

有机体异质结太阳能电池的数值分析

邢宏伟 彭应全[†] 杨青森 马朝柱 汪润生 李训栓

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2008 年 1 月 20 日收到, 2008 年 4 月 15 日收到修改稿)

介绍了一种有机体异质结太阳能电池的数值模拟方法, 模型使用 Onsager 提出的成对复合理论, 并结合了完善的无机半导体理论而提出来的, 其结果与实验结果符合较好, 证明了模型的正确性. 在此基础上分析了器件的内建电场与工作温度对器件性能的影响, 以及影响器件光电流的主要因素.

关键词: 有机太阳能电池, 体异质结, 数值分析

PACC: 8630J, 7115Q, 7125

1. 引言

有机太阳能电池利用有机半导体薄膜作为光电活性介质, 由于具有容易加工、价格低廉并能制作大面积柔性器件等优点而备受关注. 自从人们发现处于基态非简并态的共轭聚合物与富勒烯之间有光诱导电子转移发生以来,^[1, 2]这些材料已经被考虑应用于制作大面积的可折叠的太阳能电池. 体异质结(BHJ)结构太阳能电池与传统双层异质结太阳能电池相比, 克服了几何界面的影响, 即只有在 pn 结附近吸收的光子才对光电流有贡献^[3, 4], 而是将电子受体材料和给体材料混合形成可传输电荷的渗透网络, 从而大幅度提高了短路电流值^[5, 6]. 太阳能电池的转换效率接近 5%, 使其比双层结构有更大的开发前途, 因此被认为是光伏器件的主要发展趋势^[7].

体异质结太阳能电池吸收光子产生光电流的主要机理是给体材料和受体材料接触面处吸收光子产生激子, 在接近给体-受体接触面的区域的激子扩散同时以极快的速度分离为成对出现的给体里的空穴和受体里的电子^[8, 9]. 但是由于有机材料的介电常量($\epsilon_r = 2-4$)与无机材料相比较低, 使得激子没有像无机半导体中马上分离成电子和空穴, 而是牢牢的被库仑力约束在一起. 为了产生光电流, 激子必须分离成能够自由移动的载流子, 并在完全复合成为基态激子之前, 移动至电极, 被电极俘获, 这样才能形

成光电流.

本文以 Onsager^[10]的成对复合理论和较完善的无机半导体相关理论为基础, 研究有机体异质结太阳能电池的数值模型. 该模型包含了载流子的产生、复合、漂移和扩散等重要物理机理. 模型的数值计算与实验结果符合较好.

2. 理论与模型

有机体异质结太阳能电池器件通过金属-有机半导体-金属的图像来描述, 其能级分布及电子与空穴传输如图 1 所示. 半导体材料的导带底和价带顶分别是受体物质最低未占据分子轨道(LUMO)和给体物质的最高占据分子轨道(HOMO). 受体的 LUMO 与给体的 HOMO 的能量之差为其带隙(E_{gap}). 电子与空穴的复合用 Langevin 提出的双分子复合理论来表述^[11]. 由于器件有机层非常薄(100 nm 左右), 我们假定器件中吸收光子产生激子的产生速率(G_{max})是相同的.

自由电荷载流子的产生可分为两个阶段, 如图 2 所示: 首先, 给体内有机层吸收光子产生束缚电子空穴对(激发态激子). 激子的结合能大约为 0.2—1.0 eV, 高于相应的无机半导体激发产生的激子的结合能, 所以不会像无机半导体激子可以自动离解形成自由移动的电子和空穴, 而是需要电场驱动激子才能离解. 在给体-受体的界面处电场较大, 激子比较容易离解. 可以看出, 在有机体异质结太阳能电

