

MEH-PPV 与 TiO₂ 共混体系太阳能电池性能分析*

於黄忠^{1)†} 彭俊彪²⁾ 刘金成²⁾

1) 华南理工大学物理系, 广州 510640)

2) 华南理工大学高分子光电材料及器件研究所, 特种功能材料教育部重点实验室, 广州 510640)

(2008 年 5 月 22 日收到, 2008 年 6 月 14 日收到修改稿)

以 MEH-PPV (poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylene vinylene)) 为电子给体材料 (Donor, D), TiO₂ 纳米线为电子受体材料 (Acceptor, A), 制成了共混体系太阳能电池. 从 D/A 材料共混体系的紫外可见吸收光谱 (UV-vis), 光荧光光谱 (PL), 器件的电荷传输的光导 J - V 图等方面, 分析了 MEH-PPV:TiO₂ 体系器件性能变化的原因. 得出了当在纯 MEH-PPV 中掺入 TiO₂ 纳米线时, 共混体系的太阳能电池性能大幅度增加, 当 D/A 比例为 1:3 时, 其太阳能电池在 AM1.5 光照下, 其开路电压 V_{oc} 为 0.7 V, 短路电流密度 J_{sc} 为 0.3 mA/cm², 填充因子 FF 为 30.5%, 能量转换效率 η 为 0.091%. 其能量转换效率比纯 MEH-PPV 作为活性层器件提高近 60 倍. 发现当共混体系用苯硫酚溶剂回流时, 其器件性能又提高了近一倍.

关键词: 太阳能电池, 聚合物, 性能

PACC: 8630J, 7360F, 7220J

1. 引 言

20 世纪 90 年代, 有机共混体系中光诱导电荷转移现象的发现及本体异质结结构的建立^[1,2], 使得有机太阳能电池性能大幅度提高, 有机共混体系的太阳能电池得到了人们广泛的研究^[3]. 在众多有机材料中, MEH-PPV 作为发光材料是一种最有前途工业化的材料. 作为太阳能电池的给体材料, MEH-PPV 由于具有优良的半导体光电性能, 良好的溶解性, 及较好的太阳光吸收同样受到人们的关注^[4-7].

半导体纳米材料具有较高的电子亲和能和电子迁移率, 而且其比表面积大, 是一种优良的受体材料, 与共轭聚合物共混能够形成 p-n 结, 可以提供充足的界面作为电荷发生分离的场所. 因此, 近几年来, 人们对半导体纳米材料在聚合物太阳能电池中的应用展开了广泛的研究. 各种无机纳米材料, 碳纳米管^[8], CdSe^[9,10], CdS^[11], ZnO^[12,13] 及 GaAs^[14] 等纳米晶都已被应用到聚合物太阳能电池中, 取得了一些喜人的成绩. TiO₂ 作为一种优良的纳米材料, 具有合

成方便、无毒等优点, 被广泛地应用在敏化太阳能电池中. 但 TiO₂ 作为一种受体材料, 在共混体系中人们研究甚少^[15-17]. 本文研究了以 TiO₂ 纳米线作为受体材料, 以 MEH-PPV 作为给体材料的共混结构太阳能电池的性能, 发现当用苯硫酚溶剂回流时, 器件的性能提高近了一倍.

2. 实验过程

2.1. 原料

本实验选取用本实验室自制合成高分子量 MEH-PPV (poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylene vinylene)) 为电子给体材料, 其能隙为 2.1 eV, 及本实验室合成 TiO₂ 纳米线为电子受体材料, 它们的结构如图 1 所示, TiO₂ 纳米线采用文献^[18] 中的方法合成, 图 1(b) 为 TiO₂ 纳米线的透射电镜图, 从图中可知, TiO₂ 纳米线直径大约为 3—5 nm, 长度大约为 20—40 nm.

* 国家自然科学基金 (批准号 90201023, 50573024), 华南理工大学传热强化与过程节能教育部重点实验室开放基金 (批准号: KF0810) 资助的课题.

