

基于光学与光—电转换模型对聚合物电池 功能层厚度与性能相关性分析*

李国龙 黄卓寅 李 衍 甄红宇[†] 沈伟东 刘 旭

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

(2010年9月17日收到; 2010年10月18日收到修改稿)

本文基于 Forouhi-Bloomer 模型得到了这种功能层的光学常数. 根据菲涅耳系数矩阵法计算了这种器件内的光电场分布, 并计算了不同厚度的聚合物功能层的光子吸收数. 同时, 通过 Onsager-Braun 理论, 分析了在无外加电场下聚合物功能层厚度对激子分离概率的影响. 理论分析和实验结果证明: 在特定的薄膜制备工艺下, 器件结构为 ITO/PEDOT/P3HT:PC₆₀BM/LiF/Al 时, 聚合物功能层厚度在 100 nm 左右时, 可以使器件的光子吸收数最大化, 同时避免了激子分离概率的降低.

关键词: 光学常数, 激子, 聚合物太阳能电池

PACS: 72.40.+w, 88.40.jr, 84.60.Jt

1. 引言

聚合物太阳能电池因其柔性而易于制备, 成本低廉, 光学吸收波长的可调控性等优点, 对于新能源的开发与利用具有重要意义和潜在价值. 从 2000 年开始, 世界范围内对聚合物太阳能电池的关注与研究极大地促进了其能量转换效率的提高, 使其很有希望得到实际应用. 目前高性能的聚合物太阳能电池, 一般采用共轭聚合物给体材料和富勒烯衍生物受体材料共混的体异质结结构. 针对此类聚合物太阳能电池, 一般通过以下途径提高器件性能: 为了改善聚合物功能层体异质结结构的微观形貌, 采取了多种有效的器件优化措施: 溶剂的退火处理或慢速生长^[1,2], 以及通过在共混的有机溶液里添加不良溶剂或其他添加剂以控制功能层微观形貌等; 通过新型器件结构及级联器件的应用^[3]; 通过新型窄带隙聚合物给体材料的研究^[4,5], 令聚合物太阳能电池的能量转化效率已经超过 8%. 应该说聚合物太阳能电池的效率已经非常接近实用化. 为了进一步优化器件的性能, 必须对聚合物光伏器件的物

理机理进行深入地研究. 目前建立了各种光学模型和半导体模型用于模拟器件内光电场分布, 激子产生过程和自由电荷载流子的输运过程^[6-9]. 为了计算器件内光子吸收分布, 就必须准确地得到薄膜的光学常数. 当前最普遍的方法是采用光谱椭偏法测量薄膜的光学常数^[10,11]. 然而, 在椭偏测量中, Δ 非常敏感, 分析测量结果非常复杂. 为了获得输入模型的足够信息, 必须进行多角度、多波长的椭偏测量, 这又产生了很多变量. 为了克服这些缺点, Moule 等人提出了利用多层膜间相干透射结果拟合得到光学常数的方法^[12]. 然而这种方法假定了膜层的光学常数不随膜层厚度变化而改变, 不符合聚合物薄膜的光学常数测定的要求.

本文首次利用 Forouhi-Bloomer (F-B) 模型得到了 P3HT:PC₆₀BM (1.2:1 wt %) 聚合物薄膜的光学常数, 并将结果应用于器件内光电场的计算当中, 获得了不同厚度的聚合物功能层内光子吸收数. 根据 Onsager-Braun 理论, 分析了激子分离率与聚合物功能层厚度的相互关系. 最后, 制备了三种结构相同, 聚合物功能层厚度不同的器件. 在暗态以及光照为 100 mW/cm², 并且光谱符合 AM1.5 G

* 中央高校基本科研业务费专项基金, 高等学校博士学科点专项基金 (批准号: 20100101120048) 和国家自然科学基金 (批准号: 61007056) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: hongyuzhen@zju.edu.cn

的标准太阳光模拟器照射条件下,获得了器件的电流密度-电压曲线. 实验证明:在特定的薄膜制备工艺条件下,器件结构为 ITO (100 nm) / PEDOT (38 nm) / P3HT:PC₆₀BM / LiF (1 nm) / Al (120 nm) 时, P3HT:PC₆₀BM 聚合物太阳能电池的功能层厚度为 100 nm 时较佳.

