第 59 卷 第 3 期 2010 年 3 月
1000-3290/2010/59(03)/2126-05

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol. 59, No. 3, March, 2010
©2010 Chin. Phys. Soc.

阴极功函数和激子产生率对肖特基接触单层有机太阳能电池开路电压的影响研究

李荣华[1)] 孟卫民[2)] 彭应全[1)2)†] 马朝柱[1)] 汪润生[1)] 谢宏伟[1)] 王 颖[1)] 叶早晨[1)]

1)(兰州大学物理学院微电子研究所,兰州 730000)

2)(兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室,兰州 730000)

(2009 年 1 月 13 日收到;2009 年 6 月 27 日收到修改稿)

运用数值方法系统研究了阴极功函数,激子产生率和温度对肖特基接触单层有机太阳能电池开路电压的影响,分析了开路电压条件下有机太阳能电池有机层内载流子和电场的分布.结果表明在阳极功函数一定时开路电压随着阴极功函数(W_c)的降低而增大,当 W_c 接近有机材料的最低未被占据分子轨道(LUMO)能级时开路电压不再增大而达到一个饱和值,饱和开路电压随激子产生率的提高而增大;对于给定的阳极和阴极功函数,开路电压随激子产生率的提高而增大并在激子产生率达到一定数值后趋于饱和,这个饱和开路电压等于器件的内建电压;开路电压随温度的升高而降低,其下降速率随激子产生率的增大而降低.

关键词:开路电压,温度,阴极功函数,单层有机太阳能电池

PACC:8630J,7330,7280L

1. 引 言

近年来有机太阳能电池(OSCs)由于其制作简单,价格低廉、质量轻,能够制作大面积的柔性器件而备受关注,但由于它的能量转换效率低而不能应用于商业中.因此对载流子迁移率,光照强度、器件厚度、复合机理、空间电荷效应和陷阱效应等对太阳能电池的效率影响进行了大量研究[1—10].单层有机太阳能电池是由两个电极之间夹着一层有机光敏材料构成的器件,它不仅结构简单容易制备,更重要的是它是研究多层和体异质结太阳能电池的基础.开路电压是指在光照条件下外电路中电流为零时电池的输出电压,它是衡量太阳能电池能量转换效率的重要参数之一,因为它直接影响了能量转换效率[11].

Mihailetchi 等[12]分别在欧姆接触和非欧姆接触的条件下,用载流子从金属的费米能级向有机半导体跃迁来描述注入限制电流(ILC)以及界面偶极子对 ILC 的影响,在这个跃迁模型中考虑了能量密度宽度 σ、介电常数 ε_r、最近跃迁距离 a 以及能量高斯分布等因素对太阳能电池的开路电压随阴极功函数的变化进行了实验研究.研究发现有机活泼层的形貌[13]以及载流子的不同[14]对开路电压有很大的影响.Kostor 等人[15]建立的体异质结(BHJ)太阳能电池模型考虑了载流子的漂移、扩散和双分子复合,激子的产生和解离以及随电场强度变化激子解离率,很好地解释了光电流随有效电压变化的实验结果.最近我们将此模型扩展到单层有机太阳能电池[16],在考虑了电场效应的载流子迁移率的基础上对载流子密度和电场分布、I-V 特性曲线以及其他参数进行了研究.综上所述为了提高有机太阳能电池的能量转换效率已经做了很多实验和理论研究,而理论研究基本上是在欧姆接触的条件下进行的.本文把这个模型扩展到肖特基接触单层有机太阳能电池,用数值方法研究了阴极功函数,激子产生率和温度对肖特基接触下单层有机太阳能电池开路电压的影响.

2. 理论与模型

本文所用模型主要内容在文献[16]中有详细描述,主要包括电子和空穴的扩散和漂移运动,激子

† 通讯联系人. E-mail: yqpeng@lzu.edu.cn

的产生与复合动力学，场致激子解离率以及随电场变化的电子和空穴迁移率. 电子和空穴的复合用 Langevin[17] 提出的双分子复合理论来描述并且假定整个器件中激子的产生率是相同的. 自由载流子的产生分为两个阶段：首先有机层吸收光子产生激子，然后由两个电极的功函数差异形成的肖特基势垒而形成的内建电场促使产生的激子分离从而产生了自由电子和空穴. 实验证明[18] 陷阱效应可以忽略. 我们把电子、空穴的浓度分布以及势函数带入 Poisson 方程以及电流的连续性方程，运用非欧姆接触的边界条件得到它的数值解. 这里电势的边界条件是 $U(d)-U(0)=U_{bi}$，其中 d 是有机层厚度，U_{bi} 是内建电势. 在阳极（$x=0$）和阴极（$x=d$）处空穴浓度 p 和电子浓度 n 的边界条件为

