

多环类花四甲酸二酐插入层对 ZnO 纳米棒和聚合物复合太阳电池性能的影响*

闫悦 赵谔玲[†] 徐征 龚伟 王大伟

(北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

(2010年9月7日收到, 2011年1月14日收到修改稿)

以 ZnO 纳米棒和聚[2-甲氧基-5-(2-乙基-己氧基)-1,4-苯撑乙炔撑](MEH-PPV)的复合体系作为光敏层制备了太阳电池. 为了增大电池的光吸收, 在 ZnO 纳米棒与 MEH-PPV 之间插入了有机 n 型小分子多环类花四甲酸二酐(PTCDA), 制备了不同厚度的 PTCDA、结构为 ITO/ZnO 纳米棒/PTCDA/MEH-PPV/Au 的太阳电池. 实验发现, 插入 PTCDA 后, 电池在可见光区的吸收增强, 光生激子数量增大, 光电流密度增大. 当蒸镀的 PTCDA 厚度为 40 nm 时, 薄膜的粗糙度适中, 表面形貌较为平滑, 器件性能达到最优. 进一步分析了电池性能提高的原因.

关键词: 有机太阳电池, ZnO 纳米棒, 聚合物

PACS: 88.40. jr, 78.67. Qa, 73.50. Pz, 78.66. Qn

1. 引言

能源问题是世界各国经济发展遇到的首要问题, 如何节约能源及利用新能源代替传统能源是人类面临的一个挑战. 太阳能是一种绿色能源, 随着对太阳能的利用和开发, 各种形式的太阳电池相继问世. 从 20 世纪 70 年代起, 人们开始探索一些具有共轭结构的有机化合物作为太阳电池的材料^[1,2]. 与无机半导体太阳电池相比, 有机材料制备的电池具有廉价、制作简单、制造面积大等优点.

虽然有机太阳电池材料有诸多优点, 但有机材料的载流子迁移率低, 耐久性差, 单纯的有机电池的光电转换效率很低, 目前尚未大规模市场化. 而有机和无机材料组成的复合材料能充分利用有机材料和无机材料的优点, 即无机材料大的载流子迁移率和有机材料大的光吸收系数. 因此将有机材料(有机小分子材料和聚合物)和各种功能的无机纳米材料进行复合, 制备厚度可控、有序性高、稳定性好的有机/无机纳米复合薄膜, 这是当今材料科学的一个研究热点, 也是太阳电池的一个研究热点. 在这种结构的电池中, 无机半导体纳米晶作为电子受体, 有机聚合物作为电子给体. 这种复合电池综合了两种材料的优点, 既利用了无机纳米晶化学稳

定性好、载流子迁移率高、某些纳米晶在近红外有较强吸收的特点, 又保留了聚合物材料良好的可加工性和柔韧性. 作为复合电池中的重要组成部分, 纳米粒子本身的性质^[3]及其在有机聚合物中的分散性都对电池性能会产生重要的影响. 目前研究较多的可作为电子受体的无机纳米晶包括 CdS^[4], CdSe^[4], CdTe^[5,6], TiO₂^[7], ZnO^[8], PbS^[9,10]等.

Greenham 等^[4]首次报道了 CdSe 纳米粒子与聚[2-甲氧基-5-(2-乙基-己氧基)-1,4-苯撑乙炔撑](MEH-PPV)共混后的荧光猝灭现象, 并制备出填充因子(FF)为 0.26、外量子效率(EQE)为 12%、光电转换效率为 0.1%的异质结太阳电池. Breeze 等^[11]首次以氧化铟锡(ITO)导电玻璃作为阴极、Au 作为阳极制备了 EQE 为 6%的多孔纳米 TiO₂/MEH-PPV 太阳电池. 相对 CdSe 和 TiO₂ 等其他无机半导体而言, ZnO 具有禁带宽、无毒、材料来源丰富、载流子迁移率大等优点, 但用 ZnO 作为太阳电池电子受体的研究才刚刚起步, 相关报道也比较少. 如何利用 ZnO 作为有机太阳电池的电子受体来提高器件的效率和稳定性, 是有机/无机复合太阳电池研究中的一大热点.

