

热退火对基于酞酰亚胺太阳能电池性能提升的研究

邱方龙^{1,2}, 贾永忠¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要:本文研究了 100℃ 下热退火对薄膜太阳能电池的性能提升的原因。借助多种表征手段, 对太阳能电池的光学性能、光伏性能、载流子传输性能以及形貌进行表征。热退火后吸收光谱得到明显红移, 增加了对太阳光的吸收。载流子传输性能分析表明, 热退火处理能增大载流子迁移率、降低载流子的复合、增大光电流。原子力显微镜和透射电镜分析表明, 热处理后的薄膜具有更好的相分离和相容性。热退火后太阳能电池的能量转化效率提高到 3.6%, 提升了 56%。

关键词:热退火; 形貌; 能量转化效率; 太阳能电池

中图分类号:TM914.4

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2020)02-0065-06

引 言

随着人类社会的发展, 能源需求日益增长, 传统能源已经无法满足人类的需求。太阳能作为一种覆盖范围广、取之不尽用之不竭的绿能源得到广泛专注。太阳能电池通过光伏效应原理吸收太阳光转化为电流, 是利用太阳能资源的一种有效途径。目前硅基薄膜太阳能电池占据 90% 以上的市场份额。但是硅电池材料本身加工工艺复杂, 成本高, 限制了其民用化和大规模的使用。与其相较, 有机半导体具有易加工、易于合成、价格低廉等优点, 表现出更高的研究价值和应用前景^[1-5]。以有机半导体为核心的太阳能电池多采用三明治夹心结构, 由透明导电玻璃(阳极)、活性层和电极组成, 活性层通常由有机 p 型半导体材料和 n 型半导体材料组成的异质结结构。活性层中给受体材料之间相互交错形成连续的网格结构, 是太阳能电池的核心部分, 也是决定太阳能电池光电转化效率的重要因素。目前, 改善活性层

的互穿结构和形貌主要通过器件制备的工艺, 器件工艺的优化可以大幅度改善活性层的结构, 从而提高电池的性能。近年来, 科学家发现通过热退火的处理方式可以有效提升太阳能电池的光电转化效率, 成为提升太阳能电池性能的主要手段^[6-7]。目前对于热退火与器件性能提升的原因研究较少。

基于以上分析, 本文制备了基于酞酰亚胺的太阳能电池, 进行热退火实验。对比分析了退火前后活性层的形貌、太阳能电池的光电性能和载流子传输性能的改变以及热退火对光电转化效率提升的原因。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

实验所用材料 PhBT10、N2200、PEDOT:PSS 和 Ca 均购于百灵威科技有限公司, 氧化铟锡玻璃片(ITO)购于方兴科技, 实验所用超干溶剂均

收稿日期: 2017-05-19; 修回日期: 2017-05-26

基金项目: 国家自然科学基金(U1407205)

作者简介: 邱方龙(1992-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为功能材料。Email: qiuwanglong1219@163.com。

通信作者: 贾永忠。E-mail: jiayzh@hotmail.com。

购于 Sigma 公司。

紫外风光光度计 (UV - 3000), 日本岛津公司; 电化学工作站 (CHI - 660A), 上海辰化仪器公

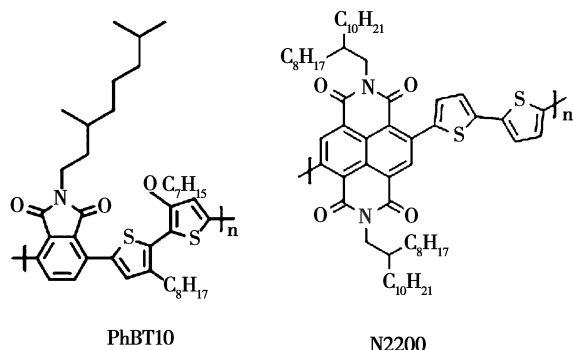


图 1 给受体材料结构

Fig. 1 Chemical structure of donor and acceptor

1.2 太阳能电池的制备

PhBT10 和 N2200 化学结构式如图 1, 配制质量比为 1:1, 总浓度为 5 mol/mL 的共混物溶液。本文太阳能电池结构为 ITO/ PEDOT: PSS/ PhBT10: P(NDI2OD - T2)/Ca/Al 如图 2。太阳能电池的制备流程包括以下步骤: ITO 基底的前处理, 电子传输层 PEDOT: PSS 采用溶液旋涂的方法旋涂到 ITO 基底上, 活性层溶液旋涂到 PEDOT: PSS 的表面, Ca 和 Al 通过真空热蒸镀的方法蒸镀到顶层。热退火实验在手套箱内完成, 将旋涂有活

