

载流子复合及能量无序对聚合物 太阳能电池开路电压的影响*

周庆中 郭丰 张明睿 尤庆亮 肖标[†]
刘继延 刘翠[‡] 刘学清^{††} 王亮^{‡‡}

(江汉大学化学与环境工程学院, 光电化学材料与器件教育部重点实验室, 柔性显示材料与技术湖北省协同创新中心, 武汉 430056)

(2019年11月6日收到; 2019年12月16日收到修改稿)

聚合物太阳能电池中载流子的复合与能量无序对器件的开路电压有着深刻的影响. 本文同时研究了基于传统富勒烯(PC₇₁BM)和非富勒烯(O-IDTBR)电子受体的聚合物太阳能电池. 通过交流阻抗谱、低温电流密度-电压谱、瞬态光电压以及电致发光光谱等手段重点研究了载流子复合及能量无序对电池器件开路电压的影响. 具体地, 交流阻抗谱和瞬态光电压测试结果表明, 富勒烯体系载流子复合损失较为严重. 电致发光光谱研究显示, PC₇₁BM器件的发光峰随着注入电流的增加不断向短波长处移动, 而O-IDTBR体系发光峰位置基本不变, 该结果证明PC₇₁BM体系中能量无序度更高. 载流子复合严重及能量无序度更高共同作用导致了富勒烯器件开路电压的降低.

关键词: 聚合物太阳能电池, 载流子复合, 能量无序

PACS: 61.48.-c, 61.43.-j, 73.50.Gr, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.69.20191699

1 引言

聚合物太阳能电池是一种兼具高能量转换效率与低加工成本的新型光电转换器件, 近年来受到了广泛的关注^[1-5]. 与经典硅基太阳能电池材料的规整结构相比, 聚合物太阳能电池所使用的高分子材料分子量分布宽、分子取向方式多样、给受体相互作用复杂, 使得光活性材料有序度较差^[6-8]. 从电荷传输的角度看, 无序的微观结构不利于载流子的传输, 容易造成电子和/或空穴在输运过程中的复合损失^[9-11]. 另一方面, 材料的结构无序必然会引起

电子能级状态分布的改变, 进而对电池器件的能量损失途径产生重要影响^[12,13].

在过去的研究中, 许多学者针对聚合物太阳能电池中的载流子复合和能量无序进行过系统研究. 如 Proctor 等^[10]研究了基于吡咯并吡咯烷酮的有机小分子太阳能电池器件, 利用变光强电流密度-电压曲线分析了器件中的非孪生载流子复合过程; Cowan 等^[9]利用瞬态光电导技术探讨了载流子在器件内建电场作用下的抽取与复合损失之间的竞争性关系, 并获取了载流子寿命等重要参数; Credgington 等^[14]通过改变器件制备条件、电极结构、活性层厚度以及器件极性等关键条件研究了电

* 国家自然科学基金(批准号: 51703081, 21302064)、湖北省自然科学基金(批准号: 2019CFB198, 2017CFB690)、湖北省教育厅指导性项目(批准号: B2018259)和湖北省科技厅重点研发项目(批准号: 2019AAA064)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: biaoxiao@jhu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: liucui@jhu.edu.cn

^{††} 通信作者. E-mail: liuxueqing2000@163.com

^{‡‡} 通信作者. E-mail: wangliang@jhu.edu.cn

池的开路电压与载流子复合损失之间的联系. 关于能量无序对聚合物太阳能电池器件性能的影响, 近年来也取得了一定的研究进展. 如 Blakesley 和 Neher^[15] 从理论上证明了能量无序将会引起器件开路电压的严重损失; Gao 等^[16] 发现将溶剂添加剂加入 PBDTTT-C-T:PC₇₁BM 体系后可以减少共混物的能量无序度, 3% DIO 的加入使高斯无序分布宽度由 90 meV 降低到 75 meV; Heumueller 等^[17] 通过实验证明, 态密度分布变宽将会直接降低器件的开路电压; Xie 等^[18] 的研究成果表明降低活性层的能量无序度有利于优化载流子的传输行为以及电荷转移态能量, 进而提升器件性能.