我们首先制备了 ZnO 纳米棒和 MEH-PPV 复合太阳电池. 为了提高太阳电池的性能, 在 ZnO 纳米棒和 MEH-PPV 之间又插入了有机 n 型小分子材料花四甲酸二酐(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic

* 国家自然科学基金(批准号:60978060,10974013,10774013)和北京市自然科学基金(批准号:1102028)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: slzhao@bjtu.edu.cn

dianhydride, 简记为 PTCDA), 制作了有机太阳电池. 初步探索了 PTCDA 在电池中的作用, 并讨论了插入不同厚度的 PTCDA 对 ZnO 纳米棒/MEH-PPV 电池性能的影响.

2. 电池的制备

ITO 导电玻璃的方块电阻为 60Ω , 透过率为 85%. 实验中我们首先使用脱脂棉蘸取洗洁精反复擦洗 ITO 基底, 以清除 ITO 表面的大颗粒及污渍, 然后依次置于丙酮、乙醇溶液中进行超声清洗 20 min, 再使用去离子水进行多次超声清洗, 最后使用干燥的氮气将清洗完毕的 ITO 衬底吹干.

将二水合乙酸锌溶解于乙二醇甲醚溶剂中, 随后加入与 Zn^{2+} 等摩尔浓度的乙醇胺. 随即在 60°C 的条件下搅拌 30 min, 制成 Zn^{2+} 浓度为 0.75 mol/L 的均一透明的溶胶. 将此溶胶旋涂在清洗干净的 ITO 衬底上, 转速为 3000 r/min , 时间为 40 s. 然后放入 360°C 的马弗炉中, 在空气条件下加热 20 min, 得到 ZnO 纳米晶种薄膜. 称取一定量的六亚甲基四胺和六水合硝酸锌分别溶解在蒸馏水中. 磁力搅拌约 20 min, 使其充分溶解, 最终得到浓度都为 0.025 mol/L 的六亚甲基四胺溶液和六水合硝酸锌溶液. 将两种溶液的混合液放在水浴锅中加热到 92°C 时, 将上述长有 ZnO 纳米晶种薄膜的 ITO 衬底垂直浸于该溶液中, 常压常温条件下生长 15 min 后取出, 依次用去离子水和无水乙醇清洗后放入 400°C 的马弗炉中, 在空气条件下加热 30 min. 自然冷却后取出, 得到 ZnO 纳米棒阵列薄膜. 利用实验室中的真空热蒸发镀膜仪蒸镀有机小分子材料 PTCDA, 蒸镀压强为 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 使用高频晶振来监控 PTCDA 的厚度. 随后在蒸镀好的薄膜上旋涂浓度为 5 mg/mL 的 MEH-PPV 氯苯溶液, 转速为 1000 r/min . 然后在 140°C 条件下退火处理 10 min. 最后利用真空镀膜机在 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 下蒸镀 40 nm 的 Au 电极, 得到如图 1 所示的太阳电池. 其中 ITO 作为阴极, ZnO 纳米棒作为电子受体, MEH-PPV 作为电子给体, PTCDA 插入到 ZnO 纳米棒和 MEH-PPV 之间, Au 作为电池的阳极.

有机小分子材料 PTCDA 是一种红色有机材料, 分子式为 $\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_6$, 分子结构如图 2 所示. 它是一种单斜晶系宽带隙有机半导体材料, 其价带和第一紧束缚导带之间的能量为 2.2 eV . 目前使用 PTCDA 作为受体, CuPc 或 ZnPc 作为给体的有机太阳电池

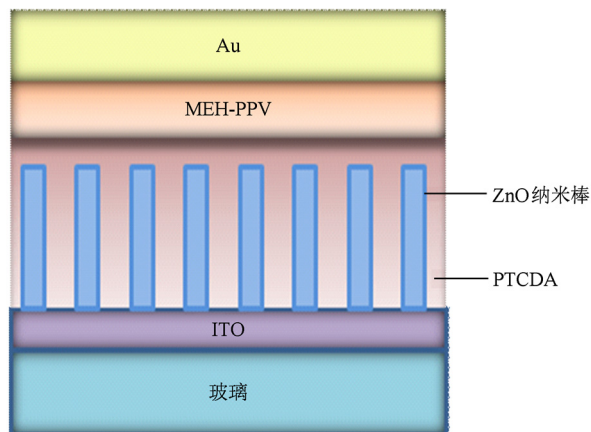


图 1 器件结构示意图

研究^[12,13]较多, 但这种电池的光电转换效率较低, 有待提高.

