

基于 P3HT:PCBM 体异质结的正置和倒置太阳能电池性能数值研究

曹 婧^{1,2} 詹 真^{1,2} 刘彭义^{1,2}

(¹暨南大学物理系, 广东 广州 510632
²暨南大学思源实验室, 广东 广州 510632)

摘要 采用基于传输矩阵法的光学模型模拟活性层为 P3HT:PCBM 的太阳能电池,研究了器件结构以及活性层厚度对其光学性能的影响,并分析了相关原因。研究表明短路电流密度随活性层厚度增加而增大,倒置结构器件性能优于正置结构器件。由于光的干涉作用,结构不同的器件中光电场强度呈现不同的分布,对于器件性能有很大的影响。通过计算得出了两种结构中短路电流密度随活性层厚度的变化规律,优化了器件的结构。计算结果表明当器件为倒置结构,且活性层厚度为 225 nm 时,器件性能最优,此时短路电流密度为 15.5 mA/cm²,效率为 5.77%。

关键词 光学器件;光学模拟;传输矩阵法;体异质结太阳能电池;P3HT:PCBM;光干涉作用

中图分类号 O436; TM914.4⁺2 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201333.0323004

Optical Simulation Based on P3HT:PCBM Bulk-Heterojunction Solar Cells: a Comparison of Normal and Inverted Structures of Device

Cao Jing^{1,2} Zhan Zhen^{1,2} Liu Pengyi^{1,2}

(¹Department of Physics, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China)
²Siyuan Lab, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China)

Abstract Optical model based on transfer matrix method is employed to investigate the effects of active layer thickness and the configuration on the performance of organic solar cells based on P3HT:PCBM. Simulation result reveals that short circuit current density increases with active layer thickness and performance of inverted structure device is superior to normal one. Interference effect has a great influence on optical electric-field strength distribution and the device performance. The short-circuit current density and optical electronic field distribution in two structures of the device are calculated to decide the optimal device configuration. It is found that the inverted organic solar cell device with 225 nm thick P3HT:PCBM shows the highest performance allowing achievement of short-circuit current density for 15.5 mA/cm², efficiency for 5.77%.

Key words optical devices; optical simulation; transfer matrix method; bulk-heterojunction solar cell; P3HT:PCBM; interference effect

OCIS codes 200.4860; 230.2090; 260.3160; 310.6860

1 引 言

有机太阳能电池(OSC)以其质量轻、成本低和柔性等特性受到越来越多的关注和研究^[1~3]。虽然近几十年有机太阳能电池的转换效率(PCE)已经显著

提高,但仍然不能满足实际应用。体异质结概念的提出有效地提高了聚合物有机太阳能电池的效率,2008年,Tao等^[4]研究了活性层为P3HT:PCBM的聚合物太阳能电池,效率为2.1%;2009年,Chen等^[5]利用

收稿日期:2012-09-05;收到修改稿日期:2012-11-19

基金项目:广东省自然科学基金(S2011010002575)和广东省教育厅育苗项目(LYM10023)资助课题。

作者简介:曹婧(1989—),女,硕士研究生,主要从事有机太阳能电池方面的研究。E-mail: cao08jing11@163.com

导师简介:刘彭义(1964—),男,博士,教授,主要从事有机半导体材料与器件等方面的研究。E-mail: tlp@jnu.edu.cn

(通信联系人)

PBDTTT 作为给体材料制备体异质结聚合物太阳能电池,其转换效率达到 6.7%;2011 年,Seo 等^[6]报道了利用 PCDTBT 和 PC₇₁BM 制备的聚合物太阳能电池,效率达到 6.5%;目前已报道的单结器件的最高效率达到 7.4%^[7]。体异质结太阳能电池常见的结构是活性层夹在透明导电薄膜(ITO)阳极和低功函数的金属阴极(如 Al,Ca 等)之间的三明治式的结构,常用的活性层材料是聚 3-己基噻吩(P3HT)和(6,6)-苯基-C61 丁酸甲酯(PCBM)的共混材料。P3HT 具有很好的成膜性以及高的载流子迁移率,PCBM 具有很高的电子迁移率因而常被用作受体材料^[8]。在有机太阳能电池转换效率稳步提升的同时,器件的稳定性成为制约 OSC 发展又一因素。采用正置结构的 OSC 器件呈现出较差的稳定性,这主要是由于作为阳极缓冲层的 PEDOT:PSS 呈酸性,会腐蚀 ITO;同时低功函数的金属阴极性质活泼,易和空气中的氧及水发生反应^[9]。解决这些问题的方法是采用倒置型的器件结构,在倒置结构中,性质稳定的金属(如 Ag,Au)作为阳极来取代不稳定的 Al,金属氧化物(如 ZnO,TiO₂)作为电子传输层避免了对 ITO 阴极的损伤^[10]。

