

基于聚合物非富勒烯体系 PM6:Y6 的钙钛矿/有机集成太阳能电池光伏性能优化*

孟婧^{1)†} 高博文^{2)‡}

1) (泰山学院网络与教育技术中心, 泰安 271021)

2) (泰山学院机械与建筑工程学院, 光伏材料与建筑一体化研究所, 泰安 271021)

(2023 年 1 月 16 日收到; 2023 年 4 月 4 日收到修改稿)

通过工艺创新和薄膜优化技术成功制备基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PM6:Y6}(\text{BTP-4F})$ 的钙钛矿/有机集成太阳能电池 (IPOSCs). 通过添加剂 1-8 二碘辛烷 DIO 的调控和热退火处理, 极大优化 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PM6:Y6}$ 混合薄膜质量和获得层间欧姆接触. 与此同时, 近红外区有机层的空穴和电子迁移率为 $8.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 和 $8.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 可以和可见区钙钛矿层的空穴和电子迁移率相匹配, 实现在微观通路上达到载流子运输平衡, 导致器件具有高短路电流密度 J_{sc} 和高填充因子 FF. 另外, 通过优化聚合物非富勒烯体系 PM6:Y6 质量比例混合成膜, 使得薄膜中的非辐射复合位点密度和载流子复合明显减少, 使得电子和空穴的提取和传输更加高效, 能够提供更大的驱动力来改善载流子传输, 同时形成更宽的耗尽区来抑制载流子复合以提高器件的开路电压 V_{oc} . 优化的集成太阳能电池的短路电流密度提升到 25.88 A/cm^2 , 开路电压 V_{oc} 增加到 1.18 V , 填充因子 FF 达到 80%, 光响应扩宽到 950 nm , 外量子效率在可见光区达到 90%, 最佳能量转换效率高达 24.42%, 这是目前报道的 IPOSCs 中的最高效率之一. 结果表明, 通过可见区材料和近红外区聚合物非富勒烯体系材料组合和器件结构优化来增强钙钛矿太阳能电池对于近红外光的吸收, 从而提升 IPOSCs 性能是一种有效的手段和方法. 为将来开发高效率 IPOSCs 奠定了实验工艺和构建理论基础.

关键词: 钙钛矿/有机集成太阳能电池, 聚合物非富勒烯体系, 载流子运输平衡, 非辐射复合

PACS: 88.40.H-, 88.40.J-, 88.40.hj

DOI: 10.7498/aps.72.20230081

1 引言

钙钛矿/有机集成太阳能电池 (integrated perovskite/organic solar cells, IPOSCs) 采用窄带隙有机光伏材料将其溶解在正交剂中直接沉积在宽禁带钙钛矿上, 通过引入可见光区的钙钛矿材料和近红外有机半导体材料组成的体异质结 (bulk heterojunction, BHJ), 在保持钙钛矿型器件高开路电压的同时, 获得增强的短路电流密度^[1-3]. 一

般来说, 经典的有机光活性层由电子给体和电子受体组成, 主要的电子给体为 p 型共轭聚合物, 电子受体为典型的 n 型共轭小分子富勒烯及其非富勒烯衍生物^[4]. 通过将聚合物给体材料 (PDTP-DFBT, PBDTT SeDPP, DPPZnP, PM6) 和受体材料 (F8IC, IEICO, Y6, L8-R) 组合搭配, 用以获得高迁移率、近红外吸收和高质量的 BHJ 薄膜层^[5]. 最近, 新型聚合物/非富勒烯、小分子给体材料 (SMDs) 和受体材料 (SMAs) 的开发很大程度上解决了聚合物/富勒烯吸光能力弱和效率低下等问题, 使得

* 山东省自然科学基金重点项目 (批准号: ZR2020KF001)、山东省泰安市科技创新发展项目 (批准号: 2021GX017)、泰山学院教育教学研究专项重点项目 (批准号: JY-01-202101)、泰山学院教学改革与研究项目 (批准号: JG202122) 和泰山学院横向科研项目 (批准号: 2022HX222) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mmmjjjcg@163.com

‡ 通信作者. E-mail: gbwhappy@163.com

有机太阳能电池 (organic solar cell, OSC) 在能量转换效率方面取得重大突破; 与此同时, 非富勒烯小分子受体 (SMAs) 的熔体环 A-DD'D-A 型分子 (ITIC) 设计也取得较大成功, 其由 1 个茚二烯二噻吩 [3, 2-b] 核, 上面有 4 个 4-己基苯基和 2 个 2-(3-oxo-2, 3-二氢茚-1-叶状体) 丙腈端基组成; 基于这种 A-DD'D-A 型分子设计开发了大量具有不同核心单元、侧链和端基的 SMA, 有力推动了高性能受体精细的形态控制、有机/电极接触优化等方面的进展^[6]. 研究人员开发的 A-DA'D-A 型 SMAs 分子 Y6 采用基于电子缺陷的苯并噻二唑核和 2 个 2-(5, 6-二氟-3-氧代-2, 3-二氢茚-1-亚基) 丙二腈端基的阶梯型中心熔融环 (二硫代噻吩 [3, 2-b]-吡咯苯并噻二唑). 具有喹诺酮类特征的非电子苯并噻唑单元显著地将分子的光吸收扩展到近红外区, 吸收波长达到 900 nm^[7]. 该分子由 2 个共轭面组成, 由于中间的空间位阻而有微小的扭曲, 并且氮原子中心的庞大侧链与共轭面正交, 可以防止固态时的过度聚集. 这种独特的结构特点使其在普通溶剂中具有良好的溶解度和有效的分子内电荷转移效应. 在电压损失只有 0.50 V 的情况下, 外部量子效率超过 80%, 基于 Y6 单结 OSCs 的最高光电转化效率 (PCE) 达到 18.86%^[8,9]. 一般来说, 高效的 OSC 取决于给体和受体材料之间良好兼容性和活性层形态等. 新型非富勒烯受体 NFAs 出现使得 OSC 研究取得巨大进步. 这是因为 NFAs 能级在 1.3—1.6 eV 之间, 具有广泛的吸收能力和容易调节的能级, 当与具有互补吸收、能级匹配、迁移率平衡和良好的纳米形貌的给体配对时, 可以利用更多的太阳能并保持较小的电压损耗. 为了实现高效率的电荷分离和低非辐射损耗的高性能 OSCs, NFAs 的设计和筛选需要遵循以下设计原则:

1) 增加分子的共轭长度. 增加分子的共轭长度可以增强分子的光捕获能力, 同时扩大稠环的共轭程度, 对于增强分子间电荷传输和有效链间相互作用也是很有有效的. 因此可以扩充芳环的数目, 将 π 桥引入分子中以及形成醌共振结构来增强光吸收能力.

