

电沉积ZnO纳米棒阵列及共形结构杂化太阳能电池

任 鑫* 曹 娇 袁 帅 施利毅

(上海大学纳米科学与技术研究中心,材料复合及先进分散技术教育部工程研究中心,上海 200444)

摘要:采用电沉积法制备出ZnO致密纳米颗粒膜和不同尺寸的纳米棒阵列。通过在ZnO上旋涂p型聚合物聚3-己基噻吩(P3HT)与n型富勒烯衍生物[6,6]-苯基-C61丁酸甲酯(PCBM)的混合物,并蒸镀金属Ag,制备出不同结构的杂化太阳能电池。通过扫描电镜、X射线衍射、光致发光和模拟太阳光光电性能测试,对ZnO的生长条件、晶体形貌及缺陷与太阳能电池性能之间的关系进行了系统研究。结果表明,ZnO的形貌和晶体缺陷的分布对杂化太阳能电池有重要影响,避免共混聚合物与ZnO缺陷聚集区的直接接触可有效消除电流泄漏。在电池结构方面,与ZnO纳米阵列块状结构杂化太阳能电池相比,共形结构的杂化太阳能电池可有效缩短空穴到金属电极的传输距离,增大聚合物与金属电极的接触面积,光电转换效率可提升64%~101%。

关键词:ZnO; 纳米结构; 半导体; 电沉积; 杂化太阳能电池; 共形结构

中图分类号: O649 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)08-1863-12

DOI:10.11862/CJIC.2014.255

Electrodeposited ZnO Nanorod Arrays and the Conformal Hybrid Solar Cells

REN Xin* CAO Jiao YUAN Shuai SHI Li-Yi

(Engineering Research Center of Ministry of Education for Material Composing & Advanced Dispersing Technology, Research Center for Nano-Sciences & Technology, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: ZnO dense grain films and nanorod arrays were prepared by electrodeposition. The hybrid solar cells with different structures were fabricated through spin coating of poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl):[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (P3HT:PCBM) blend onto the ZnO samples, and evaporating of Ag. The relationship of ZnO growth parameters, morphologies, crystal defects and device performances was studied through scanning electron microscopy, X-ray diffraction, photoluminescence spectra and photovoltaic measurements. The results indicated that the morphologies and the location of the defects greatly influenced the solar cell performances. The current leakage can be eliminated by avoiding the direct contact between the polymer blend and the defect accumulation area of ZnO. The conversion efficiency of the nanostructured conformal solar cells improved 64%~101% compared with the bulk one, due to the shorter hole transport route and the larger contact area between the polymer blend and the metal electrode.

Key Words: ZnO; nanostructures; semiconductors; electrodeposition; hybrid solar cells; conformal structures

有机太阳能电池由于其成本低、制作过程简单及具备柔性可持续等特点而吸引了众多研究者的关注^[1-3]。其中,将施电子共轭聚合物和受电子富勒烯衍生物PCBM混合后制备的杂化异质结太阳能

电池被证明是迄今最成功的有机电池之一^[4-7]。ZnO由于其较低的功函数,可以与聚合物太阳能电池中的光活性层形成很好的欧姆接触,常被用于杂化异质结太阳能电池的空穴阻挡层。ZnO具有高的电子

收稿日期:2013-12-20。收修改稿日期:2014-03-24。

国家自然科学基金(No.51202138, 51202140, 51311130128)、上海市自然科学基金(No.12ZR1410500)、上海高校青年教师培养资助计划和上海大学创新基金(No.2012-120417)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:renxin108@shu.edu.cn,Tel:+86-21-66137197

亲和势和电子迁移率^[8],与 CdS、CdSe 等纳米粒子相比,它在可见光范围内吸收少,合成工艺简单,并具备电子传输性好、环境友好、毒性低、稳定性好、成本低等优点,是一种很好的电子受体材料^[9-12]。此外,由于 ZnO 可以通过简单的方法,如化学气相沉积法^[13]、水热法^[14]、电化学沉积法^[15-16]和凝胶溶胶法^[17]制备成多种纳米结构,因此可以作为聚合物太阳能电池的框架。目前普遍认为纳米棒/洞阵列填充聚合物后的块状结构是一种理想的杂化太阳能电池结构,这种结构易于固态有机材料的渗透,可以有效固定聚合物以延长器件的寿命,有利于有机材料的分子链的排列,使载流子的迁移率最优化^[18-21]。但目前报道的无机半导体纳米阵列/有机聚合物杂化太阳能电池在结构设计方面,仍存在着以下局限:(1)无机材料由于具有高载流子迁移率,电子的平均自由程长。而现有的有机-无机杂化太阳能电池,无机纳米阵列的高度不能超过有机聚合物所能承受的最佳厚度,即聚合物中载流子的最大扩散长度(数百纳米)。否则,会造成聚合物中部分载流子无法到达电极,无法转变为有效电流,故无机纳米材料阵列的高度被严重缩短,作为光活性层的聚合物的加载量有限。(2)太阳光从电池器件的背面入射,受入射光照射最强的聚合物距离阴极最远,这意味着聚合物中的大部分空穴都在距离阴极最远的区域。生成纳米阵列的高度越大,这些空穴到达电极所需路径越大,途中发生复合的几率越高。Irene 等研究者比较了多种直径和长度的 ZnO 纳米棒阵列组装的杂化太阳能电池,发现 400 nm 长度的 ZnO 纳米棒阵列组装的块状光伏电池效率最高,纳米棒长度再增加,空穴在传输途中复合增加,转换效率反而下降^[22]。(3)在纳米阵列高度不变的前提下,加大纳米棒分布密度可以增加聚合物和无机纳米棒的接触面积,促进电子向 n 型无机材料的传输,然而过密的纳米阵列会压缩聚合物的填充空间,减少了聚合物的加载量,反之亦然。

总之,目前杂化太阳能电池的研究仍处于初级阶段,一维无机纳米阵列组装的太阳能电池相比其它结构的太阳能电池显示出更合理的电池构造。本研究对以往文献中常报道的无机纳米阵列组装的块状太阳能电池进行改进,制备出保留无机纳米棒结构的共形杂化太阳能电池。在该太阳能电池结构中,当激子在太阳光激发下分离后,电子将沿无机纳米棒向基底传输,空穴则沿垂直于纳米棒的方向

传输。这样,无机纳米棒的长度不再受聚合物中空穴传输能力的限制;并且空穴传递到金属电极的路程也大大缩短,减小了中途复合的概率;此外,纳米阵列的比表面积增加可通过向垂直方向生长得以实现,避免了与聚合物的空间竞争。这种结构克服了无机纳米阵列块状太阳能电池结构的缺点,有望得到更高的光电转换效率,更充分地发挥一维纳米结构在混合太阳能电池中的巨大优势。本文还研究了 ZnO 的电沉积及后处理对 ZnO 的生长规律、晶体本征缺陷的类型、数量、分布区域的影响。探讨了缺陷种类与分布对杂化太阳能电池性能的作用。调整纳米棒阵列结构,使在 ZnO 半导体中高迁移率的电子与在聚合物中低迁移率的空穴向各自电极的传输更加匹配,提高了太阳能电池的光电转换效率。