2. 聚合物薄膜的光学常数拟合

折射率和消光系数是计算光子吸收的重要参数. 沉积在玻璃基板上的聚合物薄膜的反射率和透射率曲线显示了干涉现象的存在. 这种干涉来自于空气-薄膜和薄膜-基板界面间的多次反射. 当均匀的聚合物薄膜沉积在基板上时,光学薄膜特征矩阵为^[13]

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\delta & \frac{i}{N}\sin\delta \\ iN\sin\delta & \cos\delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ N_s \end{bmatrix}, \quad (1)$$

其中, $N = n - ik$, $N_s = n_s - ik_s$ 分别是薄膜和基板的复折射率. $\delta = \frac{2\pi}{\lambda}Nd$ 是薄膜的相位厚度, d 是薄膜的物理厚度.

薄膜的反射率和透射率分别可由以下式计算得到:

$$R = \frac{|n_0B - C|^2}{|n_0B + C|^2}, \quad (2)$$

$$T = \frac{4n_s n_0}{|n_0B + C|^2}, \quad (3)$$

其中, n_0 和 n_s 是入射介质和基板的折射率, $n_0 = 1$ 为入射介质为空气时的折射率. 对于每个波长,都有未知的 n 和 k 以及反射率和透射率的测量值. 为了得到光学常数和物理厚度,必须确定一个色散公式来拟合测量得到的反射率和透射率. 对于聚合物薄膜,折射率和消光系数满足 Kramer-Kronig (KK) 一致性关系并符合 Forouhi-Bloomer (F-B) 色散模型^[14].

$$n(E) = n(\infty) + \frac{B_0 E + C_0}{E^2 - BE + C},$$

$$k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C}, \quad (4)$$

其中, $B_0 = A/Q \times (-B^2/2 + E_g B - E_g^2 + C)$, $C_0 = A/Q \times [(E_g^2 + C)B/2 - 2E_g C]$, $Q = (4C - B^2)^{1/2}/2$. $n(\infty)$ 是光的能量较高时的折射率,其他参量和薄膜材料的电子结构有关. $n(\infty)$, E_g , A , B , C 是待定常数.

为了评价曲线拟合的质量,这里引用了一个质量评价函数

$$\text{Merit} = \left[\sum \frac{(R_{th}(\lambda) - R_{exp}(\lambda))^2 + (T_{th}(\lambda) - T_{exp}(\lambda))^2}{N} \right]^{1/2}, \quad (5)$$

其中, N 是测量点数. $R_{th}(\lambda)$ 和 $R_{exp}(\lambda)$ 分别是计算得到和测量得到的反射率. $T_{th}(\lambda)$ 和 $T_{exp}(\lambda)$ 分别是计算和测量得到的透射率. 很明显,函数值越小,曲线拟合的质量越好. 为了避免在拟合 d 的过程中出现多值性,利用了 Profilometer Dectak3 得到 d 拟合的初始值.

通过自行制备的聚合物功能层薄膜(质量配比为 P3HT:PCBM = 1.2:1),旋涂成膜并在 150 °C 退火 5 min. 利用 OLYMPUS USPM-RU 获得的反射率和 UV 3101 PC 获得的透射率,基于自行设计的软件,拟合得到 P3HT:PC₆₀BM 共混薄膜的折射率 $n(\lambda)$ 消光系数 $k(\lambda)$, 如图 1 所示.

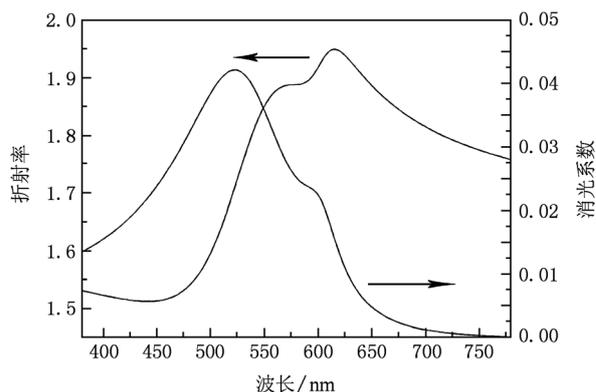


图1 P3HT:PCBM 共混薄膜的折射率 $n(\lambda)$ 消光系数 $k(\lambda)$

由图 1 可知,薄膜的吸收长波限在 700 nm 左右. 吸收强度最大的波长位于 502 nm. 波长在 380 nm 和 800 nm 之间的折射率在 1.52—1.95 之间变化,消光系数最大可达到 0.42.