† E-mail: hzhyu@scut.edu.cn

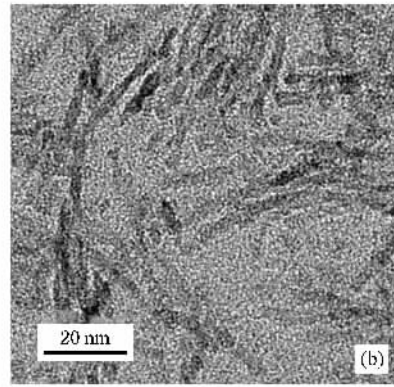
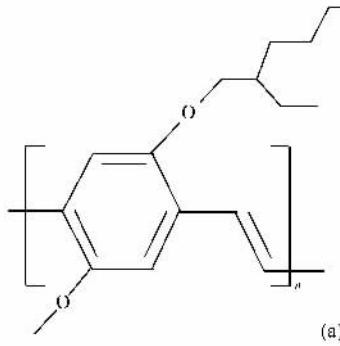


图 1 MEH-PPV 化学结构(a)和 TiO₂ 纳米线透射电镜图(b)

2.2. 器件的制备

2.2.1. 溶液的制备

先将 MEH-PPV 按 0.5% (wt) 溶于有机溶剂中常温搅拌几小时, TiO₂ 纳米线按 2% 浓度分散于有机溶剂中, 超声分散 30 min, 再将溶解的 MEH-PPV 与纳米 TiO₂ 线溶液按各种重量比例共混, 再搅拌 20 min 时间甩膜.

2.2.2. 高分子固体薄膜太阳能电池的制备工艺

在超净室中分别用去离子水, 丙酮, 洗液, 再用去离子水, 异丙醇超声 ITO(氧化铟锡膜)玻璃各 10 min, 放入烘箱中 80 °C 烘干, 然后将 ITO 表面氧气等离子体中处理 4 min, 并在 ITO 表面旋涂一层 40 nm 厚的 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylene dioxythiophene): poly(styrene sulphonic acid)), 放入真空烘箱中 80 °C 烘干, 再将涂有 PEDOT:PSS 的 ITO 放入氮气充满手套箱中, 旋涂 100 nm 厚的有机活性层, 最后在真空度为 3×10^{-4} Pa 的气压下, 分别蒸镀 1 nm 厚的 LiF 和 100 nm 厚 Al 电极, 最后在氮气环境下用聚碳酸酯密封好太阳能电池.

2.2.3. 器件性能测试仪器

活性层的膜厚用美国 Tencor 公司生产 Alpha-500 表面轮廓测厚仪测试. 光致荧光光谱用 Oriol 公司 Instaspec 4CC 光谱仪测定. AM1.5 的模拟太阳光源用 Oriol 公司的 100W 氙灯提供. 光电池器件的 $J-V$ 特性用 Keithley 公司的 236 电压-电流源测试.

2.2.4. 器件性能的计算

填充因子 FF 定义为光电池提供最大功率与 $I_{sc} \times V_{oc}$ 之比, 即

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} I_{sc}} = \frac{I_m V_m}{V_{oc} I_{sc}},$$

其中 I_m, V_m 分别为对应最大功率的电流和电压, V_{oc}, I_{sc} 为开路电压、短路电流.

光电池的能量转换效率 η 为最大输出功率 P_{max} 与入射的光照强度 P_{in} 之比, 即

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_m V_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}}.$$

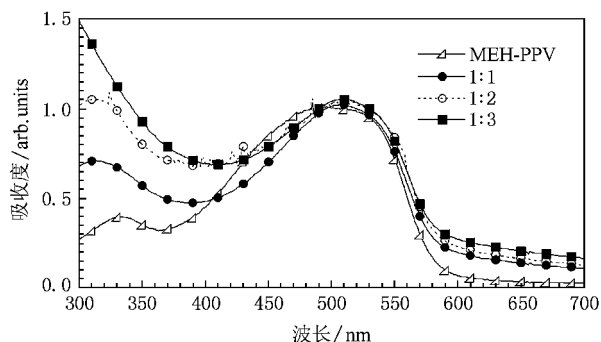
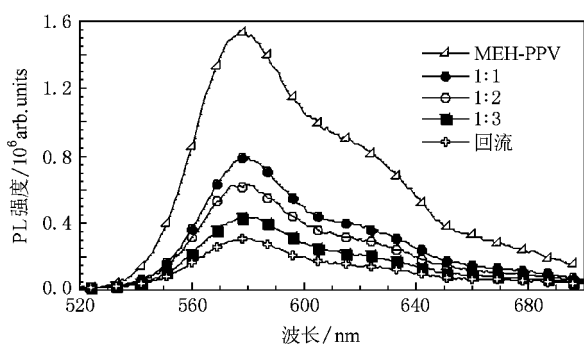
光敏是器件对不同波长光的响应程度, 是将各个波长下光电池测量的电信号强度 V_{Device} 除以基准光电池测量电信号强度 V_{Si} , 再乘以基准硅光电池的标准数值 PS_{Si} , 即

