

有机/无机复合体异质结太阳电池*

刘俊朋¹ 曲胜春^{1,†} 曾湘波¹ 许颖² 陈涌海¹ 王智杰¹ 周慧英¹ 王占国¹

(1 中国科学院半导体研究所 半导体材料科学重点实验室, 北京 100083)

(2 北京太阳能研究所, 北京 100083)

摘要: 利用简单的低温工艺制备了纳米晶纤锌矿结构的 ZnO, 用高分辨透射电镜(HRTEM)、X射线衍射(XRD)和光致发光(PL)技术进行了表征. 利用纳米晶 ZnO 和共轭聚合物 2-甲氧基-5-(3,7-二甲氧基)对苯撑乙烯(MDMO-PPV)制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/ZnO:MDMO-PPV/Al 的有机/无机复合体异质结太阳电池, 作为对比, 同时制备了 ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV/Al 结构的纯有机聚合物电池. 实验结果表明, 添加纳米晶 ZnO 使其能量转换效率提高了约 550 倍. PL 谱测试结果表明这是由于有高电子亲和能的 ZnO 提高了电子空穴对分离的能力. 另外, 光伏性能的提高可能与 ZnO 引起的电子传输能力的提高有关. 此外, 本文分析了 ZnO:MDMO-PPV 异质结电池性能低于传统电池的原因, 并提出了进一步提高其性能的方法.

关键词: 太阳电池; 体异质结; 无机/有机复合; ZnO 纳米晶; 共轭聚合物

PACC: 8630J

中图分类号: TN304.2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0364-05

1 引言

随着石化能源的逐渐消耗和环境污染的日益加剧, 能源危机和环境问题已经展现在人们面前, 开发可再生的、环境友好的新能源迫在眉睫, 因此太阳能发电技术的研究成为当前科学研究的热点. 太阳电池的研究方向为提高能量转换效率和降低成本. 限制太阳电池广泛应用的问题是因为其成本太高. 1991年 Grätzel 小组^[1]报道了一种新型的染料敏化太阳电池, 这种太阳电池的成本可以被大幅度降低, 但由于其作为空穴传输层的液态电解质容易挥发、分解, 使电池的稳定性大为降低. 因此, 研究人员不断开发新材料和新结构的太阳电池. Alivisatos 小组^[2]报道了采用半导体纳米棒和共轭聚合物制备的无机/有机复合太阳电池. 用控制纳米棒长度的方法, 可以改变电子在薄膜器件中的传输距离, 调节纳米棒的直径可以改变带隙宽度, 可以使电池的吸收谱和太阳发射光谱的重叠达到最优化. 这种采用直径为 7nm, 长度为 60nm 的 CdSe 纳米棒和聚 3 己基噻吩(P3HT)制备的太阳电池的效率在 AM1.5 下达到了 1.7%. 剑桥大学的 Sun^[3,4]对这种体系的太阳电池进行了改进. 他们采用 CdSe 四角体和共轭聚合物共溶于高熔点的三氯苯中(取代先前报道的三氯甲烷). 由于 CdSe 四角体可以提高电子向电极

方向的运输能力, 高熔点溶剂有利于达到热力学平衡, 在接近上电极的地方形成 CdSe 四角体的富集区, 在接近下电极的地方形成聚合物的富集区, 可以减少电子空穴对的复合, 在 AM1.5 下电池的最高效率达到了 2.8%. 但由于 CdSe 有毒, 不利于环保的要求, 这与发展太阳电池的初衷相违背; 而且由于制备 CdSe 纳米棒需要表面包覆剂三辛基氧磷(TOPO), 为了使 CdSe 纳米棒和 P3HT 共溶于溶剂中, 需要除去 TOPO, 然后用噻啉处理表面, 最后需要除去噻啉^[5], 这些复杂的工艺无疑会增加成本. 为了制备环境友好和不需要表面包覆剂的太阳电池, Beek^[6-8]采用 ZnO 代替 CdSe 作为电子受体, MDMO-PPV 作为电子给体, 制备了无机/有机复合体异质结太阳电池. 本文研究了这种 ZnO 纳米晶-共轭聚合物材料体系异质结结构的太阳电池, 分析了限制其性能提高的因素, 并且提出了进一步提高其性能的方案.