本文以共轭聚合物材料 PTB7-Th 为电子给体^[19], 分别以富勒烯衍生物 PC₇₁BM 和稠环类 n 型材料 O-IDTBR 为电子受体^[20], 制备了高性能聚合物太阳能电池器件. 为了探究基于富勒烯与非富勒烯受体的电池器件的开路电压理论值, 首先对两种器件的开路电压进行了温度依赖性测试. 随后, Mott-Schottky 测试被用于评估两种器件内建电场的大小. 交流阻抗技术和瞬态光电压技术被用于研究不同器件中载流子的复合损失情况. 此外, 电池器件的电致发光光谱被用于分析器件的能量无序性以及对开路电压的影响.

2 实验方法

2.1 材料

ITO 玻璃购自芜湖晶辉电子科技有限公司, 其方块电阻为 15 Ω/□. 氧化锌 (ZnO) 电子传输层材料采用溶胶-凝胶法制备: 称取二水醋酸锌固体 1 g, 加入 277 μL 的乙醇胺与 10 ml 的乙二醇单甲醚, 随后 60 °C 加热搅拌 12 h 备用. 聚电解质材料 PFN 购买于上海竹星光电材料经营部. 给体材料 PTB7-Th、受体材料 PC₇₁BM 购自 Solenne BV 公司, O-IDTBR 根据参考文献^[20] 合成, 空穴传输材料 MoO₃ 购自 Merck 公司. 实验中所涉及的所有材料均未经纯化直接使用.

2.2 器件制备

器件的结构为 ITO/ZnO/PFN/活性层/MoO₃/Ag. 首先, 将预先图案化的 ITO 导电玻璃依次放在丙酮、含有表面活性剂的去离子水、去离子水及异丙醇中各超声清洗 10—15 min. 烘干后基板表

面先旋涂一层 30 nm 厚的 ZnO 作为电子传输层并在空气中 200 °C 加热处理 1 h. 紧接着在氮气手套箱中旋涂一层 5 nm 左右的 PFN 薄膜, 随后在其上面制备 PTB7-Th:PC₇₁BM 及 PTB7-Th:O-IDTBR 光活性层. 刮好电极后将薄膜转移至蒸镀腔, 在高真空下 (腔室压力小于 10⁻⁴ Pa) 依次蒸镀 10 nm 的 MoO₃ 和 70 nm 的金属银.

2.3 测试与表征

电池器件的电流密度-电压曲线利用太阳光模拟器 (SAN-EI, XES-40 S2-CE) 在 100 mW/cm² 的光强下测试得到, 数据利用编程的 Keithley2450 源表记录. 在进行低温测量时, 液氮低温恒温器 (美国 Janis ST-100) 被用于提供低温环境. 交流阻抗数据和 Mott-Schottky 曲线利用阻抗分析仪获得 (是德科技 E4990A). 瞬态光电压衰减曲线由 PAIOS 瞬态光电流信号测试系统测量. 电致发光光谱采用 AvaSpec-ULS2048 多用途光纤光谱仪测量得到.

3 实验结果与讨论

图 1(a) 所示为本研究所涉及的两电子受体材料 PC₇₁BM 与 O-IDTBR 的化学结构式及其相应的能级结构. 为了便于分析, 电子给体材料 PTB7-Th 的能级情况也画在图中. 从图可知, PC₇₁BM 和 O-IDTBR 在分子结构上有着巨大的区别, 前者属于类球形结构, 而后者具有链状特征. 这种分子层面的结构特点决定了用其制备的聚合物光伏器件可能表现出不同的物理化学性质. 一般而言, 聚合物太阳能电池的开路电压由电子给体材料的最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbitals, HOMO) 能级与电子受体材料的最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbitals, LUMO) 能级之差决定^[21]. 由于两者的 LUMO 能级相同, 并考虑到与它们配合使用的电子给体材料均为 PTB7-Th, 在不考虑能量损失的情况下 PTB7-Th:PC₇₁BM 和 PTB7-Th:O-IDTBR 器件的开路电压应该相同.