2) 调节分子的推拉效应. 调节分子的推拉效应可以增加分子内电荷转移并扩大吸收. 因此改变稠合环中给体或受体单元的给电子和吸电子能力可以促成低能隙, 同时优化载流子传输和能级. 此外, 对于 A-DA'D-A 型分子调节 D 单元的给电子

能力和 A 单元的吸电子能力有利于调节分子间推拉效应, 从而调节吸收光谱和 π - π 相互作用, 最后获得所需的低能隙 NFAs.

3) 调整分子的结晶度. 侧链是 OSC 材料中使用最广泛的增加溶解性的基团, 侧链不仅可以通过额外的范德瓦耳斯相互作用力增加有机分子与溶剂之间的总相互作用能, 而且可以破坏固态下的分子排列或聚集. 侧链调整是微调分子结晶度、分子间堆积和形态的有效手段, 可以影响吸收光谱和电荷传输性质. 因此, 可以通过侧链调整工程来获得更高效低能隙 NFAs.

目前, 在众多的聚合物-非富勒烯体系中, 宽带隙聚合物给体 PM6(或者 D18 等) 和窄带隙受体 Y6 (或者 Y18/BTP-eC9/BTP-4Cl-12/等) 具有互补的光学带隙, 可以最大限度地捕获光子. 与传统的有机给体共轭聚合物相比, PM6(PBDB-TF) 是一种很有前途的光伏给体材料, 具有宽的带隙 (1.8 eV)、较深的最高占据分子轨道 (HOMO) 能级 (-5.32 eV)、优异的结晶性以及正面为主的聚集取向和电极填充主导面, 这有利于电荷传输. 此外, D18 具有更宽的带隙 (1.98 eV) 和合适的 HOMO 能级 (-5.50 eV), 其空穴迁移率达 $1.59 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 对空穴和电子迁移率的平衡更加有利, 这充分说明基于 DTBT 的共聚物给体在 OSC 方面具有巨大潜力^[10,11]. Y6(BTPPT-4F) 采用基于缺乏电子的苯并噻二唑核心和 2 个 2-(5, 6-二氟-3-氧-2, 3-) 的阶梯型中心熔融环 ((二硫代噻吩 [3, 2-b]-吡咯苯并噻二唑) 二氢茚-1-乙基) 丙二腈端基. 具有喹诺酮性质的缺电子苯并噻唑单元显著地将分子的光学吸收扩展到近红外区域 (930 nm)^[12]. Y6 分子由 2 个共轭面组成, 由于中心存在空间位阻而发生小的扭曲, 中心氮原子上粗大的侧链与共轭面正交, 可以防止固体状态下的过度聚集. 由于这些独特的结构特点, 该分子在普通溶剂中具有良好的溶解度和高效的分子内电荷转移效应. 此外, Y18 不仅具有合适的中央核心电离能, 可以与有机-无机杂化钙钛矿形成级联结构, 而且在有机光伏器件中具有较低的开路电压 V_{oc} 损失和较好的近红外光吸收能力^[13]. 特别需要指出的是, Y18 中的苯并三唑单元使其比其他非富勒烯受体更具吸引力. 因为苯并三唑单元中三唑基氮原子上的孤对电子具有较强的碱度, 这使得电子更容易传递到三唑环上. 因此由 PM6 和 Y18 组成的 BHJ 薄膜很适合与钙钛

矿薄膜形成互补吸收层. 另外, PM6:Y6 薄膜的空穴和电子迁移率分别达到 $8.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 和 $8.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 这个量级和钙钛矿的载流子迁移率基本匹配, 可以保证 IPOS Cs 的载流子传输平衡, 这对于获得高效率的 IPOS Cs 器件至关重要^[14]. 另外, D18:Y6 薄膜的载流子迁移率分别为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 和 $1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, PM6:BTP-eC9 载流子迁移率也可以达到 $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 和 $3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 这些高迁移率的给体和受体组合可以为构建高效率 IPOS Cs 提供更多的选择. 最后, 给体材料 (以 PM6 为主) 和非富勒烯受体材料 (以 Y6 为主) 构成的 BHJ 具有良好的结晶度、可调的形貌和优良的光电性能, 是制备光谱响应在近红外区域薄膜的理想候选材料^[15]. 其优势如下:

1) PM6 和 Y6 分子结构设计和合成路线相对成熟, PM6 和 Y6 光谱吸收可以和钙钛矿互补, 这是其他近红外吸收有机材料难以企及的.

2) PM6 和 Y6 在有机溶剂中互溶性能好, 制备薄膜质量较高, 可以形成合适的相分离尺寸, 有利于载流子传输.

3) PM6 和 Y6 的载流子迁移率达到 $8.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 和 $8.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 可以和钙钛矿的载流子迁移率匹配, 进而可保证 IPOS Cs 的载流子传输平衡. 这是其他有机给受体材料很难达到的.

目前, 基于 Y6-SMAs 的 OSCs 的研究主要集中在给体/受体材料的结构修饰、分子堆积方式、共混膜结晶度或迁移率对器件性能的影响. 然而对于提高器件性能的底层物理机制的研究相对缺乏, 特别是将聚合物/非富勒烯体系与钙钛矿结合制备 IPOS Cs 的研究非常少见, 需要研究者深入研究其工艺条件和构建机理等问题. 基于以上分析, 本课题组将窄带隙有机活性层 PM6:Y6(BTP-4F) 直接沉积在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) 上制备成 IPOS Cs. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PM6:Y6(BTP-4F)}$ 集成太阳能电池可以拓宽钙钛矿的吸收光谱, 提升对于近红外光的吸收和利用. 最佳集成太阳能电池的短路电流密度 $25.88 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 开路电压 V_{oc} 增加到 1.18 V , 填充因子 FF 达到 80%, 光响应拓宽到 950 nm , 集成太阳能电池的外量子效率在近红外区域接近 90%, 器件 PCE 高达 24.42%. 研究表明, 制备钙钛矿/有机集成结构的电池可以提升钙钛矿太阳能电池的

光吸收并大幅度提升器件效率, 为将来开发高效率钙钛矿/有机集成电池提供实验基础和理论指导.