2 实验

2.1 ZnO 纳米晶的制备

作为电子传输材料的 ZnO 纳米晶采用 Weller 的方法制备^[9]. 工艺如下: 把 2.95g 乙酸锌溶解在 60℃ 的 125mL 甲醇中, 在随后的 10min 内, 在不断

* 国家自然科学基金资助项目(批准号:60476002,60390071,60576036,60276014)

† 通信作者. Email: qsc@red.semi.ac.cn

2006-12-12 收到

搅拌的条件下加入 KOH 的甲醇溶液 (1.57g KOH, 82%, 甲醇 65mL). $Zn(OH)_2$ 析出, 溶液变浑浊, 5min 后, $Zn(OH)_2$ 又溶解了, 溶液变为半透明. 1.5h 后, 纳米粒子开始析出, 溶液变浑浊, 2h15min 后不再加热和搅拌, 离心分离, 用甲醇溶液清洗纳米颗粒, 最后把经过离心分离的 ZnO 纳米颗粒溶解于氯苯溶剂中.

2.2 光伏器件的制备

对于典型的光伏器件, 制备工艺如下: 首先分别制备 6mg/mL 的 MDMO-PPV 的氯苯溶液和 12 mg/mL 的 ZnO 的氯苯溶液, 然后将两种溶液混合并进行超声波分散. 将均匀的 ZnO:MDMO-PPV 溶液旋涂在覆盖着 PEDOT:PSS 缓冲层的 ITO 玻璃上. 最后真空蒸发铝电极.

2.3 测试

把制备的 ZnO 纳米晶溶解于二氯甲烷溶液中, 滴于铜网上, 采用 JEOL JEM 2010 高分辨电镜进行形貌分析. 把 ZnO 纳米晶在 50°C 烘干后, 研磨成粉末, 进行 X 射线衍射 (XRD) 分析. 把 ZnO 纳米晶、ZnO:MDMO-PPV 混合溶液以及纯 MDMO-PPV 旋涂在玻璃衬底上, 采用 SPEX FLUOROLOG-3 光谱仪进行光致发光 (PL) 和光致发光激发 (PLE) 谱的分析. *I-V* 测试采用 500W 氙灯光源和微机控制的 Keithley 2400 数据采集系统, 在正向偏压下进行.

3 结果与讨论

采用了 Weller 的方法制备 ZnO 纳米颗粒^[9]. ZnO 纳米颗粒在二氯甲烷、三氯甲烷和氯苯中可以形成相对稳定的溶液. HRTEM 结果表明 ZnO 的直径在 3~5nm (图 1(a)). 通常条件下制备的 ZnO 的光致发光谱有紫外发光峰和可见光发光峰, 这是由于 ZnO 的带间辐射复合和缺陷 (比如氧空位) 相关的辐射复合^[10]. 但从 PL 谱 (图 1(b), 324nm 激发) 可以看到 ZnO 只有 388nm 的紫外发射峰, 对应着 ZnO 的禁带宽度为 3.2eV, 是 ZnO 的带间辐射复合. 没有观察到可见光的发射, 这表明这种简单工艺制备的 ZnO 纳米颗粒的结晶质量很好, 没有引入杂质和缺陷. 图 1(b) 的插图是 ZnO 的光致发光激发谱, 峰位在 324nm, 表明该样品合适的激发波长为 324nm. 为了进一步确定 ZnO 的物相, 进行了 XRD 的测试, XRD 结果 (图 1(c)) 与标准 ZnO 衍射谱吻合, 表明形成了纤锌矿结构的 ZnO 纳米晶.