图 1(b) 展示的是实验测得的基于 PC₇₁BM 和 O-IDTBR 作为电子受体的聚合物太阳能电池的典型电流密度-电压曲线. 在 100 mW/cm² 光强的照射下, PC₇₁BM 器件的短路电流密度 (J_{sc})、填充

因子 (FF)、开路电压 (V_{oc}) 以及能量转换效率 (PCE) 分别为 17.35 mA/cm^2 , 65.30% , 0.79 V 及 8.95% . 与之不同的是, O-IDTBR 器件在同样条件下的 J_{sc} , FF, V_{oc} 及 PCE 分别为 14.24 mA/cm^2 , 61.40% , 1.01 V 及 8.83% . 从以上参数可以看出, 两者的能量转换效率接近, 但是短路电流密度和开路电压却有着明显的区别. 由于本文的重点在于讨论器件的开路电压, 造成短路电流密度大小不一的原因不展开详细讨论 (主要原因在于两者活性层在短波长处的吸收不同, 详见附加信息 S1).

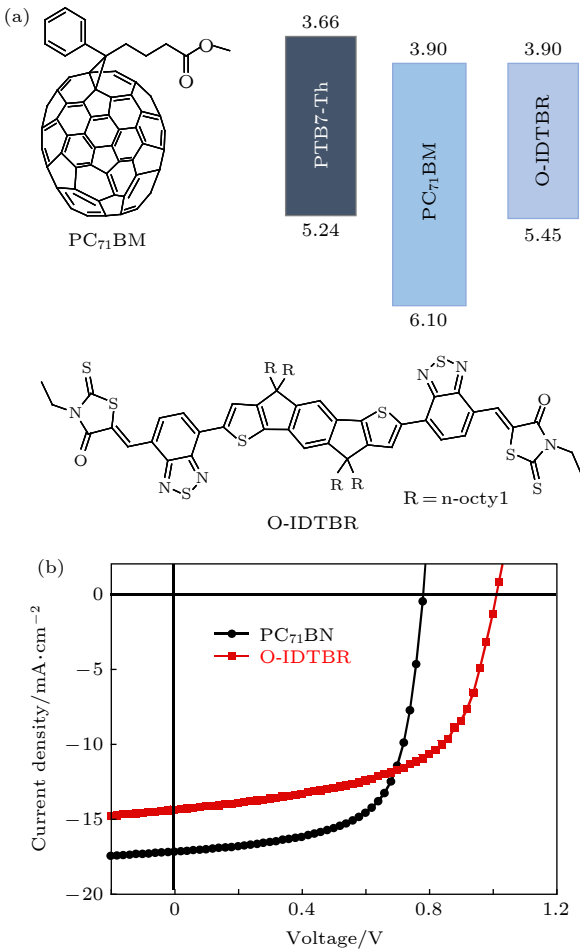


图 1 (a) 电子受体材料 PC_{71}BM 与 O-IDTBR 的化学结构式及光活性层材料的能级示意图; (b) 基于 PC_{71}BM 和 O-IDTBR 的电流密度-电压曲线

Fig. 1. (a) Chemical structures of PC_{71}BM , O-IDTBR and their energy level diagrams; (b) Current density-Voltage curves of the PC_{71}BM and O-IDTBR based devices.

