

基于 ZnPc/C₆₀ 太阳能电池的光生电流研究*

吴甲奇¹⁾²⁾ 李文佳¹⁾²⁾ 席曦²⁾³⁾ 孟庆蕾²⁾⁴⁾ 季静佳²⁾⁴⁾ 顾晓峰³⁾ 李果华^{1)4)†}

1) (江南大学理学院, 无锡 214122)

2) (尚德太阳能电力有限公司, 无锡 214028)

3) (江南大学物联网工程学院, 无锡 214122)

4) (江苏(尚德)光伏技术研究院, 无锡 214028)

(2010年8月8日收到; 2010年9月28日收到修改稿)

本研究采用真空蒸镀法制备了 ZnPc(20 nm)/C₆₀(10 nm) 电池, 推导了该类型电池的光生电流表达式, 并讨论了在光强和有效偏压恒定条件下的演变形式, 实验结果证明理论分析是正确的. 分析发现, 小分子电池的短路电流密度随光强基本呈直线关系增长, 决定此种关系的主因之一是有效偏压. 100 °C, 20 min 的最佳退火工艺, 将电池的短路电流密度提高了 43.8%, 将其衰减常数从 5.6 h 提高到 22.2 h. 本文认为, 接触界面态和串联电阻的减小是电池电流水平提升的主要原因.

关键词: 短路电流密度, 光强, 有效偏压, 退火

PACS: 88.40.jr, 73.61.-r, 72.20.Jv

1. 引言

ZnPc 材料具有和 CuPc 相近的吸收峰且吸收谱相对较宽, 同时其激子扩散长度比后者的长, 有研究认为可以达到 $30 \pm 10 \text{ nm}$ ^[1]. 所以最近几年以 ZnPc 为材料的电池结构研究逐渐活跃起来^[2-5]. C₆₀ 作为一种良好的电子受体材料, 自 Sariciftci 的研究之后便广泛用于有机太阳能电池领域^[6].

尽管有机太阳能电池的效率记录不断取得突破, 但同无机电池和染料电池相比差距还是很明显的^[7]. 由于激子扩散长度短、载流子迁移率低、有源层界面态缺陷大等特有的原因, 有机电池的短路电流一直处于较低水平, 从而限制了其转换效率的提升和寿命的提高^[3,5,6]. 学界关于聚合物材料电池的电流研究相对活跃, 但关于小分子材料电池的电流分析则鲜有报道. 本文基于 ZnPc/C₆₀ 电池, 较为完整地研究了小分子电池的电流规律.

2. 实验

2.1. 实验材料及设备

实验材料主要有 ITO 玻璃、ZnPc (ACROS ORGANICS 公司, 纯度 98%)、C₆₀ (东京化学工业株式会社, 纯度 99.5%)、LiF、铝及若干清洗用的化学药品(图 1). 主要设备有蒸发成膜用的真空镀膜机、校准膜厚的椭偏仪 (Gaertner)、测试电性能的源表 (Keithley2400)、退火用的鼓风烘箱.

2.2. 实验过程

实验先利用光刻法在 ITO 玻璃上形成所需的电极图案, 然后依次用丙酮、无水乙醇和去离子水将 ITO 玻璃清洗干净. 将光刻完成并清洗干净的玻璃基片放入紫外臭氧箱进行预处理, 以改变 ITO 电极的功函数^[8]; 将处理后的基片安装在带有掩模板的蒸发基板上; 然后依次蒸镀 ZnPc, C₆₀ 薄膜, 最后蒸发修饰层 LiF 和铝电极. 蒸发 ZnPc, C₆₀ 和 LiF 的真

* 教育部留学回国人员科研启动基金(批准号: 教外司留[2008]890)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: guohua_li55@yahoo.com

空度均在 4×10^{-3} Pa 以上, 蒸发铝电极在 3×10^{-3} Pa 以上. 电池的结构示意图如图 2 所示.