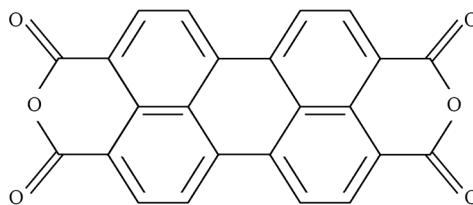


图 2 PTCDA 的分子结构

3. 结果及讨论

首先我们表征了在 ITO 衬底上制备的 ZnO 纳米棒^[14], 图 3 为 ZnO 纳米棒的扫描电子显微镜 (SEM) 照片. 从图 3 可以看出, 利用水热法可以制备出垂直于衬底且高度一致的 ZnO 纳米棒阵列, ZnO 纳米棒的平均高度为 130 nm, 直径为 30 nm.

为了提高电池的效率^[14], 研究 PTCDA 插入层对器件性能的影响, 我们制备了 PTCDA 厚度 T 分别为 0, 20, 40, 60 和 80 nm 的电池器件, 其中 $T=0$ 表示未蒸镀 PTCDA, 用来对比电池的性能.

图 4 所示为 PTCDA 的厚度 T 不同时电池的伏安 ($I-V$) 特性曲线. 从图 4 可以直观地看出, 加入 PTCDA 薄膜后, 电池的短路电流密度 J_{sc} 有所提高. 为了进一步分析 PTCDA 薄膜层的加入对电池 $I-V$ 特性的影响, 我们给出了电池短路电流密度 J_{sc} 、开路电压 V_{oc} 和填充因子 (FF) 随着 PTCDA 薄膜层厚度 T 的增加而变化的曲线, 如图 5 所示.

由图 5 可知: 电池的 V_{oc} 和 FF 并不随 PTCDA 薄膜厚度 T 的增加而发生显著变化, 只是在小范围内浮动.

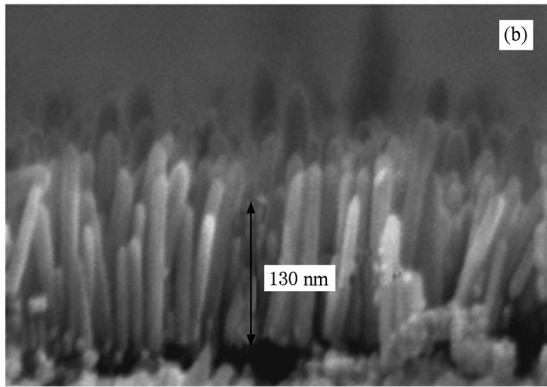
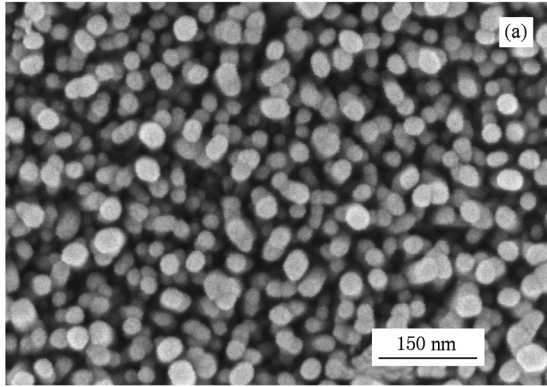


图3 ZnO 纳米棒的 SEM 照片 (a) 俯视图, (b) 截面图

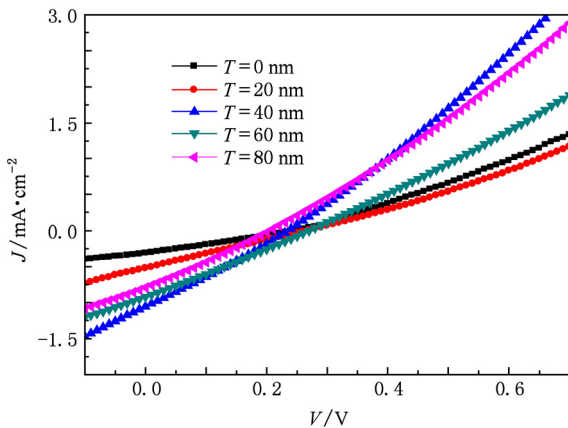


图4 PTCDA 厚度 T 不同时电池的 I - V 特性曲线

而 J_{sc} 随着 PTCDA 薄膜厚度 T 的增加先增大后减小. 表 1 列出了各种参数的变化. 从表 1 可知, 当 PTCDA 膜厚为 40 nm 时, J_{sc} 最大, $J_{sc} = 1.05 \text{ mA/cm}^2$.