采用合成的 ZnO 纳米晶和 Aldrich 公司的共轭聚合物 MDMO-PPV, 制备了有机/无机复合体相

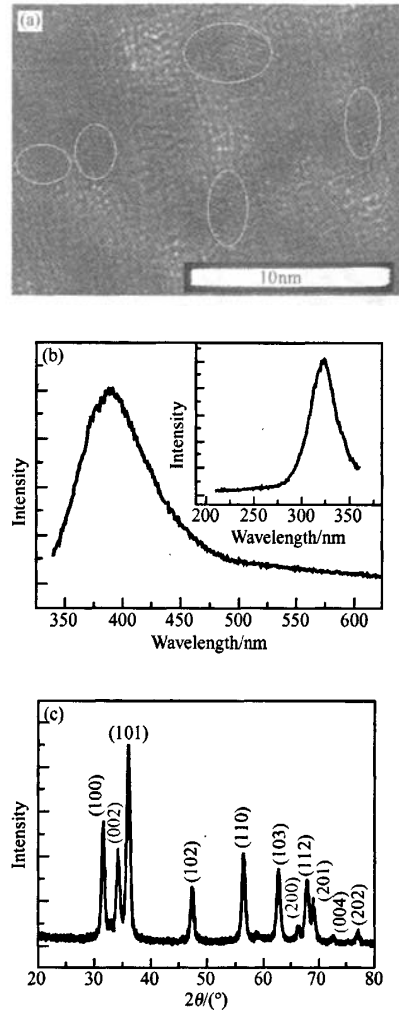


图 1 ZnO 纳米晶的测试结果 (a) 高分辨电子显微镜形貌图; (b) 光致发光和光致发光激发谱; (c) X 射线衍射谱
Fig. 1 Characterization of ZnO nanocrystals (a) High resolution transmission electron microscopy photograph; (b) Photoluminescence and photoluminescence excitation spectra; (c) X-ray diffraction pattern

异质结太阳能电池, 结构如图 2 所示. 采用氙灯光源, 模拟 AM1.5 太阳光谱, Keithley 2400 作为数据采集系统, 最优化条件下制备的太阳能电池的电流密度-电压 (*J-V*) 曲线如图 3 所示, 开路电压 V_{oc} 为 660mV, 短路电流密度 J_{sc} 为 1.7mA/cm², 填充因子 (FF) 为 0.4, 能量转化效率 η 为 0.46%. 作为对比, 制备了纯有机的 ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV/Al 结构的太阳能电池, 其 *J-V* 曲线如图 3 所示, V_{oc} , J_{sc} , FF 和 η 分别为 313mV, 6.27×10^{-3} mA/cm², 0.42 和 8.33×10^{-4} %. 可以看出添加 ZnO 的体异质结的电池的光伏性能明显优于纯有机的太阳电

池,能量转换效率提高了约 550 倍。

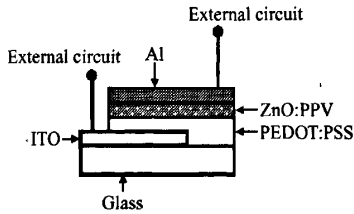


图 2 有机/无机复合体异质结太阳能电池的结构图

Fig. 2 Structure of the hybrid organic/inorganic bulk heterojunction solar cells

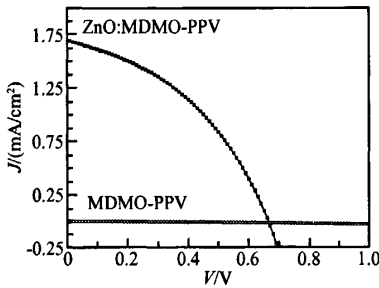


图 3 ITO/PEDOT:PSS/ZnO:MDMO-PPV/Al 结构和 ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV/Al 结构太阳能电池的 J - V 曲线

Fig. 3 Current density-voltage characteristic of photovoltaic devices with structures of ITO/PEDOT:PSS/ZnO:MDMO-PPV/Al and ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV/Al

在施主-受主(D-A)复合材料体系中,PL 谱的淬灭表明电子-空穴对进行了有效的分离^[11],因此我们采用光致发光技术来研究添加 ZnO 提高光伏性能的原因.从图 4 可以看出,在 466nm 的可见光的激发下,MDMO-PPV 有很好的光致发光性能,然而在 ZnO:MDMO-PPV 复合材料体系中,光致发光强度明显减弱,通过积分计算可知,大约 65% 的光致发光发生了淬灭,这表明最多有 65% 的光激发的电子空穴对发生了分离.由于 ZnO 的电子亲和能比 MDMO-PPV 高约 1.4eV,因此光生电子空穴对在 MDMO-PPV 和 ZnO 界面易于分离,转移至 ZnO,并向金属电极传输^[6,12],同时空穴向 ITO 电极传输,这样在外电路形成电流.而在单一有机材料的光伏器件中,电子空穴对不能进行有效的分离,从而大部分发生了复合,对光伏性能没有贡献.这是 ZnO:MDMO-PPV 复合太阳能电池比纯 MDMO-PPV 电池性能提高的一个重要原因.另外,由于共轭聚合物的空穴迁移率相对较高^[13~16],但电子迁移率很低^[14,17],在单一共轭聚合物光伏器件中,由于低的电子迁移率,电子传输至电极的过程中,发生复