1 实验部分

1.1 ZnO 纳米结构的制备

ZnO 纳米结构通过电沉积方法制备,该方法相对简便,生长温度较低,速度快,纳米结构形状可控。电化学沉积过程在 0.01 mol·L⁻¹ Zn(NO₃)₂ 水溶液中进行,采用的电源为 Keithley 2400 SourceMeter,沉积分别采用稳流和稳压法进行,为了最大限度避免周围环境的影响,实验在水浴箱中进行。实验采用二电极体系,ITO 玻璃基底连接阴极,阳极采用 2.25 cm² 的铂片,两电极保持平行,间距为 2 cm,沉积时间除另外说明,均为 30 min。沉积完成后,所有样品用去离子水反复清洗。之后,将部分样品置于管式热处理炉中进行 300 ℃退火处理。热处理在周围空气气氛中进行,以 1.5 ℃·min⁻¹ 的加热速度升温至设定温度,保温 6 h,然后以 1.5 ℃·min⁻¹ 速度冷却至室温。热处理后样品取部分进行 TiO₂ 壳层沉积。沉积过程在自制的行波式 ALD 系统中进行,操作压强为 40~67 Pa。前驱物分别为纯度为 99.999% 的 TiCl₄ 和去离子水,沉积温度为 300 ℃,前驱物脉冲时间为 1 s,吹扫时间为 10 s。循环生长进行 30 次,得到厚度大约 3 nm 的 TiO₂ 壳层。

1.2 共混聚合物溶液的配制与旋转涂敷

用电子天平称取 100 mg 的共轭聚合物 P3HT(平均分子量 15 000~45 000) 和 100 mg 的富勒烯 PCBM,置于密封瓶中。然后将密封瓶微开瓶口,在手套箱副箱抽除空气后,放入 N₂ 气氛主箱,并放置在 80 ℃ 的平台上加热。随后将 5 mL 的氯苯逐滴滴

入密封瓶中,将磁力搅拌子一同放入瓶中,待瓶口密封后,在 $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的搅拌速度下进行聚合物的混合,整个混合过程大约12 h。将聚合物溶液均匀滴在ZnO样品表面,先以 $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度旋转8 s,随后以 $1000\sim1500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度旋转60 s。将旋涂好的样品在 150°C 的加热台上加热20 min,以提高P3HT的结晶度。将ZnO样品用去离子水再次清洗,随后用压缩 N_2 气风干。将样品在空气气氛中快速加热到 200°C ,保温10 min,以彻底消除样品上吸附的水分子,并分解ZnO外壳上的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 层。随后,在样品还未冷却前快速置于 N_2 气氛手套箱中,并放在 100°C 的加热台上保持温度。

1.3 金属导电层的蒸镀

首先将样品放入设计好的掩板上,然后放入真空蒸镀机,Ag导电层的蒸镀在气压为 $<1.33\times10^{-7}\text{ Pa}$ 的真空中环境中进行,蒸发沉积厚度为100 nm,蒸发速度为 $0.1\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。STM-100/MF厚度/速度监视器用于监视镀层厚度和Ag气体的沉积速度。蒸镀结束后,将样品取出在暗室中保存4 d,从而使在手套箱

和真空中环境下失掉部分氧原子的ZnO表面重新氧化^[8,23-25]。

1.4 测试与表征

电沉积ZnO及其组成的杂化太阳能电池形貌采用JEOL 6340场发射电子显微镜(SEM)观察,晶相结构采用Bruker D8 θ/θ X射线衍射仪(XRD)($\lambda=0.154\text{ 18 nm}$)分析,样品的光致发光(PL)测试在室温下进行,测试采用装备有Nd:YAG激光的ACCENT RPM 2000化合物半导体PL系统,激发光为266 nm。太阳能电池的性能测试采用的入射光源为美国Abet公司的Thermo Oriel太阳光模拟器,光强为AM 1.5($100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)。杂化太阳能电池的J-V特征曲线通过Keithley 2635型单通道系统数字源表进行测试。

2 结果与讨论

2.1 ZnO纳米棒阵列的结构表征

图1(a)显示了 85°C 温度下沉积在ITO基底上的大面积ZnO纳米棒阵列的SEM图,可以看到纳

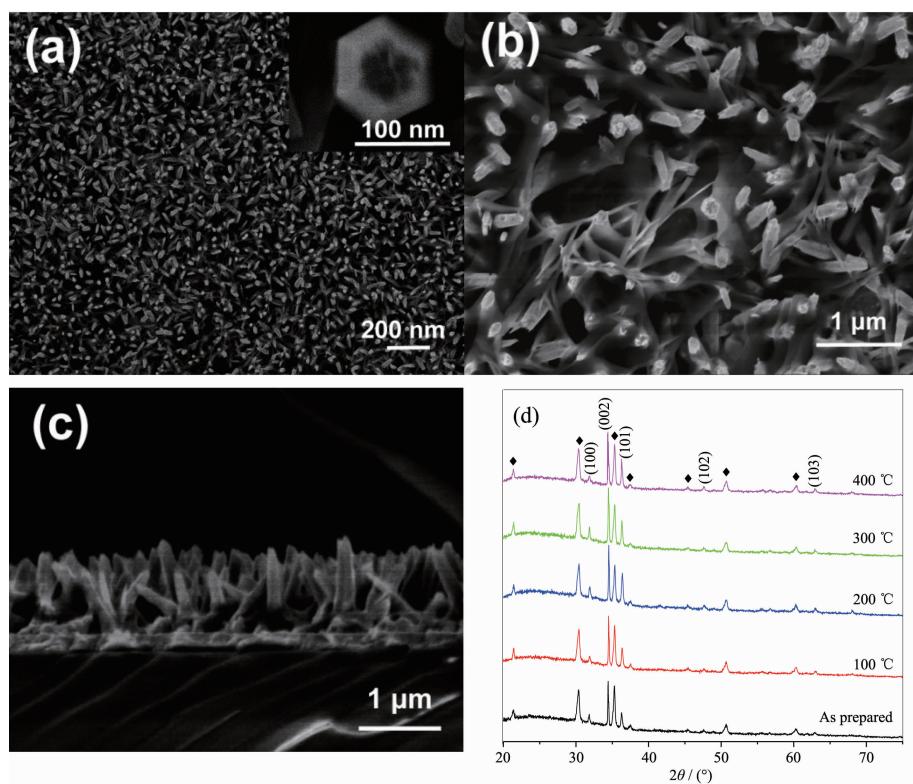


图1 85°C 温度下沉积在ITO玻璃上的ZnO纳米棒阵列的表征(a)较低和(b)较高放大倍率的SEM俯视图,其中图(a)中的插图为纳米棒顶部放大图;(c)SEM侧视图;(d)未热处理与不同温度热处理后的ZnO纳米棒/ITO玻璃XRD衍射图

Fig.1 Characterization of the ZnO nanorod arrays deposited at 85°C on ITO glass: (a) lower and (b) higher magnification top-view SEM images, the inset of (a) is a close-up view; (c) side-view SEM image; (d) XRD patterns of ZnO nanorods/ITO glass before and after annealing treatment at different temperatures