表 1 PTCDA 膜厚 T 不同时电池的 J_{sc} , V_{oc} 和 FF

T/nm	V_{oc}/V	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	FF/%
0	0.24	0.31	28
20	0.26	0.52	25
40	0.23	1.05	27
60	0.26	0.91	27
80	0.20	0.78	28

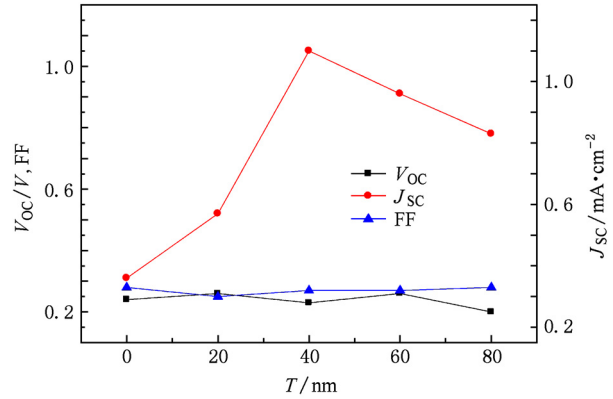


图5 电池的特性参数随 PTCDA 厚度 T 的变化

电池的 V_{oc} 与给体的最低未占分子轨道 (LUMO) 和受体的最高已占分子轨道 (HOMO) 差值密切相关. 如图 6 所示, PTCDA 的 LUMO 为 4.8 eV, 大于 ZnO 的导带 4.4 eV, PTCDA 的加入使得受体的 LUMO 值略有增大, 与 MEH-PPV 的 HOMO 差值变小, 因而 V_{oc} 会减小. 因两种受体材料的 LUMO 值相差不大以及外界因素的干扰, 所以 V_{oc} 在一定范围内小幅浮动.

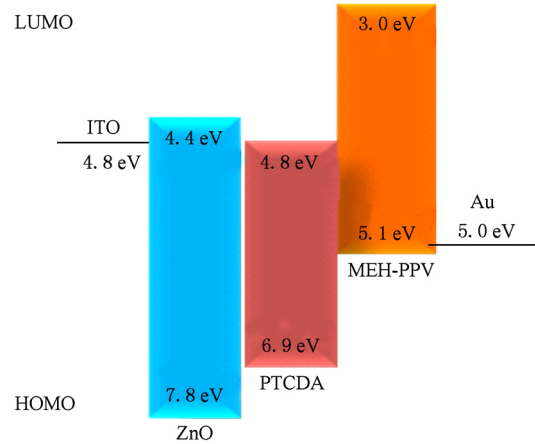


图6 器件的能级

由图 7 给出的光致发光谱可以看出, PTCDA 的加入可以使 ZnO/MEH-PPV 发生完全荧光猝灭, 使激子得到充分的解离. 激子的解离越充分, 形成的自由电子和空穴越多, 电池的光伏性能就越好. 这说明 PTCDA 的加入可以提高电池的性能.

各种材料的紫外可见吸收光谱如图 8 所示. 从图 8 可以看出, PTCDA 在 400—600 nm 范围内具有很强的吸收, ZnO 纳米棒/PTCDA/MEH-PPV 的吸收是 ZnO 纳米棒、PTCDA 和 MEH-PPV 三者吸收谱线的叠加. 由此可知, PTCDA 的加入使电池在可见光

区的吸收增强,导致光生激子增多,增大了光电流.随着 PTCDA 厚度 T 的增大,电池对光的吸收也逐渐增加,光电流随之增大.