[†] 通讯联系人. E-mail: yqpeng@lzu.edu.cn

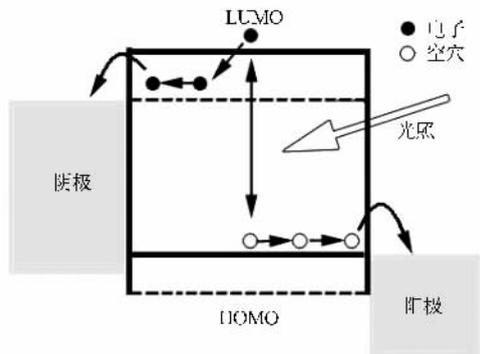


图1 有机体异质结太阳能电池能级图(实线为给体能级,虚线为受体能级)

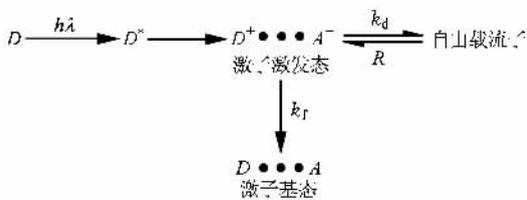


图2 在给体材料和受体材料界面处的载流子分离示意图

池的能量转化中,激子分离为自由电荷是产生光电流的一个重要的环节,这点已经被 Mihailetchi 等人^[12]证明.在高的反偏压下可得到饱和光电流,显示出激子(G_{max})几乎全部分离为自由电子和空穴.而在短路和最大功率情况下,只有一部分能衰变成自由载流子并对光电流产生贡献,这就是在这种器件中的主要损耗机理.与之相比,在短路和最大功率情况下电子和空穴的复合因素影响相对较小,特别在高的反偏压情况下,电子和空穴复合的对电流的影响可以忽略不计.

低迁移率材料中的自由电荷的产生率可以用 Onsager 成对复合理论^[10]来解释.并不是所有光电流产生的激子(G_{max})都能离解成自由载流子,只有其中一部分能离解成对光电流产生贡献的自由载流子,其离解的大小依赖于电场和温度.因此,自由电荷的产生率 G 可以表示为

$$G(T, E) = G_{max} P(T, E), \quad (1)$$

其中 $P(T, E)$ 是在给体受体界面处的电荷分离概率, T 为绝对温度, E 为电场强度. Braun 对 Onsager 成对复合理论做了重要的补充,指出约束空穴电子对是具有有限寿命的.如图 2 所示,产生的激子可能以速度 k_d 离解成自由载流子,同时以速度 k_r 衰变成基态,产生的自由载流子在扩散和漂移的过程中

受到复合的影响,可能重新复合成为激发态的激子,其复合速率为 R .那么,激发态的激子离解成对光电流有贡献的自由载流子的过程可以看成激子离解速率 k_d 与自由载流子重新复合成为激子速率 R 的竞争过程.

在给体受体界面,处于激发态的激子以 k_r 的概率衰变成基态,或者以与电场密切相关的 k_d 的速率分离成自由电荷.这里,衰变率主要受到声子的非辐射复合的控制^[13].一旦分离,自由载流子以常数 R 的速度复合成为激子.根据 Braun 理论,在弱场下,对于给定电场强度和温度,激子分离成自由载流子离解概率为

$$P(T, E) = \frac{k_d(E)}{k_d(E) + k_r}, \quad (2)$$

激发态激子分离速率 $k_d(E)$ 的表达式为

$$k_d(E) = k_d(0) J_1 [2\sqrt{\chi - b} \gamma] \sqrt{\chi - b} \gamma^2 = k_d(0) \left[1 + b + \frac{b^2}{3} + \frac{b^3}{18} + \frac{b^4}{180} + \dots \right], \quad (3)$$

这里 J_1 是 1 阶的贝塞耳函数, $b = e^3 E / 8\pi\epsilon_0\epsilon_r k^2 T^2$, e 是基本电荷, $k_d(0)$ 表示电场为零时的离解率,其表达式为

$$k_d(0) = \frac{3\gamma}{4\pi a^3} e^{-E_b/k_B T}, \quad (4)$$

γ 是电子空穴复合系数,对于低迁移率半导体,复合系数为

$$\gamma = e\bar{\mu}(\bar{\epsilon}_r, \epsilon_0), \quad (5)$$

其中 $\bar{\epsilon}_r$ 是相对介电常数的空间平均值, $\bar{\mu}$ 是电子与空穴迁移率的空间平均值, a 是激子中电子和空穴之间的距离, E_B 是激子的结合能,表示为