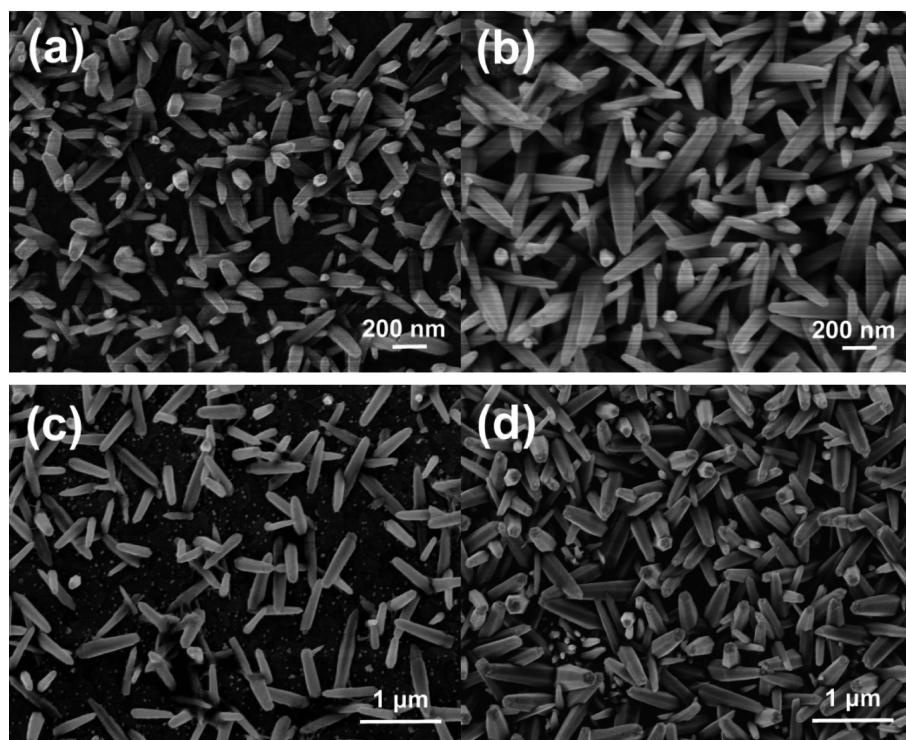
米棒的分布十分均匀。右上角的插图显示纳米棒为六边形柱状形貌。从图 1(b)和 1(c)可以看到,ZnO 纳米棒的长度为 800~1 000 nm, 直径在 150 nm 左右。ZnO 电沉积中的化学反应式如下^[26]:



根据上述反应式, 在 ITO 底部, NO_3^- 的还原导致了 OH^- 离子浓度的增加。 Zn^{2+} 和 OH^- 在阴极表面结合生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。随后, 在 85 °C 的温度下, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 会分解成 ZnO 与 H_2O 。在图 1(b)可以看到, 在底部的 ZnO 纳米棒之间存在一薄层, 可以阻止 ITO 暴露在空气中。这层 ZnO 衬层对于阻止 p 型聚合物和 ITO 电极的接触十分有效。从反应式(2)可以看出, OH^- 离子是在生长的 ZnO 和溶液界面处产生的。在界面处的 OH^- 离子浓度过高导致 pH 值上升, 而对 ZnO 产生侵蚀。在这种情况下, 侵蚀与生长会在 ZnO 的电沉积过程中共存, 而在底部的 ZnO 薄层可能就是在这种情况下生成的。ZnO 纳米棒的间距在 200 nm 左右, 远大于 P3HT 中的激子扩散长度(~ 10 nm)。另外, 以往报道中 ZnO 纳米棒和 P3HT 的界面

分离电荷能力并不强^[8]。这就需要将 n 型 PCBM 与 P3HT 混合, 从而更有效地分离 p 型聚合物膜中的光生载流子。生长在 ITO 基底上的未退火和在不同温度下退火处理的 ZnO 纳米棒的 XRD 射线衍射谱如图 1(d)所示。其中, 由 ITO 基底的 In_2O_3 产生的衍射峰都已标出。ZnO 衍射峰显示其是六角纤锌矿结构(JCPDS File 36-1451)。而(002)衍射峰的强度要显著高于 ZnO 的其它峰强, 说明 ZnO 纳米棒沿 c 轴有着显著的择优取向。热处理后, 所有样品的 ZnO 峰强度随热处理温度逐步增强, 此外不同温度下的 ZnO 衍射谱并没有明显的区别。由于本实验中 ZnO 是由水溶液中制得, 最初电沉积制备的 ZnO 会含有若干 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ^[27]。而热处理后 ZnO 衍射峰的增强应该就是由 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的分解而形成的新 ZnO 导致的。

对于增加 ZnO 纳米阵列的比表面积, 实验中尝试了两种方法: 增加电沉积时间和增大沉积电流密度。图 2(a)和(b)分别显示的是电沉积时间为 10 min 和 40 min 的 ZnO 纳米棒阵列的 SEM 图, 图 2(c)和(d)则分别显示的是沉积电流密度为 0.05 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 0.3 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 SEM 图, 除上述已说明参数外, 电沉积的其它参数与之前一致。通过对比可以发现, 延长沉积时间和增大沉积电流密度都可以增加



(a) 10 min, (b) 40 min, (c) 0.05 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, (d) 0.3 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, the other parameter are consistent with ZnO_85 except the noted ones

图 2 改变沉积时间、沉积电流密度得到的 ZnO 纳米棒阵列 SEM 图

Fig.2 ZnO nanorod arrays prepared by changing deposition time and current density

纳米阵列的分布密度。不同之处在于,沉积时间对单根纳米棒的长大影响更为明显,而沉积电流密度对纳米棒分布密度的影响更大,对单根纳米棒的生长影响较小。

电流密度与纳米棒排列密度的关系可从以下公式得到解释:根据电化学极化中的 Tafel 公式

$$\eta = a + b \lg|i| \quad (5)$$

其中 a 和 b 是经验常数,由式(5)得知,过电势 η 与电流密度的对数 $\lg|i|$ 成正比;而三维晶核的成核速度与过电势的关系式为

$$W = K \exp\left(-\frac{c}{\eta_k}\right) \quad (6)$$

其中 K, c 是常数, η_k 为阴极过电势。可见随着过电势的升高,形成晶核的速度急剧增加。公式(5)、(6)说明大的电流密度更有利于电沉积过程中的形核,使纳米棒阵列的生长更加致密。

2.2 ZnO 纳米棒阵列光致发光表征与能带结构模型

在 266 nm 波长的激光激发下,300 °C 热处理前后的 ZnO 纳米棒阵列/ITO 玻璃 PL 谱如图 3 所示。PL 谱图以 UV 峰的峰值为标准进行归一化,以便比较 UV 带边发光强度与可见光光强的比值变化。热处理前后的 ZnO 纳米棒的 PL 谱都包含有一个很强的 UV 发光带和一个较弱的可见光发射带。其中,以 378 nm 为中心的 UV 峰可归属于激子复合^[28-29]。而在 450~750 nm 的可见光发射带可能是源于氧缺陷 (V_o) 的存在。氧缺陷作为在 ZnO 文献中最常提起的缺陷,在所有施主型缺陷中具有的所需的形成能最低。另外,若干研究组将氧缺陷视为绿光发光

源^[30-33]。考虑到电化学沉积 ZnO 时的温度较低, V_o 出现在我们所制备的 ZnO 纳米棒中的可能性最大。这里需要说明的一点是由于 V_o 是深能级施主^[34-36],并不能为 ZnO 的 n 型导电做贡献,但它却可以作为陷阱或复合中心而增大非辐射跃迁机率。还需要说明的是在我们的实验中,沉积时间的增长会减弱可见光发射强度,这意味着导致大部分缺陷可能集中在 ZnO 纳米棒阵列层的底部。由于 ZnO 的晶格与 ITO 的晶格差别较大,在 ZnO/ITO 界面处会存在一过渡区,这里会存在大量缺陷。

热处理退火后,UV 发光带的位置几乎未变,而可见光发射带的中心出现从 580 nm 到 520 nm 的蓝移。这里,发射带的蓝移现象不能归因于新型缺陷的生成,这是由于 300 °C 退火温度还不足以提供新型缺陷生成所需的形成能。实验中可见光发射带中心的偏移可推断为主要缺陷 V_o 的位置转移所导致的。正如示意图 3(b)所示,对于刚生成的未退火 ZnO 纳米棒阵列,大部分 V_o 缺陷集中于 ZnO 纳米棒阵列的底部过渡区。ZnO 和 ITO 具有不同的功函数 Φ_Z 和 Φ_I ,当它们接触时,电子将从费米能高的 ZnO 流向费米能低的 ITO,空穴则运动方向相反,因而 ZnO 的费米能不断下降,而 ITO 的费米能不断升高,直至两者平衡。这将在 n 型 ZnO 一侧造成能带的向上弯曲。而氧空位作为量子定域态深能级缺陷,并不同于浅施主/受主,能带弯曲对它造成的影响非常小^[37]。因此,电子从深能级到价带的跃迁释放的能量较低,导致长波长黄光发射带的出现。300 °C 退火完成后,暴露在 ZnO 衬层表面的 V_o 缺陷都被环境气氛中的氧气消除。而在 ZnO 纳米棒根部未暴

