

给体-受体型有机太阳电池光敏层的优化设计

任 驹[†] 郑建邦 赵建林

(西北工业大学理学院光信息技术实验室, 西安 710072)

(2006年9月18日收到 2006年10月19日收到修改稿)

针对有机给体-受体型异质结薄膜太阳电池, 基于薄膜中的光学干涉效应和激子扩散理论建立模型, 定量分析了有机层厚度对太阳电池性能的影响。通过限制有机光敏层厚度来控制由光学干涉效应引起的局部光子密度(光强度)的分布, 进而优化有机层的吸收效率和激子扩散效率, 以此达到提高器件光伏效率的目的。并通过实验进行了验证。

关键词: 有机太阳电池, 给体-受体, 优化设计, 激子

PACC: 7230, 7280L, 7340L, 7865T

1. 引言

在有机光伏效应的四个步骤(光吸收产生激子, 激子扩散, 激子分离形成载流子, 载流子传输和收集)中, 效率的损失主要由光吸收和激子扩散造成^[1]。介质的厚度对光吸收和激子扩散都有显著的影响。随着介质厚度的增加, 光吸收率可能会得到提高, 从而激子产率提高, 但由于激子扩散长度有限, 绝大多数离界面较远的激子在到达界面之前便猝灭了。因此, 在理论上对器件厚度做优化设计是获得高性能有机光伏电池的一个重要途径^[1, 2]。

2. 理论

2.1. 量子效率分析

太阳电池的能量转换效率 η_p 定义为电池输出的最大电功率与输入的光辐射功率之比。通过量子的观点对效率进行分析, 用光子能量和光子密度代替波长和辐射通量, 用电路中流动的电子能量和电子流密度代替电压和电流密度, 可将影响 η_p 的因素概括为三个部分: 1) 输入光子密度按能量(频率)的分布(图 1(a)); 2) 外量子效率(external quantum efficiency, EQE), 定义为入射到太阳电池上的光子在外电路中产生的流动电子数的概率(图 1(b)); 3) 输出电子的密度按能量的分布(图 1(c))。

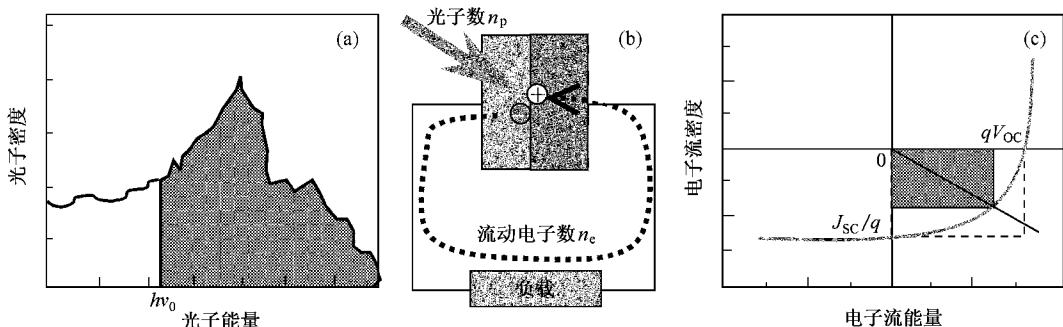


图 1 影响太阳电池能量转换效率的因素 (a) 输入特性(辐射光源光谱) (b) 外量子效率 (c) 输出特性(负载电流-电压谱)

[†] E-mail: renju@mail.nwpu.edu.cn

外量子效率 η_{EQE} 是光子对电流贡献的概率。在给体-受体(DA)型有机太阳电池中,其外量子效率是4个步骤的效率之积:光吸收产生激子效率 η_A ;激子扩散到DA界面效率 η_{ED} ;DA界面的电荷转移导致激子分裂效率 η_{CT} ;两电极收集载流子效率 η_{CC} ,即

$$\eta_{EQE} = \eta_A \eta_{ED} \eta_{CT} \eta_{CC}, \quad (1)$$

$\eta_{CT} \sim 100\%$,在短路状态下,载流子收集效率 $\eta_{CC} \sim 100\%^{[1]}$,因此(1)式可以简化为

$$\eta_{EQE} \approx \eta_A \eta_{ED}, \quad (2)$$

而要具体描述光吸收和激子扩散,首先需要确定器件中光场的分布和激子运动规律。

2.2. 薄膜中的光场分布

当一束频率范围有限的光入射到一厚度有限的平面介质时,在介质内部,会产生由于前后两界面反射而形成的光波,这些光波与入射波发生叠加。若介质的厚度不是远大于光波的波列长度时,介质中就会发生光波干涉效应,形成由入射波和各次反射波的振幅相叠加的光场分布。