前文已提及, 因 PC_{71}BM 和 O-IDTBR 两种受体材料具有相同的 LUMO 能级, 在给体材料相同的情况下基于以上两种受体的光伏器件应该具有相同的开路电压. 然而, 实验测得的 PC_{71}BM 器

件的 V_{oc} 仅为 0.79 V , 而 O-IDTBR 器件的 V_{oc} 则高达 1.01 V . 为了弄清造成这一巨大差别的原因, 我们首先测量了两种典型器件在不同温度下的开路电压, 结果如图 2(a) 所示. 从图中可以看出, 随着温度从 300 K 降低到 120 K , 两种器件的开路电压均出现较大增长, 表明器件中载流子的复合过程受到了抑制^[22]. 将 V_{oc} -Temperature 曲线进行线性拟合并外推至 0 K 可以得到电荷转移态能量 (E_{CT}), 即开路电压的最大值. 根据曲线在纵轴的截距, PC_{71}BM 和 O-IDTBR 器件的开路电压最大值分别为 1.13 和 1.34 V . 此结果表明, 300 K 下 PC_{71}BM 和 O-IDTBR 器件相比于 0 K 条件下开路电压分别损失了 0.34 和 0.33 V , 非常接近. 更进一步地, 我们利用 Mott-Schottky 关系^[23] 计算了两种器件中的内建电场:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_{bi} - V)}{qN\epsilon_0\epsilon_r}, \quad (1)$$

式中 C 和 V 分别为器件测试得到的电容和施加的

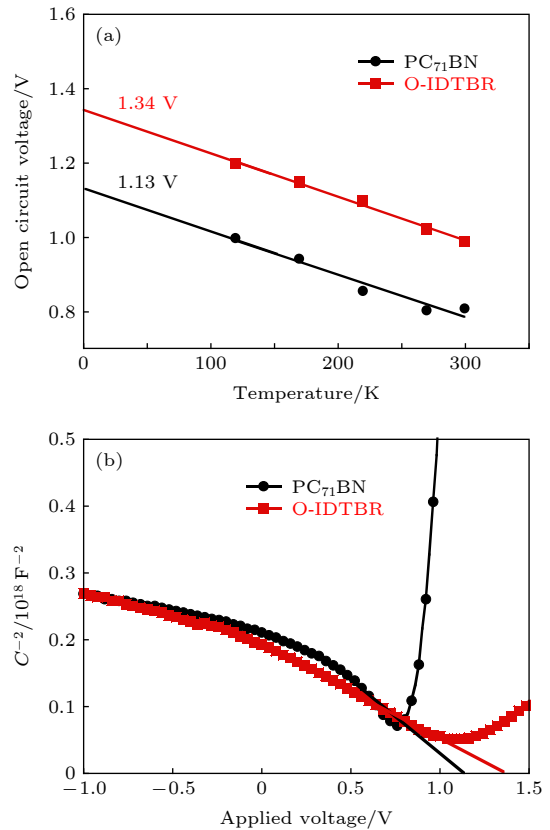


图 2 (a) 两种器件的开路电压随温度变化的曲线; (b) 两种器件的 Mott-Schottky 曲线

Fig. 2. (a) V_{oc} -Temperature curves of the devices using different electron acceptors; (b) Mott-Schottky curves for the devices.

直流电压, V_{bi} 为器件的内建电场, q 为电子电量, N 为掺杂浓度, ϵ_0 和 ϵ_r 分别为真空介电常数和活性层的相对介电常数. 如图 2(b) 所示, 通过线性区的拟合, 得到 PC₇₁BM 和 O-IDTBR 电池的内建电场分别为 1.15 和 1.38 V. 由于内建电场可以用来表征器件在特定电压下的实际电场, 内建电场数值越大, 器件的开路电压就越大, 这主要是因为内建电场大的器件中有效电场越强, 载流子更容易在电场的作用下被电极抽取^[23], 最终导致载流子复合损失程度降低.

交流阻抗技术是研究聚合物太阳电池载流子复合过程的一种有效手段^[24,25]. 图 3(a) 为从两种器件的交流阻抗谱 (详见附加信息 S2) 提取出的器件的复合电阻随光照强度的变化曲线. 图 3(a) 中的插图为拟合电路, 其中 R_s 为器件的串联电阻, R_{trans} 为载流子的传输电阻, C_g 为器件的几何电容, C_c 和 R_{rec} 分别为器件的化学电容和复合电阻.

