器件 HO-5 的空穴传输能力好于器件 HO-4, 这可以认为是器件 5 性能优于器件 4 的原因.

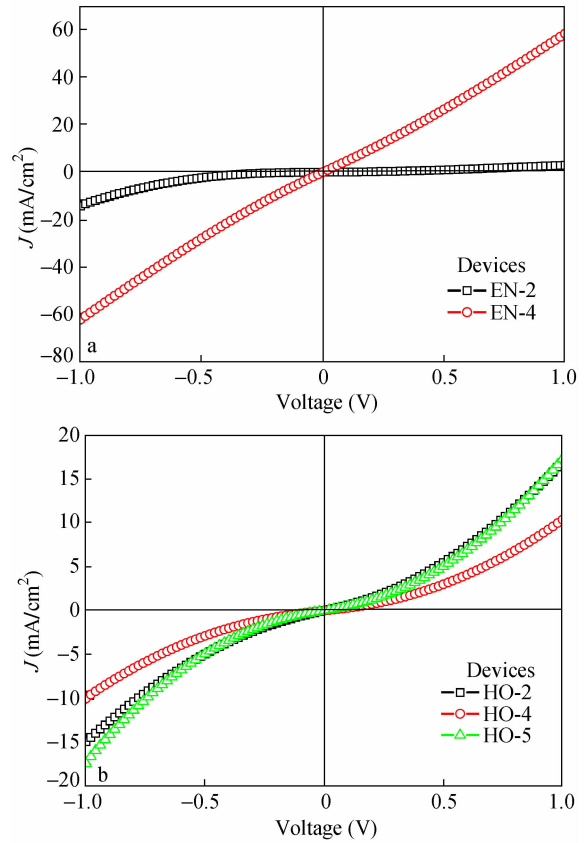


Fig. 11 (a) The electron only J - V characteristics under the dark condition of devices EN-2 and EN-4; (b) The hole only J - V characteristics under the dark condition of devices HO-2, HO-4 and HO-5

3 结论

本文研究表明, LDP-PCPDTBT 结合 PMMA 可以作为一种有效的聚合物太阳能电池给体材料, 相关器件性能可以通过加入溶剂添加剂的方法得到显著的提高. 进一步优化 LDP-PCPDTBT, $PC_{61}BM$ 和 PMMA 的用量, 或采用其他惰性聚合物如聚苯乙烯取代 PMMA, 有助于器件性能的进一步提高. 低聚合度的交替共聚物制备简单, 价格相对低廉, 用作电子给体材料能够显著降低有机太阳能电池的生产成本, 因此基于此类材料发展聚合物光伏技术具有很好的应用前景.

REFERENCES

1 Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudl F, Heeger A J. Science, 1995, 270 :1789 ~ 1791

2 Hoth C N, Choulis S A, Schilinsky P, Brabec C J. J Mater Chem, 2009, 19 :5398 ~ 5404

3 Krebs F C. Sol Energy Mater Sol Cells, 2009, 93 :394 ~ 412

4 Kuwabara T, Sugiyama J, Yamaguchi T, Takahashi K. Thin Solid Films, 2009, 517 :3766 ~ 3769

5 Li G, Shrotriya V, Huang J, Yao Y, Moriarty T, Emery K, Yang Y. Nat Mater, 2005, 4 :864 ~ 868

6 Kim Y, Cook S, Tuladhar S M, Choulis S A, Nelson J, Durrant J R, Bradley D D C, Giles M, McCulloch I, Ha C S, Ree M. Nat Mater, 2006, 5 :197 ~ 203

7 Soci C, Hwang I W, Moses D, Zhu Z, Waller D, Gaudiana R, Brabec C J, Heeger A J. Adv Funct Mater, 2007, 17 :632 ~ 636

8 Morana M, Wegscheider M, Bonanni A, Kopidakis N, Shaheen S, Scharber M, Zhu Z, Waller D, Gaudiana R, Brabec C. Adv Funct Mater, 2008, 18 :1757 ~ 1766

9 Scharber M C, Mühlbacher D, Koppe M, Denk P, Waldauf C, Heeger A J, Brabec C J. Adv Mater, 2006, 18 :789 ~ 794

10 Dennler G, Scharber M C, Ameri T, Denk P, Forberich K, Waldauf C, Brabec C J. Adv Mater, 2008, 20 :579 ~ 583

11 Peet J, Kim J Y, Coates N E, Ma W L, Moses D, Heeger A J, Bazan G C. Nat Mater, 2007, 6 :497 ~ 500

12 Mühlbacher D, Scharber M, Morana M, Zhu Z, Waller D, Gaudiana R, Brabec C. Adv Mater, 2006, 18 :2884 ~ 2889

13 Valenzuela J, Mil'shtein S. Microelectrons J, 2009, 40 :424 ~ 426

14 Hwang I W, Soci C, Moses D, Zhu Z, Waller D, Gaudiana R, Brabec C J, Heeger A J. Adv Mater, 2007, 19 :2307 ~ 2312

15 Padinger F, Rittberger R S, Sariciftci N S. Adv Funct Mater, 2003, 13 :85 ~ 88

16 Quiles M C, Ferenczi T, Agostinelli T, Etchegoin P G, Kim Y, Anthopoulos T D, Stavrinou P N, Bradley D D C, Nelson J. Nat Mater, 2008, 7 :158 ~ 164

