电 子 科 技 大 学

学术学位研究生学位论文开题报告表

攻读学位级别： □博士 √硕士

学科专业： 光学工程

学 院： 光电科学与技术学院

学 号： 201821050309

姓 名： 刘泽宇

论文题目：基于PM6体系的三元共混有机

太阳能电池研究

指导教师： 钟建

填表日期： 2019 年 12 月 20 日

电子科技大学研究生院

1. 学位论文研究内容

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 课题类型 | | □基础研究 √应用基础研究 □应用研究 |
| 课题来源 | | √纵向 □横向 □自拟 |
| 学  位  论  文  研  究  内  容 | 有机太阳电池以其独有的优势成为太能电池的发展的研究前沿，而如何提升有机太阳能电池的光电转换效率成了有机太阳能电池的研究热点。论文主要通过在PM6:Y6体系的体异质结太阳能电池中掺入非富勒烯受体IT-M、ITIC-Th等来达到提升电池器件的光吸收与电池器件的载流子迁移效率的目的，并对器件性能的变化趋势与原因进行研究。  首先，通过对PM6:Y6体系体异质结太阳能电池的掺杂研究了电池器件对光吸收的增强。三元体异质结太阳能电池是通过结合两种不同带隙宽度的给体材料来拓宽电池器件的吸收光谱。论文探索了非富勒烯材料对二元电池的影响，希望利用非富勒烯受体材料来拓宽吸收光谱，增加光电流，同时利用合理的能级级联，提高器件开路电压，进而提高太阳能电池性能。  其次，针对有机太阳能电池中载流子的输运效率，本文选用不同非富勒烯受体材料作为掺杂，在研究相应器件性能的前提下探索载流子迁移率与能级匹配及材料本身特性之间的关系，并进行了改变掺杂比例的研究，以此寻找最优的掺杂。  最后，论文探究了不同工艺处理活性层对器件性能的影响，希望能在三元体异质结太阳能电池的基础之上改善器件的短路电流及开路电压，从而实现效率的进一步提升。  图片1  有机太阳能电池结构图 | |

