

有机太阳能电池研究进展*

李炳田¹, 任 斌², 黄 河²

(1. 东莞市福地电子材料有限公司, 广东 东莞 523077;

2. 华南师范大学物理系, 广东 广州 510631)

摘 要: 用有机半导体制作太阳能电池, 工艺简单, 成本低廉, 虽然目前转换效率较低, 但具有发展的潜在优势。介绍了有机太阳能电池基本性质、结构、原理、研究现状及缺陷和产生原因, 以及它的未来发展趋势也进行了简要描述。

关键词: 有机太阳能电池; 性质; 结构; 原理; 现状; 缺陷

中图分类号: TM914.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) S1-0240-05

现今能源问题是世界各国经济发展遇到的首要问题, 太阳能是未来最有希望的能源之一^[1]。太阳能是一种取之不尽, 用之不竭的无污染洁净能源。将太阳能直接转换为电能和热能造福于人类一直是科学家的追求目标。因而自从 1954 年第一块单晶硅太阳能电池问世以来^[2], 人们对利用半导体太阳能电池解决将来由于矿物燃料枯竭而引起的能源危机寄予很大希望。现在各种形式的太阳电池相继问世, 目前研究和应用最广泛的太阳电池主要是单晶硅, 多晶硅和非晶硅系列电池, 然而硅电池原料成本高, 生产工艺复杂, 而且材料本身不利于降低成本, 这限制了它的民用化。开发低成本的太阳电池的有效途径之一就是材料入手, 寻找廉价, 环境稳定性高, 具有良好光伏效应的新型太阳电池材料。

有机半导体材料以其原料易得, 廉价, 制备工艺简单, 环境稳定性高, 有良好的光伏效应等优点, 日益被人们所重视。本文首先介绍了有机太阳能电池基本性质、结构和原理, 评述了有机太阳能电池的研究现状及缺陷和产生原因, 并对它的未来发展趋势作了简要描述。

1 基本特点

共轭导电高分子材料由于同时具有聚合物的可加工性和柔韧性, 以及无机半导体或金属的导电性。因而具有巨大的潜在商业应用价值, 与硅材料太阳能电池相比较, 有机高分子太阳能电池具有如

下优点:

- (1) 化学可变性大, 原料来源广泛^[3];
- (2) 有多种途径可改变和提高材料光谱吸收能力, 扩展光谱吸收范围, 并提高载流子的传送能力^[4];
- (3) 加工容易可大面积成膜, 可采用旋转法、流延法成膜, 还可进行拉伸取向使极性分子规整排列, 采用 LB 膜技术可在分子生长方向控制膜的厚度^[5];
- (4) 容易进行物理改性, 如采用高能离子注入掺杂或辐照处理可提高载流子的传导能力, 减小电阻损耗提高短路电流;
- (5) 电池制作的结构可多样化;
- (6) 价格便宜, 有机高分子半导体材料的合成工艺比较简单, 如酞菁类染料早已实现工业化生产, 因而成本低廉。这是有机太阳能电池实用化最具有竞争能力的因素。

2 有机太阳能电池结构和基本原理

围绕提高有机太阳能电池的研究, 开展了大量的工作, 并且在过去的几年中取得了大量的成果(如表 1), 从材料的选择到器件结构的优化都经历了不同层次的创新。在材料方面有: 有机材料、有机染料/无机材料、有机染料/有机染料、有机染料/聚合物材料、聚合物材料、聚合物材料/无机材料、聚合物材料/聚合物材料等。目前施主-受主分子结合制作太阳能电池主要有三种方法: ①将施

* 收稿日期: 2003-04-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (60076013); 广东省自然科学基金资助项目 (990446); 广东省重点科技攻关资助项目 (320100); 教育部高等学校骨干教师资助计划资助项目

作者简介: 李炳田 (1962 年生), 男, 高级工程师; E-mail: femc@pub.dgnet.gd.cn

主和受主分子分别涂覆在导体表面形成单异质结; ②将施主和受主分子混合在一起, 在整个器件内形成一个异质结体系; ③在施主和受主分子层之间插入一层激子中间层, 使产生的电子和空穴载流子向