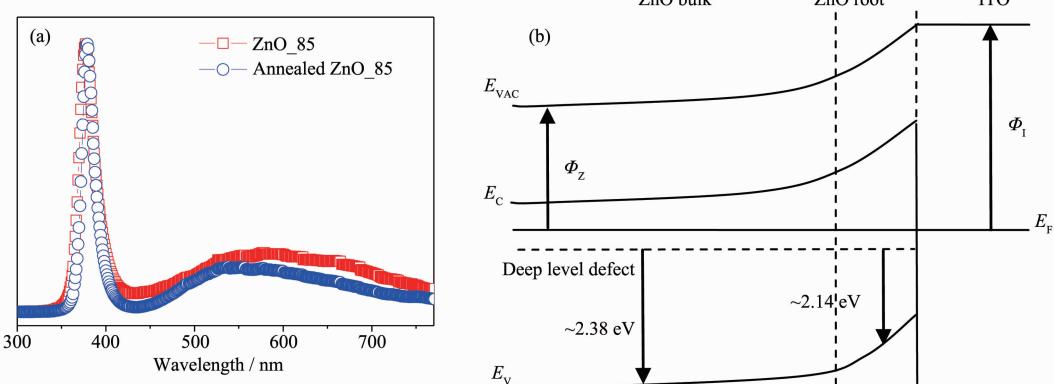


图 3 (a)在 ITO 玻璃上未退火(方形)和退火(圆形)ZnO 纳米棒阵列的光致发光(PL)谱(以 UV 峰为标准强度归一化);
(b)包含氧空位缺陷的 ZnO 向上能带弯曲示意图

Fig.3 (a) PL spectra (normalized at UV) of the unannealed (square) and annealed (circle) ZnO nanorod arrays on ITO glass;
(b) Schematic diagram of upwards band bending of ZnO with oxygen vacancy defects

露的 V_0 缺陷则会受到浓度梯度的驱动, 向 ZnO 棒内部转移。结果, 大部分跃迁都发生在远离界面处的平带区域, 使激发的可见光从黄光区转移到以 520 nm 为中心的绿光区。

2.3 ZnO 纳米棒阵列光伏电池的结构与性能表征

图 4(a)和(b)分别为在 ITO 玻璃上生长的 ZnO 纳米棒上涂敷 P3HT:PCBM 混合物后, 蒸镀 Ag 电极得到的复合结构的 SEM 俯视图和侧视图。图 4(a)显示蒸镀 Ag 后, ZnO 纳米阵列的形貌依然可见, 图 4(b)显示混合聚合物有效地渗透进 ZnO 纳米棒阵列的间隙。以往文献中报道的聚合物为保证量足够大以尽可能多地吸收入射光, 往往塞满以至渗出纳米棒阵列, 而本实验中共混聚合物旋涂并蒸镀 Ag 电极后, 还部分保持着 ZnO 纳米棒阵列的原本形貌。图 4(c)为单根纳米棒复合膜的示意图, 在该结构的太阳能电池中, 当太阳光在 P3HT 中激发的激子在 P3HT:PCBM 的界面分离后, 电子将由 PCBM 导入 ZnO 纳米棒, 沿纳米棒向 ITO 基底传输; 而空穴将沿与纳米棒垂直的方向传输到 Ag 电极。这种共形

形貌可有效缩短空穴传输路径, 减少空穴在传输路径中的复合。同时, 由于空穴传输方向与电子传输方向垂直, 纳米棒的长度不再受到聚合物空穴传输长度的限制, 纳米棒可生长的更长, 从而增加共混聚合物的加载量。此外, 这种共形形貌还增大了 Ag 电极和共混聚合物的界面面积, 从而更有效地传输空穴。

ZnO 的导带(4.2 eV)可有效从 PCBM 的分子最低空余轨道(4 eV)提取电子, 而 ZnO 的价带(7.5 eV)则可阻止空穴注入 ITO 阴极, 从而减小电荷载流子在电极处的复合。由于 P3HT 与 PCBM 的混合极其密切, 它们的接触面积变得非常大, 因此, P3HT:PCBM 混合物生成的光电流在总输出电流中占主导地位。Ag/P3HT:PCBM 混合物/ZnO 纳米棒/ITO 复合膜太阳能电池的性能如图 4(d)所示。暗电流 $J-V$ 曲线显示由未退火处理的 ZnO 纳米棒组成的太阳能电池漏电非常严重, 这是由于水溶液生成的 ZnO 纳米棒缺陷过多的缘故。而采用热处理后的 ZnO 制备的太阳能电池暗电流曲线表现出很好的二极管整

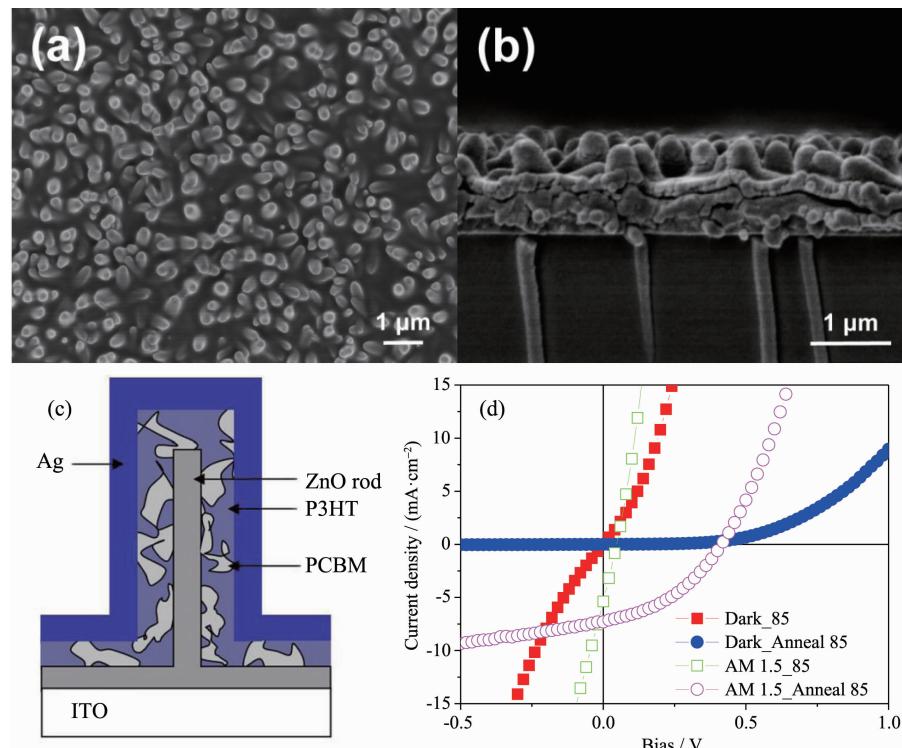


图 4 Ag/P3HT:PCBM 混合物/ZnO 纳米棒/ITO 复合膜的表征(a)SEM 俯视和(b)SEM 侧视图, (c)复合膜中单根棒的示意图; (d)用退火前(方形)和退火后(圆形)ZnO 纳米棒制备的太阳能电池的 $J-V$ 曲线; 其中, 暗电流和光电流分别用实心和空心表示

Fig.4 Characterization of the Ag/P3HT:PCBM blend/ZnO nanorods/ITO composite film; (a) Top and (b) Cross-sectional SEM images, (c) Illustration of single rod in the composite film; (d) $J-V$ plots of the cells with the as-grown and annealed ZnO rods in the dark, and under 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ AM 1.5 simulated illumination