$$E_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 a}. \quad (6)$$

此外,在像共轭聚合物富勒烯这些种材料中,给体受体分开距离呈无序分布,较好的假设是激子的电子-空穴对分离距离不是一个常数,而是呈高斯态分布^[14].这时激子离解概率表示为

$$P(T, E) = N_F \int_0^\infty p(x, T, E) F(x) dx, \quad (7)$$

其中 $p(x, T, E)$ 是在温度为 T , 电子和空穴之间距离为 x , 电场为 E 的情况下激子的离解概率; $F(x) = x^2 e^{-e^2/a^2}$ 是空穴电子的分布函数, $N_F = 4/\pi^{1/2} a^3$ 是分布函数的归一化因子.每单位体积内的激子数 X 随时间的变化关系为

$$\frac{dX}{dt} = G - k_r X - k_d X + R, \quad (8)$$

其中 R 表示复合率,假设复合为双分子型,则

$$R = \chi(np - n_{\text{int}}^2), \quad (9)$$

电子和空穴的连续性方程为

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= \frac{1}{e} \frac{\partial J_n}{\partial x} + k_d X - R \\ &= n\mu_n \frac{\partial E}{\partial x} + \mu_n \frac{\partial n}{\partial x} + D_n E \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + k_{\text{diss}} X - R \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dt} &= -\frac{1}{e} \frac{\partial J_p}{\partial x} + k_d X - R \\ &= -p\mu_p \frac{\partial E}{\partial x} - \mu_p E \frac{\partial p}{\partial x} + D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + k_{\text{diss}} X - R, \end{aligned} \quad (11)$$

这里 n, p 是电子和空穴浓度, J_n (J_p) 是电子(空穴)形成的电流密度. n 和 p 与电势 V 通过 Poisson 方程联系起来

$$\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} = \frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} [n(x) - p(x)]. \quad (12)$$

稳态情况下,方程(10)和(11)变为

$$\frac{\partial}{\partial x} J_n(x) = -e(k_d X - R), \quad (13)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} J_p(x) = e(k_d X - R). \quad (14)$$

电势的边界条件是 $V(L) - V(0) = E_{\text{gap}} - V_a$, 其中 L 是有机层厚度, V_a 是外加偏压, E_{gap} 是禁带宽度. 如果顶电极和底电极接触均为欧姆型接触,则在 $x=0$ 和 $x=L$ 处的 n 和 p 的边界条件分别为

$$\begin{aligned} n(0) &= p(L) = N_c, \\ n(L) &= p(0) = N_c \exp\left(-\frac{E_{\text{gap}}}{V_t}\right), \end{aligned} \quad (15)$$

N_c 是导带和价带的有效态密度.

3. 模拟结果与讨论

3.1. 与实验结果相比较

我们使用了郑立平等人的实验数据为主要研究对象^[15],器件结构和能级结构如图3所示.光照情况下的电流密度 J 是以 MEH-PPV/PCBM 为有机层的有机体结太阳能电池分别在 AM 1.5 ($800 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$) 模拟太阳光下和无光照情况下的辐射下获得的.图4中的实线是对 100 nm 厚的 MEH-PPV/PCBM (1:4 的质量比) 体异质结太阳能电池电流-电压特性和数值模拟的结果,其中空心圆和方块是实验结果^[15].在图中,数值模拟的开路电压 $V_0 = 0.85 \text{ V}$ (外

加偏压)与实验结果(0.848 V)非常接近的.所有使用到的参数如表1所示.