1. 学位论文研究依据

|  |
| --- |
| **1.选题依据和研究意义**  能源是当今社会不可缺少一部分，是社会正常运作的必要保证。目前大部分人类消费的能源主要来自石油与煤炭，而其造成的污染已经对我们生存的家园造成了严峻的挑战。这就使开发清洁可靠的可再生能源成为必要。可再生能源中太阳能一直受到广泛关注，因为太阳能本身具有无害，洁净，取之不尽、用之不竭等等特点。然而，因为现有技术以及太阳能本身一些限制性条件，太阳能一直以来没有被人类社会广泛应用。太阳能每秒钟到达地面的能量高达80万千瓦，若把地球表面0.1%的太阳能转为电能，转变率5%，每年发电量就可达5.6×1012千瓦/小时。怎么将太阳能有效的利用起来，供人们可以直接使用和储存成为发展太阳能事业的关键。从1954年在贝尔实验室诞生第一块晶体硅太阳能电池到1986年双层有机太阳能电池结构，从无机太阳能电池到新型结构的有机太阳能电池，短短的几十年，太阳能电池的发展已经发生了翻天覆地的变化并且呈现出多元化[1-2]。  传统的无机太阳能电池因为具有较高的光电转换效率和稳定性已经被人们广泛应用于各个领域，可是由于其制造生产工艺的复杂，材料成本高，不够环保等限制了无机太阳能电池的研究发展，人们幵始对传统的无机太阳能电池提出了质疑。开发制造成本低又环保的新型太阳能电池成为当今一大热点问题。渐渐地，有机材料进入了人们的视线中，作为一种低成本的材料应用到太阳能电池中有望为太阳能电池发展带来变革。聚合物有机太阳能电池与无机太阳能电池相比具备了许多优势：材料来源广泛，种类多，成本低，材料本身主要由C、H、O三种元素组成，是自然界中含量最多的三种元素。这种有机电池技术中材料釆用的是有机材料，无毒且无重金属，对环境污染较低；材料合成以及器件制备过程有机太阳能电池比无机太阳能电池更加环保；有机太阳能电池制备工艺简单，并且可以实现大规模生产；聚合物太阳能电池具有柔性和轻量的特点，使有机太阳能电池可制备于柔性衬底上，使得应用领域空间更加广泛；聚合物太阳能电池在外观设计上也具有多样性，薄膜的大小、透明度以及颜色均可按需求选择[3-4]。  从结构方面来说，三元有机太阳能电池相比传统的二元体系有机太阳能电池具有一定的优势。通过合理的设计，在主体系中引入适当第三种材料，有源层的能级和吸收光谱能够得到调节[5]。能级的调节有助于提升有机太阳能电池的开路电压，进而提升电池的光电转换效率，同样，有源层吸收光谱的扩展能够增加其对太阳光子的捕获，提升短路电流[6-7]。此外，级联的能级结构可以促进载流子的传输，形貌的改善有益于激子的解离和载流子的收集，能量传递能够辅助激子解离，提高激子的解离效率[8]。借助三元策略的优势，目前三元太阳能电池最高效率已经达到16%以上[9]。  **2.国内外发展状况**  1958年，Kearns等人基于单层结构，选用MgPc作为活性层，制备了电压为0.2 V的首个有机太阳能电池[10]。  1986年，华裔科学家邓青云博士首次成功制备出了结构为ITO/CuPc/PV/Ag的双层小分子有机太阳能电池，其功率转换效率接近1%，使得有机太阳能电池的功率转换效率有了很大提升[11]。  1995年黑格尔等人发表了一篇聚合物太阳能电池的论文，首次提出了体异质结太阳能电池的概念，为有机太阳能电池的发展翻开了辉煌的一页[12]。  2005年，加州大学洛杉矶分校的Yang Yang和Li Gang等人通过控制溶剂挥发过程来控制P3HT聚合物分子的结晶和相分离，制备出能量转换效率达到4.4 %的体异质结聚合物太阳能电池[13]。  2007年，美国加州大学圣塔芭芭拉分校的Alan J. Heeger研究小组基于吸收光谱互补的P3HT和PCPDTBT，JSC=7.8 mA/cm2，VOC=1.24 V，FF=0.67，PCE=6.5 %[14]。  2007年，通过掺杂Rubrene，香港城市大学制备了效率为5.58%高性能器件[15]。  2008年，吉林大学提出并设计了具有V型结构的折叠型柔性有机太阳能电池，利用光反射原理实现了效率为2.1%的电池[16]。  2012年，Y. Yang等人采用串联结构结合两个光吸收互补的聚合物太阳能电池，达到了高达8.62 %的光电转化效率[17]。  2012年，华南理工大学曹庸课题组采用新型聚合物PTB7作为电子给体材料，采用聚合物电子传输材料PFN作为倒置结构聚合物太阳能电池的阴极缓冲层，制备出光电转化效率高达9.2 %的反型结构聚合物太阳能电池[18]。  2012年，Y. Yang等人采用串联结构结合两个光吸收互补的聚合物材料P3HT和PDTP-DFBT，制备出光电转化效率高达10.6 %的反型结构聚合物太阳能电池[19]。  2013年，中科院李永舫课题组通过层层自组装的溶液制备法工艺，制备出高填充因子（75 %）的小分子体异质结太阳能电池[20]。  2013年，Show-An Chen等人采用有C60掺杂的ZnO作为阴极缓冲层，吸收光谱较PTB7更宽的PTB7衍生物PTB7-Th作为电子给体材料，制备出光电转化效率高达9.35 %的反型结构聚合物太阳能电池[21]。  2014年，L. P. Yu等人通过在PTB7：PC71BM体系的太阳能电池中掺入新的给体材料PID2，制备出光电转化效率达到8.22%的正型结构三元太阳能电池[22]。  2016年，侯建辉课题组基于一种非富勒烯受体材料ITIC制备出了功率转换效率高达11.2%的有机太阳能电池，实现了材料、效率的双重突破[23]。  2017年，Houjianhui课题组用新的聚合物材料PBDB-T-SF与新的非富勒烯受体材料IT-4F结合，将器件的PCE提高到了13.1%[24]。  2018年，Huifeng Yao课题组将PTO2作为第三元掺入PBDB-TF:IT-4F体系中，将有机太阳能电池的效率推进到15.6%[25]。  