流现象,说明300 °C热处理后的ZnO作为空穴阻挡层,有效抑制了电流泄露,这应该是由于有效消除了作为复合中心的缺陷造成的。光照下J-V曲线显示在对ZnO纳米棒阵列热处理后,开路电压由0.048 V升到0.42 V,这可以由公式 $V_{oc}=nV_{th}\ln(J_{sc}/J_{dark}+1)$ 解释,其中,n是二极管理想因子, V_{th} 是热电压。ZnO纳米棒缺陷的减少使得复合速率减小,表现在J-V曲线上就是更小的暗电流密度,而暗电流密度的减小提高了开路电压。由于P3HT:PCBM混合物生成的电流具有主导地位,因此ZnO的退火处理对电流密度的影响不如对电压的影响大, J_{sc} 由退火前的5.38 mA·cm⁻²增长到7.30 mA·cm⁻²,退火后电流密度增大的原因主要是由于ZnO对电流泄露的有效阻止。

为了确定主导缺陷在刚生长出的ZnO纳米棒中的准确位置,在55 °C温度下,保持其它所有参数相同,制备出具有致密颗粒,表面相对平整的ZnO膜(为了便于区分,在55 °C沉积的ZnO记作

ZnO_55,而85 °C沉积的ZnO记作ZnO_85)。图5(a)显示了55 °C沉积出的ZnO不再是纳米棒阵列,而是由大小不一的颗粒致密排列组成。图5(b)为用ZnO_55膜组装的太阳能电池,电池组装条件同之前一致。图中显示共混聚合物表面平整,不像图4(b)中所显示的共混聚合物表面具有的凸起状相貌。这种平整形貌可有效阻止聚合物渗透到ZnO底部。

刚生长好的和300 °C热处理后的ZnO_55膜的光致发光谱由图5(c)所示。对于刚生长好的ZnO_55膜,UV发射带与可见光带强度之比远小于刚生长好的ZnO_85纳米棒。这应该是由于在低温下Zn(OH)₂分解不充分,而包裹在ZnO_55外部所致。尽管Zn(OH)₂外壳和ZnO核心之间的结合细节,以及它具体是如何导致了ZnO激子发射的湮没至今仍不十分清楚^[38]。退火处理之后,UV发射峰强度迅速上升,说明Zn(OH)₂得到了有效分解。分别存在于退火前后的ZnO_55的黄、绿可见光发射带与相同处理的ZnO_85可见光带位置相同,这意味着在55 °C

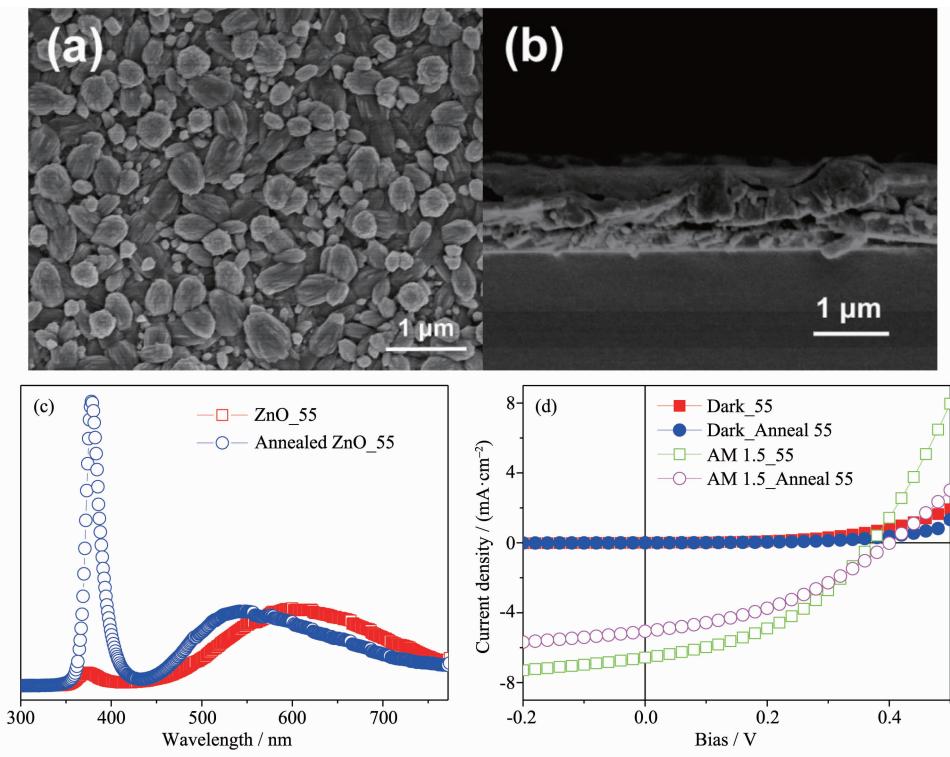


图5 (a)55 °C沉积的具有密排颗粒的ZnO膜的SEM俯视图,(b)用此膜制备的Ag/P3HT:PCBM混合物/ZnO/ITO复合膜的SEM侧视图;(c)ITO玻璃上未退火(方形)和退火(圆形)ZnO膜的光致发光(PL)谱;(d)用退火前(方形)和退火后(圆形)ZnO纳米棒制备的太阳能电池的J-V曲线;其中,暗电流和光电流分别用实心和空心表示

Fig.5 SEM images of (a) top view of ZnO film with dense grains deposited at 55 °C, and (b) cross-sectional view of Ag/P3HT:PCBM blend/ZnO film/ITO composite film; (c) PL spectra of the unannealed and annealed ZnO films on ITO glasses; (d) J-V plots of the cells with the as-grown and annealed dense ZnO films in the dark, and under 100 mW·cm⁻² AM 1.5 simulated illumination

和85 °C沉积的ZnO含有相同的缺陷种类，其发光带移动机制也一样。

由ZnO_55制备的太阳能电池在暗、明J-V曲线如图5(d)所示。由于ZnO_55膜的沉积温度低于ZnO_85纳米棒阵列，它将比ZnO_85含有更多的本征缺陷。然而，暗室J-V曲线显示ZnO_55太阳能电池的暗电流远小于ZnO_85的暗电流，这说明共混聚合物/ZnO_55的界面对电流泄露的阻止更有效。与ZnO_85电池形貌不同的是，图5(b)中ZnO_55电池上的共混聚合物只能涂敷在ZnO膜上方，而不能向里渗透。因此，共混聚合物无法与ZnO膜底部的过渡层接触，这防止了电流的泄露。通过与ZnO_85电池暗电流进行对比，我们可以确定之前的推断，即主导缺陷只集中在刚生长好的ZnO底部而非整个ZnO外表面。光照下的J-V曲线显示未退火的ZnO_55电池开路电压为0.37 V，由于有效遏制了电流泄漏，所以比ZnO_85电池的开路电压高出很多。退火后的ZnO_55制备的电池开路电压为0.4 V，要略低于前面用退火ZnO_85制备的电池的开路电压0.42 V。这说明即使退火之后，ZnO_55的本征缺陷仍比ZnO_85的多。退火之后，短路电流密度由6.6 mA·cm⁻²降至5.1 mA·cm⁻²，这应该是由于串联电阻增加较快造成的。而由退火ZnO_55制备的电池转换效率为1.01%，要比同等条件处理后的ZnO_85电池低20%。这主要是由于相比ZnO纳米棒，ZnO膜更为平坦，承载的共混聚合物量要少些，聚合物与纳米棒阵列的接触面积也较小，因而生成

的电流密度也较小。以上例子告诉我们太阳能电池的两个基本参数—开路电压和短路电流密度，可以分别通过避免共混聚合物与主导缺陷区的接触，和增加沉积ZnO的比表面积以增大共混聚合物的加载量来实现。