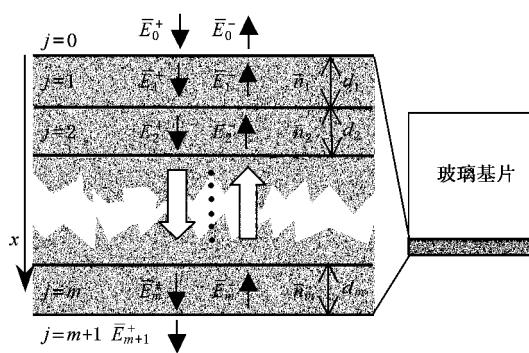


图2 多层薄膜中的光传播示意图

一般有机材料为非磁性介质,只考虑电磁辐射中的电场分量。将薄膜器件中的光电场振幅 $\bar{E}(x)$ 表示为多层结构中位置 x 的函数,用复折射率 \bar{n} 来描述均匀各向同性材料^[3],并假定各个界面为光学平面。如图2,多层膜结构由夹在两个半无限层($j=0, j=m+1$)之间的 m 层薄膜组成, $(j=1, 2, \dots, m)$ 层的厚度为 d_j ,复折射率为 $\bar{n}_j = n_j + i \cdot k_j$ 。假设光沿表面法线方向入射,在任意两层之间的界面处,入射光被分为沿“ $+x$ ”方向的透射波和沿“ $-x$ ”方向的反射波两部分,最终在每一层中发生多次波的叠加。分别用“ $+x$ ”方向和“ $-x$ ”方向的电场 \bar{E}_j^\pm 和

\bar{E}_k^\pm 表示在邻近的 j 层和 k 层中沿正向和反向传播的光电场振幅。沿表面法线方向传播的平面波,反射和透射系数分别为 $r_{jk} = (\bar{n}_j - \bar{n}_k)(\bar{n}_j + \bar{n}_k)$ 和 $t_{jk} = 2\bar{n}_j(\bar{n}_j + \bar{n}_k)^{[4]}$ 。在 j 层和 k 层之间的界面处,光传播可由分层媒质的界面矩阵 I_{jk} 描述^[3, 5, 6]:

$$\begin{bmatrix} \bar{E}_j^+ \\ \bar{E}_j^- \end{bmatrix} = I_{jk} \times \begin{bmatrix} \bar{E}_k^+ \\ \bar{E}_k^- \end{bmatrix} = \frac{1}{t_{jk}} \begin{bmatrix} 1 & r_{jk} \\ r_{jk} & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \bar{E}_k^+ \\ \bar{E}_k^- \end{bmatrix}, \quad (3)$$

光波通过 j 层传播引起的吸收和相移,可由层矩阵 L_j 描述^[3, 5, 6]:

$$L_j = \begin{bmatrix} e^{-\zeta(2\pi/\lambda)\bar{n}_j d_j} & 0 \\ 0 & e^{\zeta(2\pi/\lambda)\bar{n}_j d_j} \end{bmatrix}. \quad (4)$$

这样,介于两个最外层($j=0, j=m+1$)之间的多层膜系对光电场造成的影响可以由一个矩阵 C 表示:

$$\begin{bmatrix} \bar{E}_0^+ \\ \bar{E}_0^- \end{bmatrix} = C \begin{bmatrix} \bar{E}_{m+1}^+ \\ \bar{E}_{m+1}^- \end{bmatrix}, \quad (5)$$

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{21} & C_{22} \end{bmatrix} = \left(\prod_{n=1}^m I_{(n-1), n} L_n \right) \cdot I_{m, m+1}. \quad (6)$$

由(3)式,膜系的反射和透射系数分别为 $r = C_{21}/C_{11}$ 和 $t = C_{11}^{-1}$ 。

为了确定膜系中光电场的分布,需要计算任意 j 层内的光电场,在垂直入射的条件下, j 层膜中某一点 x 处的正向和反向光电场振幅分别为^[5]

$$\bar{E}_j^+(x) = \frac{t_{0j} \exp[-2\pi i \bar{n}_j(x - x_j)] \lambda}{1 - r_{j0} r_{j,N+1} \exp[-4\pi i \bar{n}_j d_j] \lambda} \cdot E_0^+, \quad (7)$$

$$\bar{E}_j^-(x) = \frac{r_{j,N+1} t_{0j} \exp[2\pi i \bar{n}_j(x - x_j - d_j)] \lambda}{1 - r_{j0} r_{j,N+1} \exp[-4\pi i \bar{n}_j d_j] \lambda} \cdot E_0^-, \quad (8)$$