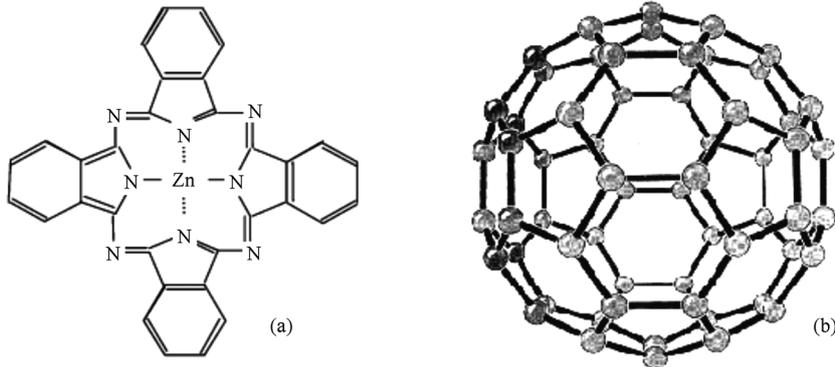


图 1 实验材料分子结构图: (a) ZnPc; (b) C₆₀

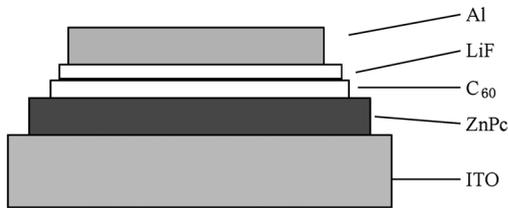


图 2 ZnPc/C₆₀ 电池结构示意图

3. 结果与分析

3.1. 实验结果

实验制得的电池结构为 ITO(220 nm)/ZnPc(20 nm)/C₆₀(10 nm)/LiF(1nm)/Al(100 nm), 测试结果显示, 该结构电池具有普遍一致的电性能特征. 所有测试均在室温(25 °C 左右)下进行, 大气质量为 AM1.5G, 光照强度分别取 0, 400, 600, 800, 1000, 1200 W/m² 等六个测试点.

3.2. 理论分析和公式推导

有机电池的电流取决于光子的吸收、激子的扩散与分离、载流子的输运和收集等物理过程, 当然还包括载流子的复合等反向过程. 增大光强使短路电流密度增大的原因是: 光强增大则照射到电池表面单位面积上的光子数增加, 电池吸收的光子数必然增多, 产生更多的激子; 于是扩散至 ZnPc/C₆₀ 界面的激子数目增多, 激子在界面处被内建电场分离, 产生更多的空穴和电子, 并分别被正负电极收集, 于是电流增大.

定义电池的光生电流密度 J_{ph} 等于光照电流密度 J 与暗电流密度 J_D 之差, 即 $J_{ph} = J - J_D$. 若忽略载流子的复合, 仅考虑漂移和扩散作用, 则有^[9]

$$\begin{aligned} J_{ph} &= J_n + J_p, \\ J_n &= nq\mu_n F + qD_n \frac{dn}{dx}, \\ J_p &= pq\mu_p F + qD_p \frac{dp}{dx}, \end{aligned} \quad (1)$$

其中, F 表示结区内的电场强度, n, p 分别是电子和空穴的浓度, μ_n, μ_p 分别是电子和空穴的迁移率, D_n, D_p 分别是电子和空穴的扩散长度, 且它们服从爱因斯坦关系式 $D_{n,p} = k_B T \mu_{n,p} / q$, 其中 k_B 为玻尔兹曼常数, T 为开氏温度.

在 ZnPc 材料中, μ_p 通常比 μ_n 小 2—3 个数量级, 因此电池的光生电流基本由空穴电流大小决定^[3,10,11]. 于是, (1) 式简化为

$$J_{ph} = pq\mu_p \frac{V}{d} + k_B T \mu_p \frac{dp}{dx}, \quad (2)$$

式中, $V = V_0 - V_a$ 称为有效偏压, 其中 V_0 称为补偿电压, 定义为 $J_{ph}(V_0) = 0$, d 表示有机薄膜的厚度, $0 \leq x \leq d$.