合的概率增加.但是添加高电子迁移率的 ZnO 后,电子传输至电极的时间减少,因而复合的概率减少.这可能也是有机/无机复合太阳能电池性能提高的一个重要原因.

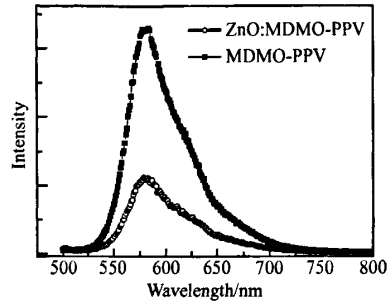


图 4 MDMO-PPV 和 ZnO:MDMO-PPV 的 PL 谱 激发波长为 466nm.

Fig. 4 PL spectra of the MDMO-PPV and composite films of MDMO-PPV and ZnO Excitation performed at 466nm.

有机/无机复合体异质结电池相对于纯有机 MDMO-PPV 电池性能有了很大的提高,但要达到传统硅基电池的 10% 左右的能量转换效率还有很多问题需要解决.首先,对于体异质结电池开路电压的起源机理尚存在较大的争议.按照流行的薄膜电池理论,用金属-绝缘体-金属(M-I-M)模型来解释,简单地认为电池的开路电压等于两个电极的功函数的差值,后来又引入了费米能级钉扎的概念来完善这个模型^[18].另外,有人认为 V_{oc} 取决于给体的最高占据能级(HOMO 或价带顶)和受体的最低未占据能级(LUMO 或导带底)^[19].要正确理解体异质结电池光伏效应的机制还要进行更多的探索.其次,对于 ZnO:MDMO-PPV 体系的体异质结电池,由于 ZnO 的禁带宽度为 3.2eV,在可见光区域没有吸收,因此对光电流没有贡献.可以添加窄禁带半导体纳米粒子或者对 ZnO 进行掺杂,在禁带中引入杂质能级,这样可以提高对可见光的吸收,从而提高能量转换效率.最后,在体异质结电池中,由于 ZnO 纳米粒子不能形成连续的网络,一般认为电子按照跳跃机制传输^[2,20],这大大降低了传输效率,容易在传输至电极的过程中发生复合.因此制备 ZnO 纳米棒阵列,形成连续的电子传输通道,可以有效地提高电子传输的效率,从而大幅提高能量转换效率.

4 结论

利用简单的低温工艺制备了纳米晶纤锌矿结构的 ZnO,高分辨透射电镜测得晶粒尺寸为 3~5nm,

X 射线衍射谱和纤锌矿结构 ZnO 标准谱吻合, 光致发光谱证实了 ZnO 纳米晶有很好的结晶质量. 利用纳米晶 ZnO 和共轭聚合物 MDMO-PPV 制备了结构为 ITO/PEDOT: PSS/ZnO: MDMO-PPV/Al 的有机/无机复合体异质结太阳电池, 作为对比同时制备了 ITO/PEDOT: PSS/MDMO-PPV/Al 结构的纯有机聚合物电池. 实验结果表明, 添加纳米晶 ZnO 使其效率提高了约 550 倍. PL 测试结果表明这可能是由于有高电子亲和能的 ZnO 提高了电子空穴对分离的能力, 另外, 光伏性能的提高可能与 ZnO 引起的电子传输能力的提高有关. 为了提高对可见光的吸收, 可以添加窄禁带半导体纳米颗粒, 或者对 ZnO 进行掺杂; 为了提高电荷传输能力, 可以制备 ZnO 纳米棒阵列, 形成连续的电子传输通道.