2019年，Ming-Ao Pan等人在PBDB-T-2F：Y6体系中用加入PC71BM做第三元做出的有机太阳能电池效率超过了17%[26]。  **3.有机太阳能电池发展态势**  有机太阳能的电池的转换效率在最近突破了20%这一大关，虽然相对于传统的无机太阳能电池来说，效率这一方面仍然不是有机太阳能电池的优势。但简单的制作工艺，更为广泛和低廉的制作材料，以及可以制成柔性的特点。让其在与无机太阳能电池的竞争中逐渐占据优势地位。我们相信，在不久远的未来，随着人们对有机太阳能电池的机理认识不断加深，以及制作工艺的不断成熟。有机太阳能电池必将成功商业化，并成为人们使用清洁高效能源的优秀选择。  **4.主要参考文献**   1. J. Perelaer, P. Smith, C. Hendriks, A. van den Berg, U. Schubert, The preferential deposition of silica micro-particles at the boundary of inkjet printed droplets. Soft Matter, 2008, 4(5): 1072-1078. 2. Y. F. Zheng, R. F. Wu, J. Huang, Z. Q. Guan, J. S. Yu, Effect of in situ annealing on the performance of spray coated polymer solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013, 111: 200-205. 3. F. Krebs, Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93(4): 394-412. 4. F. Krebs, Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93(4): 394-412. 5. A. Abdellah, K. Virdi, R. Meier, M. Doblinger, P. Buschbaum, C. Scheu, P. Lugli, G. Scarpa, Successive spray deposition of P3HT/PCBM organic photoactive layers: Material composition and device characteristics. Advanced Functional Materials, 2012, 22(19): 4078-4086 6. Z. Q. Guan, J. S. Yu, J. Huang, L. Zhang, Power efficiency enhancement of solution-processed small-molecule solar cells based on squaraine via thermal annealing and solvent additive methods. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013, 109: 262-269 7. Z. Q. Guan, R. F. Wu, Y. Zang, J. S. Yu, Small molecule dye rubrene doped organic bulk heterojunction solar cells. Thins Solid Films, 2013, 539: 278-283 8. J. Huang, Y. G. Qi, H. Wang, J. S. Yu, Low roll off radiation efficiency of charge transfer state excitons based on organic photovoltaic and electroluminescent integrated device. Applied Physics Letters, 2013, 102(18):183302 9. Achieving over 16% efficiency for single-junction organic solar cells[J]. Science China(Chemistry), 2019, 62(06):100-106. 10. Z. Q. Guan, R. F. Wu, Y. Zang, J. S. Yu, Small molecule dye rubrene doped organic bulk heterojunction solar cells. Thins Solid Films, 2013, 539: 278-283 11. J. Huang, Y. G. Qi, H. Wang, J. S. Yu, Low roll off radiation efficiency of charge transfer state excitons based on organic photovoltaic and electroluminescent integrated device. Applied Physics Letters, 2013, 102(18):183302 12. M. Y. Chan, S. L. Lai, M. K. Fung, C. S. Lee, and S. T. Lee, Doping-induced efficiency enhancement in organic photovoltaic devices. Applied Physics Letters, 