$$p_0 = p(0) = N_0 \frac{1}{1+\exp\dfrac{-W_a - E_H}{k_B T}}, \quad (1)$$

$$n_d = n(d) = \frac{N_0}{1+\exp\left(\dfrac{E_L + W_c}{k_B T}\right)}, \quad (2)$$

其中 N_0，E_H 和 E_L 分别是有机半导体材料的总态密度、最高被占据分子轨道（HOMO）能级和 LUMO 能级（以真空为能量零点），W_a 和 W_c 分别为阳极和阴极功函数，k_B 是 Boltzman 常数（见图 1），T 是器件温度.

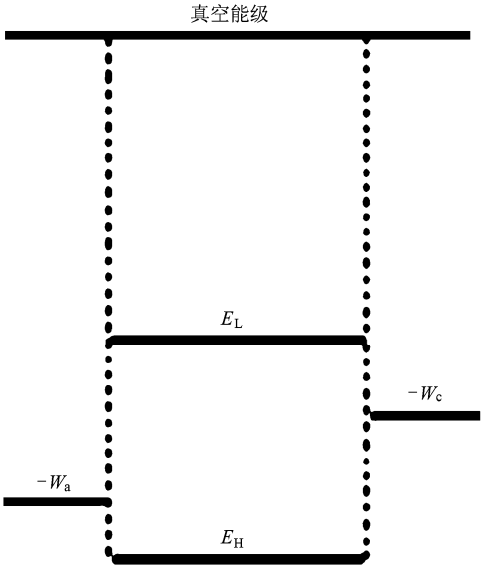


图 1　单层有机太阳能电池能级示意图

3. 模拟结果与讨论

如图 2 所示，在激子产生率一定的情况下开路电压随阴极功函数的减小先线性增大，到一定数值后趋于饱和且饱和开路电压随激子产生率的增大而增大. 对于单层太阳能电池来说，两个电极的功函数差 $W_a - W_c$ 形成一内建电场，该电场使得材料吸收光子产生的激子分离，产生电子和空穴. 在阴极功函数相对较大时该内建电场比较小，激子的分离率相对较低，所以在阴极功函数较大时开路电压线性增长；两电极之间形成的内建电场和激子的分离率随阴极功函数的减小而增加. 正如图 2 所示激子的分离率在 $W_c < 3.8$ eV 时趋于最大，此时产生的电子和空穴数目不再随阴极功函数的减小而增多，开路电压趋于饱和. 饱和时的开路电压随 G 增大是因为在一定的离解率下自由电子和空穴的浓度正比于产生激子的浓度.

V_{oc} 随激子产生率 G 的变化如图 3 所示，在阴极一定的情况下 V_{oc} 先随着 G 对数线性增加，当 G 增加到一定程度时达到一个饱和值，这个饱和值正好等于器件的内建电势 U_{bi}. 在不考虑 LUMO 和 HOMO 能量分布宽度的影响和电极附近能级弯曲的情况下且 $W_a < |E_H|$，$W_c > |E_L|$ 时，金属-有机半导体-金属体系的内建电势近似等于电极功函数之差：$U_{bi} = W_a - W_c$[19]. 由于阳极功函数 $W_a = 5.0$ eV，当 $W_c = 3.6$ eV 时 $U_{bi} = 1.4$ V，$W_c = 4.2$ eV 时 $U_{bi} = 0.8$ V，这两个值正与图 3 中两个饱和开路电压相对应.