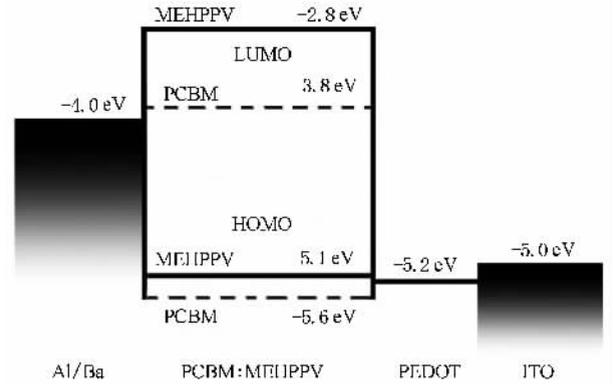


图3 聚合物富勒烯太阳能电池器件能级图

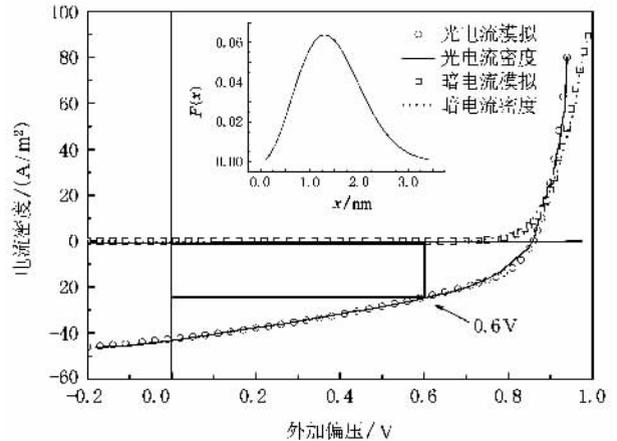


图4 常温下 MEH-PPV/PCBM 器件的暗电流(方块)和光电流(空心圆)虚线表示暗电流模拟结果,实线表示光电流模拟结果)

表1 器件模拟使用的参数

禁带宽度 E_{gap}/eV	1.40
电子迁移率 $\mu_n/(10^{-7} \text{ m}^2/\text{Vs})$	2.5
空穴迁移率 $\mu_p/(10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs})$	3.0
有效态密度 $N_c/10^{25} \text{ m}^{-3}$	2.5
空穴电子对产生率 $G/10^{27} \text{ m}^{-3}$	3.6
介电常数 ϵ_r	3.34
电子空穴对距离 a/nm	1.3
衰减率 $k_t/10^6 \text{ s}^{-1}$	1.6

这里需要指出的是,由于在聚合物中激子的距离不是恒定不变的,那么从以往的实验中证明其符合高斯分布^[14],其分布函数如图4中的插图所示.从图4中可以看出计算的电流值在整个电压范围内与实验数据符合较好.

3.2. 短路时的器件

在短路情况下,电势、电流密度、载流子浓度和复合率如图 5 和图 6 所示.欧姆接触情况下,接触点的载流子浓度非常大.在器件的内部,空穴浓度高于电子浓度 1 个数量级,这是由于电子和空穴的迁移率不同所致,空穴的传输速度相对于电子来说比较慢,结果会在器件内积累.如果两者之间的迁移率之差变得足够大,那么空穴浓度将会变得很大以至于由于空间电荷使得光照情况下的电势与无光照情况下的电势不再相同.但是由于在短路时器件内部的电场非常大,载流子的抽出速率很快,空间电荷效应的影响很小,光生电荷的数量不足以明显地改变电势.进而导致器件内除了接近接触面的地方以外,其他位置的电场强度基本接近一个常量.同时造成内部的 P 值也接近一常量,如图 6 插图所示.结果是,电流密度与其在器件中的位置成线性关系.唯一的一个例外是接触点附近,即接近 $x=0$ 与 $x=L$ 的地方离解率很高, P 接近 1,这主要归结于该点电场强度较高, P 造成电子和空穴的浓度都很高,特别是,同时由于其电场强度较强,造成了其大量的载流子聚集,同时使得在接触点的复合率大幅度提高,该点的复合率甚至超过了其产生率,这时复合就显得很重要,这里的复合率甚至超过了自由载流子的产生率,如图 6 所示.