2007, 90(2):023504 13. Y. H. Zhou, F. L. Zhang, K. Tvingstedt, W. J. Tian, and O. Inganäs, Investigation on polymer anode design for flexible polymer solar cells. Applied Physics Letters, 2008, 92(23): 233308 14. L. T. Dou, J. B. You, Y. Yang, et a1., Tandem polymer solar cells featuring a spectrally matched low-bandgap polymer. Nature Photonice, 2012, 6(3):180-185 15. G. Yu, J. Gao, J. C. Humrnelen, F. Wudl, A. J. Heeger, Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. Science, 1995, 270(5243): l789-1891 16. G. Li, V. Shortriya, J. S. Huang, et al., High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. Nature Materials, 2005, 4(11): 864-868 17. J. Y. Kim, Lee K, N. E. Coates ,et al., Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing. Science, 2007, 317(5835): 222-225 18. Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, Y. Cao, Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. Nature Photonice, 2012, 6(9): 591-595 19. J. B. You, L. T. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C. C. Chen, J. Gao, G. Li, Y. Yang, A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency. Nature Communications, 2013, 4: 1446 20. Y. Lin, L. Ma, Y. Li, Y. Liu, D. Zhu, X. Zhan, Small-molecule solar cells with fill factors up to 0.75 via a layer-by-layer solution process. Advanced Energy Materials, 2013, 4(1):1300626 21. S. H. Liao, H. J. Jhuo, Y. S. Cheng, S. A. Chen, Fullerene derivative-doped zinc oxide nanofilm as the cathode of inverted polymer solar cells with low-bandgap polymer (PTB7-Th) for high performance. Advanced Materials, 2013, 25(34): 4766-4771 22. L. Y. Lu, T. Xu, W. Chen, E. S. Landry, L. P. Yu, Ternary blend polymer solar cells with enhanced power conversion efficiency. Nature Photonics,2014, 8(9): 716-722 23. Chen W, Zhang Q. Recent progress in non-fullerene small molecule acceptors in organic solar cells (OSCs)[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(6). 24. W. Zhao et al., "Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells," J Am Chem Soc, vol. 139, no. 21, pp. 7148-7151, May 31 2017. 25. Cui Y , Yao H , Hong L , et al. Achieving Over 15% Efficiency in Organic Photovoltaic Cells via Copolymer Design[J]. Advanced Materials, 2019. 26. Pan M A , Lau T K , Tang Y , et al. 16.7%-efficiency ternary blended organic photovoltaic cells with PCBM as the acceptor additive to increase the open-circuit voltage and phase purity[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7. |