考虑到有机功能层的厚度很薄 ($d \approx 20$ nm), 而 ZnPc 中激子的扩散长度为 30 ± 10 nm^[11]. 故在标准光照条件下, 可以认为空穴载流子的浓度在整个有源层内是均匀的或只有很微小的波动; 即使光波干涉效应的影响也可以忽略^[12]. 因此, (2) 式中扩散电流可以略去, 得到光生电流的表达式为

$$J_{ph} = \frac{q}{d} \cdot \mu_p(F, T) \cdot p(I, T) \cdot V, \quad (3)$$

其中 $\mu_p(F, T)$ 表示空穴迁移率受电场 ($F = V/d$) 和温度的影响^[11], $p(I, T)$ 指空穴浓度受到入射光

强和温度的影响^[12,13]. 测试过程中保持电池的温度在 298 K 左右, 则 J_{ph} 只受 V 和 I 的影响, 而短路电流 J_{sc} 的影响因素只有 I (短路时 V 一定, $J_{sc} \approx J_{ph}$).

按照光强的定义, I 表示单位时间单位投影面积上入射的光子能量, 即 I 与光子数成正比. 设薄膜吸收系数为 α_1 , 激子产率 α_2 , 激子分离效率 α_3 , 电荷的收集效率为 α_4 , 于是对光生电流有贡献的空穴载流子密度 $p = \alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4I$, 或简单表示为 $p = \alpha I$, α 表示空穴利用率; 同理, 电子浓度 $n = \beta I$, 相应地, β 表示电子利用率(空穴和电子的利用效率不同^[6]). 以上推导, 是在默认电子和空穴的迁移率相同的条件下进行的; 实际上, 对于空穴应加入修正因子 γ ^[14],

$$p = \alpha I^\gamma. \quad (4)$$

关于迁移率随电场和温度的变化关系, PFM (Poole-Frenkel model) 和 GDM (Gaussian disorder model) 均给出了表达式^[11,15]. 由于 GDM 模型提供了物理解释, 故此处采用 GDM 模型的公式. 在温度确定的条件下, 该式的前部分可简化为常数, 变形为

$$\mu(V) = A \cdot \exp(\sqrt{V}). \quad (5)$$

将(4)和(5)式代入(3)式, 得到

$$J_{ph} = \frac{q}{d} \cdot A \cdot \exp(\sqrt{V}) \cdot \alpha I^\gamma \cdot V. \quad (6)$$

当光强恒定时, (6)式两边取对数并合并常数项, 有

$$\ln(J_{ph}) = \ln V + a\sqrt{V} + b. \quad (7)$$

当有效偏压一定时, (6)式变形为

$$\ln(J_{ph}) = \gamma \ln I + c. \quad (8)$$

如图 3 所示, (a) 中表示 J_{ph} 的对数与有效偏压的关系, 可见在不同的光强条件下该关系是相似的, 并且该种关系可以用(7)式很好的拟合, 图中实线即为拟合的效果. 同时, 在偏压恒定时, (b) 中的实验结果完全可以用(8)式拟合, 相应的 γ 值分别是 0.85, 0.89, 0.99 和 1.0; 其中 $\gamma = 0.99$ 对应的是短路电流与光强的关系.

Koster 等研究了有机高分子电池后发现: $J_{sc} \propto I^\gamma$, 其中 γ 取值 0.9 到 1.0, 并指出该关系是由空穴和电子的迁移率不平衡造成的; 而这种不平衡又由与温度有关的材料性质决定^[16-18]. 本研究表明, 小分子电池内部同样存在迁移率的不平衡问题, 这种不平衡对有效偏压有很强的依赖关系: 有效偏压越小不平衡程度越大. 说明在小分子电池中, 两种载流子迁移率不平衡的主要因素之一是与有效偏压

对应的电场强度.