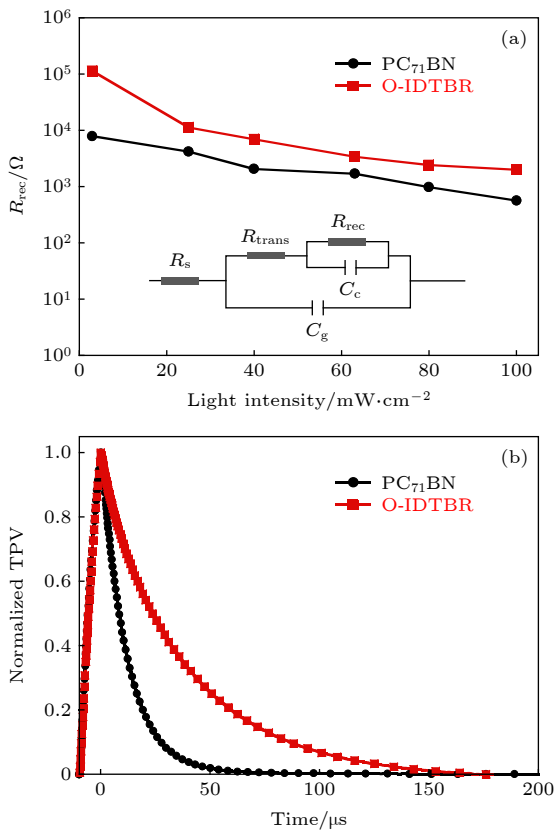


图 3 (a) 器件的复合电阻随光照强度的变化曲线, 插图: 阻抗谱的等效拟合电路; (b) 器件的瞬态光电电压曲线

Fig. 3. (a) Recombination resistance as a function of the light intensities, inset: Equivalent circuit of the measured impedance spectrum; (b) transient photovoltage curves of the devices.

从图中可以看出, 器件在低光强下均具有较大的复合电阻, 原因在于低光强照射下器件中的光生载流子数目较少, 降低了具有相反电荷载流子相遇复合损失的概率. 在测量光强范围内, O-IDTBR 器件的复合电阻值普遍高于 PC₇₁BM 器件, 暗示了 PC₇₁BM 器件中载流子复合程度更为严重. 这一推断可以进一步被瞬态光电压实验证实. 如图 3(b) 所示, 在瞬态光电压衰减曲线中, PC₇₁BM 更快地从电压最大值衰减到 0, 表明该器件中的光生载流子具有较短的寿命, 也就意味着更多电荷通过复合损失了.

为进一步研究两种不同器件的区别, 我们对其进行了电致发光光谱测试. 图 4(a) 和图 4(b) 分别为 PC₇₁BM 器件和 O-IDTBR 器件在 30—110 mA 下的电致发光光谱. 从图中可以看出, 两种器件在近红外区都出现了明显的激发态发光峰. 对于 PC₇₁BM 器件, 随着注入电流的逐渐增加, 其发光峰向着短波长方向 (高能量方向) 逐渐移动. 与之明显不同的是, 基于 O-IDTBR 的器件的发光峰尽