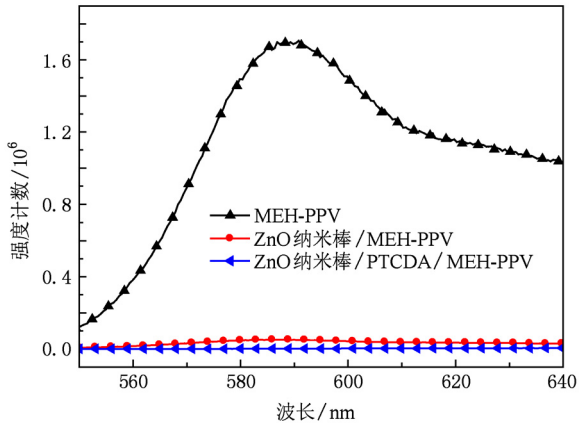


图7 MEH-PPV, ZnO 纳米棒/MEH-PPV 和 ZnO 纳米棒/PTCDA/MEH-PPV 的光致发光光谱

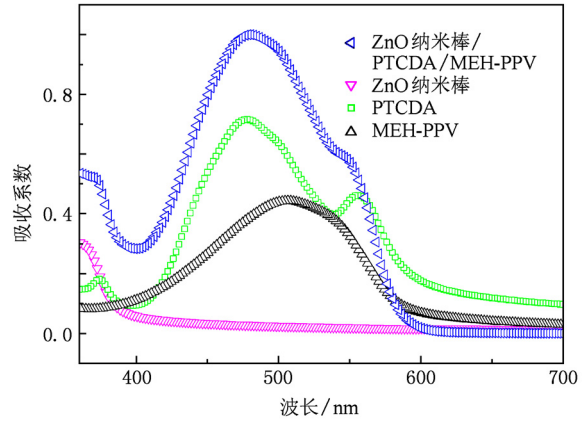


图8 ZnO 纳米棒/PTCDA/MEH-PPV、ZnO 纳米棒、MEH-PPV、PTCDA 的紫外可见吸收光谱

为了进一步研究插入 PTCDA 对于电池性能的影响,我们利用原子力显微镜 (AFM) 对 ZnO 纳米棒上不同厚度的 PTCDA 薄膜层进行了测试,所得结果如图 9 所示.