本文基于传输矩阵法的光学模型,利用 Matlab 软件模拟分析了器件结构以及活性层 P3HT:PCBM 厚度对太阳能电池的光学性能的影响。结果表明短路电流密度 J_{sc} 随活性层厚度 d_{active} 的增加而增大,且倒置器件性能优于正置器件,同时通过分析器件内部光电场的强度分布来解释和支持光电流的变化规律。计算所得最优器件的结构为 ITO/ZnO(10 nm)/P3HT:PCBM(225 nm)/MoO₃(10 nm)/Ag(100 nm),该结构的器件呈现出最大的短路电流密度 15.5 mA/cm²。

2 理论模型

光学模型主要建立在传输矩阵法(TMM)的基础上,由 TMM^[11]可求得器件中各点处光电场强度 $E(x)$ 的分布。对于波长为 λ 的入射光,活性层中某点 x 处单位时间单位面积所吸收的能量 $Q(x,\lambda)$ 可表示为^[12]

$$Q(x,\lambda) = \frac{2\pi c \epsilon_0 k n |E(x)|^2}{\lambda}, \quad (1)$$

式中 c 、 ϵ_0 、 λ 分别为真空中的光速、介电常数和波长; n 和 k 分别为活性层复折射率的实部和虚部。活性层对波长为 λ 的入射光的吸收效率 $A(\lambda)$ 可以表示为^[13]

$$A(\lambda) = \frac{1}{I(\lambda)} \int_{x \in \text{active layer}} Q(x) dx, \quad (2)$$

式中 $I(\lambda)$ 为波长为 λ 的入射光强度,本文中采用的入射光为大气质量(AM)1.5G 标准太阳光,光强为 100 mW/cm²。激子产生速率 $G(x)$ 与 $Q(x)$ 关系为^[12]

$$G(x) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\lambda}{hc} Q(x,\lambda) d\lambda, \quad (3)$$

式中 h 为普朗克常量,积分区间(λ_1, λ_2)由 ITO 的透过下限和活性层材料的吸收上限决定。取 $\lambda_1 = 350$ nm, $\lambda_2 = 850$ nm,ITO 玻璃对于波长小于 350 nm 的光透过率低于 5%,而活性层 P3HT:PCBM 对 850 nm 以上的光几乎无吸收,则短路电流密度为^[13]

$$J_{sc} = \eta_{IQE} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{A(\lambda) I(\lambda)}{hc} \lambda q d\lambda, \quad (4)$$

式中 q 为电子电量。 η_{IQE} 为内量子效率,本模型中假设所有被活性层吸收的光子都转化成光电流,即内量子效率为 1^[14]。

作为光学模型的输入参数,器件中各层材料的厚度由文献给出^[8,12]。正置器件结构:ITO(150 nm)/PEDOT:PSS(50 nm)/P3HT:PCBM(1:1)/LiF(1 nm)/Al(100 nm),其中 ITO 和 Al 分别为阳极和阴极,PEDOT:PSS 和 LiF 为空穴和电子传输层;倒置器件结构:ITO(150 nm)/ZnO(10 nm)/P3HT:PCBM(1:1)/MoO₃(10 nm)/Ag(100 nm),其中 Ag

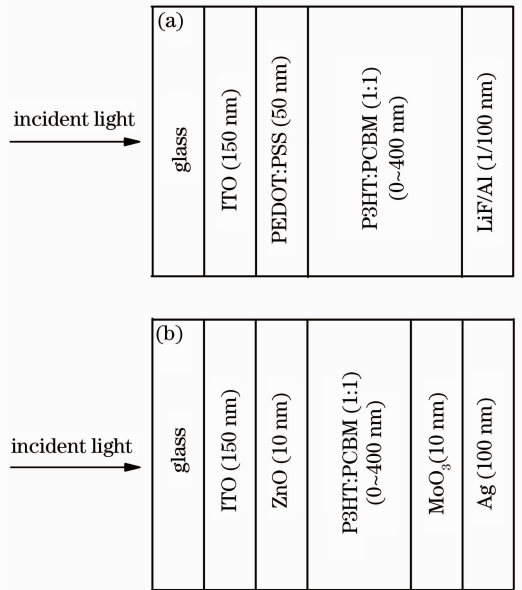


图 1 正置和倒置型太阳能电池器件的结构示意图
Fig. 1 Schematic structure of the normal and inverted devices of solar cell