2 实验与工艺

FTO 导电玻璃 (表面电阻率为 $15 \Omega/\text{square}$) 从深圳南玻有限公司购得. 二异丙氧基双乙酰丙酮钛 (TIPD, 75% 浓度的异丙醇溶液)、1, 8-二碘辛烷 (DIO)、N, N-二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO) 和氯仿 (CF) 是从 AlfaAesca 购买. 用于有机聚合物材料 PM6 和受体 Y6(BTP-4F) 材料以及钙钛矿薄膜制备的 PbI_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 是从西安宝莱特光电科技有限公司购买. 修饰层和电极材料 SnO_2 , NiO_x 和 Ag 是从北京中新新材料科技有限公司购买. 将 599.3 mg 的 PbI_2 溶解在 10 mL (DMSO:DMF) 中, 然后搅拌 5 h 得到 PbI_2 前驱体溶液. 将 $50 \text{ mg}/\text{mL}$ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶解在异丙醇溶液中得到 MAI 前驱体溶液. 刻蚀好的 FTO 玻璃在洗涤剂、纯水、丙酮和乙醇中连续超声清洗 3 次 , 每次 10 min . 洗完后的 FTO 玻璃用氮气吹干, 将其加热到 $150 \text{ }^\circ\text{C}$. 然后将 1 mL (0.5 mol) 的 SnO_2 溶液以速度 $2000 \text{ r}/\text{min}$ 、时间 50 s 旋涂到 FTO 玻璃上, 在热台上退火 30 min 得到 SnO_2 致密层. 将 $30 \mu\text{L}$ 的 PbI_2 前驱体溶液滴加在 TiO_2 基底上, 以速度 $3000 \text{ r}/\text{min}$ 旋涂 30 s , 然后将 $60 \mu\text{L}$ 的 MAI 滴加在 TiO_2 上, 以速度 $3000 \text{ r}/\text{min}$ 旋涂 30 s . 将混合薄膜在手套箱中分别采用 100 , 120 和 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 30 min 得到钙钛矿活性层. 将给体 PM6 和受体 Y6 按照质量比为 $1:1$, $1:1.5$ 和 $1:2$ (w/w) 的 $12 \text{ mg}/\text{mL}$ 溶液在 CF 中混合, 然后在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 下加热搅拌 5 h . 在旋转涂布前 2 h 向溶解溶液中加入体积百分比为 0.3% DIO 作为添加剂, 然后将 PM6:Y6 前驱体溶液以 $1500 \text{ r}/\text{min}$ 旋涂 30 s 在钙钛矿层上, 接着 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 10 min 后得到 PM6:Y6 活性层. 最后在 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 的真空环境下热蒸镀 10 nm NiO_x 和 120 nm 的 Ag 得到 IPOS Cs.

3 结果与讨论

3.1 聚合物非富勒烯体系 PM6:Y6 (BTP-4F) 吸收光谱

聚合物 PM6 和非富勒烯受体材料 Y6 的分子式和吸收特性如图 1 和图 2 所示. 测量聚合物 PM6、受体材料 Y6 薄膜和 PM6:Y6 共混薄膜的吸

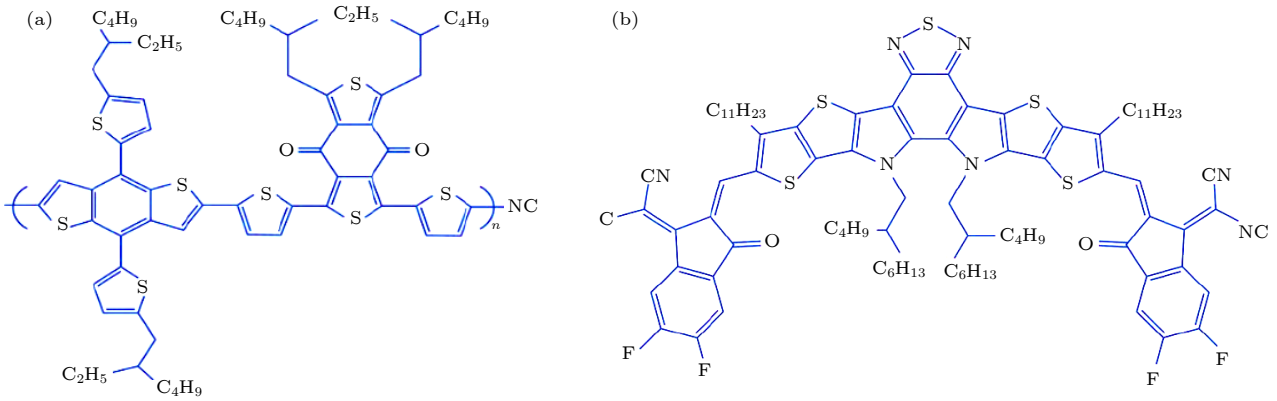


图 1 聚合物非富勒烯体系 PM6:Y6 (BTP-4F) 分子结构式 (a) PM6; (b) Y6

Fig. 1. Molecular structure formula for polymer non-fullerene system PM6:Y6 (BTP-4F): (a) PM6; (b) Y6.

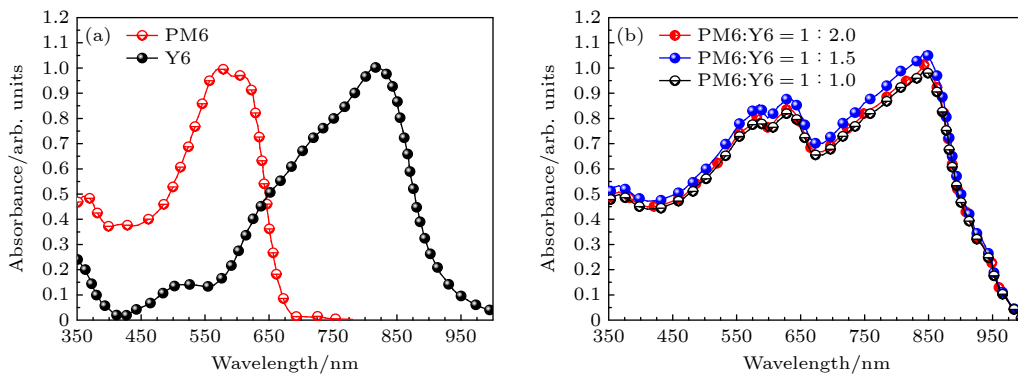


图 2 聚合物非富勒烯体系 PM6:Y6 (BTP-4F) 吸收光谱 (a) PM6 和 Y6 纯薄膜; (b) PM6:Y6 混合薄膜

Fig. 2. Absorption spectra of PM6:Y6 (BTP-4F) in polymer non-fullerene system: (a) PM6 and Y6 pure films; (b) PM6:Y6 mixed films.