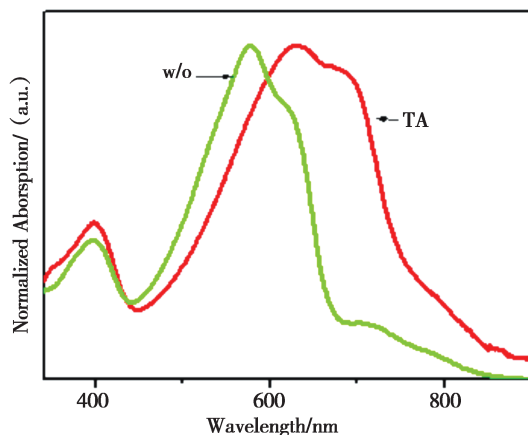


图 3 热退火前后共混膜紫外可见吸收光谱

ig. 3 Uv - vis absorption spectra of blend film before and after thermal annealing

司; 原子力显微镜 (Bruker Dimension), 美国 Bruker 公司; 场发射透射电镜 (Tecnai G2), 日本 Hitachi 公司。

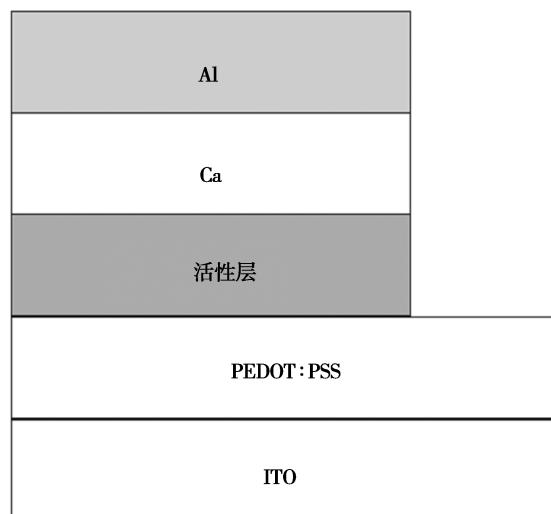


图 2 太阳能电池结构

Fig. 2 Device structure of solar cell

性层的器件于加热台上加热, 退火温度为 100℃, 时间 10min。

2 结果与讨论

2.1 热退火前后共混膜紫外可见光谱

首先研究了热退火对薄膜吸收光谱的影响, 我们将共混膜溶液旋涂到石英片上, 图 3 为我们得到的紫外可见光谱图。

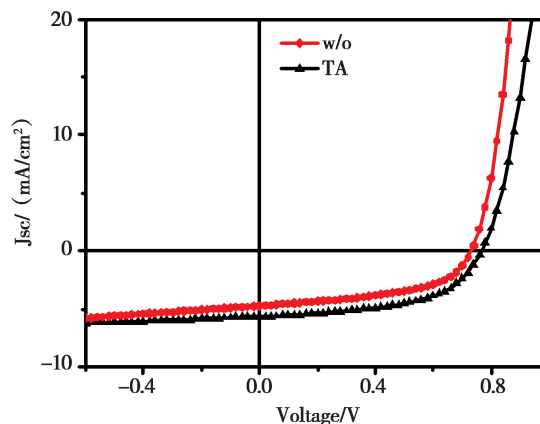


图 4 热退火前后太阳能电池电流密度—电压曲线

Fig. 4 J-V curves of solar cell before and after thermal annealing

共混膜中,400 和 730 nm 处的吸收峰为受体材料 N2200 的吸收峰,530 nm 处的吸收峰为 PhBT10 的吸收峰。对比热退火后的曲线,PhBT10 的吸收峰出现红移现象。经过热退火后给受体材料间的排列由无序状态趋向于更加有序的状态,分子间排列更加紧密,增加了共轭长度和强度。共混膜的红移增强了对太阳光的吸收,增大光电流,有利于太阳能电池性能的提高。

2.2 热退火前后太阳能电池的光伏性能

热退火前后太阳能电池电流密度—电压特性曲线如图 4。基本光伏性能参数列于表 1,图表中数据为 10 个器件的平均值。由表 1 可知,未经过热处理的电池能量转换效率为 2.32%。其开路电压为 0.767 V、短路电流为 $5.633\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、填充因子为 54%。经过热退火之后器件性能得到大幅度提升,退火后光电转化效率提升了 50%,性能的提升主要体现在短路电流的提高,由

