

# 聚对苯乙炔 MOPPV/ZnSe 量子点复合材料 太阳能电池性能研究\*

屈俊荣<sup>†</sup> 郑建邦<sup>‡</sup> 王春锋 吴广荣 郝娟

(西北工业大学应用物理系, 陕西省光信息技术重点实验室, 西安 710072)

(2012年10月12日收到; 2012年11月28日收到修改稿)

基于量子点材料的特殊物理性能和量子点聚合物复合材料高的光电转换性能, 本文在 MOPPV 溶液中制备了粒度可控、结晶性好、颗粒尺寸约为 3.75 nm 的 ZnSe 量子点材料, 最终获得不同质量比的 MOPPV/ZnSe 复合材料. 分别使用 X 射线衍射、透射电子显微镜、紫外可见吸收光谱等研究其特性结果表明 MOPPV 与 ZnSe 量子点可以有效地复合且发生光诱导电荷转移; 通过对 MOPPV、ZnSe 和 MOPPV/ZnSe 复合材料太阳能电池性能的研究发现, 与 MOPPV 和 ZnSe 单体相比复合材料光伏特性呈现增加的趋势, 并且复合材料光电性能随着 ZnSe 量子点材料质量浓度的增加呈现先增大后减小的现象, 当 MOPPV 和 ZnSe 的质量比为 1:1 时, 其转换效率最大, 开路电压为 0.516 V, 短路电流为 2.018 mA, 填充因子为 25.53%, 转换效率为 0.167%.

**关键词:** 量子点, 复合材料, 伏安特性

**PACS:** 88.40.jp, 78.67.HC, 75.40.Mg

**DOI:** 10.7498/aps.62.078802

## 1 引言

D/A 互穿网络理论的逐渐成熟, 使得有机/聚合物太阳能电池的研究进入了新的阶段. 从有机太阳能电池的机理可知, 活性层吸收光子后产生激子, 激子分离的效率对电池的光电转化效率有重大的影响, 提高载流子在有机聚合物材料中的迁移率是改善器件性能的主要途径<sup>[1]</sup>. 载流子的迁移与光伏电池激活层的微观结构有密切关系, 设计合理的电池活性层微观结构, 可以提高载流子在有机聚合物材料中的迁移率, 进而提高太阳能电池的效率<sup>[2,3]</sup>. 近年来, 将无机半导体纳米晶与共轭聚合物共混, 制成“无机纳米晶-导电聚合物”混合活性层光电器件引起了人们的普遍关注, 使得无机纳米晶在太阳能电池方面的应用有了新的突破<sup>[4,5]</sup>.

ZnSe 晶体属直接带隙 II - VI 族半导体量子点材料, 其禁带宽度为 2.67 eV<sup>[6]</sup>, 光谱吸收范围为 365—450 nm, 波长在 400 nm 时量子效率最大, 并且 ZnSe

量子点材料具有荧光寿命长、量子产率高、载流子传输特性好、光学稳定性好、晶粒尺寸可调等优点, 已被人们广泛的应用于光电领域<sup>[7-9]</sup>. 聚对苯乙炔 (PPV) 是一类空穴传输型的有机光电材料, 引入烷氧官能团可使 PPV 分子主链共轭体系的离域性增强, 有利于激子传输和增强在有机溶剂中的溶解性. 在 PPV 中掺入半导体量子点材料, 不同于传统有机/无机复合光电材料. ZnSe 量子点在复合材料体系中不但可以保持其无机材料特性, 而且利用其尺寸效应、量子点效应等可以提高复合材料的光电性能和物理性能<sup>[10,11]</sup>. 针对平面异质结载流子迁移率低, 研究人员在平面异质结的基础上设计了更加有利于载流子迁移的混合异质结活性层, 混合结构既保留了高分子材料良好的柔韧性和可加工性, 又利用了无机半导体高迁移率和近红外吸收的特点, 使得电池的转换效率超过 8%<sup>[12-14]</sup>. 因此, 混合活性层太阳能电池已经成为提高能量转换效率的有效途径之一.