3. 器件光学模型分析

在利用菲涅尔系数矩阵法计算器件内场强时计入了界面效应^[8],并作了 3 个假定:1) 器件内各膜层是均匀的和各向同性的;2) 各个界面是相互平行和平整的;3) 入射光是平面波.

$E_j^+(x)$ 和 $E_j^-(x)$ 分别是正向和反向电场,由下式计算:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} E_j^+(x) \\ E_j^-(x) \end{bmatrix} &= \frac{t_0 t_1 t_2 \cdots t_{j-1}}{(1-r_0^2)(1-r_1^2)\cdots(1-r_{j-1}^2)} \\ &\times \begin{bmatrix} e^{-i\delta_{j-1}} & -r_{j-1}e^{i\delta_{j-1}} \\ -r_{j-1}e^{-i\delta_{j-1}} & e^{i\delta_{j-1}} \end{bmatrix} \times \cdots \\ &\times \begin{bmatrix} e^{-i\delta_1} & -r_1e^{i\delta_1} \\ -r_1e^{-i\delta_1} & e^{i\delta_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -r_0 \\ -r_0 & 1 \end{bmatrix} \\ &\times \begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-i\delta} & 0 \\ 0 & e^{i\delta} \end{bmatrix}, \quad (6) \end{aligned}$$

其中, $t_k = \frac{2n_k}{n_k + n_{k+1}}$, $r_k = \frac{n_k - n_{k+1}}{n_k + n_{k+1}}$, $\delta_k = \frac{2\pi}{\lambda}n_k d$, δ 是通过第 k 层膜的相位延迟. δ 是经过距离为 x 的位相延迟. E_0^+ 和 E_0^- 分别是入射光的正向与反向电场. 这里假定: $E_0^+ = 1, E_0^- = 0$.

x 处的电场强度为

$$E_j(x) = E_j^+(x) + E_j^-(x). \quad (7)$$

器件内的光子吸收数

$$G_{\text{opt}}(x, \lambda) = |E_j(x, \lambda)|_{\text{norm}}^2 \cdot S_j(\lambda). \quad (8)$$

根据(8)式可以计算得到器件内第 j 层(功能层)的光子吸收数 $G_{\text{opt}}(x, \lambda)$. $|E_j(x, \lambda)|_{\text{norm}}^2$ 是由(7)式得到的归一化的光强分布. $S(\lambda)$ 是聚合物功能层的光子吸收谱, 可以定义为

$$S(\lambda) = \frac{4\pi}{hc} \cdot k(\lambda) \cdot n(\lambda) \cdot T(\lambda), \quad (9)$$

其中, $k(\lambda)$ 和 $n(\lambda)$ 分别是功能层的消光系数和折射率. $T(\lambda)$ 是符合标准 ASTM G173-03 的标准太阳光谱的入射光子流.

玻璃基板, ITO, PEDOT, LiF 和 Al 的厚度分别为 1 mm, 100 nm, 38 nm, 1 nm 和 120 nm, 根据(7), (8), (9)式计算了聚合物功能层厚度从 30 nm 到 500 nm 的变化范围内器件的光子吸收数, 如图2.

由图2可知, 随着功能层厚度增加, 吸收光子数增加. 膜厚增加到 100 nm 时, 光子吸收数达到极大; 继续增加厚度时, 光子吸收数出现了振荡, 这源于光学干涉效应引起的光电场的周期性分布, 继而影响了光子的吸收. 功能层厚度进一步增加后, 光子吸收数也趋于饱和.

