

Zahner 光电化学测试系统

ZAHNER

CPMPS



环球分析测试仪器有限公司

目录

1 前言	3
2 Zahner 光电化学测试系统	3
2.1 CIMPS 基本系统	3
2.1.1 CIMPS-CLV	5
2.2 CIMPS 系统的扩展	5
2.2.1 CIMPS-ABS	6
2.2.2 CIMPS-PCS/IPCE	6
2.2.3 CIMPS-DTR	8
2.2.4 CIMPS-EMIT	9
2.2.5 CIMPS-FIT	9
2.3 CIMPS 测试系统的原理和优势	10
3 评价太阳能电池的主要参数	12
3.1 EIS、PEIS	13
3.2 IMPS 和 IMVS	13
3.3 填充因子(FF)	13
3.4 开路电压(V_{oc})、短路电流(J_{sc})	14
3.5 最大输出功率(P_m)、转化效率(η)	14
3.6 电子收集时间(τ_c)、电子收集效率(η_c)、电子扩散系数(D_n)和扩散长度	14
4 结论	15

1 前言

光电化学是当前十分活跃的研究领域。所谓光电化学过程，就是光作用下的电化学反应，即分子、离子及固体等吸收光使电子处于激发态而产生的电荷传递过程。正如电化学反应一样，光电化学反应体系也伴随着电流的流动。通常研究在电化学体系中涉及光能和化学能互相转换的各种过程，其中最常见的是通过光电化学反应把光能转变成化学(或电)能并伴随有在光照下的电化学电池中出现光电流的过程，及其逆过程即化学(或电)能转换为光能(电致化学发光)。

Zahner 公司的 CIMPS 测试系统是基于 Zennium 或 IM6 电化学工作站并扩展专用的软硬件，被称为强度调制光电流谱(IMPS)和强度调制光电压谱(IMVS)。通过光电化学测试，可得出电子收集时间、电子收集效率、电子扩散系数和扩散长度等主要参数。

2 Zahner 光电化学测试系统

Zahner 的可控强度调制光电化学测试系统(简称 CIMPS)，其最大的优势在于采用闭环控制技术调节和控制光强，从而避免了温度、时间、环境等各种因素的变化或者光源老化等原因造成实际光强不稳定带来的测量误差。

2.1 CIMPS 基本系统

一套基本的 CIMPS 系统主要由五部分组成，包括：电化学工作站主机、外置恒电位仪、光感放大反馈系统、光源和光具座。如图 1 所示。而根据电化学



图 1 基本 CIMPS 测试系统

工作站和外置恒电位仪的不同，CIMPS 基本系统有四种不同的配置，如表 1 所示。

表 1 CIMPS 基本系统的四种不同配置

CIMPS-1	<ul style="list-style-type: none"> ● Zennium 电化学工作站 ● XPOT 外置恒电位仪($\pm 500\text{mA}$, $\pm 10\text{V}$) ● EPC42 控制模块 ● 光具座, 传感器, 光感放大反馈系统 ● CIMPS 及 Thales 软件
CIMPS-2	<ul style="list-style-type: none"> ● Zennium 电化学工作站 ● PP211 外置恒电位仪($\pm 10\text{A}$, $\pm 20\text{V}$) ● EPC42 控制模块 ● 光具座, 传感器, 光感放大反馈系统 ● CIMPS 及 Thales 软件
CIMPS-3	<ul style="list-style-type: none"> ● IM6 电化学工作站 ● XPOT 外置恒电位仪 ● EPC42 控制模块 ● 光具座, 传感器, 光感放大反馈系统 ● CIMPS 及 Thales 软件
CIMPS-4	<ul style="list-style-type: none"> ● IM6 电化学工作站 ● PP211 外置恒电位仪 ● EPC42 控制模块 ● 光具座, 传感器, 光感放大反馈系统 ● CIMPS 及 Thales 软件

CIMPS 基本系统可进行如下测试：

1、标准太阳能电池测试

- | | |
|-------------|-------------|
| (1) 最大输出功率; | (2) 填充因子; |
| (3) 转换效率; | (4) 开路电压; |
| (5) 短路电流; | (6) 电子收集时间; |
| (7) 电子收集效率; | (8) 电子扩散系数。 |