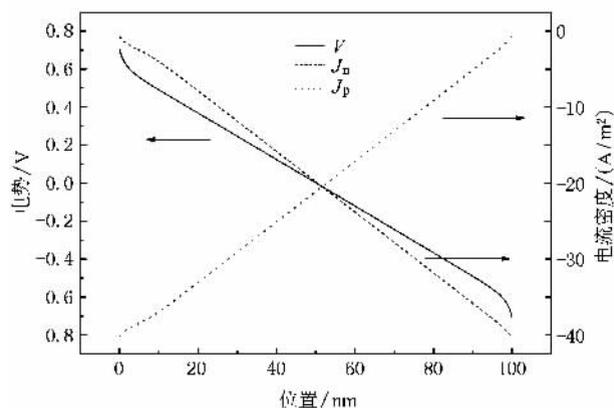


图 5 短路情况下器件的电势和电流密度

空间平均离解概率和平均复合率表达式为

$$\bar{P} = \frac{1}{L} \int_0^L P(x) dx, \quad (16)$$

$$\bar{k}_R = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{R(x)}{k_d X} dx. \quad (17)$$

在短路情况下,计算的空间平均离解概率 $\bar{P} =$

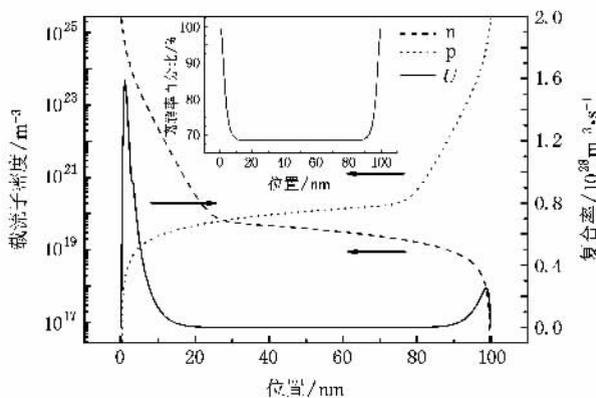


图 6 短路情况下载流子浓度和离解率的空间分布(插图为激子概率的空间分布)

70.5% 表明在短路情况下,分离率和复合率同为影响器件电流的主要因素,这意味着提高器件性能的一个重要的方法是提高这种激子的分离率.计算的复合而损耗的电荷载流子数量与产生的载流子数量的比率 $\bar{k}_R = 22.7\%$,即 22.7% 的自由电荷载流子由于双分子复合衰减而损耗.电荷载流子的低损耗是高电场强度的一个必然结果,由于在短路时载流子浓度很低造成的,这种低损耗保证了电荷的抽出.既然载流子浓度很低复合很弱,因此载流子复合寿命相应的就很长.另一方面,由于高电场强度,载流子通过器件的时间很短,所以只有小部分载流子损耗掉了.所以激子的分离概率是影响短路情况下太阳能电池能量转换效率的主要因素.

3.3. 开路时的器件

如图 7 所示,在开路条件下,由于给体材料和受体材料 HOMO 能级和 LUMO 的不同,使得在有机层中形成了 0.8 V 的电势差.同时由于是开路下,有机层内部电子和空穴电流密度呈互补分布,但其总电流密度处处为 0.这主要是由于两方面原因引起的.首先有机层内部电势差较小,内部除电极附近以外电场较小,进而导致其激子离解概率较低,这一点可以从图 8 的插图中看出,其平均离解概率为 32.1%.其次由于比较低的电场使得载流子抽出更加困难,造成绝大多数载流子还没有到达电极就已经复合,而不能形成电流,其复合率高达 97.1%.