4. 光—电转换模型分析

根据 Mihaietchi 和 Koster 等人的理论^[15,16], 只

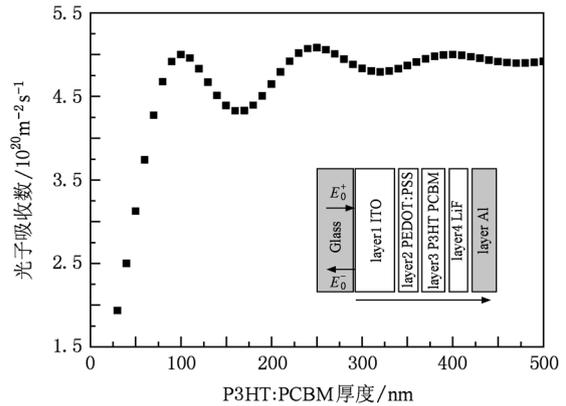


图2 不同聚合物功能层厚度的光子吸收数

有一部分激子变成了自由电荷载流子. 这个转换效率依赖于电场(内电场和外加电场共同作用)和温度的变化. Onsager-Braun 理论描述了自由电荷载流子经过双分子复合返回基态的过程^[17].

$$G = g_{\text{eff}} G_{\text{opt}} P(T, E) - \frac{q(\mu_n + \mu_p)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \times (np - n_i^2)(1 - P(T, E)), \quad (10)$$

其中, g_{eff} 是吸收光子数转化为激子数的比例. 这里

假定 $g_{\text{eff}} = 1$. $G_{\text{opt}} = \int_{\lambda=380}^{700} G_{\text{opt}}(x, \lambda) d\lambda$ 是在波长为

380—700 nm 范围内的光子吸收数. $P(T, E)$ 是在一定温度和电场作用下给体-受体界面的电荷分离概率. μ_n, μ_p 分别是电子与空穴迁移率. n, p 分别是电子与空穴电荷载流子密度. ϵ_0 和 ϵ_r 分别是真空介电常数和相对介电常数. G_{opt}, n, p 都是位置 x 的函数. 图3描述了器件内光子转化为自由电荷载流子的具体过程. 基于 Onsager-Braun 理论, 分离概率 $P(x, T, E)$ 是温度为 T , 电场为 E 的条件下位置 x 处激子的分离概率, 且 $P(x, T, E)$ 为

$$P(x, T, E) = \frac{k_D(x, T, E)}{k_D(x, T, E) + k_F(T)}, \quad (11)$$

其中, k_F 和 $k_D(x, T, E)$ 分别为激子回到基态和激子分离成自由电荷载流子的数量.

在聚合物和富勒烯共混体中, 并非所有的激子分离发生在给体-受体界面, 因此必须在激子分离距内对分离概率进行积分.

$$P(T, E) = \frac{4}{\sqrt{\pi} a^3} \int_0^\infty P(x, T, E) x^2 e^{-\frac{x^2}{a^2}} dx, \quad (12)$$

其中, a 是激子分离距. $E = (V_{\text{App}} - V_{\text{OC}})/d$ 是功能层内的电场. V_{App} 是外加电场, V_{OC} 是内电场, d 是功能层的厚度. 根据已经测定的参数值^[18], 如表1

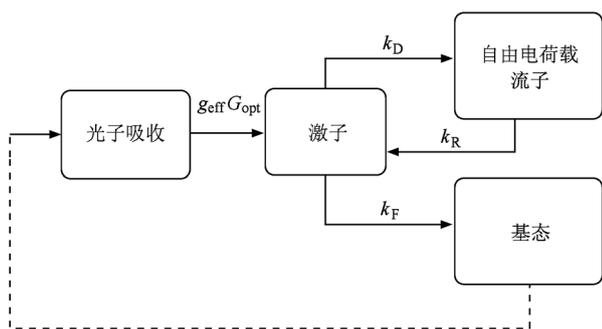


图3 光子转化为自由电荷载流子的过程示意图

所示,利用(12)式计算了激子的分离概率.