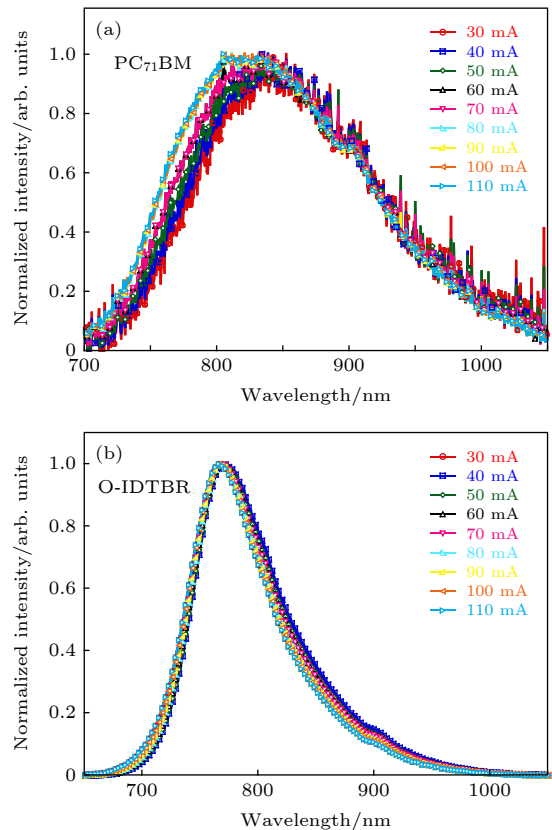


图 4 (a) PC₇₁BM 与 (b) O-IDTBR 器件在不同注入电流下的电致发光光谱

Fig. 4. Electroluminescence of the (a) PC₇₁BM and (b) O-IDTBR based devices with various injection current.

管也有位移,但可以忽略不计.另一方面,PC₇₁BM器件的发光峰宽于O-IDTBR器件的发光峰,说明前者的激发态能级分布要宽于后者.考虑到电致发光峰向短波方向移动是由于器件内的能量无序造成的^[16].我们认为O-IDTBR器件相比于PC₇₁BM器件具有更高的能量有序性.

根据以上分析,PC₇₁BM器件中的荧光发射来源于其分布较宽的激发态电子的辐射跃迁,而O-IDTBR器件因光谱宽度较窄,且随电流变化较小,其激发态能量分布相对均一,如图5(a)所示.由此可以知道,在PC₇₁BM器件中,受体材料的LUMO能级无序度较高(其高斯分布宽度 σ_{n1} 较大).相比之下,O-IDTBR的LUMO能级分布更窄(σ_{n2} 较小),导致O-IDTBR器件的开路电压 V_{oc2} 大于PC₇₁BM器件的开路电压 V_{oc1} ,如图5(b)所示.

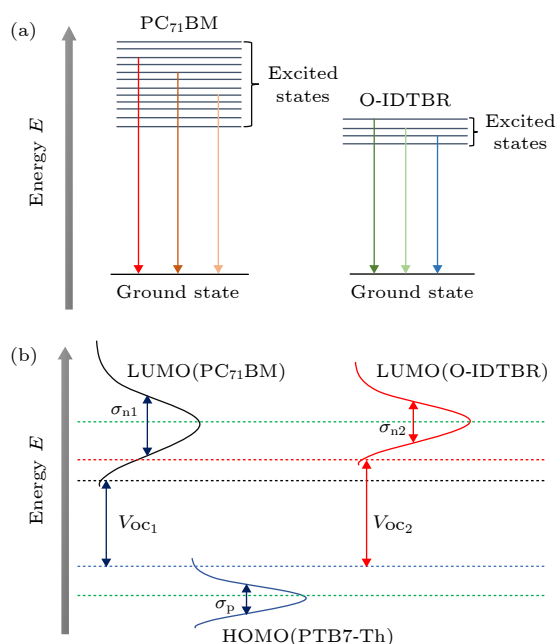


图5 (a) PC₇₁BM器件与O-IDTBR器件的电致荧光发射过程示意图; (b) 能量无序对开路电压的影响示意图

Fig. 5. (a) Illustration of the fluorescence emission process in the polymer solar cells; (b) illustration of the impact of energy disorder on the open-circuit voltage.

4 结论

本文以PTB7-Th为电子给体,分别以PC₇₁BM和O-IDTBR为电子受体制备了高效聚合物太阳能电池.随后利用变温实验和Mott-Schottky曲线研究了器件开路电压的最大值与内建电场.结果表明,PC₇₁BM器件和O-IDTBR器件的开路电压理论上分别可以达到1.13和1.34 V,且后者内建电

场明显高于前者,这是其开路电压较高的原因之一.交流阻抗谱研究表明O-IDTBR器件中的载流子复合电阻更大,载流子复合损失程度要低于PC₇₁BM器件,瞬态光电电压测量结果更进一步证实了上述结果.电致发光光谱表明PC₇₁BM器件的能量无序度更高,这是导致其开路电压相对较低的一个重要原因.