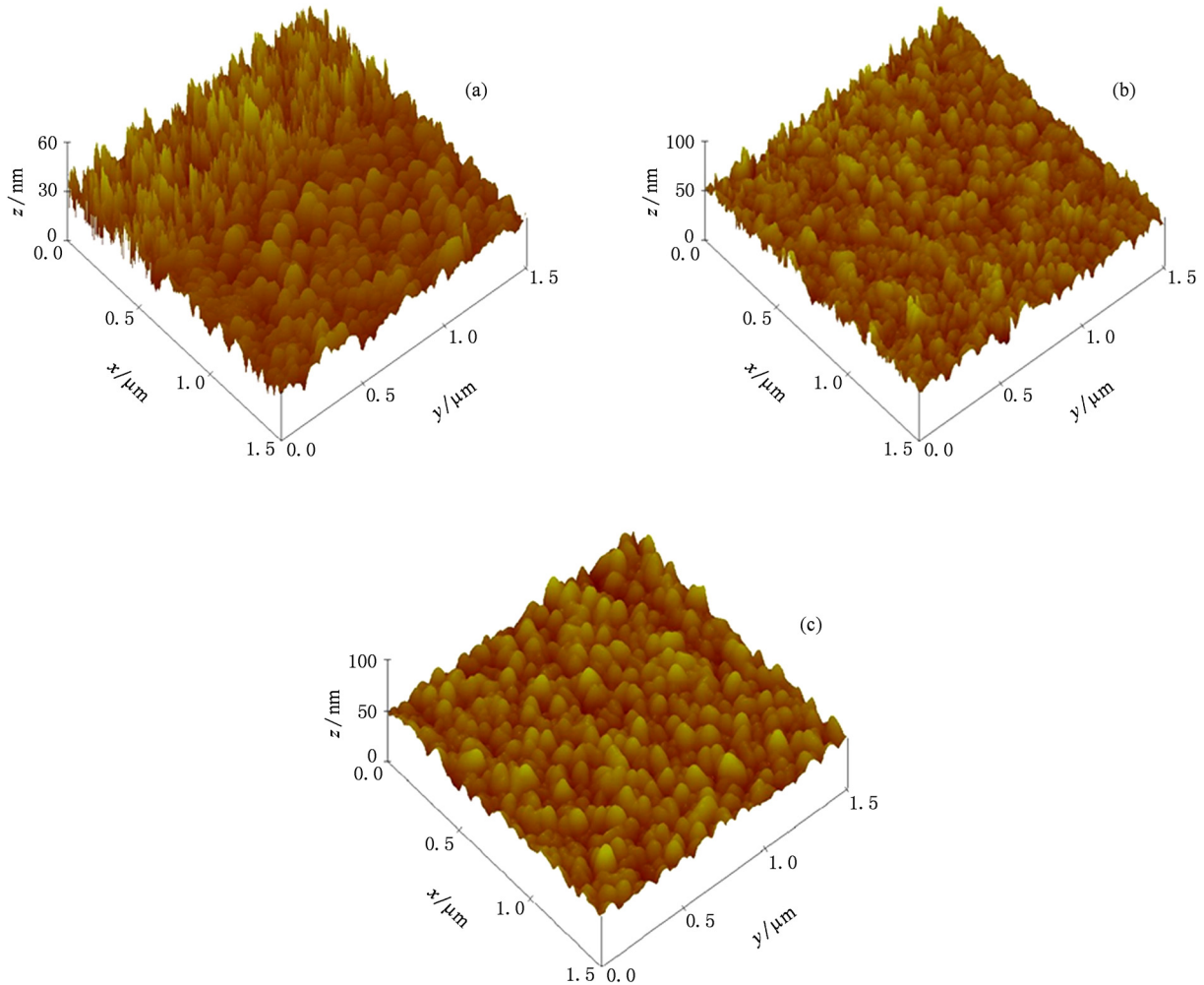


图9 ZnO 纳米棒上不同厚度 PTCDA 薄膜的 AFM 图像 (a) $T=20$ nm, (b) $T=40$ nm, (c) $T=60$ nm

从图 9 可以看出,在 ZnO 纳米棒上沉积 PTCDA 后得到的薄膜较为粗糙.这是由于 PTCDA 是小分子材料,当沉积的 PTCDA 厚度较小时,PTCDA 首先填充纳米棒的间隙,不能完全覆盖 ZnO 纳米棒,所以得到的薄膜粗糙度较大.再旋涂 MEH-PPV 后,MEH-PPV 主要与 ZnO 纳米棒接触,这会导致器件的效率下降.随着 PTCDA 层厚度的增加,薄膜的粗糙度由图 9 (a) 的 10.425 nm 减小为图 9 (b) 的 10.007 nm,膜层变得较为平滑.这时有更多的 PTCDA 能够与给体 MEH-PPV 接触,增大了 MEH-PPV 给体和 PTCDA 受体的接触界面,从而产生更多的激子,电池的性能得到提高.当 PTCDA 薄膜层的厚度达到 60 nm 时,薄膜的粗糙度继续减小,并且 PTCDA 还覆盖了 ZnO 纳米棒,在 ZnO 纳米棒与 MEH-PPV 之间起到了隔离作用.又由于在有机半导

体中(包括有机小分子材料和聚合物半导体)激子的扩散距离约为 10 nm^[15],距离给体/受体界面 10 nm 之外所产生的激子尚未扩散到该界面就已被猝灭了,对光电流没有贡献.因此,从激子有效解离的角度考虑,过厚的 PTCDA 薄膜将导致激子猝灭概率增加,从而造成电池的光电流减小.

从图 10 可以看出,ZnO 纳米棒在蒸镀 PTCDA 小分子时,薄膜是以包围 ZnO 纳米棒的趋势生长的,这种结构可以有效地增加给体和受体的接触面积,增大激子的解离效率.

4. 结 论

本文研究了在 ZnO 纳米棒/MEH-PPV 复合太阳能电池中插入 PTCDA 薄膜层对电池性能的影响.首先研究了 PTCDA 厚度的变化对电池性能的影响,当 PTCDA 厚度 $T=40$ nm 时,电池的性能最佳,短路电流密度 $J_{sc}=1.05$ mA/cm²,约为 $T=0$ nm 时电池 J_{sc} 的 2.4 倍. PTCDA 的加入可以导致电池光敏层完全荧光猝灭,同时,由于 PTCDA 在可见光区的强烈吸收扩展了电池对太阳光谱的响应,因此电池的光生激子数量增加,光电流密度增大.其次,由于具有确定的给体和受体能级,电池的开路电压在小范围内正常浮动,相对稳定.通过分析不同 PTCDA 薄膜层的 AFM 图像发现,当 PTCDA 厚度 $T=40$ nm 时,薄膜的粗糙度适中,形貌较为平滑,ZnO 纳米棒上沉积的 PTCDA 较薄,电池有效的光敏层厚度较小,有效地避免了陷阱猝灭等因素,激子能得到充分的解离,因此电池的性能最好.