2、静态光电传输函数

- | | |
|---------------------------|---------------------|
| (1) 静态光电压 vs. 光强曲线; | (2) 静态光电流 vs. 光强曲线; |
| (3) 恒定光强下静态光电流 vs. 池电压曲线。 | |

3、动态光电传输函数

- | | |
|--------------------|--------------------|
| (1) 动态光电流效率(IMPS); | (2) 动态光电压效率(IMVS)。 |
|--------------------|--------------------|

4、时间域测试

- (1) 恒定光强，光电压 vs.时间； (2) 定光强，光电流 vs.时间。

5、光强度瞬态变化测试

- (1) 瞬态光强变化条件下测量光电压 vs.时间；
(2) 瞬态光强变化条件下测量光电流 vs.时间。

6、电荷抽取，斩光伏安法

2.1.1 CIMPS-CLV

斩光伏安法(Chopped Light Voltammetry)，简称 CLV，可用于研究液晶材料的变色：在液晶材料上加电压，电压变化时液晶材料的颜色也会发生变化。对于光源的选择一般都会选用白色光源，因为白光的开关速度快。图 2 为 CIMPS-CLV 测试结果示意图。

液晶材料的变色通过 CIMPS-CLV 或 CIMPS-ABS 都能实现，但是两者是有区别的：

- 1、CIMPS-CLV 的光电化学池不透光；
- 2、CIMPS-ABS 的光电化学池透光。

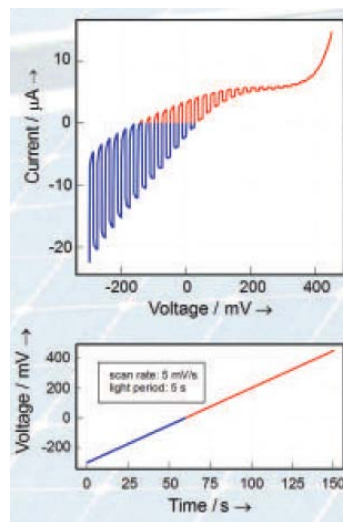


图 2 CIMPS-CLV 测试结果示意图

2.2 CIMPS 系统的扩展

除了上述的 CIMPS 基本系统，CIMPS 的扩展性非常强大，可将 CIMPS 的

应用扩展到吸收光谱、发射光谱、光电转化效率、动态透射/反射及瞬态响应测试等。

2.2.1 CIMPS-ABS

将 CIMPS 系统扩展到电致变色过程的检测和材料筛选。CIMPS 配套有 UV-VIS-IR 光谱仪，两个相同的 PECC-2 光电化学池安装在可自动切换的滑轨上(其中一个为测量池，另一个为参比池)，1 个高光强白色光源(LED 或钨灯光源)。根据光电化学池电压、电流或时间等参数的系列变化自动测量光谱。

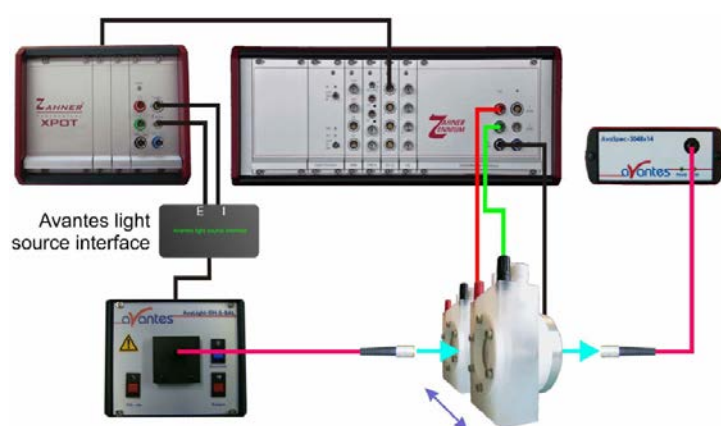


图 3 CIMPS-ABS 示意图

图 3 为 CIMPS-ABS 装置示意图。外置恒电位仪控制光源，电化学工作站主机控制光电化学池。用 EIS 的扰动来控制 PECC 电压，可同时得出谱图和 EIS，但是此时的扰动和 EIS 是不一样的，扰动会很大。光源背侧有快门键控制光的入射与遮挡，光电化学池两端的光纤需在一条水平线上，否则会严重影响测试结果。