3.4. 有效电压对器件的影响

有效电压即 $V_0 - V_a$,其中 V_a 为外加偏压, V_0 是光照情况下电流密度为 0 时的补偿电压.在比较

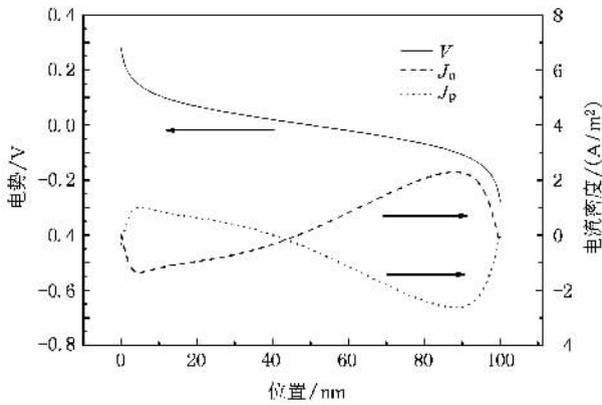


图 7 开路情况下的器件的电势分布和电流密度

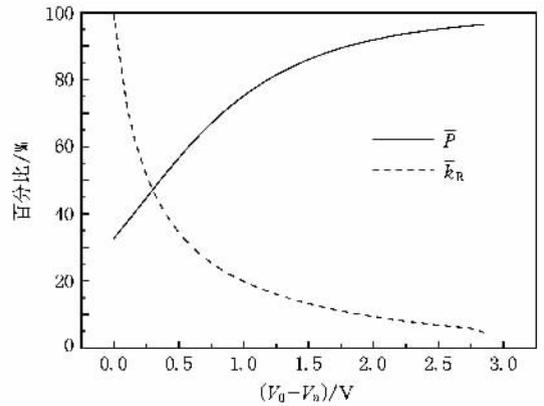


图 9 随外加偏压变化时的平均离解率和平均复合率变化曲线

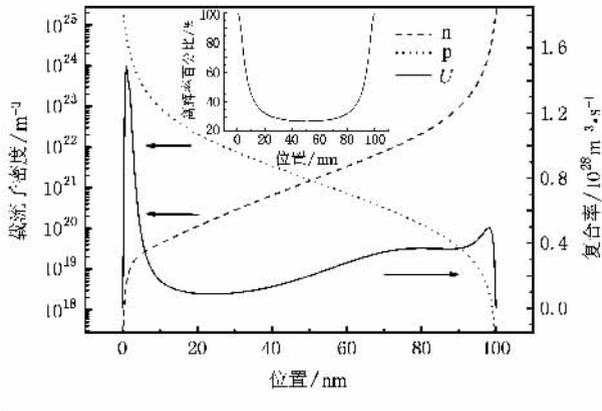


图 8 开路情况下载流子浓度和复合率的空间分布(插图为激子复合率的空间分布)

低的有效电压情况下,由于内部平均电场较小,离解概率较低,造成其载流子浓度较低,同时低的电场造成载流子移动速度较慢,使得载流子漂移的作用较弱.电子和空穴在不能及时的被抽出情况下,绝大多数已经复合.例如开路情况下有效电压 $V_0 - V_a = 0$ 时,其平均离解概率 $\bar{P} = 32.1\%$,而复合率高达 $\bar{k}_R = 97.1\%$.在较高的有效电压情况下,其有机层内部平均电场较高,离解概率 \bar{P} 明显较高,使得绝大多数激子可以离解成载流子,同时较高的电场使得载流子在有机层内部的移动速度较快,绝大多数电子和空穴在复合前已经到达电极,形成电流,电流以漂移电流为主.有效电压 $V_0 - V_a = 2\text{ V}$ 时,其离解概率 $\bar{P} = 89.1\%$,而其复合率降为 $\bar{k}_R = 8.9\%$.可以得出在低的有效电压情况下,离解概率低,复合率高,电流以扩散电流为主,随着有效电压的升到离解概率升到,复合率降低,电流以漂移电流为主,如图 9 所示.

3.5. 温度对光电流的影响

器件光电流密度 J_{PH} 是衡量太阳能电池的一个重要指标,它是光照电流减去暗电流得到的.如图 10 所示,在不同温度情况下,随着有效电压的升高,光电流密度逐渐增大,同时不同温度引起的光电流差异逐渐减小.这主要是由于在低的有效偏压情况下,光电流以载流子的扩散为主,激子分解概率较低,增大温度能较大比例的提升离解概率.而在高的有效偏压情况下,离解概率已经处在一个较高的水平,虽然增大温度也能提升离解概率,但是提高比例较低,使得温度的影响较弱.