受主和施主层迁移, 形成双异质结多层结构^[6]。通过对材料和器件结构的改进和优化, 有机太阳能电池的效率和性能均有不同程度的提高。

表1 室温下部分有机太阳能电池性能参数¹⁾

Tab.1 Property parameters of some organic solar cells room temperature

电池结构	辐照 ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)	短路电流 ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	开路电压 V_{oc}/mV	填充因子 FF	转换效率 $\eta/\%$
ITO/(1)/Pc/Au	100, 白光	2460	360	0.31	0.42
ITO/Pc/(1)/Au	100, 白光	17	220	0.19	0.0007
ITO/(1)/Ga(F)Nc/Au	100, 白光	1200	260	0.30	0.10
ITO/NT/ H_2 TPP/Au	100, 白光	334	190	0.26	0.02
ITO/CuPc/(2)/Ag	100, 白光	2300	450	0.65	0.95
ITO/(1)/ H_2 Pc/Ag	75, 白光	1570	660	0.22	0.41
ITO/(1)/AlPc/Ag	75, 白光	1640	390	0.23	0.12
Al/TPyP/ZnPc/Au	100, 白光	—	1000	0.25	2.0
ITO/CuPc/(3)/Au	0.1, 420nm	90	550	—	0.29
ITO/CdS/(4)/Ag	71, 白光	127	610	0.32	0.04
In/ H_2 Pc 聚碳酸酯/ITO	5.2,	122	450	—	0.35
Al/(5), I_2 掺杂/Au	太阳光	—	700	0.35	0.31
Al/(5), Cl 掺杂/Au	太阳光	—	740	0.39	0.36
In/(4)聚碳酸酯/ITO	0.2, 550nm	158	1150	0.28	0.34
Al/聚乙炔/Au	0.07, 400	35	0.32	0.26	1.1
Al/聚乙烯二氧/Au	0.012, 400	0.23	0.8	0.31	0.05

1) 电池的光由左边入射; 表中数字分别代表: (1): perylene; (2) perylene (3) 吡喃酮; (4) 喹啉酮; (5) 卟花菁;

Pc 为酞菁; Nc 为萘花菁(p-型); NT 为萘

就典型的光电池而言, p-型和 n-型半导体材料匹配而成器件, 在这两者之间形成 p-n 结。从 n-型半导体漂移而来的电子填充 p-型半导体漂移而到达结的空穴。在足接的能够克服半导体禁带宽度的外界能量源(如电能和光子)影响下, 自由电子和自由空穴就能够分别产生于 n-型和 p-型半导体材料。这些电子和空穴就向 p-n 结运输并扩散通过 p-n 结, 并且继续朝着相反的方向运输直到它们到达半导体的另一边被某种导体吸收, 而形成光电流。

在半导体体系, 光激发电流的电压是依据使用材料禁带带隙宽度的大小而设定。而光激发电流的大小是由入射到光电池的光强而确定。禁带宽度越大, 电子产生的势能也就越大。这类体系能量的损失来源于缺陷俘获过程——带电载流子与中间能态在半导体缺陷处结合。

3 研究近况

20 世纪 70 年代初期有机半导体太阳电池仅具有象征性的学术意义, 其光电转换效率相当低, 只有 $<10^{-4}$ 。然而自 1977 年导电聚乙炔(PA)被发现以

来, 有机高分子太阳电池受到了科学家的极大关注。以聚乙炔薄膜为电池材料的研究论文十分活跃^[7], 尤其是近年来研究开发的导电聚合物为人类提供了新的制备廉价太阳电池的材料, 使人们看到了新的希望。为了开发有机太阳能电池, 科研工作者对各种各样的有机染料和半导体聚合物进行了广泛的研究, 取得了不少新的进展。

最近报道中, 最为奇特的是德国多家科研机构最近宣布合作研制成功以普通有机聚合物为核心的太阳能电池^[8]。研究人员发现, 当聚合塑料粒子受阳光照射时, 其表面碳原子的电子振动明显加快, 振幅加大。但返回碳原子轨道的速度却慢得多, 这样在若干微秒的时段内就形成了电子-空穴对, 为了使这种电子-空穴对形成电流, 研究人员制成了一个夹层, 它一面是金属铝, 另一面是锌-锡金属氧化物, 中间填充塑料粒子。领导该项研究的弗拉基米尔·迪亚科夫称, 有机太阳能电池板目前能产生 800 mV 的电压和每 $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流, 稳定的光电转换效率约为 2%。他说这种电池产生的电流是硅太阳能电池板的 $1/5 \sim 1/8$ 。但经过改进后可提高 10 倍。