CIMPS-ABS 可现实的测试方法有：

- (1) 吸收光谱 vs. 电压；
- (2) 吸收光谱 vs. 电流；
- (3) 吸收光谱 vs. 时间；
- (4) 用户自定义吸收光谱系列测量。

2.2.2 CIMPS-PCS/IPCE

CIMPS-系统是基于特殊的可调波长光源进行测量的，提供了光谱分辨率的

入射光转换效率和一整套光谱电化学测量技术。CIMPS 系统的 FRA 可被配置成锁相模式，这使得第三方斩光控制器和单色光控制器能够与 CIMPS 系统一起使用。

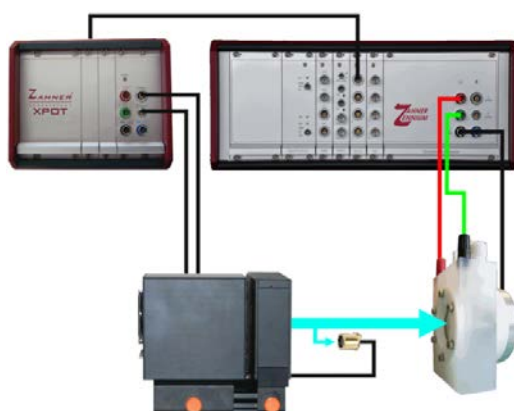


图 4 CIMPS-PCS/IPCE 示意图

图 4 为 CIMPS-PCS/IPCE 示意图，外置恒电位仪控制光源，光源前方有单色仪，电化学工作站主机控制光电化学池。可进行太阳能电池的光电转化效率等。IPCE 表示单位时间内外电路产生的电子数与单位时间内的入射光子数之比。可用式(1)计算 IPCE:

$$\phi(\omega) = \frac{j(\omega)}{qI_0} = \frac{\alpha}{\alpha + \gamma} \cdot \frac{e^{\gamma d} - e^{-\gamma d} + 2\alpha \frac{e^{-\alpha d} - e^{-\gamma d}}{\gamma - \alpha}}{e^{\gamma d} - e^{-\gamma d}} \quad \text{式(1)}$$

其中， α : 吸收系数； q : 电子电量； I_0 : 入射光通量； d : 薄膜厚度； $j(\omega)$: 交流光电流； γ : 电子的有效扩散系数。

CIMPS-PCS 核心应用技术是 430nm~730nm(TLS)、365nm~1020nm(TXLS) 或者用户自定义的 UV/IR 波长范围内对有机或染料敏化太阳能电池的测量入射光量子转换效率 (IPCE)。像其它 CIMPS 光源一样，TLS 光源同样是基于先进的 LED 阵列技术。马达带动阵列变化，实现连续可调。同时滤光片和光强检测器都被整合到同一个黑盒中。

CIMPS-PCS/IPCE 可实现的测试方法有:

- (1) 光电流 vs. 波长(PCS);
- (2) 入射光量子转化效率(IPCE)。

2.2.3 CIMPS-DTR

某些物理系统在外加电压和电流影响下其光学特性会发生变化。这种现象在电子显示器、智能玻璃、电子报纸和电致变色器件等领域已经产生了巨大的经济重要性，是目前高科技所关注的。