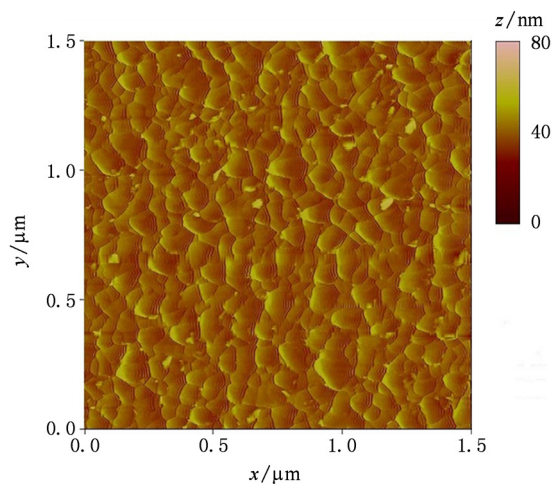


图 10 ZnO 纳米棒上蒸镀厚度为 60 nm 的 PTCDA 薄膜层的 AFM 图像

- [1] Yu H Z, Peng J B, Zhou X M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3898 (in Chinese) [於黄忠,彭俊彪,周晓明 2008 物理学报 **57** 3898]
- [2] Li Y W, Liu P Y, Hou L T, Wu B 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1248 (in Chinese) [李艳武,刘彭义,侯林涛,吴冰 2010 物理学报 **59** 1248]
- [3] Sargent E H 2005 *Adv. Mater.* **17** 515
- [4] Greenham N C, Peng X, Alivisatos A P 1996 *Phys. Rev. B* **54** 17628
- [5] Kim J Y, Chung I J, Kim Y C, Yu J W 2004 *Korean Phys. Soc.* **45** 231
- [6] Kumar S, Nann T 2004 *J. Mater. Res.* **19** 1990
- [7] Lira-Cantu M, Siddiki M K, Muñoz-Rojas D, Amade R, González-Pech N I 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 1227
- [8] Waldo J E B, Martijn M W, Rene A J 2004 *Adv. Mater.* **16** 1009
- [9] McDonald S A, Konstantatos G, Sargent E H 2005 *Nat. Mater.* **4** 138
- [10] Watt A A, Meredith P, Riches J D, Atkinson S, Rubinsztein-Dunlop H 2004 *Curr. Appl. Phys.* **4** 320
- [11] Breeze A J, Schlesinger Z, Brock P J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 125205
- [12] Forrest S R, Leu L Y, So F F, Yoon W Y J 1989 *Appl. Phys.* **66** 5908
- [13] Derouiche H, Bernede J C, Hyver J L 2004 *Dyes and Pigments* **63** 277
- [14] Yan Y, Zhao S L, Xu Z, Wang D W 2011 *Sci. China G* **54** 453
- [15] Peumans P, Yakimov A, Forrest S R 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3693

Effect of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride on the performance of ZnO nanorods/polymer hybrid solar cell^{*}

Yan Yue Zhao Su-Ling[†] Xu Zheng Gong Wei Wang Da-Wei

(Key Laboratory of Luminescence and Optical Information of Ministry of Education, Institute of Optoelectronics Technology,

Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

(Received 7 September 2010; revised manuscript received 14 January 2011)

Abstract

ZnO nanorods/poly [2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) hybrid solar cells are fabricated and their properties are discussed. In order to improve the absorption of sunlight, a layer of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) is inserted between ZnO nanorods and MEH-PPV, and cells with the structure ITO/ZnO nanorods/PTCDA/MEH-PPV/Au are prepared with different thickness values of PTCDA. After introducing PTCDA, the devices show a strong and broad absorption in visible region, which increases the number of photo-induced excitons and thus results in an enlarged photocurrent. When the thickness of PTCDA is 40 nm, we can observe the smooth morphology of thin layer surface, and achieve the best performance of the device.

Keywords: organic solar cell, ZnO nanorods, polymer

PACS: 88.40.jr, 78.67.Qa, 73.50.Pz, 78.66.Qn

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60978060, 10974013, 10774013) and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 1102028).

[†] Corresponding author. E-mail: slzhao@bjtu.edu.cn