目前研究人员正在设法提高有机太阳能电池的工作稳定性。

美国亚利桑那大学的科学家通过喷墨打印的方法把有机太阳能电池溶液印刷在纸张或塑料上,美国加利福尼亚大学伯克利分校的科学家则采用有机材料和无机材料的混合物来制作太阳能电池,他们已研制出了利用无机纳米棒制作的太阳能电池^[9]。由于纳米棒极其微小,科学家利用量子效应,使它对太阳光的某些光谱的吸收能力提高了 2 倍,从而提高电池的光电转换率。这种方法可减少使用价格昂贵且制作条件相当苛刻的无机半导体材料,另外这种无机和有机半导体材料的混合体的制作过程可在烧杯里进行,因而可大幅降低成本。

众所周知,用来制作光电池的基本材料是一些廉价材料,但主要费用是花在工作装置的装配上,这就限制了人们广泛利用太阳能作为洁净的能源。美国科学家研制的墙纸式有机太阳能电池的效率为商用硅电池效率的 1/4,但是墙纸式电池生产成本低廉,研究人员首先在玻璃上覆盖一层透明的导电材料,以此作为太阳能电池的电极。在导电层上面再涂上薄薄的一层聚合物,这层聚合物能帮助从光电材料中聚集电流。最后涂上两种化合物的混合物,这两种化合物能将光能转变成电能。其中一种化合物会产生带电粒子,在有光线入射时会形成电流。另一种物质是聚合物,它能使电流到达位于太阳能电池上下两个面的电极上。在蓝光照射下这种墙纸式太阳能电池的效率可达到 4.3%^[10],在白光照射时它们的效率稍低些。

来自剑桥大学、剑桥显示技术有限公司、德国麦克斯·普朗克研究所的研究人员通过混合液晶和二萘嵌苯染料制造了有机光伏电池^[11]。研究人员在 Science 期刊上描述了旋涂硅晶片时,六环己苯并六苯和二萘嵌苯染料是如何形成薄膜结构的。这种薄膜呈现最大外量子效率,在 490 nm 附近约 34%,功率效率约为 2%。尽管这种电池和其他有机太阳能电池效率相当,但其安装简便、价格低廉使得这种电池有望批量生产。

在 2000 年,贝尔实验室的科学家 J. Hendrik Schon 与他的伙伴利用一种含碳基的有机物质 pentacene 来取代太阳能电池中的矽^[12]。研究人员把 pentacene 放在一个透明的电极上,另一边则是半导体物质氧化锌,一份白金或者其他的物质中,将 pentacene 夹在中间,并且发现界面的空隙中假如有少量的溴存在,效率会更好。pentacene 晶体薄膜的制造利用蒸气沉淀法可以大量制造。此太阳能电池的最佳光电转换效率可达 4.5%,而且 pentacene 的

薄膜可以涂抹在塑料的表面上使其价格较便宜,还可以弯曲的特性更可在大范围的区域上使用。

2002 年 3 月 29 日 Science 期刊上报导了加州大学化学家^[13]发明了一个新的方法,可以将有机太阳能电池涂在物体的表面上,它可以对便携式电子设备及其他低耗电电子设备提供电力。实验方法是:以硒化镉制作纳米管,并且尽量将纳米管直径缩小,长度增加。目前的成果是:纳米管与高分子 P₃HT(poly-(3-hexyl thiophene))混合在一起。然后将此混合物涂在透明的电极上,形成一层薄膜,最后以铝与薄膜接触,作这另一个电极。虽然此太阳能电池的能量转换效率只有 1.7%,但它的美妙之处在于可以在柔软的塑料上放置太阳能电池,可以开发许多新颖的应用,如在柔软的衣服上放置电池等。

在 2003 年 2 月份的 Nature 期刊上报导了科学家 McFarland 和 Tang 设计出了一种新结构的染料太阳能电池^[14],使得内光电转换效率可达到 10%。McFarland 等人提出的结构为一多层结构:染料(汞红, merbromin, 即红药水的成份) - 金(10 ~ 50 nm) - 二氧化钛(200 nm) - 钛。在可见光照射下,汞红吸收了光子后,电子被激发至比金 - 二氧化钛界面所形成的肖特基势垒(Schottky barrier, 约 0.9 V)还高的能级上;若这个被激发电子没有以放光或是热振动的方式放出能量,也没有在穿过金层时和其他电子碰撞失去能量,就能顺利跨过肖特基势垒到达 TiO₂ 层,然后被半导体的内电场加速而到达收集电流的金属层。而之所以能有高达 10% 的被激发电子可以转成光电流,关键在于被激发电子在金层中的平均自由径约是 20 ~ 50 nm,而金层亦只有 10 ~ 50 nm 厚,因此许多电子可顺利穿过金层到达半导体层,而不发生碰撞失去能量。