图6(a)显示了增加电沉积时间后得到的ZnO纳米棒电池的暗电流和光电流的J-V曲线。除了沉积时间延长为40 min和60 min外，样品的其它实验参数与300 °C热处理ZnO_85纳米棒阵列制备的太阳能电池相同。暗电流曲线显示随沉积时间的延长，暗电流密度逐渐上升。光电流曲线显示40 min沉积的ZnO制备的太阳能电池的 J_{sc} 为7.42 mA·cm⁻²，与之前测得的30 min沉积的ZnO制备的太阳能电池基本相同；60 min沉积的ZnO太阳能电池的 J_{sc} 仅有少许提高，达到7.87 mA·cm⁻²。前面模型显示，共混聚合物加载量随纳米棒长度的增长将同比增长，电池的电流密度取决于共混聚合物的加载量。但测试结果显示随着纳米棒长度的增加，短路电流密度 J_{sc} 的增长量及其有限，这种现象将在图6(b)中得到解释。图6(b)显示了在60 min沉积的ZnO纳米棒阵列旋涂P3HT:PCBM共混聚合物后的SEM侧视图。可以看到，由于纳米棒较高，聚合物大多都沉淀在纳米阵列的下半部分，不像之前在30 min沉积的ZnO纳米棒阵列中那样均匀，聚合物在阵列的中间部分出现了很多分离现象。在开路电压方面，40 min沉积的ZnO制备的太阳能电池的 V_{oc} 与30 min沉积的ZnO太阳能电池基本相同，说明电压的

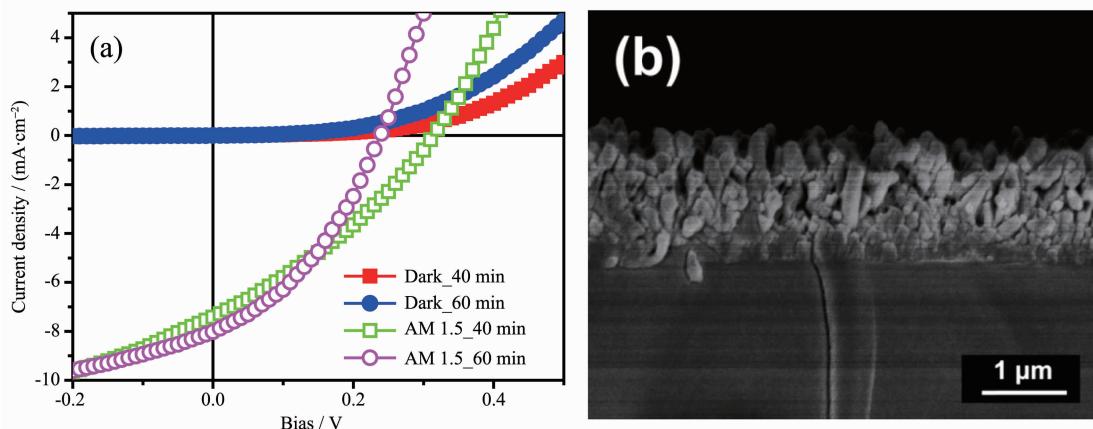


图6 (a)不同沉积时间的ZnO纳米棒阵列(300 °C退火后)制备的太阳能电池的J-V曲线；其中，暗电流用实心表示，100 mW·cm⁻² AM 1.5模拟光照射的电流用空心表示；(b)用沉积60 min制备的P3HT:PCBM混合物/ZnO/ITO复合膜SEM侧视图

Fig.6 (a) J-V plots of the cells with the annealed ZnO films deposited for different time in the dark, and under 100 mW·cm⁻² AM 1.5 simulated illumination; (b) SEM image of cross-sectional view of P3HT:PCBM blend/ZnO/ITO composite film using the annealed 60 min-deposited ZnO nanorods

改进主要由热处理温度决定;而60 min沉积的ZnO太阳能电池的 V_{oc} 出现较大程度的降低,从图10(c)判断应该是由于涂敷在ZnO纳米棒上半部分表面的聚合物过少,可能有少量ZnO接触到Ag金属电极,导致电子向Ag电极泄露造成的。由此可知,要增大电池的电流密度,单纯延长ZnO电沉积时间并不适用。

为了既增大ZnO纳米棒的排列密度,又尽可能抑制单根ZnO纳米棒的生长,我们采用恒压法进行了ZnO的电沉积。2 V恒压下在ITO玻璃上进行电沉积ZnO(标记为ZnO_2V)的电流密度-时间(J-t)曲线如图7(a)右上角插图所示,除了由恒压沉积替代恒流沉积外,电沉积的其它参数都与恒流沉积ZnO_85相同。可以看到,在电沉积的初期阶段,电流密度远高于0.15 mA·cm⁻²,这使得纳米棒排列密度比恒流沉积时有所增加,避免了ZnO底部过渡层暴露在外。随着沉积时间的增长,ZnO纳米阵列逐渐覆盖ITO表面,电流密度逐渐减小并趋于稳定,

稳定后的电流密度在0.15 mA·cm⁻²附近。生长过程中较小的电流密度可以延缓单根纳米棒的长大,从而使纳米棒之间的间隙空间得到有效保留,尽可能地增加共混聚合物的加载量。

更高的ZnO纳米棒密度可以增大ZnO和共混聚合物的接触面积,更有利于电子向n型半导体的转移,产生更大的电流。图7(a)显示ZnO纳米棒阵列不但密度增大,而且棒的倾斜度变大。这种形貌可以在一定程度上阻止了共混聚合物向ZnO底部的渗透,避免其与主导缺陷区的直接接触。采用退火前后的ZnO_2V制备的太阳能电池J-V特征曲线如图7(b)所示。用未退火ZnO_2V制备的太阳能电池曲线特征为 $J_{sc}=10.37$ mA·cm⁻², $V_{oc}=0.33$ V,FF=0.37, $\eta=1.27\%$ 。由于密度更大的纳米棒结构可以承载更多的共混聚合物,因此短路电流密度比未退火的ZnO_55和ZnO_85电池电流密度都要大。而开路电压则大于未退火ZnO_85电池,小于未退火ZnO_55电池,这说明ZnO_85的纳米棒还不够致