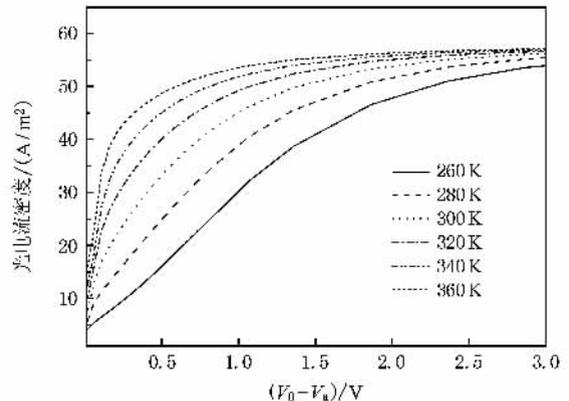


图 10 不同温度下电流光密度随有效电压变化的曲线

4. 结 论

本文以 Onsager 的成对复合理论和较完善的无机半导体相关理论为基础,建立了包含载流子漂移和扩散的有机体异质结太阳能电池数值模型.该模型与实验结果符合较好.器件在短路情况下,光子产

生的激子离解概率较低,载流子复合率较高,电流以扩散电流为主.器件在开路情况下,光子产生的激子离解概率较高,载流子复合率较低,电流以漂移电流为主.有效电压是影响光电流的一个重要因素,激子

离解概率随着有效电压的升高逐渐升高,复合率逐渐降低,使得电流逐渐增大,电流也从以扩散电流为主转变为以漂移电流为主.同时,随着电压的升高,温度对光电流的影响也逐渐变弱.

- [1] Sariciftci N S , Smilowitz L , Heeger A J , Wudl F 1992 *Science* **258** 1474
- [2] Morita S , Yoshino K 1992 *Solid State Commun.* **82** 249
- [3] Meier H 1974 *Organic Semiconductors* (Weinheim : Verlag Chemie)
- [4] Tang C W 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 183
- [5] Brabec C J , Sariciftci N S , Hummelen J C 2001 *Adv. Funct Mater.* **11** 15
- [6] Yu G. , Gao J , Hummelen J C , Wudl F , Heeger A J 1995 *Science* **270** 1789
- [7] Brabec C J , Sariciftci N S , Hummelen J C 2001 *Adv. Funct. Mater.* **11** 15
- [8] Brabec C J , Zerza G , Cerullo G *et al* 2001 *Chem. Phys. Lett.* **340** 232
- [9] Yu H Z , Peng J B 2008 *Chin Phys. B* **17** 3143
- [10] Onsager L 1934 *J. Chem. Phys.* **2** 599
- [11] Selberherr S 1984 *Analysis and simulation of semiconductor devices* (Wien , Germany : Springer-Verlag)
- [12] Mihaietchi V D , van Duren J K J , Blom P W M *et al* 2003 *Adv. Funct. Mater.* **13** 43
- [13] Bäessler H 1993 *Phys. Status Solidi B* **175** 15
- [14] Goliber T E , Perlstein J H 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 4162
- [15] Zheng L P , Zhou Q M , Wang F 2004 *Acta Chem. Sin.* **62** 88 (in Chinese) [郑立平、周清梅、王 飞 2004 化学学报 **62** 88

Simulation of polymer-fullerene bulk heterojunction solar cell

Xing Hong-Wei Peng Ying-Quan[†] Yang Qing-Sen Ma Chao-Zhu Wang Run-Sheng Li Xun-Shuan

(School of Physical Science and Technology , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China)

(Received 20 January 2008 ; revised manuscript received 15 April 2008)

Abstract

A numerical model of organic bulk heterojunction solar cell based on Onsager's theory of geminate charge recombination and related theory of inorganic semiconductors is described. the correctness of the model is verified by experimental data. On the basis of this model , we analyzed the influence of effective voltage and operating temperature on the properties of organic solar cells and the factors that affect the photocurrent efficiency of the device.

Keywords : organic solar cell , bulk heterojunction , simulation

PACC : 8630J , 7115Q , 7125

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