关于有机太阳能电池的均相掺杂在 2001 年 8 月 2 日的 SPIE 会议上较深入和详细的讨论^[15],英国再生能源国家实验室的 Gregg 博士认为有几点条件应当满足:①掺杂必须固定在半导体晶格中;②薄膜中不存在可迁移的离子;③掺杂体与主体之间的化学特性应相似、以避免相分离;④掺杂体不应形成一个深的电子陷阱。以这些条件为出发, Gregg 博士利用稠环芳香染料 - 酞进行所谓的“自我掺杂”,在摩尔分数为 1% 的高掺杂浓度下,没有发现任何相分离现象。同时电导率高达 0.01 S/cm。此外, Gregg 博士还用可溶性酞与聚合物掺杂,获光电转换效率 1.5% 的太阳能电池,是很有希望取得进一步突破的。意大利的学者甚至直接用 PPV 的多聚(齐聚)体与萘相连,制备给体(PPV) - 受体(萘)型太阳能电池材料。华东理工大学精细化工研究所合成了

一系列新的具有良好的溶解比的酞酰亚胺类化合物,该类化合物除具有很强的荧光外,还具有很高的热稳定性,足以应用于有机太阳能电池中,他们与北京大学化学系合作制备了各种敏化纳米材料电极,比如 SnO_2 , ZnO 等。该类敏化剂激发态能级与 SnO_2 纳米粒子导带能级相匹配。能够拓宽 OTE/ SnO_2 产生光电流的波长范围,在 400 ~ 600 nm 的可见区范围内光电流覆盖区非常宽,太阳能电池的单色光光电转换效率 IPCE 值最大达 24% (500 nm 处)。在解决稳定性问题后、现在正着手提高光电转换效率。

4 有机太阳能电池的缺陷及原因

与无机硅太阳能电池相比,在转换效率、光谱响应范围、电池的稳定性方面,有机太阳能电池还有待提高。各种研究表明,决定光电效率的基本损失机制主要有:①半导体表面和前电极的光反射;②禁带越宽没有吸收的光传播越大;③由高能光子在导带和价带中产生的电子和空穴的能量驱散;④光电子和光空穴在光电池的光照面和体内的复合;⑤有机染料的高电阻和低的载流子迁移率。

分析原因这主要是由于:

(1)高分子材料大都为无定型,即使有结晶度,也是无定型与结晶形态的混合,分子链间作用力较弱。光照射后生成的光生载流子主要在分子内的共轭价键上运动,而在分子链间的迁移比较困难,使得高分子材料载流子的迁移率一般都很低 $\mu = 10^{-6} \sim 10^{-1} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [16]。

(2)高分子材料的禁带宽度 E_g ,通常键分子链的 E_g 范围是 7.6 ~ 9 eV,共轭分子 E_g 范围是 1.4 ~ 4.2 eV [17]。掺杂后导电高分子的 E_g 虽然会下降,但与无机半导体 Si、Ge 等相比 E_g 依然很高,因此有机太阳能电池与无机太阳能电池载流子的产生过程有很大的不同。有机高分子的光生载流子不是直接通过吸收光子产生,而是先生成激子,然后再通过激子的离解产生自由载流子,这样形成的载流子容易成对复合,最后使光电流降低。

(3)共轭聚合物掺杂均为高浓度掺杂。这样虽然能保证材料具有较高的电导率,但载流子的寿命与掺杂浓度成反比,随着掺杂浓度的提高,光生载流子的增大,电池的光电转换效率 η 很小。

5 结论与展望

总之,有机太阳能电池的研究与应用均取得了很大进展,这使人类对这种太阳能的利用向前跨进了一步,为有机太阳能电池从实验室走向市场积累了经验。然而,太阳能转换效率依旧无法与无机硅

太阳能电池相比。在今后的研究中,还应该更加深入研究有机太阳能电池能量损失机制,创造出适合应用的便宜的新颖太阳能电他。借鉴无机太阳能电池的成功经验,可从以下方面考虑:

(1)优化电池表面结构,将电池表面反射的光重新集聚进入电池 [18];