对大多数应用来说，除了颜色变化以外，重要的是动态特性的变化。如开关时间对显示器和调制控制是非常重要的，智能玻璃的反应时间是根据物质传输过程、氧化还原反应过程或者物质结构重组过程等动态特性来确定的，这些变化均会产生光学变化。动态透射-反射(DTR)传输函数分析，也称为光学阻抗谱(OIS)，是伴随着电化学阻抗谱(EIS)理论而出现的。电化学阻抗谱中基本的传输函数是由电压和电流之间的关系得到的。在 DTR 测量过程中，与 EIS 测量过程相同的是在样品上施加直流偏置电压（或电流）以及小振幅扰动测试信号；与 EIS 测量不同的是，试样由恒定光强 P 光源照射，记录的透射或反射光强 P^* 是根据是电激发信号的扰动所引起的响应信号。动态 DTR 传输函数是根据响应的调制信号（相对光强度变化 $P^*/P=TR$ ）与扰动激发电压或电流信号之间的关系而计算得到的（激发信号与恒电位或恒电流工作模式有关）。

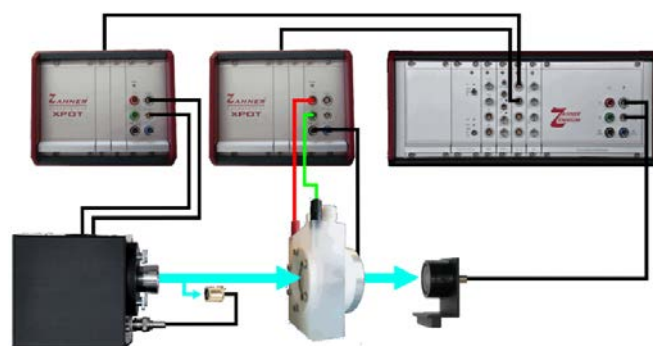


图 5 CIMPS-DTR 示意图

图 5 为 CIMPS-DTR 示意图，该套装置包含两个外置恒电位仪，其中一个控制光源，另一个控制光电化学池电压，电化学工作站主机与光强传感器相连。测量反射时，PECC 需倾斜 45° 角，光强传感器也需相应变换位置。

CIMPS-DTR 可实现的测试方法有：

- (1) 动态透射/反射谱 vs. 频率；
- (2) 静态透射/反射谱 vs. 电荷；

- (3) 静态透射/反射谱 vs. 电压;
- (4) 静态透射/反射谱 vs. 时间。

2.2.4 CIMPS-EMIT

CIMPS-EMIT 将 CIMPS 的应用范围扩展到 OPV, LED, OLED 检测等。该系统附加 UV-VIS-IR 光谱仪来实现发射光谱测量。对于整体发射光测量,需另外配 NIST 追踪标定的光强检测器。



图 6 CIMPS-EMIT 示意图

图 6 为 CIMPS-EMIT 示意图,该装置有两种型号分别为: CIMPS-EMIT1 和 CIMPS-EMIT2。两者的区别在于:

(1) CIMPS-EMIT1 的光谱仪为 ILT-950, ILT-950 接收面积大,且可与 ABS 共享;

(2) CIMPS-EMIT2 的光谱仪为新型光纤微型光谱仪。入射端和接收端的光纤一定要在同一水平面对齐,否则无法测量。

CIMPS-EMIT 可实现的测试方法有:

- (1) 光发射时电压电流特性(PVI);
- (2) 光谱分辨率的 PVI。

2.2.5 CIMPS-FIT

CIMPS-FIT 将 CIMPS 扩展到对半导体、有机太阳能电池、染料敏化太阳能电池做高速动态特性检测。对于高速响应过程如以硅为基底的材料或单晶硅半导

体太阳能电池，或由于在有机太阳能电池内具有薄层结构，标准的 CIMPS 软件中“Intensity Transients”功能的时间分辨率不能满足要求，在这种体系中光电荷扩散和迁移时间常数非常快以致标准的 CIMPS 系统无法实现测量。Zahner 公司的 CIMPS-fit 系统可提供高速瞬态响应信号测量，将时间测量分辨率达到 50ns。