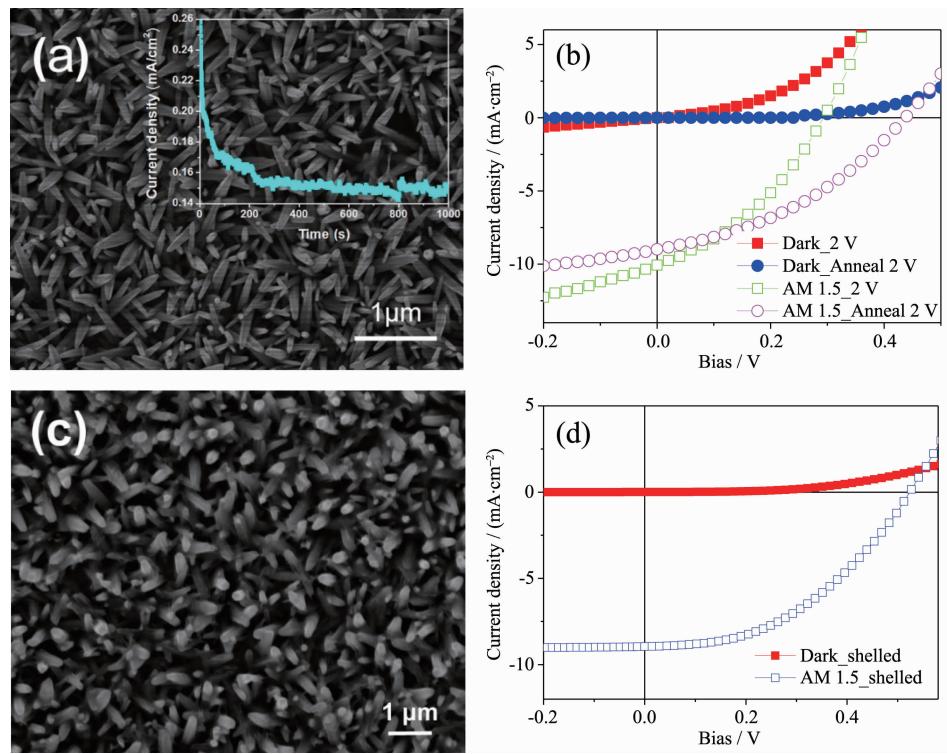


图7 (a)在2 V恒压,85 °C沉积的的ZnO纳米棒阵列的SEM俯视图,右上角插图为对应的电沉积ZnO的电流密度-时间(J-t)曲线图,(b)用退火前(方形)和退火后(圆形)ZnO纳米棒制备的太阳能电池的J-V曲线;(c)ALD沉积TiO₂壳层的ZnO纳米棒阵列的SEM图,(d)ZnO-TiO₂核-壳结构纳米棒阵列制备的太阳能电池的J-V曲线;其中,暗电流和光电流分别用实心和空心表示

Fig.7 (a) SEM image of ZnO nanorod array deposited under constant voltage of 2 V at 85 °C; the insert displays the current density-time curve of ZnO electrodeposition at 2 V, (b) J-V plots of the cells with the as-grown and annealed ZnO rods; (c) SEM image of ZnO-TiO₂ core-shell nanorod array, (d) J-V plots of the cell with ZnO-TiO₂ core-shell nanorods

密，仍有少量共混聚合物渗透到富含缺陷的过渡区。300 °C退火后， J_{sc} 和FF都有一定程度的降低，而 V_{oc} 则由于暴露在外面的主导缺陷被环境中的氧气消除，而上升到0.44 V，相对于退火前提高了33.3%。太阳能电池转换效率达到1.46%，高于文献报道的相近直径的ZnO纳米棒块状结构杂化太阳能电池转换效率(1.02%~1.28%)^[22,39]。图7(c)显示了ZnO-TiO₂核-壳结构纳米棒阵列，纳米棒在尺寸上未出现明显差别。图7(d)展示了其组装的电池J-V特征曲线，太阳能电池的 $V_{oc}=0.52$ V，比之前制备的单纯ZnO纳米棒阵列有所提高，说明复合半导体棒有效减少了电子和空穴的复合几率。填充因子FF也有所增加，达到0.45。TiO₂壳也在一定程度上减小了电子向ZnO的注入，因此 J_{sc} 有所降低，降为8.95 mA·cm⁻²。在AM 1.5标准模拟光照射下，电池的光电转换效率达到2.10%，转换效率得到进一步的提高。通过TiO₂对ZnO纳米棒进行界面改性的机理可参照文献^[38]，因不是本文重点，这里不做进一步的叙述。

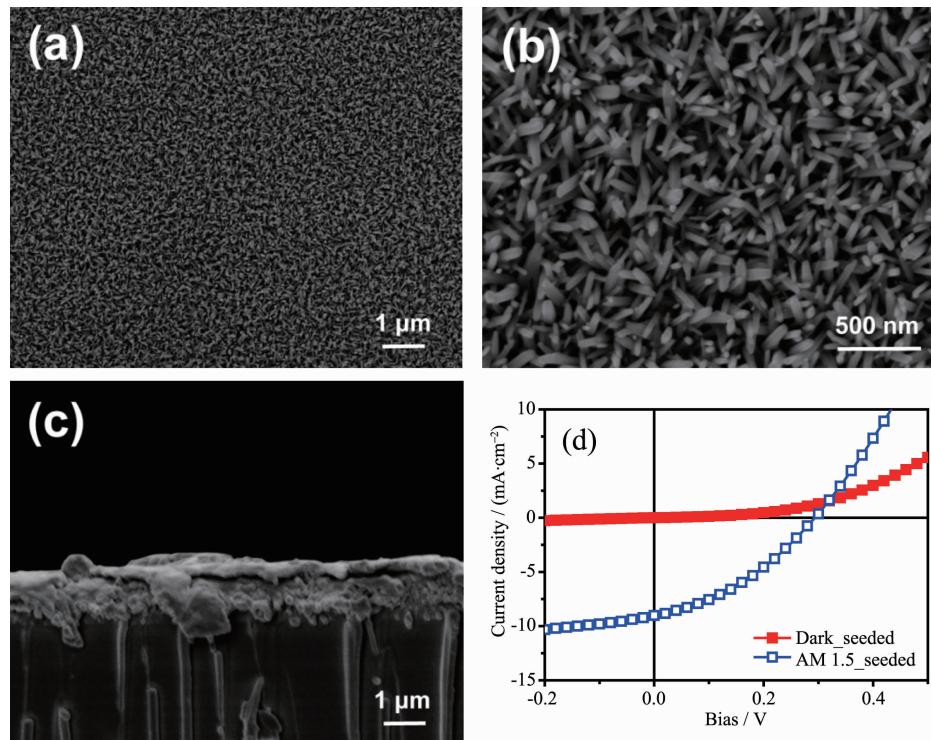


图8 在沉积种子层的ITO玻璃上沉积的ZnO纳米棒阵列的SEM图(a)5 000倍和(b)40 000倍放大的俯视图,(c)Ag/P3HT:PCBM/ZnO的ITO玻璃复合膜侧视图;(d)在种子层ITO玻璃上沉积的ZnO纳米棒制备的太阳能电池的J-V曲线;其中,暗电流用实心表示,光电流用空心表示

Fig.8 SEM images of the ZnO nanorod arrays on seeded ITO glass (a) 5 000 \times and (b) 40 000 \times magnifications of top view images, and (c) Cross -sectional view of Ag/P3HT:PCBM blend/ZnO/seeded ITO composite film; (d) J-V plots of the solar cells with the ZnO rods grown on the seeded ITO glass in the dark, and under 100 mW·cm⁻² AM 1.5 simulated illumination

为了与ZnO纳米棒阵列共形结构太阳能电池进一步对比，实验中还制备了由较小的ZnO致密纳米棒阵列组装的块状结构太阳能电池。ZnO致密纳米棒阵列在溅射了Zn种子层的ITO基底上生长，Zn种子层的沉积在Emitech SC3000溅射镀膜仪中进行，通常在100 mA电流下溅射10~20 s，溅射后的ITO玻璃呈不透明黑色。电沉积前，将溅射了Zn种子层的ITO玻璃浸入85 °C电解液中，静置2 min，Zn会与水反应生成ZnO，ITO玻璃逐渐恢复透明。之后，电沉积在与ZnO_2V样品相同的条件下进行，沉积时间为30 min。电沉积后得到的ZnO纳米棒阵列如图8(a)~(c)所示，由图(a)可以看到，纳米棒阵列的排列密度远高于在无播种ITO玻璃上的纳米棒密度，图(b)显示纳米棒的直径为20~50 nm，纳米棒之间的间距小于100 nm，纳米棒直径的减小与密度的增加说明溅射的种子层促进了纳米棒的有效形核，在整体电流密度不变的情况下，单根纳米棒生长所分配的电流密度减小，因此纳米棒的直径变小。图(c)为Ag/P3HT:PCBM/ZnO/种子层ITO玻

璃复合膜侧视图,Ag 电极层不再保持 ZnO 纳米棒阵列的形貌。从侧视图中还可看到,由于纳米棒排列密度加大,纳米棒长度相比在无播种 ITO 玻璃上沉积的 ZnO 纳米棒有所减小,这会在一定程度上影响共混聚合物的承载量。