$$PS = PS_{Si} \times \frac{V_{Device}}{V_{Si}}.$$

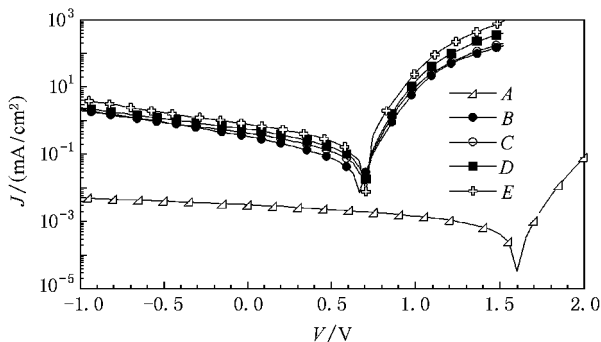
3. 结果与讨论

图 2 为纯 MEH-PPV 与不同比例的 MEH-PPV:TiO₂ 共混膜的紫外—可见光谱图. 从图 2 中可知, 纯 MEH-PPV 大约在 500 nm 附近有一吸收峰. TiO₂ 纳米线的加入, 由于纳米线本身吸收太阳光, 从而增大了共混膜的吸收光谱宽度. 当 D/A 比例为 1:3 时, 共混膜的吸收光谱宽度最大. 这样增加了活性层的吸收光范围, 有利于活性层光生激子的产生.

光致发光是活性层在某一频率光的激发下, 形成光生激子, 光生激子再复合发出光的现象. 在太阳能电池器件中活性层的光致发光强度越低, 说明活性层中的光生激子能有效地分离^[19, 20]. 图 3 为纯 MEH-PPV 与不同比例 MEH-PPV:TiO₂ 共混膜光荧光光谱图. 从图 3 中可知, 纯的 MEH-PPV 在 577 nm 处有一较强的光荧光谱峰, 对应的能隙大约为 2.1 eV. MEH-PPV 与 TiO₂ 以不同的比例共混时, PL 峰明显

图2 不同比例的 MEH-PPV:TiO₂ 共混膜的紫外—可见光谱图图3 不同比例的 MEH-PPV:TiO₂ 共混膜光荧光光谱

下降。这说明了给体材料 MEH-PPV 与受体材料 TiO_2 之间发生了荧光猝灭, 光生激子在共混体系中没有被复合成发光, 而是被分离成电子与空穴分别在各自的互穿网络内传输。当 D/A 比例为 1:3 时, 共混膜的 PL 下降明显, 这说明了此时在共混膜内的光生激子分离明显。当共混比例为 1:3 时, 并用苯硫酚溶剂回流时, 薄膜的 PL 峰最小, 说明苯硫酚溶剂回流有利于电荷的分离。

图4 不同比例的 MEH-PPV:TiO₂ 器件的光导 J-V 曲线表1 纯 MEH-PPV 与不同比例 MEH-PPV:TiO₂ 为活性层的器件性能

| 器件类型 | 活性层的材料 | V_{oc}/V | $I_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$ | FF/% | $\eta/\%$ |
|------|--|------------|----------------------------|------|-----------|
| A | MEH-PPV | 1.6 | 0.0022 | 28.8 | 0.00145 |
| B | MEH-PPV :TiO ₂ (1:1 w/w) | 0.65 | 0.23 | 21.9 | 0.047 |
| C | MEH-PPV :TiO ₂ (1:2 w/w) | 0.7 | 0.27 | 25.9 | 0.069 |
| D | MEH-PPV :TiO ₂ (1:3 w/w) | 0.7 | 0.3 | 30.5 | 0.091 |
| E | MEH-PPV :TiO ₂ (1:3 w/w) (苯硫酚溶剂回流) | 0.7 | 0.5 | 33.7 | 0.17 |