收光谱, 结果发现 PM6 薄膜具有宽的光子收集范围, 主要吸收峰在 570 nm 和 620 nm. Y6 薄膜在长波长范围内表现出较强的光子捕获能力, 吸收峰主要集中于 820 nm 处 (750—870 nm), 吸收光谱互补作用明显. PM6:Y6 共混薄膜的吸收光谱从 350 nm 一直延伸到 1000 nm, 其中依次出现 3 个峰值, 分别对应 600, 650, 870 nm. 混合膜的吸收强度和吸收范围均得到加强和拓宽, 这对于钙钛矿 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 吸收将起到良好的补充作用. 而且通过混比实验发现当质量比 PM6:Y6 = 1:1.5 时薄膜的吸收效果最佳. 另外, 一般来说, 通过紫外光电子能谱 (UPS) 可以确定价带的功函数和最大值 (VBM) 和 HOMO 等参数. 测试了 PM6 和 Y6 的 UPS 光谱, 结合吸收光谱可以推算出 PM6 和 Y6 能带. 通过计算获得的数据如下: PM6 和 Y6 的 HOMO 能级分别为 -5.32 eV 和 -5.40 eV, 最低未占据分子轨道 (LUMO) 能级分别为 -3.56 eV 和 -4.10 eV. 由此可见, 作为光活性层的有机聚合物

给体 PM6 的 HOMO 能级和 LUMO 能级和非富勒烯受体 Y6 HOMO 能级和 LUMO 能级可以形成级联和梯度电势, 保证载流子在有机层无障碍传输.

3.2 IPOSs 光伏性能

IPOSs 的器件结构和能级结构如图 3 所示, 光伏器件为 FTO/ SnO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /PM6:Y6/ NiO_x /Ag. 根据电池各层参数可知 PM6:Y6 有机层约为 80—90 nm, 钙钛矿层达到 500—600 nm, NiO_x 和 SnO_2 层约为 10—20 nm, Ag 层为 120 nm, FTO 层厚度则达到 1000 nm 以上. 对于集成太阳能电池, 当光从 FTO 一侧入射时, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层将首先吸收较高能量的光子, 产生自由电子和空穴. 由于 PM6:Y6 的 HOMO 能级 (-5.36 eV, -5.40 eV) 高于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (-5.93 eV), PM6:Y6 可以很容易地从 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层中提取空穴, 再通过空穴传输层 NiO_x 可以有效地把收集到的空穴传输到 Ag 电极, 与此同时可以阻止电子传输到 Ag 电极.

此外,从钙钛矿层透射过来的具有较低能量的光子可以被 PM6:Y6 层吸收,产生电子-空穴对。由于 PM6:Y6 的 LUMO 能级 (-3.56 eV, -4.10 eV) 结合起来高于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的 LUMO 能级 (-3.9 eV),因此 PM6:Y6 活性层中产生的电子可以很容易地被 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层收集,最后通过电子传输层 SnO_2 传输到 FTO 电极,与此同时可以阻止空穴传输到 FTO 电极。

此外,在光伏器件中各层的表面形貌对器件的性能有很大的影响,为了表征 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, PM6:Y6 以及 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PM6:Y6}$ 薄膜的形貌,

进行原子力显微镜 (AFM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 测试,不同质量比 PM6:Y6 薄膜的表面形貌图像如图 4 和图 5 所示。结果显示 PM6:Y6 均方根 (RMS) 粗糙度为 8—15 nm,对于质量比 PM6:Y6 = 1:1.5 的薄膜 RMS 最小,约为 8 nm。而质量比 PM6:Y6 = 1:1 和 1:2 的薄膜 RMS 值分别为 10 nm 和 15 nm,这意味着质量比 PM6:Y6 = 1:1.5 薄膜表面更加平整,更容易和金属电极界面形成欧姆接触并具有较小的串联电阻。与此同时,质量比 PM6:Y6 = 1:1.5 薄膜晶粒尺寸大小均匀,给受体的双互连路径形成清晰的图像,有利于电子

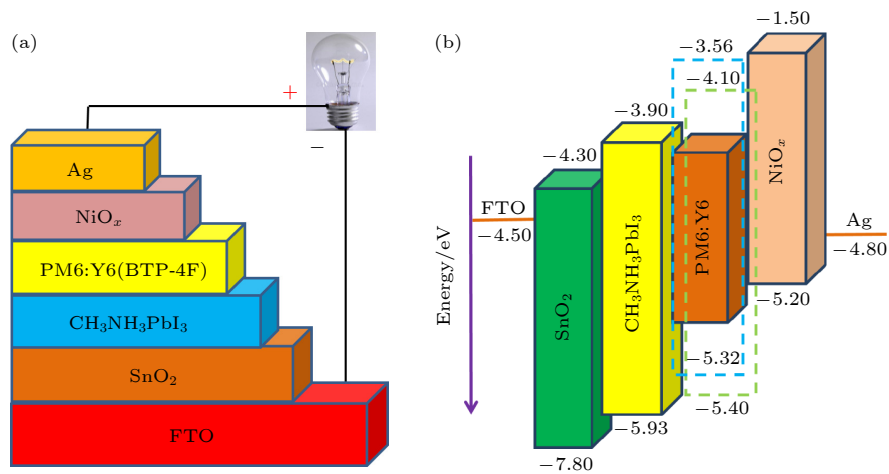


图 3 IPOSs 的器件结构与能级搭配图 (a) 器件结构; (b) 能级排列

Fig. 3. Device structure and energy level collocation diagram of IPOSs: (a) Device structure; (b) energy level alignment.