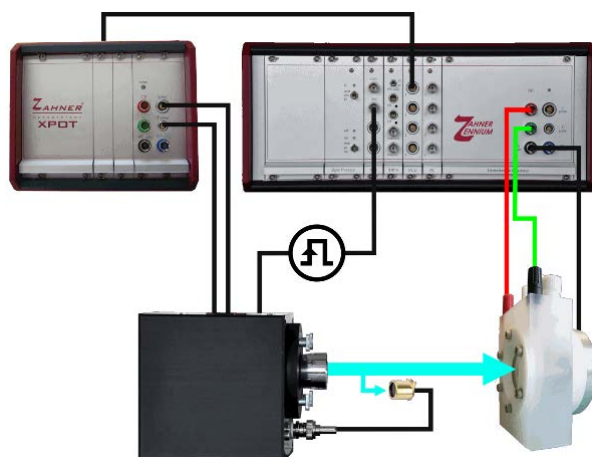


图 7 CIMPS-FIT 示意图

图 7 为 CIMPS-FIT 示意图。TR8M 与电化学工作站主机及 EPC42 卡扩展的外置恒电位仪进行内部通讯。双通道 TR8M 扩展卡的最高采样速率为 20MHz。

由 CIMPS 系统控制外置恒电位仪使光源发光强度瞬态变化，这种工作模式下光源的开关时间常数典型值小于 80ns（光关断时间），通常可达到 1 μ s。电化学工作站主机控制光电化学池采集电压及电流信号。信号从仪器内部线路传输到 TR8M 卡。

2.3 CIMPS 测试系统的原理和优势

IMPS 和 IMVS 类似于 EIS 原理，是利用光源在一定频率范围内进行光强度调制而得到的频谱，如图 8。CIMPS 使用的是发光二极管，它与激光不同，LED 不需要高调制能量，避免了高电压对小信号的干扰假象。

CIMPS 是专门为上述目的设计的第一个全套光电化学测试系统。与文献描述的 IMPS 系统相比，Zahner 做出了重要改进：一个控制回路完成光强度的调整和调制，使得光强度极其稳定，自动对比光强度设定值和检测的光强度，消除了光源非线性、老化及温度漂移等影响因素。另外，CIMPS 提供自动光强度校准，