其中 t_{0j} 是波长为 λ 的光从入射媒质向第 j 层膜传播时的振幅透射系数, r_{j0} 是膜层 1 到 $(j-1)$ 的振幅反射系数, $r_{j,N+1}$ 是膜层 $(j+1)$ 到 N 的振幅反射系数,它们都是各层矩阵和界面矩阵的组合,可由(6)式计算得到。在 j 层中任意点处的总电场振幅为正向和反向电场振幅之和,即

$$\bar{E}_j(x) = \bar{E}_j^+(x) + \bar{E}_j^-(x). \quad (9)$$

2.3. 激子产生与扩散

光波的平均能流密度的大小为^[4]

$$S = \frac{n\epsilon_0 c}{2} |E|^2, \quad (10)$$

ϵ_0 为真空介电常数。 j 层中任意 x 处的平均吸收功率率为

$$\begin{aligned} Q_j(x) &= \frac{2\pi}{\lambda} k_j \cdot S(x) \\ &= \frac{\pi\epsilon_0 c k_j n_j}{\lambda} |\bar{E}_j(x)|^2, \end{aligned} \quad (11)$$

其中 λ 为入射光在真空中波长, n_j 和 k_j 分别为介质的折射率和消光系数。假设材料吸收的光能量全部贡献于激子的产生, 则 j 层中任意 x 处的激子产生率 $G_j(x)$ 可表示为

$$G_j(x) = \frac{Q_j(x)}{E_e} = (\lambda/hc) Q_j(x), \quad (12)$$

其中 $E_e = hc/\lambda$ 为激子能量。激子产生率定义为单位时间单位体积内产生的激子数。

激子产生后在薄膜中做扩散运动。设激子密度为 u , 激子的扩散流强度 q 与浓度梯度 ∇u 成正比, 满足斐克定律^[7]:

$$q = -D\nabla u. \quad (13)$$

假定激子扩散系数 D 与浓度无关。在有机太阳电池中, 一方面, 光电场的存在不断在介质中产生新的激子, 设其产生率为 G ; 另一方面, 激子具有一定寿命 τ , 激子猝灭导致单位时间内的浓度减小量为 $[(\ln 2)/\tau]u$ ^[7]。由此, 激子扩散方程可以表示为

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + G - [(\ln 2)/\tau]u. \quad (14)$$

当激子的产生、扩散与猝灭达到平衡时, 各层薄膜中激子浓度分布达到稳定状态, 不再随时间变化(14)式可化为连续稳态激子扩散方程

$$D\tau \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - (\ln 2)u + \tau G = 0. \quad (15)$$

由布朗运动规律^[8], 激子沿单一方向的扩散长度为 $L_D = \sqrt{D\tau}$ 。对于膜系中的任意 j 层, 有

$$L_D^j \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - (\ln 2)u + \tau_j G_j = 0, \quad (16)$$

$L_D^j = \sqrt{D_j \tau_j}$ 为 j 层材料的激子扩散长度, D_j 为 j 层材料的激子扩散系数, τ_j 为激子寿命, $G_j(x)$ 为激子产生率。

激子扩散运动的边界即 DA 界面, 假定扩散到 DA 界面的激子都可以发生电荷转移形成自由载流子, 所以方程(16)所对应的边界条件为 $u = 0|_{x=x_{DA}}$ 。激子扩散对光电流的贡献为

$$J_j = q_e D_j \left| \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x=x_{DA}} = q_e \frac{L_D^j}{\tau_j} \left| \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x=x_{DA}}, \quad (17)$$

其中 x_{DA} 为 DA 界面的位置, q_e 为电子电量。 j 层中 $x = x_{DA}$ 的界面处外量子效率为

$$\eta_{EQE}^j = \frac{J_j/q_e}{\frac{1}{2} c \epsilon_0 |\bar{E}_0^+|^2}. \quad (18)$$