表1 为纯 MEH-PPV 与不同比例的 MEH-PPV:TiO₂ 作为活性层器件在 AM1.5, 100 mW/cm² 强度光照下的器件性能, 由表1 可知, 纯 MEH-PPV 作为活性层的器件(A), 其器件开路电压(V_{oc})、短路电流(I_{sc})、填充因子(FF)及能量转换效率(η)分别为 1.6 V, 0.0022 mA cm⁻², 28.8%, 0.00145%。纯 MEH-PPV 虽然能吸收太阳光并产生光生电荷, 但光生电荷不能有效地分离光生激子, 被分离的光生电荷也不能很好地传输至两端的电极, 光生电荷的复合率较大, 故器件性能很低。 TiO_2 纳米线的掺入使得器件(B, C, D, E)性能大幅度提高。这说明了在器件的活性层中, 加入受体材料 TiO_2 纳米线后, 由于给体材料 MEH-PPV 与受体材料 TiO_2 共混, 能形成的互穿网络结构。当器件的活性层由于吸收太阳光而产生的光生激子扩散至 D/A 界面层时, D/A 材料由于不同的电子亲和势而使得光生激子快速地分离, 被分离的光生电子、空穴分别在 TiO_2 纳米线及 MEH-PPV 中传输至各自的电极。这种共混结构的活性层 MEH-PPV:TiO₂ 有利于电荷的分离及传输, 器件的性能大幅度提高。当 D/A 比例为 1:3 时, 由于器件中活性层具有较宽的太阳光的吸收, 较好的电荷分离, 较高的电荷的传输, 故器件性能最佳, 其器件开路电压(V_{oc})、短路电流(I_{sc})、填充因子(FF)及能量转换效率(η)分别为 0.7 V, 0.3 mA cm⁻², 30.5%, 0.091%。器件(E)为 MEH-PPV:TiO₂ 体系中以苯硫酚溶剂作为回流溶剂所制备出的器件。从表1 可知, 以苯硫酚作为回流溶剂, 器件(E)性能比器件(D)明显增加, 其开路电压(V_{oc})、短路电流(I_{sc})、填充因子(FF)及能量转换效率(η)分别是 0.7 V, 0.5 mA cm⁻², 33.7%, 0.17%。与器件(D)相比, 其能量转换效率提高近一倍。纳米材料的表面修饰能够提高器件的性能已有文献报道^[21-23], 但就 TiO_2 纳米线通过苯硫酚溶剂表面修饰从而提高器件性能的现象未见报

道,其器件性能提高的原因可能为下列因素决定.

首先,在 TiO_2 纳米线的合成中由于采用了油酸作表面活性剂,这种表面活性剂虽然有利于 TiO_2 纳米线的分散,但油酸具有长的烷基链不利于电荷的传输^[21],溶剂苯硫酚回流处理后, TiO_2 纳米线表面附着的活性剂大部分被除去,因此,纳米线与纳米线之间的电子传输及纳米线与共轭聚合物 MEH-PPV 之间的电荷传输都变得更为有利.再溶剂苯硫酚的回流有利于纳米 TiO_2 的分散,使得纳米 TiO_2 更好地、均匀地分散在 MEH-PPV 中,从而提高了光生电荷的分离.图 4 为纯 MEH-PPV 与 MEH-PPV: TiO_2 器件的光导图,从图 4 中得出的信息与表 1 中数据相一致.

4. 结 论

本文从紫外吸收光谱、光荧光谱、器件的 $J-V$ 曲线等方面,分析了不同比例 MEH-PPV: TiO_2 材料的太阳能电池性能变化的原因.实验发现 TiO_2 纳米线的掺入,MEH-PPV: TiO_2 为活性层的器件性能较之纯 MEH-PPV 为活性层的器件性能大幅度的提高,不同比例的 D/A 材料时,器件性能发生改变,当 D/A 材料比例为 1:3 时,太阳能电池的性能最佳.发现当共混体系用苯硫酚溶剂回流时,其器件性能又提高了近一倍.