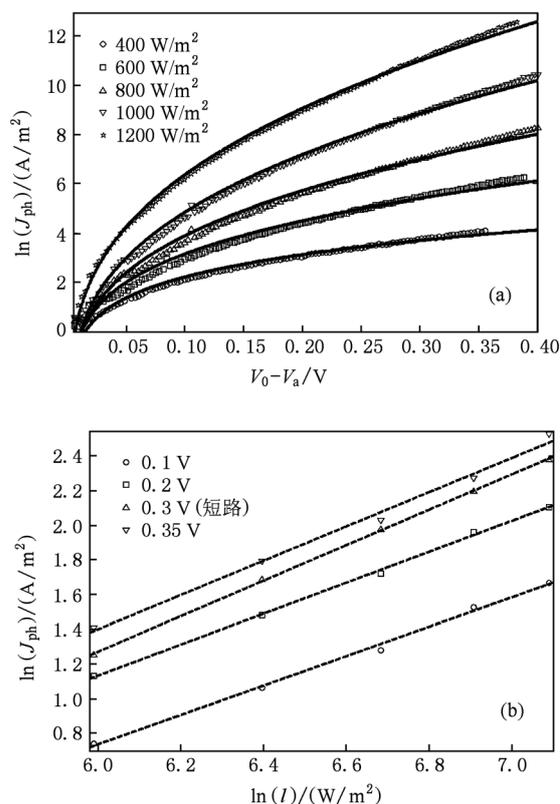


图 3 光生电流与有效偏压和光强的关系 (a) 不同光强下光生电流密度与有效偏压的关系, 实线表示(7)式拟合的结果; (b) 不同偏压下光生电流密度与光强的关系, 虚线表示(8)式拟合的结果

由于实验中电池的功能层厚度较薄, 且本研究表明大的有效偏压会缩小迁移率的差距, 因此类似聚合物电池的空间电荷限制电流 (space-charge limited current, SCLC) 条件并不具备^[13,18-20]. 于是, 强光入射并不会导致 SCLC 限制电流的出现. 然而, 这并不意味着 J_{sc} 会随着 I 的增大而直线式地增长下去. 厚度决定的薄膜吸收, 材料和工艺决定的激子产率及分离效率, 界面态导致的复合增大, 材料体电阻和接触电阻决定的电荷收集效率等都是可能存在的限制因素. 可以预见, 短路电流的增长趋势是: 先按照 $J_{sc} \propto I$ 的规律变化, 然后逐渐趋缓至饱和.

4. 退火工艺的影响

退火在硅太阳能电池领域已成为常用工艺之一, 其主要作用是钝化吸杂以减小界面复合; 在有机电

池方面则应用不多,已报道的多是用于改变材料的能级结构^[21]和平衡电池内部载流子迁移率的差异等^[16-18].

本文认为,适当的退火工艺用于有机电池,可以优化器件的膜层接触状态,增强电池的电荷收集能力,进一步提高其电流响应水平^[22].