退火前 5.633 提高到 $8.403\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,短路电流的增加也体现在外量子产率上(图 5),退火后对于光响应明显增强与电流密度—电压曲线得到的结果一致。短路电流的增加可能是因为热退火后给受体间两相间的相分离尺度得到了改善,促进了载流子的分离和电荷的传输^[8]。

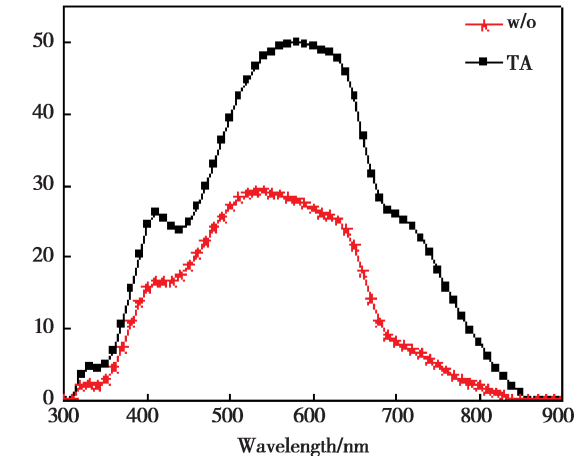


图 5 热退火前后太阳能电池的外量子产率曲线
Fig. 5 EQE curves of solar cells before and after thermal annealing

表 1 太阳能电池的器件参数
Table 1 Device performance parameters of solar cells

Thermal Annealing	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$FF/\%$	$PCE/\%$	$\mu_h, \text{SCLC}/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$\mu_e, \text{SCLC}/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	μ_h/μ_e
before	0.767	5.633	53.86	2.32	1.51×10^{-4}	3.30×10^{-6}	45.7
after	0.774	8.403	55.68	3.62	1.74×10^{-4}	6.57×10^{-6}	26.5

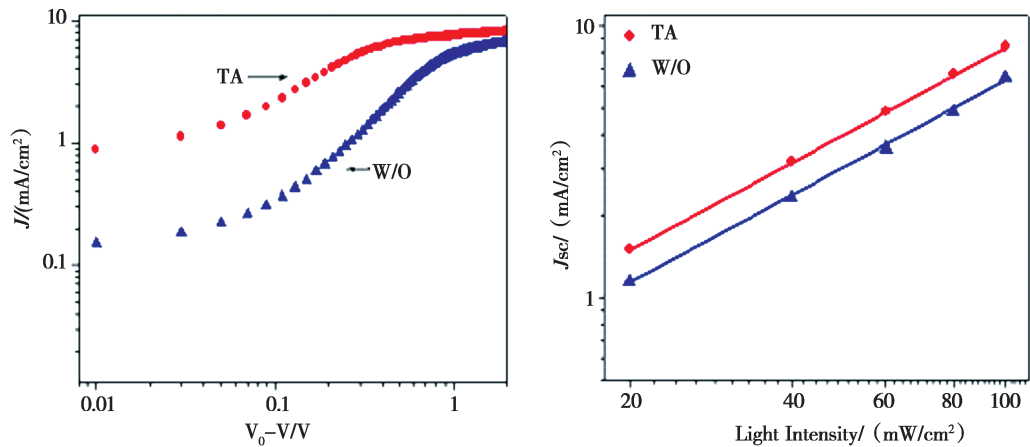


图 6 热退火前后光电流密度—有效电压曲线(左)和电流—光强度曲线(右)
Fig. 6 Characteristic of solar cell before and after thermal annealing: Photocurrent density versus effective voltage (J_{ph} - V_{eff}) curves (left) and Light intensity dependence of the short circuit current curves of solar cells (right)

2.3 热退火前后载流子的传输特性

为进一步研究热退火对载流子迁移率的影响,分别制备了电子和空穴单载流子的器件,并在暗导状态下进行电流密度—电压曲线的测试,通过计算我们得到了不同实验条件下的电子和空穴迁移率列于表 1。通过对比可知,热退火后电子和空穴的迁移率都得到了提升,电子迁移率由 3.30×10^{-6} 提升到 $6.57 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,空穴迁移率由 1.51×10^{-4} 提升到 $1.74 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。载流子迁移率的提升使得载流子更快地移动界面处,被电极收集传输到外电路形成电流^[9]。同时,空穴和电子迁移率比可以得到,退火后载流子的迁移更加平衡,有利于短路电流的增加,与上文光导状态下得到的结果相符合。