参考文献

- [1] Lee C, Lee S, Kim G U, Lee W, Kim B J 2019 *Chem. Rev.* **119** 8028
- [2] Zhang S, Qin Y, Zhu J, Hou J 2018 *Adv. Mater.* **30** 1800868
- [3] Yuan J, Zhou L Y, Zhang G C, Yip H L, Lau T K, Lu X H, Zhu C, Peng H J, Johnson P A, Leclerc M, Cao Y, Ullanski J, Li Y F, Zou Y P 2019 *Joule* **3** 1140
- [4] Li S S, Ye L, Zhao W C, Yan H P, Yang B, Liu D, Li W N, Ade H, Hou J H 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 7159
- [5] Sun C K, Pan F, Bin H J, Zhang J Q, Xue L W, Qiu B B, Wei Z X, Zhang Z G, Li Y F 2018 *Nat. Commun.* **9** 743
- [6] Ma W, Tumbleston J R, Wang M, Gann E, Huang F, Ade H 2013 *Adv. Energy Mater.* **3** 864
- [7] Zhao W C, Qian D P, Zhang S Q, Li S S, Inganäs O, Gao F, Hou J H 2016 *Adv. Mater.* **28** 4734
- [8] Yang X N, Loos J, Veenstra S C, Verhees W J H, Wienk M M, Kroon J M, Michels M A J, Janssen R A J 2005 *Nano. Lett.* **5** 4
- [9] Cowan S R, Roy A, Heeger A J 2010 *Phys. Rev. B* **82** 245207
- [10] Proctor C M, Kim C, Neher D, Nguyen T Q 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 3584
- [11] Sharma A, Chauhan M, Bharti V, Kumar M, Chand S, Tripathi B, Tiwari J P 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 26169
- [12] Noriega R, Rivnay J, Vandewal K, Koch F P V, Stingelin N, Smith P, Toney M F, Salleo A 2013 *Nat. Mater.* **12** 1038
- [13] Jurchescu O D, Popinciuc M, van Wees B J, Palstra T T M 2007 *Adv. Mater.* **19** 688
- [14] Credgington D, Hamilton R, Atienzar P, Nelson J, Durrant J R 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 2744
- [15] Blakesley J, Neher D 2011 *Phys. Rev. B* **84** 075210
- [16] Gao F, Himmelberger S, Andersson M, Hanifi D, Xia Y X, Zhang S Q, Wang J P, Hou J H, Salleo A, Inganäs O 2015 *Adv. Mater.* **27** 3868
- [17] Heumueller T, Burke T M, Mateker W R, Sachs-Quintana I T, Vandewal K, Brabec C J, McGehee M D 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500111
- [18] Xie S K, Xia Y X, Zheng Z, Zhang X N, Yuan J Y, Zhou H Q, Zhang Y 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1705659
- [19] He Z C, Xiao B, Liu F, Wu H B, Yang Y L, Xiao S, Wang C, Russel T P, Cao Y 2015 *Nat. Photonics* **9** 174
- [20] Baran D, Ashraf R S, Hanifi D A, Abdelsamie M, Gasparini N, Röhr J A, Holliday S, Wadsworth A, Lockett S, Neophytou M, Emmott C J M, Nelson J, Brabec C J, Amassian A, Salleo A, Kirchartz T, Durrant J R, McCulloch I 2017 *Nat. Mater.* **16** 363
- [21] Denmler G, Scharber M C, Brabec C J 2009 *Adv. Mater.* **21** 1323
- [22] Gruber M, Wagner J, Klein K, Hörmann U, Opitz A, Stutzmann M, Brütting W 2012 *Adv. Energy Mater.* **2** 1100
- [23] Fabregat-Santiago F, Garcia-Belmonte G, Mora-Seró I, Bisquert J 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 9083