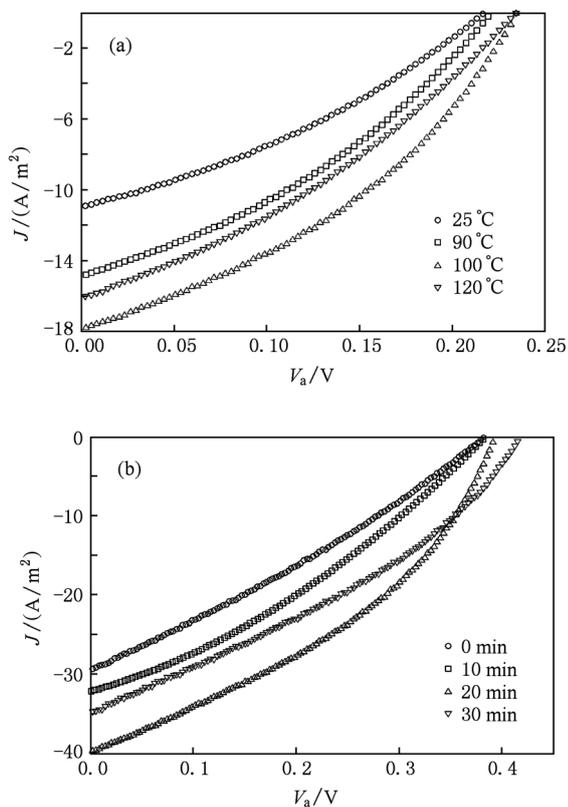


图4 退火工艺对 ZnPc/C₆₀ 电池 J-V 特性的影响 (a) A 组:退火温度的影响,时间均为 10 min,测试光强为 600 W/m²; (b) B 组:退火时间的影响,温度均为 100 °C,测试光强为 800 W/m²

图4即为A,B两组退火工艺对器件性能的影响比较,退火的气氛均为大气.作为参照,A组中的25 °C表示电池未经退火处理,在无光照条件下置于大气中10 min后进行测量的结果;B组的0 min即表示电池未经退火处理,移出真空后立即测试的结果.退火实验结果表明,电池的各项性能都得到了显著的提升,其中 J_{sc} 分别从10.8 A/m²上升到17.9 A/m²,及29.3 A/m²上升到39.8 A/m²,充分说明了退火能有效提高电池的电荷输出能力.图4(a)表明最佳退火温度为100 °C,图4(b)则说明最佳退火时间是20 min.

合适的退火处理可以增加有机材料的结晶度,使器件各层之间的接触更加紧密,使较为疏松的铝

电极变得更为致密(退火后的电极相比退火前,很难用胶带去除),改善界面形貌^[21],这些都能有效改善界面缺陷,减小电池的串联电阻(退火使FF增大),从而提高电荷输出能力.

温度低、时间短,则不能使ITO和ZnPc充分接触,不能使接触电阻下降到最小;同时,较低的温度和过短的时间,会使ZnPc和C₆₀相互扩散深入得不够充分,其形成的异质网络结构没有达到最优化^[22-24].相反,时间过长则会使器件老化,性能衰减.温度过高则可能破坏优化的晶体结构,使材料的结晶度下降^[23];此外,高温更能导致各层材料相互穿透,特别是导致铝电极穿透极薄的LiF绝缘层,从而增大界面缺陷态,造成复合电流增加,甚至导致电池严重漏电^[21,25].

根据以上分析,鉴于120 °C和30 min的退火工艺均使电池的性能有所下降,故本实验确定的最佳退火工艺是100 °C,20 min.为了更加直观地体现最佳退火工艺对电池光伏性能的改善作用,本文特别安排了对比实验.

表1 最佳退火工艺对 ZnPc/C₆₀ 电池光伏性能的影响

	$J_{sc}/A \cdot m^{-2}$	V_{oc}/V	FF	$\eta_p/\%$
C	37.0	0.349	0.287	0.464
D	53.2	0.407	0.374	1.02

表1中,C指电池从真空移出立即测试的结果;D表示经过100 °C,20 min的退火工艺处理后的测试结果;测试光强均为800 W/m².结果表明,退火后电池的各项性能都得到了显著的提升,其中短路电流密度提高了43.8%,功率转换效率提高了2.2倍.