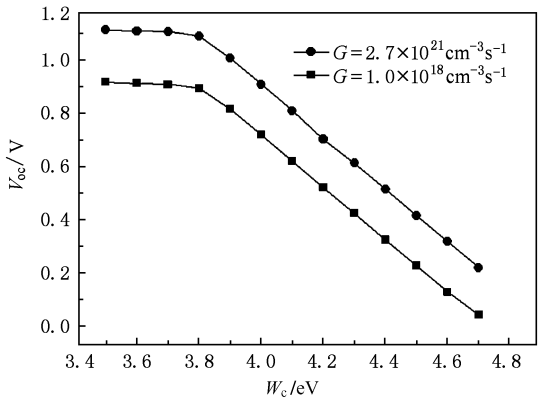


图 2　开路电压随阴极功函数的变化（选用参数分别为 $E_H = -5.6$ eV，$E_L = -3.2$ eV，$\mu_n = \mu_p = 1.0\times10^{-6}$ cm^{-2}/Vs，$T = 300$ K，$W_a = 5.0$ eV 和 $d = 100$ nm）

图 4 是开路电压随温度变化的曲线. 如图所示在激子产生率一定的条件下，开路电压随温度的升高近似线性减小，开路电压线性减小的斜率的绝对值随着激子产生率的减小而增大. 在温度很低接近于绝对零度时，载流子的扩散由于载流子的冻析效

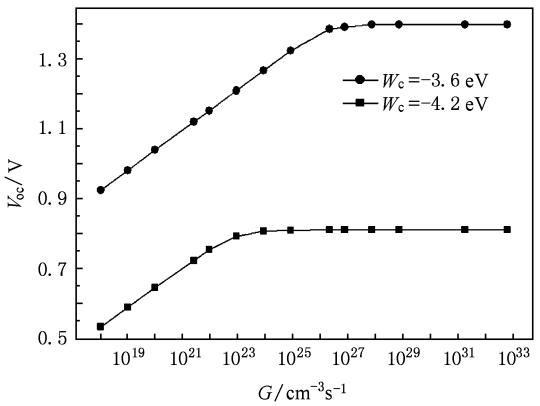


图 3 开路电压随光照强度的变化(选用的参数分别为 E_H = -5.6 eV, E_L = -3.2 eV, $\mu_n = \mu_p = 1.0 \times 10^{-6}$ cm^{-2}/Vs, T = 300 K, W_a = 5.0 eV 和 d = 100 nm)

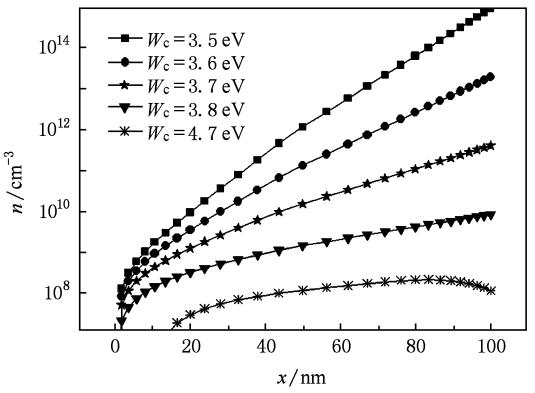


图 5 电子浓度在有机层内的分布(选用参数分别为 E_H = -5.6 eV, E_L = -3.2 eV, $\mu_n = \mu_p = 1.0 \times 10^{-6}$ cm^{-2}/Vs, T = 300 K, W_a = 5.0 eV, $G = 2.7 \times 10^{21}$ cm^{-3}s^{-1} 和 d = 100 nm)

应而停止,扩散电流为零. 因为在开路电压下总电流为零,所以漂移电流也为零,此时光照强度对开路电压的影响不大,开路电压相同. 随着温度的升高扩散电流和漂移电流随光照强度的变化开始变化,因为自由电子和空穴的浓度正比于激子的产生率 G,所以随着光照强度的减弱,开路电压减小的趋势变大.

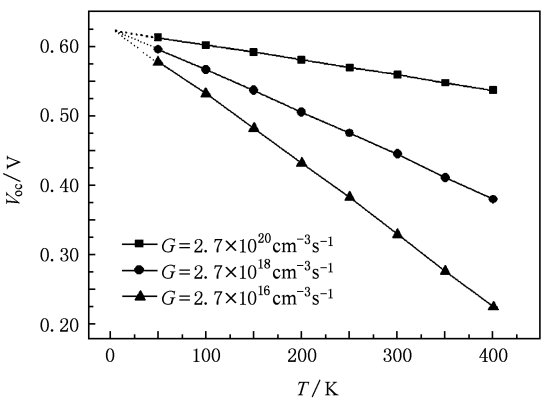


图 4 开路电压随温度的变化(选用参数分别为 E_H = -5.6 eV, E_L = -3.2 eV, $\mu_n = \mu_p = 1.0 \times 10^{-6}$ cm^{-2}/Vs, T = 300 K, W_a = 5.0 eV和 d = 100 nm)