- [24] Casalini R, Tsang S W, Deininger J J, Arroyave F A, Reynolds J R, So F 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 13798
- [25] Zhou H Q, Zhang Y, Seifert J, Collins S D, Luo D, Bazan G C, Nguyen T Q, Heeger A J 2013 *Adv. Mater.* **25** 1646

Impact of charge carrier recombination and energy disorder on the open-circuit voltage of polymer solar cells*

Zhou Qing-Zhong Guo Feng Zhang Ming-Rui You Qing-Liang
Xiao Biao[†] Liu Ji-Yan Liu Cui[‡] Liu Xue-Qing^{††} Wang Liang^{‡‡}

(Key Laboratory of Optoelectronic Chemical Materials and Devices, Ministry of Education, Flexible Display Material and Technology Co-Innovation Center of Hubei, School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangnan University, Wuhan 430056, China)

(Received 6 November 2019; revised manuscript received 16 December 2019)

Abstract

Charge carrier recombination and energy disorder in organic solar cells both have a profound impact on the open-circuit voltage of the device. In this paper, both traditional fullerene-(PC₇₁BM) and nonfullerene-(O-IDTBR) based solar cells were fabricated using the same electron donor material (PTB7-Th). The room-temperature current density–voltage characteristics showed that despite the values of their power conversion efficiencies were very close, there was a huge open circuit voltage (V_{oc}) difference between the PC₇₁BM and O-IDTBR devices. To understand the sources of the V_{oc} variation, characterization techniques such as impedance spectra, low temperature electrical characterization method, transient photovoltage, and electroluminescent spectra were carried out. Temperature-dependent V_{oc} of the devices were measured in a large temperature range between 120 K and 300 K. The charge transfer state energy (E_{CT}) of the fullerene and the nonfullerene cells were determined to be 1.13 V and 1.34 V, respectively. Furthermore, the Mott-Schottky equation was applied to analyze the capacitance–voltage curves of the fabricated devices. Results showed that the built-in voltage (V_{bi}) of the O-IDTBR based cell (1.38 V) was much higher than that of the PC₇₁BM cell (1.15 V). By analyzing the above data, it was easy to speculate that charge carrier recombination loss in the PC₇₁BM device was more serious since the net electric field was relatively weak. Impedance spectra were used to measure the charge carrier recombination process in both devices. Fitting results through the equivalent circuit stated clearly that values of the recombination resistance in the O-IDTBR device were much higher in the test range, indicating that the charge carrier was less easy to recombine in the nonfullerene device. This speculation could be verified by the transient photovoltage (TPV) measurements since the carrier lifetime in the O-IDTBR device was much longer. The excited states in the devices were investigated by the electroluminescence spectra. Since the full width at half maximum (FWHM) of the O-IDTBR emission spectrum was narrower, the excited state energy distribution in the O-IDTBR device was more uniform. Based on the above analyses, the higher V_{oc} in the O-IDTBR device was attributed to the mild charge carrier recombination and low energy disorder.

Keywords: polymer solar cells, charge carrier recombination, energy disorder

PACS: 61.48.–c, 61.43.–j, 73.50.Gr, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.69.20191699

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51703081, 21302064), the Natural Science Foundation of Hubei Province, China (Grant Nos. 2019CFB198, 2017CFB690), the Guiding Project of Education Department of Hubei Province, China (Grant No. B2018259), and the National Key R&D Program of Hubei Science and Technology Department, China (Grant No. 2019AAA064).

[†] Corresponding author. E-mail: biaoxiao@jhun.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: liucui@jhun.edu.cn

^{††} Corresponding author. E-mail: liuxueqing2000@163.com

^{‡‡} Corresponding author. E-mail: wangliang@jhun.edu.cn