本文采用在 MOPPV 的四氢呋喃溶液中制备

\* 西北工业大学研究生创业种子基金(批准号: Z2012159)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: qujunrong2011@163.com

粒度可控、分散均匀、结晶性好的 ZnSe 量子点材料<sup>[14,15]</sup>方法,得到不同质量比 MOPPV/ZnSe 的复合材料. 研究复合材料的光电性能,并对复合材料光电性能的变化进行了讨论和分析.

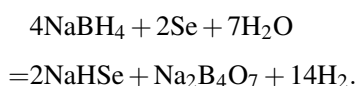
## 2 材料的制备和表征

### 2.1 复合材料的制备

实验试剂: 氯化锌, 硒粉, MOPPV (自制), 硼氢化钠, 四氢呋喃 (THF), 蒸馏水等, 实验中所有化学试剂除 MOPPV 外均为分析纯.

实验步骤:

1) 称取一定量 Se 粉于 250 mL 的三颈瓶中, 加入相应量 NaBH<sub>4</sub>, 在 N<sub>2</sub> 保护下冰浴反应至无色澄清, 生成所需的 NaHSe 溶液. 反应原理如下:



2) 称取一定量 ZnCl<sub>2</sub> 于 250 mL 的三颈瓶中, 加入 MOPPV 的 THF 溶液, 使其完全溶解, 对溶液体系通 N<sub>2</sub> 30 min 以除去溶解氧, 在 N<sub>2</sub> 保护下搅拌加入新制备的 NaHSe 溶液, 常温反应 30 min 后加热至 110 °C 回流反应 60 min, 自然冷却至室温, 制得 MOPPV/ZnSe 量子点复合材料. 离心、真空 100 °C 干燥 8 h, 得到红色固体 MOPPV/ZnSe 量子点的复合材料.

### 2.2 MOPPV/ZnSe 的 X 射线衍射

通过 X 射线衍射 (XRD-ADVANCE 型) 可以定性分析材料中物相的结构和元素存在状态. MOPPV/ZnSe 复合材料、MOPPV、ZnSe 的 X 射线衍射分析结果如图 1 所示, 我们可以观察到 3 个特征衍射峰, 他们分别位于  $2\theta = 28.8^\circ, 46.6^\circ, 54.8^\circ$  处, 通过和 ICPDS 标准卡对照, 可以将三个衍射峰归属为立方型闪锌矿的 ZnSe 材料的晶面, 这证实反应最终产物为立方型闪锌矿的 ZnSe 纳米晶. 并且, 从图 1 中没有发现其他杂质峰, 样品的衍射峰与相应的体材衍射峰相比有明显的宽化现象, 是由于 ZnSe 量子点的量子尺寸效应所引起的.

由 Debye-Scherrer 公式可以计算得 ZnSe 量子点的颗粒尺寸. Debye-Scherrer 公式为<sup>[15]</sup>

$$D = \frac{K\lambda}{B_{1/2} \cos \theta},$$

式中,  $D$  为沿晶面垂直方向的厚度, 一般认为是晶粒大小;  $K$  为衍射峰形 Scherrer 常数, 常取 0.89;  $\lambda$  为 X 射线波长 (Cu, 0.154056 nm);  $B_{1/2}$  为衍射峰的半高宽, 单位为 rad;  $\theta$  为布拉格衍射角. 通过计算得到所制备的 ZnSe 量子点颗粒尺寸为 3.75 nm. 从图中还可以看出纯 MOPPV 聚合物衍射谱中都存在较大的衍射, 包位于  $13^\circ$ — $25^\circ$  处, 是由于 MOPPV 分子链中晶面散射引起的; 复合材料衍射峰的强度要明显比单体的衍射峰强度大, 这是由于复合材料中两种材料发生了能量的转移; MOPPV/ZnSe 量子点复合材料中在  $28.5^\circ, 46.3^\circ$  处出现与 ZnSe 量子点材料相应的衍射峰, 但峰位发生了轻微的偏移, 与纯 ZnSe 量子点材料特征峰相比, 在  $54.4^\circ$  处的衍射峰出现峰位减小且平滑的现象, 这是由于通过原位聚合反应, ZnSe 纳米晶被包覆在 MOPPV 聚合物基体相中, 两材料的能级失配得到修正, 发生光诱导电荷转移引起的, 这表明 ZnSe 量子点有效地与 MOPPV 聚合物复合在一起.