太阳能电池性能的提升与载流子的传输特性相关,半导体吸收太阳光子产生电子—空穴的共生载流子后,一部分载流子在给受体材料界面或缺陷处分离为自由电荷,一部分无法得到足够的能量而猝灭消失。因此在载流子传输过程中,共生载流子能否分解为自由载流子,自由载流子能否传输到电极并被收集传递直接影响光生电流的大小,进而影响太阳能电池的性能^[10-12]。因此,我们研究了热退火前后太阳能电池的载流子传输特性。图 6 为太阳能电池热退火前后载流子传输特性表征图。

左图为测试得到的光电流密度—有效电压曲线。通过短路状态下的光电流和饱和光电流的比值计算得到电荷转移态的解离效率。经过热退火,解离效率由 78% 提高到百分之 89%。说明载流子形成电荷转移态之后,在加热的作用下,更多的共生载流子被解离成为自由的载流子(电子和空穴),在活性层中传递。

右图为电流—光电流密度($J_{\text{sc}} - P$)曲线,电流与电流密度的关系表述为 $J_{\text{sc}} \propto P^{\alpha}$,比例系数 α 用来表征电荷传输过程中复合猝灭的程度。通过曲线和公式计算,热退火前后有微小差别,比例系数 α 分别为 0.90 和 0.93。热退火后比例系数有所增加,这说明经过热退火后活性层中的双分子复合程度降低,解离后得到的电子和空穴本身猝灭的概率降低,更多的载流子被转移到各自的电极上,进而得到更大的光生电流与能量转化效率。

2.4 热退火前后共混膜的形貌

活性层作为载流子产生、分离和复合的场所,需要给受体两相既有较大的接触界面,又要有连续的载流子传输通道,活性层的形貌与器件性能直接相关^[13-15]。图 7a 和 c 为热退火前后活性层的 AFM 图,通过表面形貌分析可知,热退火后活性层的表面粗糙程度降低,表面粗糙度由 7 nm 降低到 3 nm,同时,活性层中较大的相区减少,说明给受体间的相容性得到增强,抑制了较大尺寸微区的形成,同时增加了给受体间的接触界面,这也是器件性能提升的主要原因。进一步分析其内部的相分离情况,图 7b 为热退火前的 TEM 图,从图中可以看到,热退火前,给体材料和受体材料共混性不好,存在较大的独立相图,说明材料自身团聚严重,相分离很差,这种相分离的状况不利于载流子的分离和传输。热退火后,独立的相区减少,给受体材料间的接触更加充分,内部的相分离尺度得到明显改善,器件性能也得到提升。

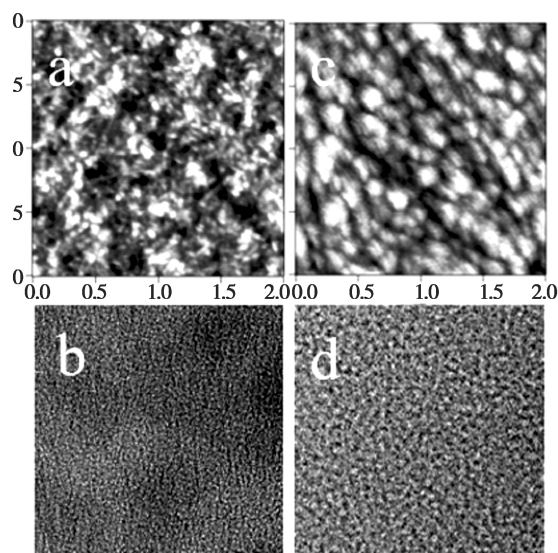


图 7 热退火前后原子力显微镜图(a,c)

透射电镜图(b,d)

Fig. 7 AFM phase (a,c) and TEM (b,d) images of blend films before and after thermal annealing

3 结 论

经过对比热退火前后太阳能电池的性能,热

退火后电池的光电转化效率提升了56%。热处理后紫外可见光谱发生明显红移,有利于对光的吸收和太阳能电池性能的提升。热退火后,载流子的迁移率升高,电荷转移态的解离速度增加,双分子复合的程度也得到减弱。热退火后活性层形貌得到明显改善,给受体间的相容性和相分离尺度得到优化,从而提高电荷的传输。因此,活性层吸收特性、载流子传输性能和形貌优化是热退火对器件性能提高的根本原因。