1. 学位论文研究计划及预期目标

|  |
| --- |
| **论文拟解决的关键问题：**  （1）探讨三元体异质结太阳能电池的工作机理；  （2）研究在掺入小分子非富勒烯材料IT-M后的三元体异质结太阳能电池相对不掺杂的二元太阳能电池性能的提升，并通过掺杂浓度的改变，寻找最优掺杂比例。  （3）研究在掺入小分子非富勒烯材料ITIC-Th后的三元体异质结太阳能电池相对不掺杂的二元太阳能电池性能的提升，并通过掺杂浓度的改变，寻找最优掺杂比例。  最终目标：  论文拟解决的最终目标是通过调控器件制备过程中的浓度，热退火温度，溶液处理选用的溶剂等参数，最终获得有明显效率提升的三元体异质结太阳能电池。  **采取的主要理论：**  基于半导体的异质结或金属半导体界面附近的光生伏特效应以及有机太阳能电池的发光原理。实验中,利用有机光电池的等效电路分析电池的内在电学性质。利用活性层材料能级的梯度排列、光谱的相互吸收以及Forster能量传递原理来解释三元体异质结太阳能电池激子输运的能量传递方式。  **本论文的技术路线为：**  （1）从理论分析入手，结合相关的基础论文和器件模型，确定本实验的中有机太阳能电池的器件结构、功能材料、选用的溶剂及实验工艺。  （2）利用实验室的现有设备，选取蒸镀、旋涂相结合的办法制备具体的有机太阳能电池器件。  （3）从器件性能角度出发，研究不同掺杂浓度对器件性能的影响，结合相关模型和理论，分析三元体异质结太阳能电池载流子输运机理。同时研究了溶剂退火和热退火工艺对改善成膜形貌和器件性能的改善。  **实施方案1：**   1. ITO玻璃基片的清洗 2. 电子传输层ZnO薄膜的制备 3. 活性层PM6:IT-M:Y6混合薄膜的制备 4. 活性层处理工艺 5. 阳极缓冲层MoO3薄膜以及Ag电极的制备 6. 器件性能的测试以及表面形貌的分析   **实施方案2：**   1. ITO玻璃基片的清洗 2. 电子传输层ZnO薄膜的制备 3. 活性层PM6:ITIC-Th:Y6混合薄膜的制备 4. 活性层处理工艺 5. 阳极缓冲层MoO3薄膜以及Ag电极的制备 6. 器件性能的测试以及表面形貌的分析 |
| **研究计划的可行性：**  从结构方面来说，三元有机太阳能电池相比传统的二元体系有机太阳能电池具有一定的优势。通过合理的设计，在主体系中引入适当第三种材料，有源层的能级和吸收光谱能够得到调节。能级的调节有助于提升有机太阳能电池的开路电压，进而提升电池的光电转换效率，同样，有源层吸收光谱的扩展能够增加其对太阳光子的捕获，提升短路电流。此外，级联的能级结构可以促进载流子的传输，形貌的改善有益于激子的解离和载流子的收集，能量传递能够辅助激子解离，提高激子的解离效率。而本课题在二元体系中掺入的非富勒烯材料理论上能够满足能级级联条件与拓展光谱吸收的效果，同时实验室条件也落实完善，从而有较好的可行性。  **实验室条件落实情况：**  实验室设施齐全，拥有蒸镀设备及旋涂设备，可在手套箱中操作实验从而避免有活性层与大气直接接触，同时基础测试设施运作良好，可以测量太阳能电池的基本参数，吸收和外量子效率（EQE）。  **可能存在的问题：**  PM6：Y6体系有机太阳能电池器件的稳定性不高，实验效果受天气影响大，实验难以重复。实验室缺乏薄膜形貌表征和光谱分析的仪器。  **解决办法：**  可以通过严格控制实验过程来提升器件稳定性，尽量选择良好的天气状况进行实验。通过与外单位合作可以完成薄膜的表征及光谱分析。 |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **3.研究计划及预期成果** | | |
| 研  究  计  划 | 起止年月 | 完成内容 |
| 2019.11~2020.1 | 文献阅读，制定研究计划 |
| 2020.2~2020.4 | 设计实验,探讨和优化实验工艺 |
| 2020.5~2020.8 | 进行实验，收集和分析数据 |
| 2020.9~2021.12 | 撰写论文 |
|  |  |
| 预  期  创  新  点  及  成  果  形  式 | **预期创新点：**  （1）论文在分析了薄膜表面形貌，有源层的吸收以及能级排布等因素对有机太阳能电池的影响的前提下，创造性地在基于PM6:Y6体系中掺入更多元形成多元体异质结有机光电器件，添加能级级联和吸收波峰互补的IT-M与ITIC-Th对于提升器件性能有着重要的作用。  （2）为进一步提升PM6:Y6的性能，论文研究了热退火和溶液处理对器件性能的影响，探究活性层处理工艺对器件表面形貌的影响。  **成果形式：**  1.制成高性能OPV器件。  2.发表1篇SCI学术论文。  3.申请国家发明专利1~2项。  4.硕士学位论文。 | |

1. 开题报告审查意见

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 1.导师对学位论文选题和论文计划可行性意见，是否同意开题： | | | |
| 导师（组）签字： 年 月 日 | | | |
| **2.开题报告考评组意见** | | | |
| 开题日期 |  | 开题地点 |  |
| 考评专家 |  | | |
| 考评成绩 | 合格 票 基本合格 票 不合格 票 | | |
| 结 论 | □通过 □原则通过 □不通过  **通过：**表决票均为合格  **原则通过：**表决票中有1票为基本合格或不合格，其余为合格和基本合格  **不通过：**表决票中有2票及以上为不合格 | | |
| 考评组对学位论文的选题、研究计划及方案实施的可行性的意见和建议： | | | |
| 考评组签名：  年 月 日 | | | |
| **3.学院意见：** | | | |
| 负责人签名： 年 月 日 | | | |