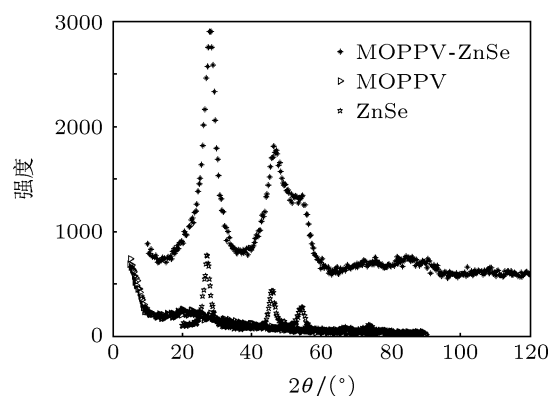


图 1 MOPPV/ZnSe X 射线衍射谱

### 2.3 MOPPV/ZnSe 透射电子显微镜 (TEM) 测试

通过透射电子显微镜 (TEM) 不仅可以直接对无机纳米材料的形貌、结构进行观察, 获取信息, 还可以用来表征聚合物内部结构的形貌和聚合物的晶体结构、形状以及结晶的分布. 图 2 为 MOPPV/ZnSe 复合材料粉末的透射电子显微镜图像, 从图中我们可以看到反应得到分散性较好的球状 ZnSe 纳米晶均匀弥散分布在 MOPPV 聚合物基体中, 尺寸约为 4 nm, 与纯 ZnSe 纳米晶 X 衍射计算出来的颗粒尺寸相符合, ZnSe 纳米晶周围被有机分子紧紧包覆. 此外, 还可以看到纳米晶有明显的晶格条纹, 说明 ZnSe 纳米晶在聚合物中仍然保持

良好的结晶性. 从图 2 中的灰色背景形成明显反差的色分析, 可以观察到复合材料的两个组成部分形成了明确的接触面, 并且穿插形成 (MOPPV) 施主/受主 (ZnSe) 网络, 这为激子的分离以及有效的电荷输运提供最大的分离界面和最便捷的通道.

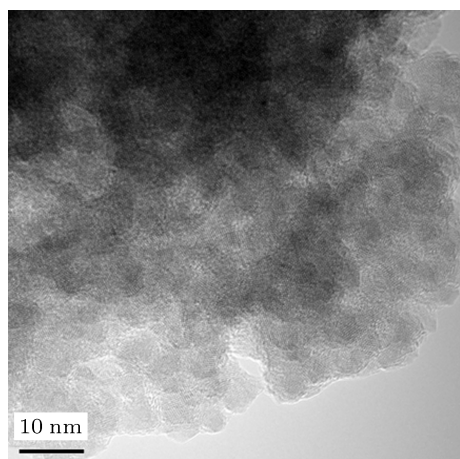


图 2 MOPPV/ZnSe 的 TEM

### 3 太阳能电池器件的制作及性能测试

#### 3.1 有机薄膜太阳能电池制备

首先将按一定尺寸 (2cm×2cm) 预先裁好的 ITO 基片放在烧杯中用四氢呋喃、丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗各 30 min, 在真空环境干燥.

将清洗好的 ITO 放在匀胶机吸盘中央, 查看链接, 接通电源, 将阳极修饰材料 PEDOT:PSS<sup>[16]</sup> 滴在 ITO 上, 启动匀胶机调节转速为 2000 r/min, 旋涂完成后将其放置在真空干燥箱中, 真空状态下 150 °C 干燥 20 min 除去 PEDOT:PSS 中的水分和有机溶剂, 自然冷却后, 将制备好的不同质量比的 MOPPV/ZnSe 复合材料的 THF 溶液, 旋涂在阳极修饰层上, 根据太阳能电池计算机模拟结果将复合材料厚度控制在 70 nm 左右, 完成后放在真空干燥箱中在真空状态下自然干燥 12 h. 最后在掩模板的情况下使用高真空光学镀膜机把阴极修饰材料 LiF 蒸镀 5 nm 和阴极 Al 蒸镀制成器件, 在高真空条件下经 150 °C 退火<sup>[17,18]</sup>, 待温度恢复到室温后从镀膜机中取出, 并使用导电银胶将导线粘贴在器件上, 完成太阳能电池的初步制作.