(2)使用抗反射镀膜俘获光子和制造多结多禁带结构电池捕获宽波长的光子从而获得合理的光子吸收效率;

(3)使用低电阻率和小覆盖面的金属作为前电极以获得大的填充因子和高的光电流 [18];

(4)除制造薄的光电池(可以减小串联电阻)外,还可以用优化集聚和钝化技术降低载流子的复合 [18];

(5)当用酞菁作材料制造光电池时,应该考虑其结晶型,因为光生载流子产率与结晶型有关;

(6)制造由纳米级材料组成的光电池。因为纳米材料是由超细微粒组成,而这些微粒边界区的体积大约是材料总体积的 50%。这样的结构可能会带来奇特性能。

参考文献:

- [1] KATSIMI Y, KAZIUA T, AKIHIKO F, et al. Conwell, An organic infrared electroluminescent diode utilizing a phthalocyanine film [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 1997, 44(8): 1204 - 1206.
- [2] CHAPIN D M, FULLER C S, PEARSON G L. A New silicon p - n junction photocell for converting solar radiation into electrical power [J]. J Appl Phys, 1954, 25(5): 676 - 680.
- [3] ANGELOPOULOS M, LIAO Y H, FURMAN B, et al. Solvent and salt effects on the morphological structure of polyaniline [J]. Synthetic Metals, 1999, 98(3): 201 - 209.
- [4] RAM M K, MASCETTI G, PADDEU S. Optical, structural and fluorescence microscopic studies on reduced form of polyaniline: The leucoemeraldine base [J]. Synthetic Metals, 1997, 89(1): 63 - 69.
- [5] DABKE R B, DHANABALAN M S, TALWAR S S, et al. Electrochemistry of polyaniline Langmuir-Blodgett films [J]. Thin Solid Films, 1998, 335(1 - 2): 203 - 208.
- [6] GAO J, YU G, HEEGER A J. Polymer p - i - n junction photovoltaic cells [J]. Adv Mater, 1998, 10(9): 692 - 695.
- [7] HOLLEY H W. Investigation into the causes of browning in EVA encapsulated flat plate PV modules [J]. IEEE First WCPEC, Hawaii, 1994: 893 - 896.
- [8] 本刊编辑部. 科技政策 [J]. 科学管理评论与报道, 2002, 23(2): 101.
- [9] 黎红. 美塑料太阳能电池研究取得进展 [N]. 中国化工

- 报, 2002 - 10 - 29.
- [10] 科技简讯. 墙纸式太阳电池[J]. 光机电信息, 2002 (6).
- [11] 科技简讯. 用液晶和染料制造太阳能电池[J]. 光机电信息, 2002(4).
- [12] SCHON J H, KLOC C, BATLOGG B. Efficient photovoltaic energy conversion in pentacene-based hetero junctions[J]. Applied Physics Letters, 2000, 77: 2473 - 2475.
- [13] CHANG B M. Solar cells flexible enough to be painted on surfaces[N]. News, 2002 - 04 - 01.
- [14] McFARLAND T. A photovoltaic device structure based internal electron emission[J]. Nature, 2003, 421: 616 - 618.
- [15] 田禾. 有机太阳能电池有望商品化[J]. 国际学术动态, 2002(1): 17 - 18.
- [16] YOSHINO K. Novel electrical and optical properties of liquid conducting polymers and oligomers [J]. IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, 1994, 1 (3): 353 - 364.
- [17] TAKAHASHI K, NANBU H, KOMUTA T. Enhanced quantum yield in porphyrin heterodimer solar cell[J]. Chem Lett, 1993, 613 - 616.
- [18] GHANNAM M, SIVOTHAMA S, POORTMANS J, et al. Overview of solar cell technologies and results on high efficiency multicrystalline silicon substrates [J]. Solar Energy, 1997, 59: 101 - 110.

Progress in Study of Organic Solar Cell

LI Bing-tian¹, REN Bin², HUANG He²

(1. Dongguan Fortune Electronic Materials CO. LTD, Dongguan 523077, China;

2. Department of Physics, South Normal University, Guangzhou 510631; China)

Abstract: Organic semiconductor solar cells have been shown to have the advantages of comparatively simple procedure and low cost, so it has the potential superiority even though the conversion efficiency being slow. In this paper, basic properties, the structures, the theory, the research status as well as defect and cause of organic solar cell are introduced, and the trends in the development of such devices are also presented.

Key words: organic solar cell; properties; structures; theory; research status; defect