17 Qin D S, Quan W, Cheng C R, Liu J S, Zhang J D. Semicond Sci Technol, 2010, 25 :095003

18 Wang T, Pearson A J, Lidzey D G, Jones R A L. Adv Funct Mater, 2011, 21 :1383 ~ 1390

19 Loser S, Bruns C J, Miyauchi H, Ortiz R P, Facchetti A, Stupp S I, Marks T J. J Am Chem Soc, 2011, 133 :8142 ~ 8145

20 Miller S, Fanchini G, Lin Y Y, Li C, Chen C W, Su W F, Chhowalla M. J Mater Chem, 2008, 18 :306 ~ 312

21 Chen F C, Ko C J, Wu J L, Chen W C. Sol Energy Mater Sol Cells, 2010, 94 :2426 ~ 2430

22 Pivrikas A, Neugebauer H, Sariciftci N S. Sol Energy, 2011, 85 :1226 ~ 1237

23 Hoven C V, Dang X D, Coffin R C, Peet J, Nguyen T Q, Bazan G C. Adv Mater, 2010, 22 :E63 ~ E66

24 Peet J, Heeger A J, Bazan G C. Acc Chem Res, 2009, 42 :1700 ~ 1708

25 Lee J K, Ma W L, Brabec C J, Yuen J, Moon J S, Kim J Y, Lee K, Bazan G C, Heeger A J. J Am Chem Soc, 2008, 130 :3619 ~ 3623

26 Liu X L, Huettner S, Rong Z X, Sommer M, Friend R H. Adv Mater, 2012, 24 :669 ~ 674

27 Boland P, Lee K, Namkoong G. Sol Energy Mater Sol Cells, 2010, 94 :915 ~ 920

28 Wu M C, Liao H C, Lo H H, Chen S, Lin Y Y, Yen W C, Zeng T W, Chen C W, Chen Y F, Su W F. Sol Energy Mater Sol Cells, 2009, 93 :961 ~ 965

29 Yang X N, Loos J, Veenstra S C, Verhees W J H, Wienk M M, Kroon J M, Michels M A J, Janssen R A J. Nano Lett, 2005, 5 :579 ~ 583

30 Agostinelli T, Ferenczi T A M, Pires E, Foster S, Maurano A, Müller C, Ballantyne A, Hampton M, Lilliu S, Quiles M C, Azimi H, Morana M, Bradley D D C, Durrant J, Macdonald J E, Stingelin N, Nelson J. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2011, 49 :717 ~ 724

MORPHOLOGIES AND PERFORMANCE OF ORGANIC SOLAR CELLS USING LOW POLYMERIZATION DEGREE ALTERNATING COPOLYMER

Gui-fang Li¹, Yang Zuo¹, Lei Chen¹, Ji-dong Zhang², Dong-hang Yan², Da-shan Qin¹

(¹*Institute of Polymer Science and Engineering, School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130*)

(²*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,*

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130023)

Abstract The ternary blend films composed of low polymerization degree poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b'] dithiophene)-*alt*-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] (LDP-PCPDTBT), [6,6]-phenyl-C61-butiric acid methyl ester (PC₆₁BM), and polymethylmethacrylate (PMMA) were fabricated with and without using 1,8-dibromooctane (DBO) as solvent additive. The role of PMMA was to enable the formation of the smooth and continuous thin films spun from the solution onto the conducting substrate. In addition, the good stability of the PMMA against the heat, oxygen and water attacks was useful for achieving the long lifetime of organic solar cells. The LDP-PCPDTBT and PC₆₁BM phases in the PMMA matrix were amorphous and crystalline, respectively, regardless of the additive processing. The crystalline aggregation of the LDP-PCPDTBT was hampered by the PC₆₁BM molecules, though the additive processing was able to promote the degree of crystallinity of the LDP-PCPDTBT. However, with the additive processing the phase separation of the LDP-PCPDTBT and PC₆₁BM components in the PMMA matrix was optimized, leading to the improved electron-transporting property and thereby an increase of 32.4% in the power conversion efficiency of solar cell, compared to without the additive processing. The current research indicates that the low polymerization degree alternating copolymers can be recycled as efficient electron donors in association with PMMA, helpful for reducing the material cost of organic solar cells.

Keywords Organic solar cells, Ternary blend films, LDP-PCPDTBT, PMMA, 1,8-Dibromooctane