#### 3.2 有机薄膜太阳能电池的性能测试

紫外可见吸收谱是由成键原子的分子轨道中电子跃迁产生的, 分子的紫外吸收和可见吸收光谱区依赖于原子的结构. ZnSe 量子点、MOPPV 聚合物、MOPPV/ZnSe 复合材料的紫外可见吸收光谱如图 3 所示, ZnSe 量子点在 320 nm 附近有吸收峰, 其相应 ZnSe 体材料的吸收峰 (460 nm) 发生较大的蓝移, 这是由于量子尺寸效应引起的. MOPPV/ZnSe 复合材料中均出现 MOPPV 的特征吸收峰, 其位置分别在 495, 329, 294 nm 附近, 理论上是振动结构的跃迁引起的. 复合材料的主峰位置相对于聚合物的主峰发生轻微的蓝移, 同时在 260—450 nm 的光吸收区伴随有 ZnSe 量子点数量的增加相应的吸收强度增大, 分析认为可能是 ZnSe 量子点的数量的增加对光子进一步吸收, MOPPV 与 ZnSe 量子点有能量交换. 同时, MOPPV/ZnSe 复合材料与 MOPPV 聚合物、ZnSe 量子点的吸收光谱相比, 在 260—600 nm 的光吸收光谱结构不仅仅是两者简单的光吸收的叠加, 这表明可能是聚合物与 ZnSe 纳米晶之间基态电子的相互作用或者电荷转移的结果. 蓝移现象清楚的表明了随着 ZnSe 量子点含量的增加, MOPPV 聚合物的有效结合长度发生缩短<sup>[19-21]</sup>.

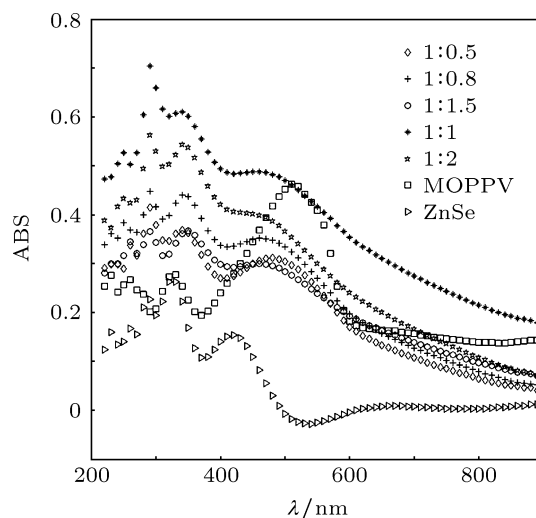


图 3 不同质量比例的 MOPPV/ZnSe 的紫外可见吸收谱

图 4 为不同质量比例的 MOPPV/ZnSe 太阳能电池性能测试结果, 入射光功率约为 100 mW/cm<sup>2</sup>. 通过对复合材料太阳能电池研究, 我们得到 MOPPV/ZnSe 复合材料光电性能随 ZnSe 量子点的质量浓度的改变而出现先增加后减小的变

化, 当 MOPPV 与 ZnSe 的质量比为 1:1 时转换效率最大, 其开路电压  $V_{OC} = 0.516$  V, 短路电流  $I_{sc} = 2.018$  mA, 填充因子  $FF = 25.53\%$ , 转换效率  $\eta = 0.167\%$ , 与 MOPPV 和 ZnSe 单体相比复合材料光伏特性呈现增加的趋势, 同时也显示了 ZnSe 量子点和 MOPPV 聚合物的共同光谱敏化特性.