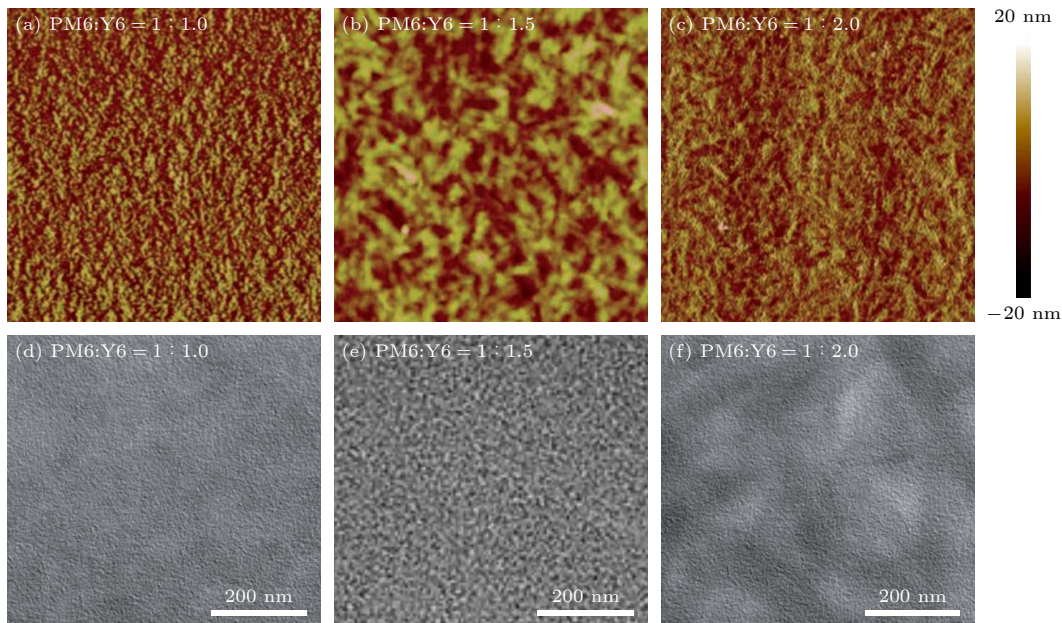


图 4 质量比不同的 IPOSs PM6:Y6 薄膜的 AFM 和 SEM 测试 (a)–(c) AFM; (d)–(f) SEM

Fig. 4. AFM images and SEM images for PM6:Y6 thin films with different mass ratios in IPOSs: (a)–(c) AFM; (d)–(f) SEM.

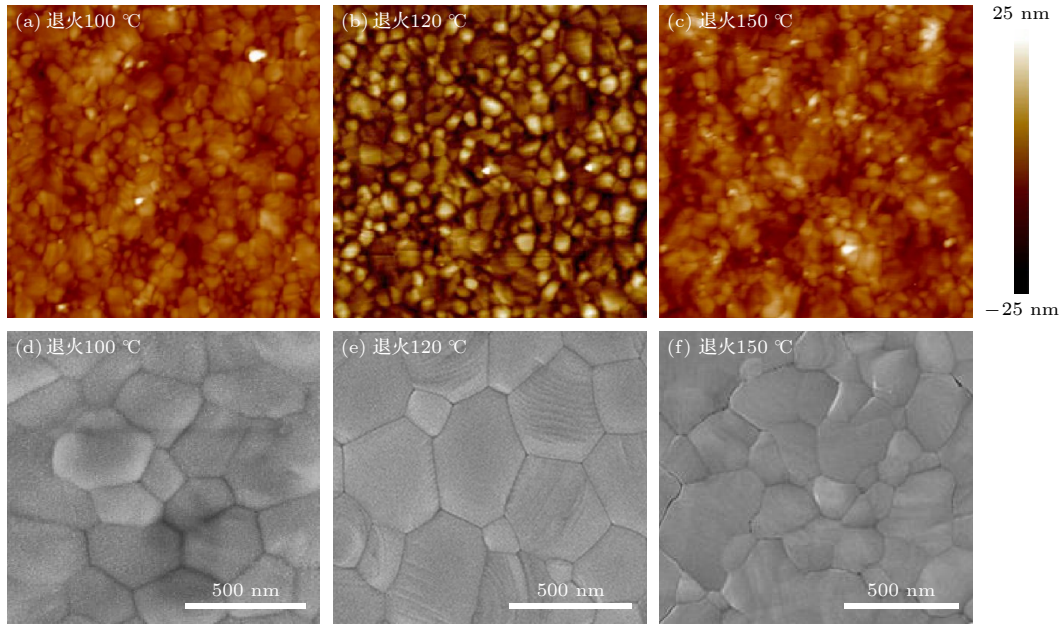


图 5 不同退火温度下 IPOS Cs $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的 AFM 和 SEM 测试 (a)–(c) AFM; (d)–(f) SEM

Fig. 5. AFM images and SEM images of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films of IPOS Cs at different annealing temperatures: (a)–(c) AFM; (d)–(f) SEM.

和空穴载流子的解离、扩散和传输。而质量比 $\text{PM6:Y6} = 1:1$ 和 $1:2$ 的薄膜给受体的双互连路径不太清晰, 晶粒尺寸均一性不佳, 这将增加空穴和电子的复合概率, 不利于光伏器件性能的提升, 如图 4(a)–(f) 所示。

此外, 由图 5(a)–(f) 可知, 不同退火温度对 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的质量影响较大, 当退火温度为 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时薄膜的 RMS 粗糙度为 10 nm 左右, 晶粒直径尺寸均一性较好, 大小约为 $400\text{--}500\text{ nm}$, 晶界清晰而有序。而且在 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜中没有出现明显的针孔现象, 这种均匀致密的钙钛矿薄膜对钙钛矿太阳能电池的性能影响至深, 这将有利于钙钛矿中产生的电子与空穴向电极无障碍迁移和传输。由于钙钛矿膜中的晶界是复合中心, 具有大晶粒尺寸的 MAPbI_3 膜中的晶界更少, 可以减少载流子在晶界处的复合, 使得制备出的 MAPbI_3 膜与 PM6:Y6 层的结合更为紧密、界面处孔洞更少, 更有利于载流子从 MAPbI_3 到 PM6:Y6 和从 PM6:Y6 到 MAPbI_3 的双向传输。

为了进一步凸显有机层 PM6:Y6 对于集成太阳能电池性能的影响, 分别制备了纯钙钛矿太阳能电池、有机光伏电池和 IPOS Cs。实验数据测试结果表明, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的纯钙钛矿太阳能电池的 PCE 仅为 15.60% , 其中开路电压 $V_{oc} = 1.10\text{ V}$, 短路电

流密度 $J_{sc} = 20.26\text{ mA/cm}^2$, 填充因子 FF 为 70% 。经过 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理的器件效率得到大幅度提升, 例如当退火温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 钙钛矿薄膜的微观形貌得到优化, 晶粒尺寸变大, 空穴和自由电子的复合概率降低, 导致短路电流密度增加, 达到 23.12 mA/cm^2 。当温度提升到 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 器件晶界较少, 电荷复合概率大大降低, 短路电流密度 J_{sc} 提高到 25.10 mA/cm^2 , 填充因子提高到 73% , 开路电压 V_{oc} 提升到 1.12 V , 最佳器件效率提高到 20.80% , 如图 6(a) 所示。同样地, 制备了基于 PM6:Y6 不同质量比的有机光伏电池, 结果表明, 最佳质量比 $\text{PM6:Y6} = 1:1.5$ 的有机光伏器件开路电压 $V_{oc} = 0.82\text{ V}$, 短路电流密度 $J_{sc} = 25.30\text{ mA/cm}^2$, 填充因子为 75% 。其能量转换效率为 15.50% , 如图 6(b) 所示。为了研究 IPOS Cs 的光伏性能, 测试基于不同质量比的 PM6:Y6 的 IPOS Cs 光伏性能曲线, 如图 6(c)–(f) 所示。器件的详细光伏参数如表 1 所列。结果表明当质量比 $\text{PM6:Y6} = 1:1$ 时, 集成电池的能量转换效率 PCE 为 23.12% , 短路电流密度 J_{sc} 为 25.02 mA/cm^2 , 开路电压 V_{oc} 为 1.17 V , 填充因子 FF 达到 79% 。当质量比 $\text{PM6:Y6} = 1:1.5$ 时, 短路电流密度 J_{sc} 提升为 25.88 mA/cm^2 , 开路电压 V_{oc} 增加到 1.18 V , 填充因子 FF 也有所提升, 达到 80% , 能量转换效率提高到 24.42% , 这些测试