表1 各特征参量具体数值

电子迁移率 $\mu_e / (\text{m}^2/\text{Vs})$	5×10^{-7}
空穴迁移率 $\mu_h / (\text{m}^2/\text{Vs})$	1×10^{-8}
介电常数 $\epsilon_r / (\text{F}/\text{m})$	3.5
激子分离距 a / nm	1.285
内电场 V_{oc} / V	0.6
激子返回基态数 k_F / s^{-1}	$10^4 - 10^8$

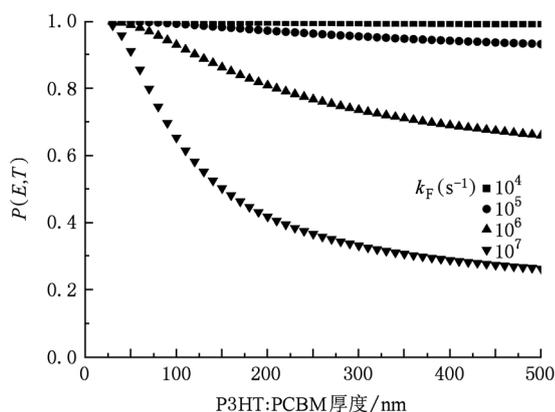


图4 不同聚合物功能层厚度下的激子分离概率

如图4所示,在功能层变厚时,激子分离率呈下降趋势,且 k_F 越大,即激子回到基态的概率越大,分离概率越低且随功能层厚度变化越明显.在功能厚度小于100 nm时,分离概率呈线性下降;大于100 nm时,下降趋势变缓.

5. 器件制备与分析

为了进一步验证理论分析结果,制备了不同功能层厚度的聚合物太阳能电池.具体步骤如下:首先,用丙酮、去离子水、乙醇超声清洗ITO玻璃基板

各15 min,用氮气吹干;其次,用氧离子轰击基板15 min后,以转速2000 r/min旋涂PEDOT:PSS,在真空干燥箱内以100℃加热1 h烘干;再次,将P3HT和PCBM(质量配比为1.2:1)溶于chlorobenzene后加热40℃并搅拌12 h,在手套箱内以不同转速将该溶液旋涂在PEDOT:PSS上,形成厚度不同的聚合物功能层;在 6×10^{-6} Torr (1 Torr = 1.33322×10^2 Pa) 真空状态下,先后热蒸镀1 nm左右的LiF和120 nm左右Al;在热板上以150℃加热退火5 min.器件是在Oriell 450 W太阳光模拟器(符合AM 1.5 G光谱条件) $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光照条件下,用Agilent 4155C半导体参数分析仪获得了三种不同聚合物功能层厚度的器件的光电流密度-外加电压曲线($J-V$),如图5所示.

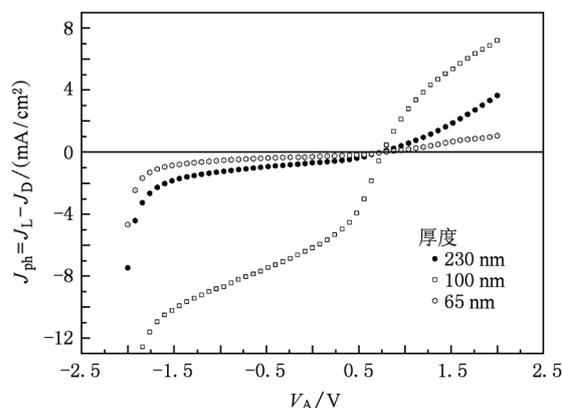


图5 三种不同聚合物功能层厚度器件的 $J-V$ 曲线

在图5中, $J_{ph} = J_L - J_D$, J_L 和 J_D 分别是器件在标准太阳光照情况下和无光照情况下的光电流.可见器件的短路电路随聚合物功能层厚度变化而改变.聚合物功能层厚度为100 nm左右的短路电流比65 nm和230 nm的大.

6. 结 论

用Forouhi-Bloomer模型拟合得到了P3HT:PCBM聚合物功能层的光学常数.又根据光学常数计算了器件内部的光电场分布.结果表明:光子吸收数随功能层厚度变化而呈现振荡性变化;利用Onsager-Braun模型分析了激子分离形成自由电荷载流子的过程.证明了功能层越厚,激子分离概率越低,形成自由电荷载流子的数目越少.由于聚合物功能薄膜(P3HT/PCBM)在退火前后光学电学性能具有较大的差异,其厚度的优化由制备条件和器

件结构制约. 根据理论分析和实验结果, 我们得出结论: P3HT:PCBM(质量配比为 1.2:1) 在 150°C 镀电极后退火 5 min, 器件结构为 ITO (100 nm) /

PEDOT(38 nm) / P3HT:PC₆₀BM / LiF(1 nm) / Al (120 nm) 时, 聚合物功能层厚度存在最佳值: 约为 100 nm 左右.