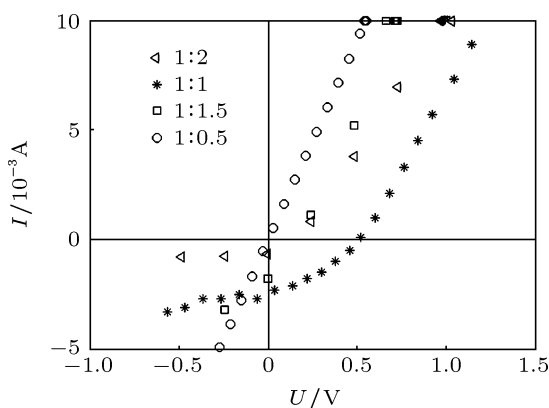


图4 不同质量比例的 MOPPV/ZnSe 的太阳电池  $I$ - $V$  特性

MOPPV/ZnSe 太阳电池性能随着 ZnSe 质量浓度的增大出现先增后减的现象, 分析认为可能有以下原因: 随着 ZnSe 质量浓度的增加, ZnSe 与聚合物之间的接触面积进一步增大, 为光产生的激子提供最大的有效分离界面; 其次, 随着 ZnSe 质量浓度的增加, 纳米粒子间的相互接触增多, 为在聚合物基体中形成互穿网络结构提供有利的条件, 从而减

少孤岛状 ZnSe 纳米粒子的存在, 增加光诱导电荷转移, 使多激子效应增大, 提高器件的电学性能, 复合材料太阳电池性能呈现增加的趋势. 当 ZnSe 粒子增加到一定程度时, 吸收光产生的激子碰撞概率增加, 辐射与非辐射衰减竞争, 导致激子的复合概率增大, 导致使光电转换效率下降 [22-24].

## 4 结论

我们在 MOPPV 的四氢呋喃溶液中制备了具有良好稳定性、结晶性、颗粒尺寸约为 3.75 nm 的 ZnSe 量子点材料, 得到了不同质量比例的 MOPPV/ZnSe 复合材料. 研究表明, ZnSe 量子点在 400 nm 左右的吸收最强且有多激子效应; MOPPV 在引入烷氧官能团后, MOPPV 分子主链共轭体系的离域性增强, 更加有利于激子的传输. 复合材料的紫外可见吸收发生了蓝移, 表明在 ZnSe 和 MOPPV 之间存在能量的传递; 复合材料光电性能随着 ZnSe 的掺杂质量浓度的增加呈现出先增加后减小的现象, 且当 MOPPV 与 ZnSe 的质量比为 1:1 时, 转换效率最大, 能达到 0.17%, 由此可见量子点/聚合物复合材料不仅保持了材料的各自独有的激子传输性能, 还表现出了一些单一材料不具备的光谱敏化性能. 如果材料的合成工艺有很细、很大的研究进展, 就能够大大减小材料间的能级失配, 量子点/聚合物复合材料在太阳电池的应用研究中步入一个新的层次.