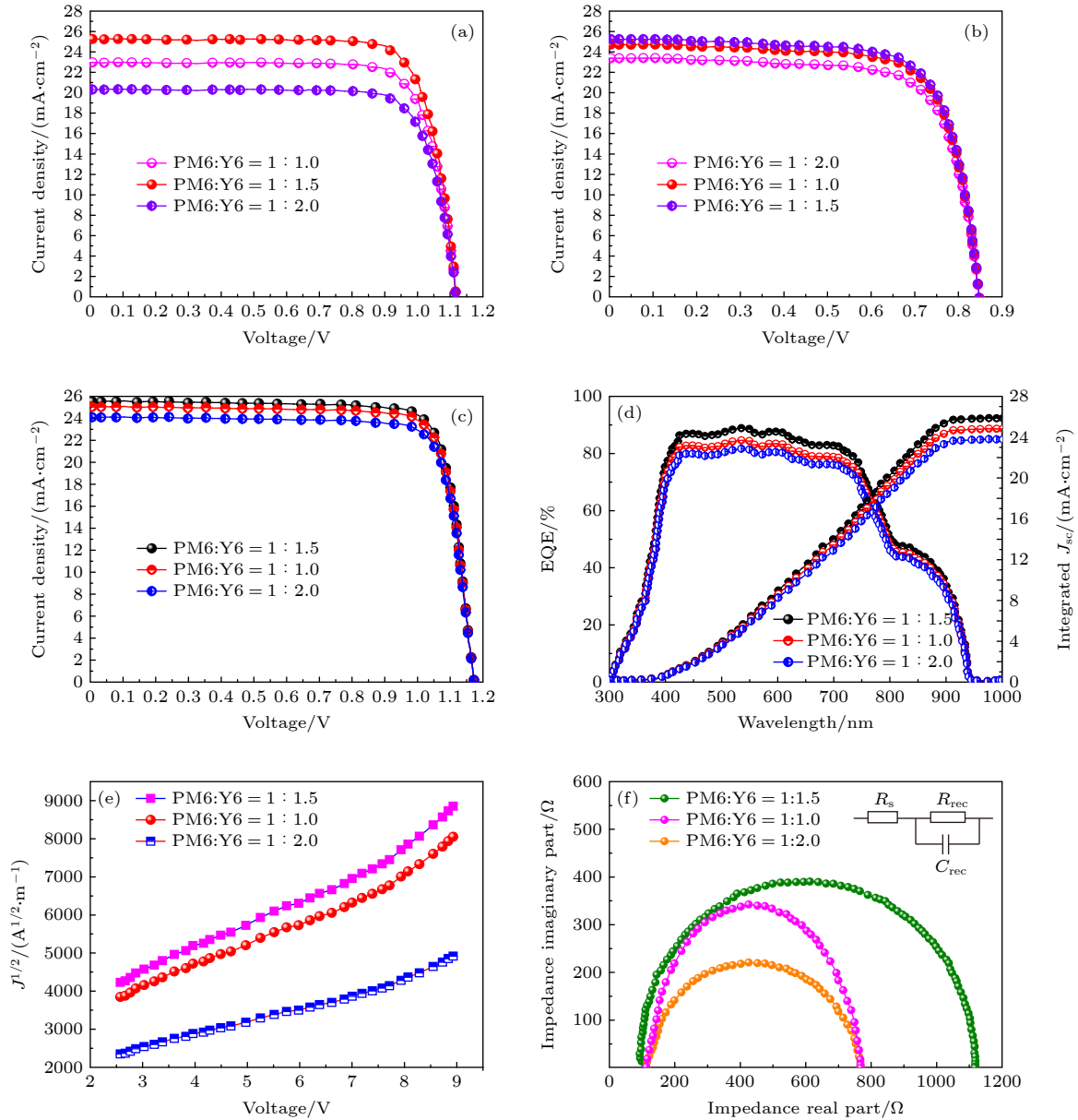


图 6 纯钙钛矿太阳能电池、有机光伏电池和 IPOS Cs 的光伏性能、外量子效率、载流子以及阻抗测试 (a) 纯钙钛矿太阳能电池光伏性能 J - V 曲线; (b) OSC 光伏性能 J - V 曲线; (c) IPOS Cs 光伏性能 J - V 曲线; (d) EQE 曲线和积分电流曲线; (e) 空穴迁移率; (f) 电化学阻抗谱

Fig. 6. Photovoltaic performance, external quantum efficiency, carrier and impedance tests of pure perovskite solar cells, organic photovoltaic cells and IPOS Cs: (a) J - V curves of photovoltaic performance of pure perovskite solar cells; (b) J - V curves of photovoltaic performance of organic solar cells; (c) performance J - V curves of IPOS Cs; (d) EQE curves and integral current curves; (e) hole mobility; (f) electrochemical impedance spectroscopy.