退火不仅能提高电池的电流响应水平,而且还能有效地减缓其性能衰减,提高寿命.图5表示在100 °C不同退火时间条件下,电池的短路电流衰减

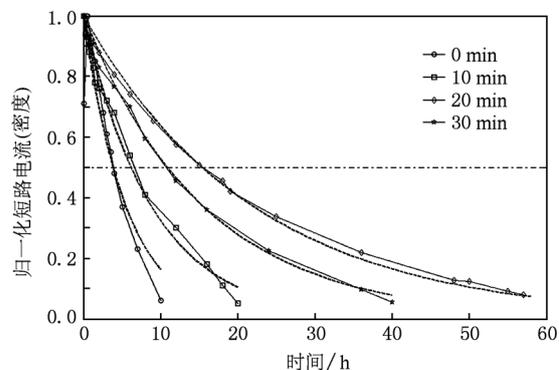


图5 退火工艺对 ZnPc/C₆₀ 电池电流衰减的影响

曲线;测试条件均为 AM1.5 G, 800 W/m², 其中 0 min 的表示未经退火处理.

与退火后的器件不同, 未经退火处理的器件在约 0.5 h 后短路电流会上升. 这是因为器件中的 Al 与空气中的 O₂ 反应形成 Al₂O₃, 进一步增强了 LiF 缓冲层的激子阻挡和 Al 原子阻挡作用^[22,26]; 同时各材料层之间还会进一步优化接触, 故而电流会先上升. 如前所述, 经过退火的电池在性能上都是经过优化了的, 因而在衰减实验中不会出现电流先升后降的现象.

将短路电流中的最大值作为分母, 对所有的短路电流密度进行归一化处理, 即 $j_{sc} = J_{sc}/\max\{J_{sc}\}$, 于是得到图 5 的衰减曲线. 若定义电流值衰减到最大值的 $1/e$ 时所花时间为短路电流的衰减常数 τ , 根据下式^[11]:

$$j_{sc} = e^{-t/\tau}, \quad (9)$$

拟合得到对应的 τ 值分别是 5.6 h, 8.8 h, 15.6 h 和 22.2 h.

5. 结 论

本文基于 ZnPc/C₆₀ 电池, 通过理论分析推导出了光生电流的表达式. 在温度稳定的条件下, 发现影响该类器件的光生电流的主因是入射光强和有效偏压; 在此基础上得到短路电流密度与光强近似成一次函数变化的结论. 为进一步提高电池的电流响应水平, 实验研究了不同退火工艺的影响, 得到大气氛围下的最佳退火工艺条件为 100 °C, 20 min. 分析认为, 退火改善了器件的界面形貌, 减小了界面缺陷态, 使材料层接触更为充分, 降低了串联电阻. 衰减实验表明, 退火工艺有效地减缓了电池的性能衰减.

本研究工作得到尚德电力公司的设备支持, 在此表示感谢.