- [1] Declerck P, Houbertz R, Jakopic G 2008 *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1007 (S01-02) 15-21
- [2] Ren J, Zheng J B, Zhao J L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2868 (in Chinese) [任驹, 郑建邦, 赵建林 2007 物理学报 **56** 2868]
- [3] Jiang B Y, Zheng J B, Wang C F, Hao J, Cao C D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 138801 (in Chinese) [姜冰一, 郑建邦, 王春峰, 郝娟, 曹崇德 2012 物理学报 **61**138801]
- [4] Peng Y C, Fu G S 2009 *Chinese Journal of Materials Research* **23** 449
- [5] Zhao Y, Xiong S Z, Zhang X D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 314 (in Chinese) [赵颖, 熊绍珍, 张晓丹 2010 物理学报 **58** 314]
- [6] Wang F, Cheng Z M, Liu G B 2010 *Science & Technology Rev.* **28** 53 (in Chinese) [王风, 程志梅, 刘高斌 2010 科技导报 **28** 53]
- [7] Nikesh V V, Shailaja Mahamuni 2001 *Semicond. Sci. Technol.* **16** 687
- [8] Xiong S, Huang S H, Tang A W 2008 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **28** 249
- [9] Schaller R D, Sykora M, Pietryga J M, Klimov V I 2006 *Nano Letter.* **6** 424
- [10] Wu C S, Chen Y 2009 *Macromolecules* **42** 3729
- [11] Kim Y K, Lee K Y 2000 *Synth. Met.* **111** 207
- [12] Liang Y, Feng D, Wu Y, Ray C, Yu L 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 7792
- [13] Murase N, Gao M Y, Gaponik N 2001 *Int. J. Modern Phys.* **15** 3881
- [14] Chen W B, Yang W F, Zou H J, Tang J X, Deng L F, Li P T 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 117107 (in Chinese) [陈卫兵, 杨伟丰, 邹豪杰, 汤建新, 邓林锋, 黎沛涛 2011 物理学报 **60** 117107]
- [15] Hines M A, Guyot-Sionnest P 1998 *J. Phys. Chem.* **102** 3655
- [16] Hao Z H, Hu Z Y, Zhang J J, Hao Q Y, Zhao Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 117106 (in Chinese) [郝志红, 胡子阳, 张建军, 郝秋艳, 赵颖 2011 物理学报 **60** 117106]
- [17] Huang H Z 2003 *Beijing: Chemical Industry Press* 243
- [18] Li W M 2009 *Ph. D. Dissertation* (Wuhan: HuaZhong University of Science and Technology) (in Chinese) [李卫民 2009 博士学位论文 (武汉: 华中科技大学)]
- [19] Feng W, Gao Z K 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2567 (in Chinese) [封伟, 高中扩 2008 物理学报 **57** 2567]
- [20] Liu Z, Zhao Z F, Guo H M, Wang Y Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 217303 (in Chinese) [刘柱, 赵志飞, 郭浩民, 王玉琦 2012 物理学报 **61** 217303]
- [21] Hao H Y, Yao X, Wan X 2005 *Journal of Xi'an Jiao Tong University*

- 39 1391 (in Chinese) [郝海燕, 姚熹, 万幸 2005 西安交通大学报 39 1391]  
[22] Wang A K, Zhou G X 2004 *Journal of Solar Energy* 25 804 (in Chinese)  
[王爱坤, 周国香 2004 太阳能学报 25 804]  
[23] Nguyen T N T, Woo K K, Umme F, Luo X D, Chinh P 2011 *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 3009  
[24] Luke X R, Thierry L, Simon D, Andrew M 2012 *The Royal Society of Chemistry* 4 1561

# Investigation on characteristics of solar cells made of MOPPV/ZnSe quantum dots composite system\*

Qu Jun-Rong<sup>†</sup> Zheng Jian-Bang<sup>‡</sup> Wang Chun-Feng Wu Guang-Rong Hao Juan

(Shaanxi Key Laboratory of Optical Information Technology, Department of Applied Physics, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

( Received 12 October 2012; revised manuscript received 28 November 2012 )

## Abstract

Based on some special physical properties of solar cells prepared from quantum dots polymeric materials, which have high photoelectric conversion performance, we use MOPPV solution for obtaining controllable grain sizes, good crystallinity, with a particle size of about 3.75 nm ZnSe quantum dot polymer composite materials, and different quality ratios of the composites. We also use XRD, TEM, UV-vis absorption spectra to study the characteristics of the materials. The result shows that MOPPV and ZnSe quantum dots have effectively combined together and photoinduced charge transfer. Through the study of MOPPV, ZnSe, and MOPPV/ZnSe composite material solar cell performance, we found that the composites exhibit an increasing trend compared with MOPPV, ZnSe monomer material photovoltaic characteristics, and the photoelectric properties of the composites showed an increase at first and then reduced with increasing quality of ZnSe quantum dots; when the ratio of MOPPV and the quality of the ZnSe is 1:1, its conversion efficiency reaches a maximum, The  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$ , FF and conversion efficiency of solar cells were 0.516 V, 2.018 mA, 25.53%, and 0.167%.

**Keywords:** quantum dot, composite materials, current-voltage characteristic

**PACS:** 88.40.jp, 78.67.HC, 75.40.Mg

**DOI:** 10.7498/aps.62.078802

\* Project supported by the Graduate Starting Seed Fund of Northwestern Polytechnical University, China (Grant No. Z2012159).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: qujunrong2011@163.com

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: zhengjianbang@nwpu.edu.cn