图 9 是传统 IMPS 和 Zahner CIMPS 的对比。和传统的光电化学测试系统相比，Zahner CIMPS 具有绝对的优势，见表 2。

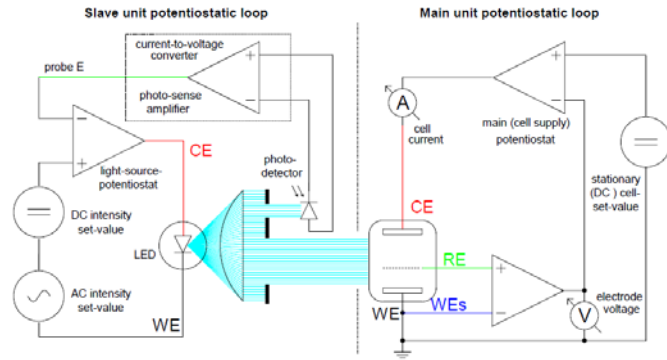


图 8 CIMPS 原理图

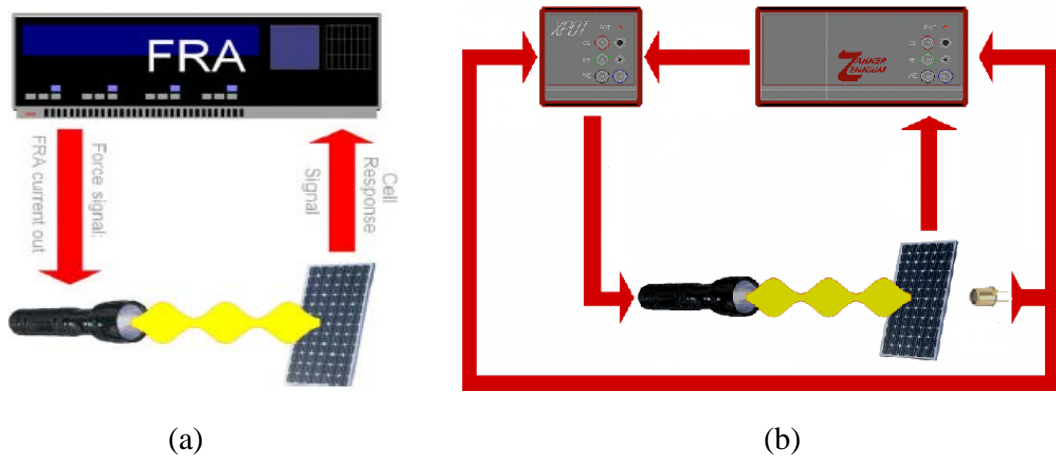


图 9 传统 IMPS(a)和 Zahner CIMPS(b)的对比

表 2 Zahner CIMPS 的优势

传统 IMPS	Zahner CIMPS
设备简单	设备精密
IMPS、IMVS、EIS	CIMPS、CIMVS、EIS、PEIS
非闭环	全系统闭环
光照强度无法校准	光照强度可校准
真实强度 \neq 光照强度，且无法检测	光照强度通过传感器检测
重现性低	重现性高

3 评价太阳能电池的主要参数

CIMPS 光电化学测试系统的主要研究对象是太阳能电池。太阳能电池是通过光电效应或者光化学效应直接把光能转化成电能的装置。经过近几十年来的发展,染料敏化太阳能电池(DSC)成为了研究热点。图 10 是染料敏化太阳能电池示意图,其光电转换机理为:

- (1) 太阳光照射到电池上,基态染料分子吸收太阳光能量被激发,染料分子中的电子受激跃迁到激发态;
- (2) 激发态中的电子快速注入到导带中;
- (3) 电子在膜中迅速传输,在导电基片上富集,通过外电路流向对电极;
- (4) 处于氧化态的染料分子与电解质溶液中的电子供体发生氧化还原反应而回到基态,染料分子得以再生;
- (5) 在对电极附近,电解质溶液得到电子而还原。

DSC 是新型光化学太阳能电池,且成本低、制作工艺简单。DSC 主要由透明导电玻璃、纳米 TiO_2 多孔半导体薄膜、染料敏化剂、电解质和对电极组成。研究者大多从以下几个方面来评价太阳能电池或材料的性能:

- (1) EIS、PEIS
- (2) IMPS、IMVS
- (3) I-V 曲线
- (4) FF、 J_{sc} 、 V_{oc} 、 η
- (5) 电子收集时间、电子收集效率、电子扩散系数
- (6) 电荷抽取

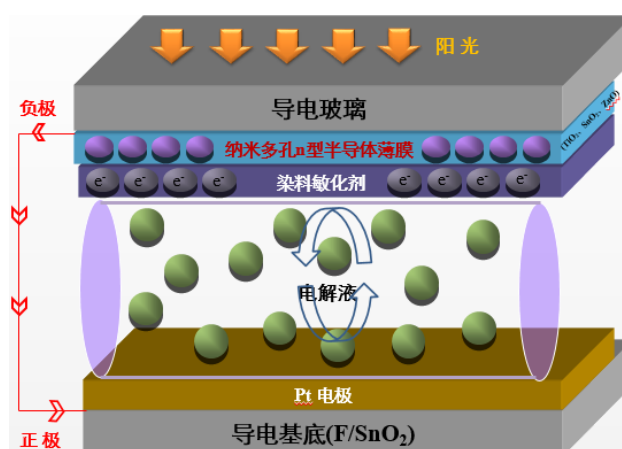


图 10 DSC 原理示意图

3.1 EIS、PEIS

利用 Zahner CIMPS 光电化学测试系统可进行太阳能电池的 EIS 和 PEIS 测试，图 11 是 EIS 和 PEIS 在太阳能电池中的示意图，可以看出 EIS 和 PEIS 研究电荷在两个薄层中的传输和多个界面电子转移的过程，获得电荷传输和电子在 dyed-TiO₂/EL 界面、EL/Pt-TCO 界面转移信息。