多层器件中, 对每一个 DA 界面处的 η_{EQE} 求和即可得到电池总的 η_{EQE} 。

3. 模型

构造两个典型的双层 DA 型薄膜太阳电池, 结构为 ITO/CuPc/PTCDA/Al, 有机层厚度分别取 50 nm 和 10 nm, 入射光波长取 $\lambda = 600$ nm, 激子扩散系数取 $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, 激子扩散长度取为 10 nm^[9]。按照上述分析过程建立基于 DA 结构的有机双层薄膜太阳电池的光吸收与激子扩散模型, 利用 MATLAB 软件, 得到了器件各层薄膜内的光电场强度、激子产生率和稳态激子浓度的分布, 如图 3 所示。由图可见, 有机层厚度较大时, 在靠近 DA 界面处, 激子产率、浓度及浓度梯度都较低, 由(17)和(18)式可知, 其光电流及外量子效率都较低。

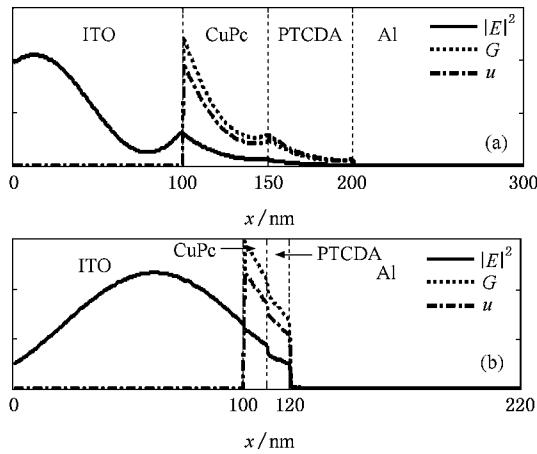


图 3 不同有机层厚度的典型 DA 型有机薄膜太阳电池的模拟结果

分别对两层膜厚在 0—100 nm 之间以 2 nm 为步长建立网格, 对 51×51 个点处的厚度组合利用前面的模型进行计算, 得到各厚度组合下器件的理论量子效率, 如图 4 所示。由图可见, 当有机材料厚度约等于激子扩散长度时, 外量子效率的值达到最大, 图

中 B 点为图 3 a) 中电池结构的外量子效率点 , A 点为图 3 b) 中电池结构的外量子效率点 . 由模型得到的图 4 中 A 和 B 两种厚度的太阳电池器件的外量子效率分别为 26.2% 和 8.6% .

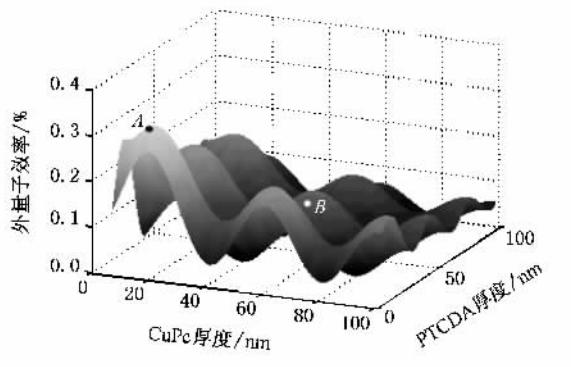


图 4 外量子效率与各层厚度的关系(器件结构 : ITO/CuPc/PTCDA/Al)

4. 实验

4.1. 试剂及设备

PTCDA , 化学纯 , 使用前经真空热梯度升华提纯 ; CuPc 采用苯酐 - 尿素法合成 , 材料在放入真空室之前经多次升华提纯 ; ITO 导电玻璃由深圳南玻公司购得 , 厚度 100 nm , 电阻 $80\text{--}110 \Omega/\square$; 铝片纯度为 99.9% , 镀膜设备为 GZD450 型高真空镀膜机 , 极限真空中度为 1×10^{-3} Pa .

4.2. 实验方法

ITO 玻璃分别用甲苯、乙醇擦洗后放入丙酮和蒸馏水中超声清洗各 30 min , 用无水乙醇脱水 , 晾干后立即放入真空中 , 将提纯后的 CuPc 和 PTCDA 分别放入两个石英加热器中 .

当真空中度达到 5×10^{-3} Pa 时开始蒸镀 , 在同一块 ITO 玻璃上蒸发沉积三个器件 , 其有机层厚度分别为 3 nm/3 nm , 10 nm/10 nm 和 50 nm/50 nm , 薄膜厚度由石英晶振膜厚监控仪监测 , 器件面积各为 1 cm^2 .

将制作好的器件从真空中取出后立即进行伏安

特性测试 . 测试在室温下进行 , 采用 Xe-1000 W 反射聚光式直流球形氙灯作为光源模拟太阳辐射 .