图 5 和图 6 分别描述了对不同阴极功函数计算的载流子浓度在有机层内的分布,其中图 5 为不同阴极功函数下电子浓度的分布,图 6 为空穴分布. 如图 5 所示,在阳极和阴极功函数都一定的条件下,x =0(阳极)处自由电子的浓度最低且在有机层内呈上升趋势,在 x = 100 nm(阴极)处达到最大. 在阳极功函数一定时自由电子浓度随阴极功函数的增加而减小,这是因为阴极-有机界面势垒 $W_c + E_L$ 将增大

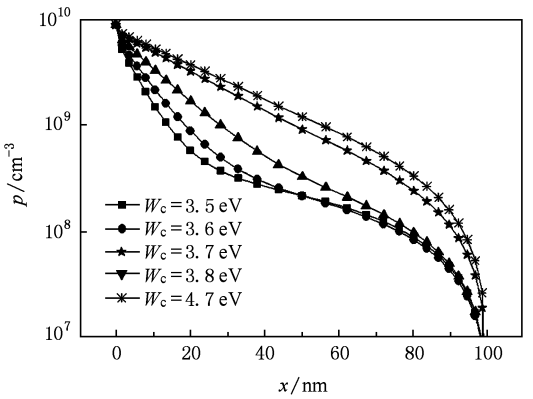


图 6 空穴浓度在有机层内的分布(选用参数分别为 E_H = -5.6 eV, E_L = -3.2 eV, $\mu_n = \mu_p = 1.0 \times 10^{-6}$ cm^{-2}/Vs, T = 300 K, W_a = 5.0 eV, $G = 2.7 \times 10^{21}$ cm^{-3} s^{-1} 和 d = 100 nm)

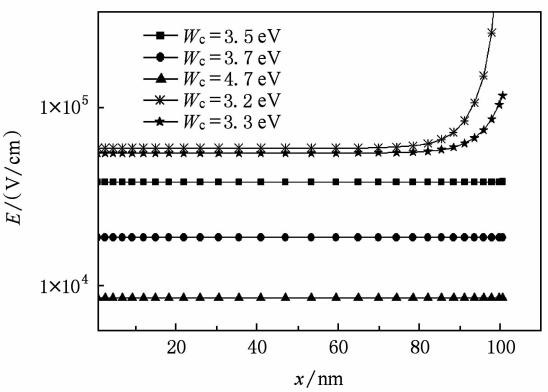


图 7 对不同阴极功函数计算的电场分布(选用参数为 E_H = -5.6 eV, E_L = -3.2 eV, $\mu_n = \mu_p = 1.0 \times 10^{-6}$ cm^{-2}/Vs, T = 300 K, W_a = 5.0 eV, $G = 2.7 \times 10^{21}$ cm^{-3}s^{-1} 和 d = 100 nm)

($E_L < 0$ 且通常 $|E_L| < W_c$)，从方程(2)可知电子浓度将减小；空穴浓度在有机层内的分布如图 6 所示，在阳极一定的情况下自由空穴浓度在 $x = 0$(阳极)处最大，$x = 100$ nm(阴极)处最小. 有机层内的空穴随着阴极功函数的增加呈上升趋势，因为内建电场随着阴极功函数的增加而减小，从而导致漂移电流减小而在开路电压状态漂移电流和扩散电流是相互抵消的，因而空穴浓度的梯度随着 W_c 的增大而减小，这对于给定的 p_0 意味着体内空穴浓度的增大.

图 7 是对不同阴极功函数计算的电场分布，图中显示了开路电压条件下内建电场随阴极功函数的变化情况. 当阴极和阳极功函数都一定时形成的内建电场一定，在阴极功函数较低接近于 LUMO 能级时，由于阴极-有机界面势垒降低而使能带发生弯曲. 内建电场随阴极功函数的增加而减小和已有的理论和实验结果一致.