- [1] Li G, Shrotriya V, Huang J S, Yao Y, Moriarty T, Emery K, Yang Y 2005 *Nature* **4** 864
- [2] Feng Z H, Hou Y B, Shi Q M, Liu X J, Teng F 2010 *Chin. Phys. B* **19** 098601
- [3] Kim J Y, Lee K, Coates N E, Moses Daniel, Nguyen T Q, Dante Mark, Heeger A J 2007 *Science* **317** 222
- [4] Park S H, Roy A, Beaupre S, Cho S, Coates N, Moon J S, Moses D, Leclerc M, Lee K, Heeger A J 2009 *Nature Photonics* **3** 297
- [5] Chen H Y, Hou J H, Zhang S Q, Liang Y Y, Yang G W, Yang Y, Yu L P, Wu Y, Li G 2009 *Nature Photonics* **3** 649
- [6] Kumar A, Sista S, Yang Y 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 094512
- [7] Pivrikas A, Sariciftci N S, Juska G, Osterbacka R 2007 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **15** 677
- [8] Pettersson L A A, Roman L S, Inganäs Olle 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 487
- [9] Stubinger T, Brütting W 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 3632
- [10] Zhou Y, Wu G S, Dai W, Li H B, Wang A Y 2010 *Acta. Phys. Sin.* **59** 2356 (in Chinese) [周毅、吴国松、代伟、李洪波、汪爱英 2010 物理学报 **59** 2356]
- [11] Peumans P, Yakimov A, Forrest S R 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3693
- [12] Moule A J, Meerholz K 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 061901
- [13] Macleod H A 2001 *Thin-Film Optical Filters* 3rd edn (Bristol: Institute of Physics Publishing)
- [14] Forouhi A R, Bloomer I 1986 *Phys. Rev. B* **34** 7018
- [15] Mihailetschi V D, Koster L J A, Hummelen J C, Blom P W M 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 216601
- [16] Xing H W, Peng Y Q, Yang Q S, Ma C Z, Wang R S, Li T S 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 7374 (in Chinese) [邢宏伟、彭应全、杨青森、马朝柱、汪润生、李训栓 2008 物理学报 **57** 7374]
- [17] Braun C L 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 4157
- [18] Hausermann R, Knapp E, Moos M, Reinke N A, Flatz T, Ruhstaller B 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 104507

Analysis of the effect of active layer thickness on polymer solar cell performance based on optical and opto-electronic model^{*}

Li Guo-Long Huang Zhuo-Yin Li Kan Zhen Hong-Yu[†] Shen Wei-Dong Liu Xu
(State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 17 September 2010; revised manuscript received 18 October 2010)

Abstract

Polymer solar cell with excellent performance is currently composed of the blend bulk-heterojunction formed by conjugated polymer as donor material and fullerene as acceptor material, among which P3HT and PCBM are most widely used. For the photoelectric thin film device, the optical and the electric characteristics of the active layer can affect the device performance directly. The optical constants of the active layer are obtained primarily based on the Forouhi-Bloomer model. According to the Fresnel coefficient matrix, the numbers of photons absorbed by different active layer thick devices are investigated by calculating electromagnetic field distributions inside this structure. To make a specific analysis of the thickness effect on dissociation probability of bound pairs without external excitation, the model of Onsager-Braun is adopted. Theoretical analysis shows that the active layer with a thickness of 100 nm can maximize photon absorption by the device without reducing the dissociation probability of excitons obviously. As a result, an optimal thickness of the active layer is about 100 nm, which is confirmed by the theoretical and the experimental results from the device with the structure of ITO/PEDOT/P3HT:PC₆₀BM/LiF/Al.

Keywords: optical constants, exciton, polymer solar cell

PACS: 72.40.+w, 88.40.jr, 84.60.Jt

^{*} Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20100101120048), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61007056).

[†] Corresponding author. E-mail: hongyuzhen@zju.edu.cn