参考文献

- [1] Oregan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized TiO₂ films. *Nature*, 1991, 353 (6346): 737
- [2] Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P. Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science*, 2002, 295(5564): 2425
- [3] Sun B Q, Snaith H J, Dhoot A S, et al. Vertically segregated hybrid blends for photovoltaic devices with improved efficiency. *J Appl Phys*, 2005, 97(1): 014914
- [4] Sun B Q, Marx E, Greenham N C. Photovoltaic devices using blends of branched CdSe nanoparticles and conjugated polymers. *Nano Letters*, 2003, 3(7): 961
- [5] Huynh W U, Dittmer J J, Libby W C, et al. Controlling the morphology of nanocrystal-polymer composites for solar cells. *Adv Funct Mater*, 2003, 13(1): 73
- [6] 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
- [7] 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
- [8] Beek W J E, Slooff L H, Wienk M M. Hybrid solar cells using a zinc oxide precursor and a conjugated polymer. *Adv Funct Mater*, 2005, 15(10): 1703
- [9] Pacholski C, Kornowski A, Weller H. Self-assembly of ZnO: from nanodots to nanorods. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41 (7): 1188
- [10] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, et al. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *J Appl Phys*, 1996, 79(10): 7983
- [11] Sariciftci N S, Heeger A J, Wudl F. Photoinduced electron-transfer from a conducting polymer to buckminster fullerene. *Science*, 1992, 258(5087): 1474
- [12] Coakley K M, McGehee M D. Conjugated polymer photovoltaic cells. *Chem Mater*, 2004, 16(23): 4533
- [13] Bao Z, Dodabalapur A, Lovinger A J. Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(26): 4108
- [14] Bozano L, Carter S A, Scott J C, et al. Temperature- and field-dependent electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(8): 1132
- [15] Kline R J, McGehee M D, Kadnikova E N, et al. Controlling the field-effect mobility of regioregular polythiophene by changing the molecular weight. *Adv Mater*, 2003, 15(18): 1519
- [16] Sirringhaus H, Tessler N, Friend R. Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. *Science*, 1998, 280 (5370): 1741
- [17] Babel A, Jenekhe S. Electron transport in thin-film transistors from an n-type conjugated polymer. *Adv Mater*, 2002, 14(5): 371
- [18] Brabec C J, Cravino A, Meissner D, et al. Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. *Adv Funct Mater*, 2001, 11(5): 374
- [19] Scharber M C, Mühlbacher D, Koppe M, et al. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells-towards 10% energy-conversion efficiency. *Adv Mater*, 2006, 18: 789
- [20] Huynh W U, Dittmer J J, Teclerian N, et al. Charge transport in hybrid nanorod-polymer composite photovoltaic cells. *Phys Rev B*, 2003, 67(11): 115326

Hybrid Organic/Inorganic Bulk Heterojunction Solar Cells*

Liu Junpeng¹, Qu Shengchun^{1,†}, Zeng Xiangbo¹, Xu Ying², Chen Yonghai¹, Wang Zhijie¹,
Zhou Huiying¹, and Wang Zhanguo¹

(1 *Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

(2 *Beijing Solar Energy Research Institute, Beijing 100083, China*)

Abstract: Wurtzite-type ZnO nanocrystals are synthesized by simple technology in low temperature and are characterized by HRTEM, XRD and PL technology. Hybrid organic/inorganic bulk heterojunction solar cells with a structure of ITO/PEDOT:PSS/ZnO:MDMO-PPV/Al are fabricated utilizing ZnO nanocrystals and poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MDMO-PPV). As a comparison, pure organic solar cells with a structure of ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV/Al are fabricated. The *J-V* curves show that the energy conversion efficiency can be improved about 550 times by addition of ZnO nanocrystals. PL experimental results indicate that the reason might be higher possibility of charges separation by addition of ZnO nanocrystals with high electron affinity. Another possible reason which caused higher photovoltaic (PV) performance is higher electron mobilities in ZnO-polymer PV devices compared with pure organic solar cells. In addition, the reasons of lower photovoltaic performance of the kinds of solar cells than conventional solar cells are analyzed, and possible solutions are proposed.

Key words: solar cells; bulk heterojunction; hybrid organic/inorganic; ZnO nanocrystals; conjugated polymer

PACC: 8630J

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0364-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60476002, 60390071, 60576036, 60276014)

† Corresponding author. Email: qsc@red.semi.ac.cn

Received 12 December 2006