4. 结　　论

综上所述我们可以得出这样的结论：减小阴极功函数能在一定程度上增加开路电压，在选中了合适的阴极功函数以后增加光生载流子 G 也可以在一定程度上增加开路电压，但最多只能增加到 $V_{oc} = U_{bi}$，另外降低温度也可以提高开路电压. 因此为了提高开路电压，我们就要选择阴极功函数尽量低的材料作阴极，在此基础上尽量增加光照强度，降低温度使它的 V_{oc} 接近于 U_{bi}.

[1] Koster L J A, Mihailetchi V D, Blom P W M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **88** 052104

[2] Mandoc M M, Kooistra F B, Hummelen J C, Boer B de, Blom P W M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 263505

[3] Yu H ZH, Peng J B, Zhou X M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3898 (in Chinese) [於黄忠、彭俊彪、周晓明 2008 物理学报 **57** 3898]

[4] Mandoc M M, Koster L J A, Blom P W M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 133504

[5] Nakamura Jun-ichi, Murata Kazuhiko, Takahashi Kohshin 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 132105

[6] Koster L J A, Mihailetchi V D, Xie H, Blom P W M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 203502

[7] Xing H W, Peng Y Q, Yang Q S, Ma C Z, Wang R S, Li X 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]

[8] Koster L J A, Mihailetchi V D, Blom P W M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 093511

[9] Lenes M, Koster L J A, Mihailetchi V D, Blom P W M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 243502

[10] You H L, Zhang C F 2009 *Chin. Phys.* B **18** 2096

[11] Granstrom M, Petritsch K, Arias A C, Lux A, Andersson M R, Friend R H 1998 *Nature* **395** 257

[12] Mihailetchi V D, Blom P W M, Hummelen J C 2003 *J Appl. Phys.* **94** 1015

[13] Liu J, Shi Y, Yang Y 2001 *Adv. Funct. Mater.* **11** 420

[14] Brabec C J, Cravino A, Meissner D, Serdar Sariciftci N, Thomas Fromherz, Minze T Rispens, Sanchez Luis, Hummelen Jan C 2001 *Adv. Funct. Mater.* **11** 374

[15] Koster L J A, Smits E C P, Mihailetchi V D, Blom P W M 2005 *Phys. Rev.* B **72** 085205

[16] GUO Zijie, XING Hongwei, WANG Yuhang, Ma Yuejie, Liu Dequan, Ma Chaozhu, Peng Yingquan, Li Junwang 2008 *Optoelectron. Lett.* **4** 0410

[17] Langevin 1903 *Ann Chim Phys.* **28** 433

[18] Scott J C, Ramos S, Malliaras G G 1999 *Sci. Technol.* **43** 234

[19] Malliaras G G 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 1583

Investigation on the effect of cathode work function and exciton generation rate on the open-circuit voltage of single layer organic solar cell with Schottky contact

Li Rong-Hua[1)] Meng Wei-Min[2)] Peng Ying-Quan[1)2)†] Ma Chao-Zhu[1)]
Wang Run-Sheng[1)] Xie Hong-Wei[1)] Wang Ying[1)] Ye Zao-Chen[1)]

1) (*Institute of Microelectronics, School of Physical Science and technology, Lanzhou University, Lanzhou* 730000, *China*)

2) (*Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials, Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou* 730000, *China*)

(Received 13 January 2009; revised manuscript received 27 June 2009)

Abstract

In this article, we investigate the effect of cathode work function, exciton generation rate and temperature as well as carriers and field distribution in the organic layer on the open-circuit voltage (V_{oc}) of single layer organic solar cell with Schottky contact by using numerical method. It is demonstrated that the decrease of cathode work function (W_c) contribute to the increase of open-circuit voltage until W_c is close to the LOMO level of the organic material. The open-circuit voltage reaches a saturation value, when W_c is smaller then $|E_L|$, and this open-circuit saturation voltage increases with the enhancement of exciton generation rate. For a given anode and cathode work function, the open-circuit voltage increases with exicton generation rate. When the exciton generation rate reaches a certain value, V_{oc} goes to saturation instead of further increase, and the saturation value equals to the built-in voltage. Additionally, the saturated V_{oc} decreases with the increase of temperature, and the decrease rate reduces with the increase of the exciton generation rate.

Keywords: open-circuit voltage, temperature, cathode work function, single layer organic solar cells

PACC: 8630J, 7330, 7280L

† Corresponding author. E-mail: yqpeng@lzu.edu.cn