表 1 IPOS Cs 光伏性能参数

Table 1. Photovoltaic performance parameters of IPOS Cs.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PM6:Y6}$	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	FF/%	PCE/%
1:1	1.17	25.02	79	23.12
1:1.5	1.18	25.88	80	24.42
1:2	1.16	24.01	78	21.70

数据与电流积分曲线基本吻合, 如图 6(c) 所示. 与质量比 PM6:Y6 = 1:1 钙钛矿/有机光伏电池相比, 基于质量比 PM6:Y6 = 1:1.5 集成太阳能电池的 EQE 提升明显, 在 420—780 nm 区间内几乎高达 90%, 即使在近红外区 (800—950 nm) 其平均值也提升到 40% 左右, 如图 6(d) 所示. 这是迄今为止, 文献报道的 IPOS Cs 最高效率之一. 当质量比 PM6:Y6 = 1:2 时, 器件的效率有所下降, PCE 仅

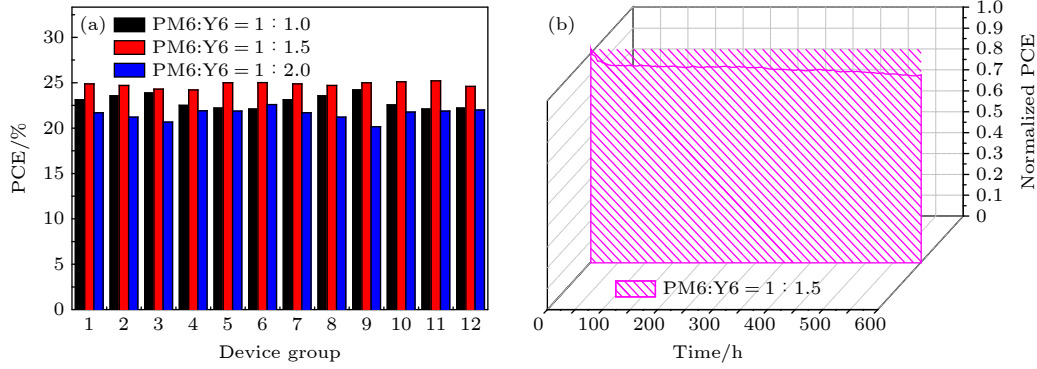


图 7 IPOS Cs 光伏性能可再现性统计和稳定性测试 (a) 可再现性统计; (b) 稳定性测试

Fig. 7. Repeatability statistics and stability test of photovoltaic performance of IPOS Cs: (a) Repeatability statistics; (b) stability test.

为 21.70%。通过测试器件的 PM6:Y6 层载流子迁移率发现, 当质量比 PM6:Y6 = 1:1.5 时, 有机层的空穴和电子迁移率分别为 $8.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 和 $8.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 基本可以和钙钛矿的空穴和电子迁移率相匹配, 如图 6(e) 所示. 这表明 MAPbI₃ 膜与 PM6:Y6 层可在微观通路上达到运输平衡, 这是保证器件具有高短路电流密度 J_{sc} 和高填充因子 FF 的根本原因. 一般来说, 电化学阻抗光谱 (EIS) 测试可以研究 IPOS Cs 中载流子的复合动力学, 探索不同质量比的有机层薄膜对载流子复合的抑制作用. IPOS Cs 器件奈奎斯特图 (Nyquist plots) 是在黑暗中测量的, 使用由串联电阻 (R_{s})、复合电阻 (R_{rec}) 和电容 (C_{rec}) 组成的等效电路模型进行拟合. 通过 EIS 测试原始数据和拟合曲线可以看出, 质量比 PM6:Y6 = 1:1.5 器件的 R_{s} 串联电阻为 18.66 Ω , 相比于质量比 1:1 和 1:2 (R_{s} 分别为 12.5 Ω 和 11.2 Ω) 器件来说要小很多, R_{s} 越小电荷传输能力越强. 与此同时, 质量比 PM6:Y6 = 1:1.5 器件相比于 1:1 和 1:2 器件的复合电阻 R_{rec} 更大, 分别达到 1.12, 0.76 和 0.75 k Ω , 如图 6(f) 所示. 这说明质量比 PM6:Y6 = 1:1.5 薄膜中的非辐射复合位点密度减少, 导致载流子复合明显减少, 对实现高开路电压 V_{oc} 十分有利. 而且对于电子提取和空穴传输而言, PM6:Y6 薄膜表现出一个更理想的电子结构, 使提取和传输更加高效, 能够提供更大的驱动力来改善载流子传输, 同时形成更宽的耗尽区来抑制载流子复合, 以提高器件的 V_{oc} . 最终实现高效率的聚合物非富勒烯体系的 IPOS Cs.

为了进一步验证器件的可再现性以及器件的稳定性, 分别对不同时期的 12 个样品组别进行光

伏性能测试, 每个样品组别包含 3 个不同的质量配比, 即质量比 PM6:Y6 = 1:1, 1:1.5 和 1:2, 这些样品组别均是在 120 $^{\circ}\text{C}$ 热退火条件下制备完成, 器件的性能统计如图 7(a) 所示, 可看出对于质量比 PM6:Y6 = 1:1.5 的器件来说, 其能量转换效率 PCE 更加趋于稳定, 器件最低的效率值为 24.20%, 最高值为 25.2%, 最大差值为 1%, PCE 平均值稳定在 24.42% 左右, 表现出较好的可再现性. 然而对于质量比 PM6:Y6 = 1:1 和 1:2 的器件, 其 PCE 效率值波动较大, 最大差值分别在 2.78% 和 2% 以上, 因此其可重现性均较差. 在未封装的条件下将测试器件处于大气氛围中, 从器件效率随时间衰减的统计数据可以看出, 在经过 600 h 以后, 基于质量比 PM6:Y6 = 1:1.5 器件的效率仅下降 10%, 即仍然可以保持原初始效率的 90%, 体现出良好的稳定性, 如图 7(b) 所示. 然而在同等条件下, 对于质量比 PM6:Y6 = 1:1 和 1:2 的器件来讲, 其效率分别下降 18% 和 26%, 原始效率损失明显. 这也从侧面证实对于 IPOS Cs MAPbI₃/PM6:Y6 来说, 最佳的给受体质量比和退火温度对于器件的性能影响是至关重要的.

4 结 论

综上所述, CH₃NH₃PbI₃/PM6:Y6 集成结构设计可有效扩宽钙钛矿的吸收光谱, 提高器件对近红外光的吸收和利用. 在集成太阳能电池中, CH₃NH₃PbI₃ 和 PM6:Y6 都可以吸收光子和产生自由电荷. 同时由于 CH₃NH₃PbI₃ 层和 PM6:Y6 层的载流子迁移率和能级匹配良好, 因此自由电子和空穴可以

在 2 个活性层之间传输. 由于近红外材料 PM6:Y6 对电流的突出贡献, 集成太阳能电池的光响应扩宽到 950 nm, 短路电流密度达到 25.88 mA/cm², EQE 提升到 90%, 开路电压 V_{oc} 增加到 1.18 V, 能量转换效率 PCE 高达 24.42%. 由此可见, 通过材料组合和器件结构优化来扩展钙钛矿太阳能电池对于近红外光的吸收, 进而提升 IPOSs 性能是一种有效的策略和方法.