- [1] Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J 1992 *Science* **258** 1474
- [2] Yu G, Gao J 1995 *Science* **270** 1789
- [3] Yu H Z, Peng J B 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3143
- [4] Tang A W, Teng F, Jin H, Gao Y H, Hou Y B, Liang C J, Wang Y S 2007 *Mater. Lett.* **61** 2178
- [5] Yu H Z, Peng J B 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3898 (in Chinese)
[於黄忠、彭俊彪 2008 物理学报 **57** 3898]
- [6] Dong X Y, Zheng L P, Cao Y 2003 *Synth. Met.* **135** 823
- [7] Zhou Y H, Yang Z F, Wu W C, Xia H J, Wen S P, Tian W J 2007 *Chin. Phys.* **16** 2136
- [8] Bhattacharyya S, Kymakis E, Amaratunga G A J 2004 *Chem. Mater.* **16** 4819
- [9] Huynh W U, Dittmer J J, Alivisatos A P 2002 *Science* **295** 2425
- [10] Zhou Y, Li Y C, Zhong H Z, Hou J H, Ding Y Q, Yang C H, Li Y F 2006 *Nano. Lett.* **17** 4041
- [11] Kang Y, Kim D 2006 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 166
- [12] Beek W J E, Wienk M M, Janssen R A J 2004 *Adv. Mater.* **16** 1009
- [13] Shirakawa T, Umeda T, Hashimoto Y. 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 847
- [14] Ackermann J, Videtot C, Kassmi A E 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 810
- [15] Kwong C Y, Choy W C H, Djurisić A B, Chui P C, Cheng K W, Chan W K 2004 *Nanotechnology* **15** 1156
- [16] Zeng T W, Lin Y Y, Lo H H, Chen C W, Chen C H, Liou S C, Huang H Y, Su W F 2006 *Nanotechnology* **17** 5387
- [17] Yu H Z, Liu J C, Peng J B 2008 *Chin. Phys. Lett.* **23** 3013
- [18] Cozzoli P D, Kornowski A, Weller H 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 14539
- [19] Yu J, Hu D H, Barbara P F 2000 *Science* **289** 1327
- [20] Yu G, Heeger A J 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 4510
- [21] Sun B Q, Snaith H J, Dhoot A S, Westenhoff S, Greenham N C 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 014914
- [22] Huynh W U, Dittmer J J, Libby W C, Whiting G L, Alivisatos A P 2003 *Adv. Funct. Mater.* **13** 73
- [23] Wang L, Liu Y S, Jiang X, Qin D H, Cao Y 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 9538

The performance of solar cell based on the blend of MEH-PPV: TiO_2 *

Yu Huang-Zhong^{1,2)†} Peng Jun-Biao²⁾ Liu Jin-Cheng²⁾

¹ *Department of Physics, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*

² *Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, Key Lab of Specially Functional Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*

(Received 22 May 2008 ; revised manuscript received 14 June 2008)

Abstract

The solar cells based on the blend of MEH-PPV(poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)- 1,4-phenylene vinylene) as donor and TiO_2 nanorods as acceptor were fabricated. We analyzed the cause of performance change of the device in detail by the ultraviolet-visible absorption spectroscopy(UV-vis), photoluminescence spectroscopy(PL), the current density-voltage(J - V) curve. When TiO_2 nanorods are dispersed in a polymer matrix , the performance of the device is greatly enhanced. The highest efficiency is achieved for the 1:3 (MEH-PPV : TiO_2 nanorods) weight ratio composition. We get an open circuit voltage of 0.7 V , short circuit current density of 0.41 mA/cm² and fill factor of 31.8% under air-mass 1.5 solar simulator illumination , yielding a 0.091% power conversion efficiency(PCE) ,which is a nearly 60 times enhancement over the PCE of the device based on the MEH-PPV as active layer. The device PCE is further increased twofold by refluxing in phenanthroline.

Keywords : solar cell , polymer , performance

PACC : 8630J , 7360F , 7220J

* Project supported by National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 90201023 , 50573024) and the Open Foundation of the Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation ,Ministry of Education (Grant No. KF0810).

† E-mail : hzhyu@scut.edu.cn