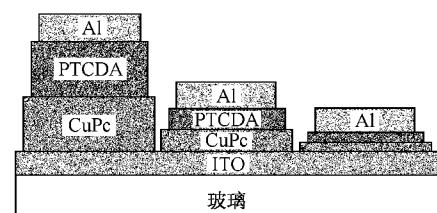


图 5 器件结构

5. 结论

对同一基片上制作的三个器件伏安特性进行了测试 , 测试结果如图 6 所示 . 从图中可以看出 , 电池在无光照时的伏安特性基本相同 , 在光照时 , 经优化 (有机层厚度为 10 nm) 的电池的短路电流比未优化电池提高了将近一倍 , 而开路电压基本相同 . 测试所用光功率密度约为 100 mW/cm^2 , 未优化电池的最大输出功率密度为 0.02 mW/cm^2 , 能量转换效率约为 0.02% ; 优化后电池的最大输出功率密度为 0.042 mW/cm^2 , 能量转换效率约为 0.042% . 这主要是由于优化设计使得更多的光生激子可以在 DA 界面发生分离形成自由载流子 , 提高了短路电流密度 . 在模型分析中 , 优化设计显著提高了器件的外量子效率 . 理论分析和实验结果表明 , 光学优化设计达到了提高太阳电池能量转换效率的目的 .

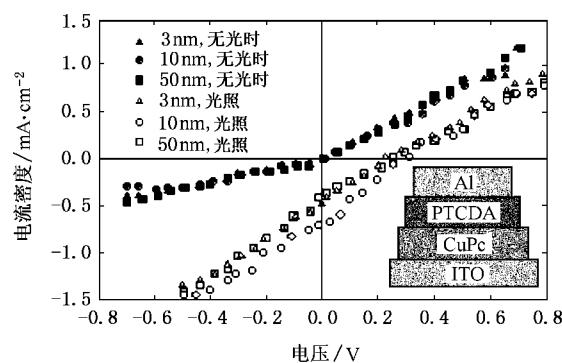


图 6 不同有机层厚度的太阳电池伏安特性比较

- [1] Peter Peumans 2004 *Organic thin-film photodiodes* (A dissertation for PhD , Princeton University) 135—140
- [2] Wang H , Zhang W , Yu H C et al 2006 *Chinese Physics* **15** 2347
- [3] Xu Y , Diao H W , Hao H Y et al 2006 *Chinese Physics* **15** 2397
- [4] Born M , Wolf E 2005 *Principles of Optics* (Beijing : Publishing House of Electronics Industry) 34—55 (in Chinese)[玻恩 M 、沃耳夫 E 2005 光学原理 (北京 : 电子工业出版社) 34—55]
- [5] Leader H M 1984 *The CAD Technique used in multilayer film design* (Zhejiang : Zhejiang University Press) 1—33 (in Chinese)[利德尔 H M 1984 多层膜设计中的计算机辅助技术 (浙江 : 浙江大学出版社) 1—33]
- [6] Shen J , Liu S H , Shen Z C et al 2005 *Acta Phys . Sin .* **54** 4922 (in Chinese)[沈 健、刘守华、沈自才等 2005 物理学报 **54** 4922]
- [7] Liang K M 1998 *Maths Physics Method* (Beijing : Higher Education Press) 144—147 (in Chinese)[梁昆森 1998 数学物理方法 (北京 : 高等教育出版社) 144—147]
- [8] Fang J X , Lu D 1980 *Solid Physics* (Shanghai : Shanghai Technology Press) 164—166 (in Chinese)[方俊鑫、陆 栋 1980 固体物理学 (上海 : 上海科学技术出版社) 164—166]
- [9] Gruber D P , Meinhardt G , Papousek W 2005 *Solar Energy* **79** 697

Optimized design of active layers in organic donor-acceptor solar cells

Ren Ju[†] Zheng Jian-Bang Zhao Jian-Lin

(Optical Information Technology Laboratory , School of Science , Northwestern Polytechnical University , Xi 'an 710072 , China)

(Received 18 September 2006 ; revised manuscript received 19 October 2006)

Abstract

With the optical interference and exciton diffusion principle , the mechanism and process in a typical organic donor-acceptor solar cell are analyzed and simulated in virtue of a model established by MATLAB software . The effect of the organic film 's thickness on the characteristics of organic solar cell is analyzed quantitatively , photo-absorptivity and exciton diffusivity are optimized by confining the thickness of organic active layers . The reliability of optimized model is validated by experiment .

Keywords : organic solar cells , donor-acceptor , optimize design , excitons

PACC : 7230 , 7280L , 7340L , 7865T

[†] E-mail : renju@mail.nwpu.edu.cn