参考文献

- [1] Jeong M, Choi I W, Go E M, Cho Y, Kim M, Lee B, Jeong S, Jo Y, Choi H W, Lee, Bae J H, Kwak S K, Kim D S, Yang C 2020 *Science* **369** 1615
- [2] Al-Ashouri A, Kohnen E, Li B, Magomedov A, Hempel H, Caprioglio P, Marquez J A, Vilches A B M, Getautis V, Albrecht S 2020 *Science* **370** 1300
- [3] Ono L K, Liu S Z, Qi Y B 2020 *Angew. Chem., Int. Edit.* **59** 6676
- [4] Jiang Q, Ni Z, Xu G, Lin Y, Rudd P N, Xue R, Li Y, Li Y, Gao Y, Huang J 2020 *Adv. Mater.* **32** 2001581
- [5] Karlsson M, Yi Z, Reichert S, Luo X, Lin W, Zhang Z, Bao C, Friend R, Gao F 2021 *Nat. Commun.* **12** 361
- [6] Dong Q S, Zhu C, Chen M, Jiang C, Guo J Y, Feng Y L, Zhou Y Y 2021 *Nat. Commun.* **12** 9
- [7] Gao C, Yu H, Wang Y, Liu D, Wen T, Zhang L, Ge S, Yu J 2020 *Anal. Chem.* **92** 6822
- [8] Li D Q, Geng F S, Hao T Y, Chen Z 2022 *Nano Energy* **96** 107133
- [9] Gu B K, Du Y, Chen B, Zhao R, Lu H, Xu Q Y, Guo C X 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 11264
- [10] Yang X, Li B, Zhang X L, Li S Y 2023 *Adv. Mater.* DOI: 10.1002/adma.202301604
- [11] Lin X F, Cheng P P, Zhang Y W, Tan W Y, Yu D S, Yi G B, Min Y G 2020 *Sol. Energy* **206** 793
- [12] Lin X F, Wang Y Y, Wu J Y, Tang Z L, Lin W J, Nian L, Yi G B 2021 *ACS Appl. Energy Mater.* **4** 5905
- [13] Ma R, Liu T, Luo Z, Guo Q, Xiao Y, Chen Y, Li X, Luo S, Lu X, Zhang M, Li Y, Yan H 2020 *Sci. China:Chem.* **63** 325
- [14] Umeyama T, Igarashi K, Sasada D, Tamai Y, Ishida K, Koganezawa T, Ohtani S, Tanaka K, Ohkita H, Imahori H 2020 *Chem. Sci.* **11** 3250
- [15] Umeyama T, Igarashi K, Sasada D, Ishida K, Tanaka K, Imahori H 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 39236

Photovoltaic performance optimization of integrated perovskite/organic solar cells based on PM6:Y6 polymer non-fullerene system*

Meng Jing^{1)†} Gao Bo-Wen^{2)‡}

1) (*Network and Educational Technology Center, Taishan University, Tai'an 271021, China*)

2) (*Institute of Photovoltaic Materials and Building Integration, College of Mechanical and Architectural Engineering, Taishan University, Tai'an 271021, China*)

(Received 16 January 2023; revised manuscript received 4 April 2023)

Abstract

Integrated perovskite/organic solar cells (IPOSs) based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PM6:Y6(BTP-4F)}$ are successfully prepared through process innovation and thin film optimization technology. The quality of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PM6:Y6}$ mixed films is greatly optimized, and the interlayer ohmic contact is obtained by regulating the additive DIO and annealing treatment. At the same time, the mobility of holes and electrons in the organic layer in the near infrared region are, respectively, $8.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ and $8.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, which can match the mobility of holes and electrons in the visible perovskite layer, achieving the carrier transport balance in the microscopic pathway. The device has high short-circuit current density J_{sc} and high filling factor FF. In addition, by optimizing the mass ratio of polymer non-fullerene system PM6:Y6 to form a film, the density of non-radiation recombination sites and carrier recombination in the film are significantly reduced, making the extraction and transport of electrons and holes more efficient, and providing greater driving force to improve carrier transport. At the same time, a wider depletion region is formed to inhibit carrier recombination and increase the open-circuit voltage V_{oc} . The short-circuit current density of the optimized integrated solar cell increases to 25.88 A/cm^2 , the open-circuit voltage V_{oc} increases to 1.18 V , the filling factor FF reaches 80%, the optical response expands to 950 nm , the external quantum efficiency reaches 90% in the visible region, and the optimal energy conversion efficiency is as high as 24.42%. This is one of the highest efficiencies reported in IPOSs. The results show that it is an effective method to enhance the near-infrared light absorption of perovskite solar cells and improve the performance of IPOSs by combining the materials in visible region and the polymer non-fullerene system in near infrared region and optimizing the device structure. It lays a theoretical foundation for developing high efficiency IPOSs in the future.

Keywords: integrated perovskite/organic solar cell, polymer non-fullerene system, carrier transport equilibrium, non-radiative recombination

PACS: 88.40.H-, 88.40.J-, 88.40.hj

DOI: 10.7498/aps.72.20230081

* Project supported by Key Project of Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2020KF001), the Science and Technology Innovation Development Project of Tai'an City of Shandong Province, China (Grant No. 2021GX017), the Special Key Project of Education and Teaching Research of Taishan University, China (Grant No. JY-01-202101), the Teaching Reform and Research Project of Taishan University, China (Grant No. JG202122), and the Horizontal Research Project of Taishan University, China (Grant No. 2022HX222).

† Corresponding author. E-mail: mmmjjjcg@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: gwhappy@163.com

基于聚合物非富勒烯体系PM6:Y6的钙钛矿/有机集成太阳能电池光伏性能优化

孟婧 高博文

Photovoltaic performance optimization of integrated perovskite/organic solar cells based on PM6:Y6 polymer non-fullerene system

Meng Jing Gao Bo-Wen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 128801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230081

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230081>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于三元非富勒烯体系的高效有机太阳能电池

Dual non-fullerene acceptors based high efficiency ternary organic solar cells

物理学报. 2020, 69(19): 198801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200624>

有机铅碘钙钛矿太阳能电池结构优化及光电性能计算

Structure optimization and optoelectrical property calculation for organic lead iodine perovskite solar cells

物理学报. 2021, 70(16): 168802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210134>

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

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

物理学报. 2020, 69(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191699>

无铅和少铅的有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池研究进展

Progress in Pb-free and less-Pb organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(2): 028801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171956>

高效平面异质结有机-无机杂化钙钛矿太阳能电池的质量管理

Quality management of high-efficiency planar heterojunction organic-inorganic hybrid perovskite solar cells

物理学报. 2018, 67(15): 158801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172600>

热光伏能量转换器件的热力学极限与优化性能预测

Thermodynamic limit and optimal performance prediction of thermophotovoltaic energy conversion devices

物理学报. 2020, 69(5): 057202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191835>