图 8(d)为在溅射种子层的 ITO 玻璃上沉积的 ZnO 纳米棒制备的太阳能电池的 J-V 曲线。暗电流曲线显示 ZnO 电池有一些电流泄漏,造成泄露的原因应该与 ZnO_85、ZnO_2V 电池相同,都是由于 ZnO 根部的过渡区缺陷造成的。如同 ZnO_2V 电池一样,由于纳米棒阵列排布密度很大,很大程度上阻止了聚合物向底部的渗透,因此电流的泄漏并不严重。模拟光下的光电流曲线显示 V_{oc} 为 0.30 V,略低于未退火的 ZnO_2V 样品的开路电压 0.33 V。而 J_{sc} 为 9.02 mA·cm⁻², 同样低于未退火的 ZnO_2V 样品的短路电流密度 10.37 mA·cm⁻²。由此可见,虽然溅射在 ITO 玻璃上的 Zn 种子层促进了 ZnO 生长时的有效形核, 极大增加了 ZnO 纳米棒的排列密度, 但纳米棒密度的增加使单根纳米棒的生长长度受到影晌,且纳米棒之间的间隙减小,最终导致其所承载的共混聚合物量有所减小。另外,由于聚合物共形貌的消失使得空穴到 Ag 电极的传输路径增加,增大了空穴中途复合的机率,这些都使得太阳能电池的 J_{sc} 减小。因此,纳米棒排列密度过高虽然增大了共混聚合物与 ZnO 半导体的界面面积,但由于产生激子的聚合物加载量的减少,以及空穴传输路径的增长,使得转换效率有所下降。

3 结 论

通过调整电化学沉积参数,在 ITO 基底生长出 ZnO 致密颗粒膜和不同尺寸的纳米棒阵列。制备并比较了 ZnO 基双层结构、纳米棒块状结构和纳米棒共形结构的杂化太阳能电池。相对前两种结构的太阳能电池,共形结构的电池可有效减小空穴向阳极的传输路径,增加共混聚合物与 ZnO 的界面面积,增大光生电流密度,转换效率最高。此外,本文首次将 ZnO 的 PL 光谱与其组装的太阳能电池形貌和性能相关联,发现并证实了缺陷集中区的分布位置。通过退火处理消除 ZnO 底部暴露在外的缺陷,或者通过沉积更致密的 ZnO 棒来阻止共混聚合物与主导缺陷区的接触有效避免了电流的泄露。文中制备的单纯 ZnO 纳米棒共形结构太阳能电池效率为 1.46%, 高于文献中报道的用类似尺寸 ZnO 纳米棒

组装的块状结构 P3HT:PCBM 杂化太阳能电池 1.02%~1.28% 的转换效率,通过 TiO₂ 对 ZnO 纳米棒进行界面改性后,转换效率进一步提高到 2.10%。由于共形结构太阳能电池中 ZnO 纳米棒直径较大,影响到比表面积的提高,下一步将利用 ZnO 纳米树阵列来组装共形结构太阳能电池,提升杂化太阳能电池的转换效率。

参考文献:

- [1] Yang Y, Mielczarek K, Aryal M, et al. *Acs Nano*, **2012**,**6**: 2877-2892
- [2] Angmo D, Larsen-Olsen T T, Jorgensen M, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2013**,**3**:172-175
- [3] Lange A, Schindler W, Wegener M, et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2013**,**13**:5209-5214
- [4] Al-Ibrahim M, Ambacher O, Sensfuss S, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**,**86**:201120
- [5] Perzon E, Wang X J, Zhang F L, et al. *Synth. Met.*, **2005**, **154**:53-56
- [6] GAO Bo-Wen(高博文), GAO Chao(高潮), QUE Wen-Xiu(阙文修), et al. *Acta Phys. Sin.-Ch. Ed.(物理学报)*, **2012**,**61**: 194213
- [7] ZHUO Zu-GUO(卓祖亮), ZHANG Fu-Jun(张福俊), XU Xiao-Wei(许晓伟), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(物理化学学报)*, **2011**,**27**:875-880
- [8] Greene L E, Law M, Yuhas B D, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**:18451-18456
- [9] Woo Choi H, Lee K-S, David Theodore N, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2013**,**117**:273-278
- [10] Ma Z F, Tang Z, Wang E G, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, **116**:24462-24468
- [11] LI Ping(李平), LU Hai-Xia(路海霞), QIN Li-Zhao(覃礼钊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2012**,**28**:1855-1860
- [12] CAI Feng-Shi(蔡锋石), WANG Jing(王菁), SUN Yue(孙悦), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2011**,**27**: 1116-1120
- [13] Lu L Y, Chen J J, Li L J, et al. *Nanoscale Res. Lett.*, **2012**, **7**:293
- [14] Chen H G, Lian H D, Hung S P, et al. *J. Cryst. Growth*, **2013**,**362**:231-234
- [15] Ren X, Jiang C H, Li D D, et al. *Mater. Lett.*, **2008**,**62**:3114-3116
- [16] Ren X, Jiang C H. *Solid State Commun.*, **2011**,**151**:51-54
- [17] Bechelany M, Amin A, Brioude A, et al. *J. Nanopart. Res.*, **2012**,**14**:980

- [18]Kannan B, Castelino K, Majumdar A. *Nano Lett.*, **2003**,*3*: 1729-1733
- [19]Coakley K M, McGehee M D. *Chem. Mater.*, **2004**,*16*:4533-4542
- [20]Helgesen M, Sondergaard R, Krebs F C. *J. Mater. Chem.*, **2010**,*20*:36-60
- [21]Olson D C, Piris J, Collins R T, et al. *Thin Solid Films*, **2006**,*496*:26-29
- [22]Gonzalez-Valls I, Angmo D, Gevorgyan S A, et al. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **2013**,*51*:272-280
- [23]Brajsa A, Szaniawska K, Barczynski R J, et al. *Opt. Mater.*, **2004**,*26*:151-153
- [24]Wahlstrom E, Vestergaard E K, Schaub R, et al. *Science*, **2004**,*303*:511-513
- [25]Xiao-e L, Green A N M, Haque S A, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**,*162*:253-259
- [26]Li L, Pan S S, Dou X C, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,*111*: 7288-7291
- [27]Nakagawa M, Mitsudo H. *Surf. Sci.*, **1986**,*175*:157-176
- [28]Fan H J, Scholz R, Kolb F M, et al. *Appl. Phys. A: Mater.*, **2004**,*79*:1895-1900
- [29]Fan H J, Scholz R, Kolb F M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**,*85*:4142-4144
- [30]Zhang S B, Wei S H, Zunger A. *Phys. Rev. B*, **2001**,*6307*: 075205
- [31]Vanheusden K, Seager C H, Warren W L, et al. *J. Lumin.*, **1997**,*75*:11-16
- [32]Studenikin S A, Golego N, Cocivera M. *J. Appl. Phys.*, **1998**,*84*:2287-2294
- [33]Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, et al. *J. Appl. Phys.*, **1996**,*79*:7983-7990
- [34]Janotti A, Van de Walle C G. *Phys. Rev. B*, **2007**,*76*:165202
- [35]Janotti A, Van de Walle C G. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**,*87*: 122102
- [36]Janotti A, Van de Walle C G. *J. Cryst. Growth*, **2006**,*287*: 58-65
- [37]van Dijken A, Meulenkamp E A, Vanmaekelbergh D, et al. *J. Lumin.*, **2000**,*90*:123-128
- [38]Zhou H, Alves H, Hofmann D M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**,*80*:210-212
- [39]Hu Z Y, Zhang J J, Liu Y, et al. *Synth. Met.*, **2011**,*161*: 2174-2178