参考文献:

- [1] Facchetti A. . Polymer donor-polymer acceptor (all-polymer) solar cells[J]. *Materials Today*, 2013, 16(4): 123–132.
- [2] Hwang Y. J. , et al. . 7.7% Efficient All-Polymer Solar Cells [J]. *Adv Mater*, 2015, 27(31): 4578–84.
- [3] Zhou, K. , et al. . Donor/Acceptor Molecular Orientation-Dependent Photovoltaic Performance in All-Polymer Solar Cells [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015, 7(45): 25352–25361.
- [4] Gao L. , et al. . All-Polymer Solar Cells Based on Absorption-Complementary Polymer Donor and Acceptor with High Power Conversion Efficiency of 8.27% [J]. *Adv Mater*, 2016, 28(9): 1884–90.
- [5] Gautam B. R. , et al. . Charge Generation Dynamics in Efficient All-Polymer Solar Cells: Influence of Polymer Packing and Morphology [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(50): 27586–91.
- [6] McNeill C. R. . Morphology of all-Vpolymer solar cells [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(2): 5653.
- [7] Gruntz G. , et al. . Nitrile Substitution Effect on Triphenodioxazine-Based Materials for Liquid-Processed Air-Stable n-Type Organic Field Effect Transistors[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2015, 1(6): 1500072.
- [8] Guo, X. , et al. . Phthalimide-based polymers for high performance organic thin-film transistors [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(21): 7206–7.
- [9] Nicolas Y. , et al. . TIPS-triphenodioxazine versus TIPS-pentacene: Enhanced electron mobility for n-type organic field-effect transistors [J]. *Organic Electronics*, 2012, 13(8): 1392–1400.
- [10] Chen B. , et al. . Mesoporous Aluminum Hydroxide Synthesized by a Single-Source Precursor-Decomposition Approach as a High-Quantum-Yield Blue Phosphor for UV-Pumped White-Light-Emitting Diodes [J]. *Adv Mater*, 2017, 29(1).
- [11] Hwang Y. J. , Courtright B. A. , Ferreira A. S. , Tolbert S. H. , Jenekhe, S. A. . 7.7% Efficient All-Polymer Solar Cells [J]. *Adv. Mater.* 2015, 27, 4578–4584.
- [12] Li H. , Hwang Y. J. , Earmme T. , Huber R. C. , Courtright B. A. E. , O'Brien C. , Tolbert S. H. , Jenekhe S. A. . Polymer/Polymer Blend Solar Cells Using Tetraazabenzodifluoranthene Diimide Conjugated Polymers as Electron Acceptors [J]. *Macromolecules* 2015(48): 1759–1766
- [13] Liu Y. , Zhao J. , Li Z. , Mu C. , Ma W. , Hu H. , Jiang K. , Lin H. , Ade H. , Yan H. . Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells [J]. *Nat Commun* 2014(5): 5293.
- [14] Huang Y. , Kramer E. J. , Heeger A. J. , Bazan G. C. . Bulk heterojunction solar cells: morphology and performance relationships [J]. *Chem Rev* 2014(114): 7006–7043.
- [15] Gautam B. R. , Lee C. , Younts R. , Lee W. , Danilov E. , Kim B. J. , Gundogdu K. . Charge Generation Dynamics in Efficient All-Polymer Solar Cells: Influence of Polymer Packing and Morphology [J]. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015(7): 27586–27591.

Research on Enhanced Performance of Phthalimide Based Solar Cells by Thermal Annealing

QIU Fang-long^{1,2}, JIA Yong-zhong¹

(1. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;*

2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China*)

Abstract: In this paper, the reason of improving the performance of thin film solar cells by annealing at 100 °C was studied. The optical performance, photovoltaic performance, carrier transport performance and morphology of solar cells were characterized by various characterization methods. After thermal annealing, the absorption spectrum is red shifted obviously, which increases the absorption of sunlight. The analysis of carrier transport performance showed that heat annealing can increase carrier mobility, reduce carrier recombination and increase photocurrent. The results of AFM and TEM showed that the films after heat treatment have better phase separation and compatibility. After thermal annealing, the energy conversion efficiency of the solar cell is increased to 3.6% , 56% .

Key words: Thermal Annealing; Morphology; PCE; Solar Cells