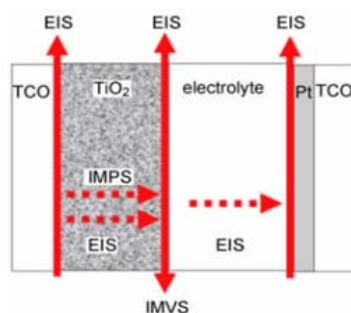


图 11 EIS 和 PEIS 研究示意图

3.2 IMPS 和 IMVS

IMPS 和 IMVS 的原理是先通过光照或施加偏压使 DSC 处于稳态，然后对其施加一个微扰来研究体系响应与微扰之间的关系。由图 10 可以看出，IMPS 是研究电子在 TiO₂ 薄膜中的传输过程，IMVS 是研究 dyed-TiO₂/EL 界面的电子转移过程。

3.3 填充因子(FF)

填充因子是获得最大输出功率点上的电流电压乘积与闭路电流和开路电压乘积之比。FF 是恒量太阳能电池输出特性的重要指标，其值越大表示太阳能电池的输出功率越大。串、并联电阻对填充因子有较大影响。串联电阻越大，短路电流下降越多，填充因子也随之减少的越多；并联电阻越小，这部分电流就越大，开路电压就下降的越多，填充因子随之也下降的越多。

$$FF = \frac{(I \times V)_{\max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad \text{式(2)}$$

3.4 开路电压(V_{oc})、短路电流(J_{sc})

开路电压(V_{oc})是将太阳能电池置于 100 mW/cm^2 的光源照射下，在两端开路时，太阳能电池的输出电压值。

短路电流(J_{sc})是将太阳能电池置于标准光源的照射下，在输出端短路时，流过太阳能电池两端的电流。

3.5 最大输出功率(P_m)、转化效率(η)

太阳能电池的工作电压和电流是随负载电阻而变化的，将不同阻值所对应的工作电压和电流值做成曲线就得到太阳能电池的伏安特性曲线。如果选择的负载电阻值能使输出电压和电流的乘积最大，即可获得最大输出功率。

外部回路上连接最佳负载电阻时的最大能量转化效率，等于太阳能电池的输出功率与入射到太阳能电池表面的能量之比。

3.6 电子收集时间(τ_c)、电子收集效率(η_c)、电子扩散系数(D_n)和扩散长度

IMPS 和 IMVS 是一种频域技术，输入信号由一束稳定的背景光信号和一束正弦调制的小幅扰动信号，两部分叠加同时作用于研究对象。输出信号是相应稳态光电流和调制光电流(短路状态)，或稳态光电压和调制光电压(开路状态)，通过比较输入信号与输出信号振幅和相位的频率响应来研究界面动力学过程。描述电子动力学过程主要有四个参数：电子收集时间、电子收集效率、电子扩散系数和扩散长度等。在背景入射光的作用下，电子传输过程处于稳定状态，在小振幅调制光的扰动下依然可以看作常数，这给分析电子传输动力学过程带来极大方便。扩散长度指少数载流子扩散长度，反映了少数载流子的寿命。扩散长度越长，说明少数载流子寿命越长，材料缺陷越少，质量高。太阳能电池的量子效率和转换效率也就越高。它是反映半导体材料质量很重要的一个参数。

电子收集效率(η_c)的计算公式为：

$$\eta_c = 1 - (\tau_c/\tau_r) \quad \text{式(3)}$$

电子扩散系数(D_n) 的计算公式为:

$$D_n = L_2/2.35\tau_c \quad \text{式(4)}$$

4 结论

(1) Zahner CIMPS 光电化学测试系统是世界最先进的太阳能材料评价系统, 其优势在于: 全系统闭环控制, 避免了外界因素及光源老化等问题对系统的影响。光强通过传感器检测校准, 实验重现性高。

(2) Zahner CIMPS 有强大的扩展功能:

- ① CIMPS-ABS
- ② CIMPS-PCS/IPCE
- ③ CMPS-DTR
- ④ CIMPS-EMIT
- ⑤ CIMPS-FIT

(3) CIMPS 基本系统及扩展装置通过测量以下一些主要参数来评价太阳能材料的性能:

- ① EIS、PEIS
- ② IMPS、IMVS
- ③ I-V 曲线
- ④ FF、Jsc、Voc、 η
- ⑤ 电子收集时间、电子收集效率、电子扩散系数和扩散长度
- ⑥ 电荷抽取