- [1] Kerp H R, Donker H, Koehorst R B M, Schaafsma T J, Faassen E E 1998 *Chemical Physics Letters* **298** 302
- [2] Senthilarasu S, Velumani S, Sathyamoorthy R, Subbarayan A, Ascencio J A, Canizal G, Sebastian P J, Chavez J A, Perez R 2003 *Appl. Phys. A* **77** 383
- [3] Aziz M S 2006 *Solid-State Electronics* **50** 1238
- [4] Brousse B, Ratier B, Moliton A 2004 *Thin Solid Films* **451-452** 81
- [5] Lessmann R, Hong Z, Scholz S, Maennig B, Riede M K, Leo K 2010 *Organic Electronics* **11** 539
- [6] Holger Spanggaard, Krebs F C 2004 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **83** 125
- [7] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, Warta W 2010 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **18** 144
- [8] Kwong C Y, Djurišić A B, Chui P C, Lam L S M, Chan W K 2003 *Applied Physics A - Materials Science & Processing* **77** 555
- [9] Feng W, Gao Z K 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2567 (in Chinese) [封伟, 高中扩 2008 物理学报 **57** 2567]
- [10] Rostalski J, Meissner D 2000 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **63** 37
- [11] ūkauskas V K, Arlauskas A, Pranaitis M, Lessmann R, Riede M, Leo K 2010 *Optical Materials*
- [12] Ren J, Zheng J B, Zhao J L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2868 (in Chinese) [任驹, 郑建邦, 赵建林 物理学报 2007 **56** 2868]
- [13] You H L, Zhang C F 2009 *Chin. Phys. B* **18** 349
- [14] Goodman A M, Rose A 1971 *J. Appl. Phys.* **42** 2823
- [15] Baessler H 1993 *Phys. Status Solidi.* **175** 15
- [16] Koster L J A, Mihailetchi V D, Ramaker R, Xie H X, Blom P W M 2006 *Proc. of SPIE* **6192** 61922
- [17] Koster L J A, Mihailetchi V D, Xie H X, Blom P W M 2005 *Applied Physics Letters* **87** 203
- [18] Mihailetchi V D, Wildeman J, Blom P W M 2005 *Physical Review Letters* **94** 126602
- [19] Senthilarasu S, Sathyamoorthy R, Lalitha S, Subbarayan A 2005 *Solid-State Electronics* **49** 813
- [20] Geens W, Martens T, Poortmans J, Aernouts T, Manca J, Lutsen L, Heremans P, Borghs S, Mertens R, Vanderzande D 2004 *Thin Solid Films* **451-452** 498
- [21] Hein C, Mankel E, Mayer T, Jaegermann W 2010 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **94** 662
- [22] You H L, Zhang C F 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2096
- [23] Karak S, Ray S K, Dhar A 2010 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **94** 836
- [24] Geiser A, Fan B, Benmansour H, Castro F, Heier J, Keller B, Mayerhofer K E, Nüesch F, Hany R 2008 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **92** 464
- [25] Li X S, Peng Y Q, Yang Q S, Xing H W, Lu F P 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5441 (in Chinese) [李训栓, 彭应全, 杨青森, 荆宏伟, 路飞平 2007 物理学报 **56** 5441]
- [26] Xi X, Li F X, Meng Q L, Ding Y Q, Ji J J, Shi Z R, Li G H 2010 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **94** 924

Investigation on photocurrent of ZnPc/C₆₀ solar cells *

Wu Jia-Qi¹⁾²⁾ Li Wen-Jia¹⁾²⁾ Xi Xi²⁾³⁾ Meng Qing-Lei²⁾⁴⁾ Ji Jing-Jia²⁾⁴⁾ Gu Xiao-Feng³⁾ Li Guo-Hua^{1)4)†}

1) (School of Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

2) (Suntech Power Co., Ltd., Wuxi 214028, China)

3) (School of the Internet of Things, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

4) (Jiangsu (Suntech) Institute for Photovoltaic Technology, Wuxi 214028, China)

(Received 8 August 2010; revised manuscript received 28 September 2010)

Abstract

Solar cells with structure of ZnPc (20 nm)/C₆₀ (10 nm) are fabricated by thermal evaporation. The photocurrent density (J_{ph}) expressed by effective applied voltage ($V_0 - V_a$) and light intensity (I) is derived from an analytical method, and it is shown that the results from the model are in good agreement with experimental results. The short-circuit current density (J_{sc}) exhibits a nearly linear dependence on light intensity, which is partially determined by effective applied voltage. Thermal annealing treatment under an optimal condition of 100 °C and 20 min, improves J_{sc} by 43.8%, lengthening its attenuation constant from 5.6 h to 22.2 h, which is attributed to the improvement on interfacial morphology and the decrease of series resistance due to better contact of the layers.

Keywords: short-circuit current density, light intensity, effective applied voltage, thermal annealing

PACS: 88.40.jr, 73.61.-r, 72.20.Jv

* Project supported by the Scientific Research Starting Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, Ministry of Education of China (Grant No. [2008]890).

† Corresponding author. E-mail: guohua_li55@yahoo.com