和 ITO 分别为阳极和阴极, MoO₃ 和 ZnO 分别为空穴和电子缓冲层, 如图 1 所示。计算中所涉及的材料复折率分别取自文献[13~17]。

3 结果与讨论

有机太阳能电池的开路电压 V_{oc} 主要是由给体材料的 HOMO 能级与受体材料的 LUMO 能级之差决定, 在 P3HT:PCBM 为活性层的 OSC 器件中, 其 V_{oc} 为定值, 约为 0.6 V^[18]。主要考察器件的短路电流密度 J_{sc} , 为了研究不同结构对 OSC 器件 J_{sc} 的影响, 计算了图 1 两种结构器件中短路电流密度 J_{sc} 随活性层厚度 d_{active} 的变化关系, 计算结果如图 2 所示。对于两种结构的器件, 短路电流均随着活性层厚度的增加而逐渐增大。当 $d_{active} < 85$ nm 时, J_{sc} 增大的速度很快, 而当 $d_{active} > 85$ nm, J_{sc} 的增加速度逐渐减小, 在整个计算区间内 J_{sc} 呈现出震荡的变化趋势。正置结构曲线的波峰更加显著和尖锐, 说明正置结构器件中光干涉现象的作用相比于倒置器件更为明显。此外, 由图 2 还可以明显地看到, 除活性层厚度介于 67 nm 和 101 nm 之外, 倒置器件的 J_{sc} 曲线的值普遍高于正置器件的 J_{sc} 值, 倒置器件的 J_{sc} 比正置器件的 J_{sc} 高出的百分比如图 2 中的插图, 由此可见倒置器件的性能要优于正置器件的性能。以下部分, 重点考察倒置器件的性能。在器件区间内, 从图 2 中可以清楚地看到倒置器件的 J_{sc} 曲线呈现出 3 个明显的峰值, 分别位于 84, 225, 370 nm。由于在光电流的计算过程中, 忽略的电学损耗对器件性能的影响, 而在实际情况中, 随着活性层厚度的增加, 载流子的复合几率以及器件的串联电阻都会显著增加, J_{sc} 也会随之降低, 所以较为理想的活性层厚度取在第 2 个峰值的位置比较合适, 即活性层厚度为 225 nm, 这与已报道的实验结果一致^[19]。此时, 正置器件的短路电流 J_{sc} 为 14.7 mA/cm², 而倒置器件的短路电流 J_{sc} 为 15.5 mA/cm², 相比于正置器件增加了 5.4%。若开路电压 V_{oc} 和填充因子 (FF) 均采用实验值, 分别为 0.6 V 和 62%, 则倒置器件的效率为 5.77%。

由于混合活性层 P3HT:PCBM 对波长为 500 nm 的入射光吸收最大, 图 3 给出了入射光波长为 500 nm, 活性层厚度分别为 225 nm 和 370 nm 时, 正置和倒置器件内部光电场强度 $|E(x)|^2$ 的分布。由于光的干涉作用, 图 3(a) 和 (b) 光电场强度在器件内部呈现出波动式的分布, 存在明显的波峰和波谷。在图 3(a) 和 (b) 中, 虽然活性层的材料和厚度相同, 但

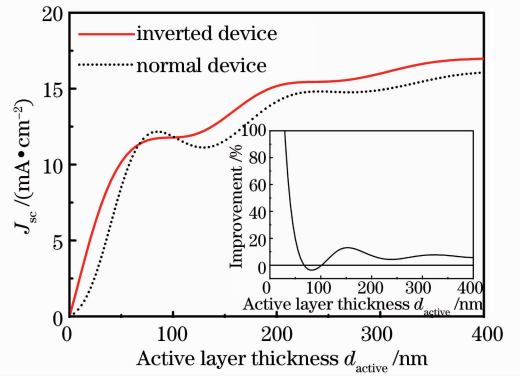


图 2 正置和倒置结构器件中短路电流密度随活性层厚度的变化关系。插图: 倒置结构器件的 J_{sc} 相比于正置结构器件 J_{sc} 的增长率

Fig. 2 Short-circuit current density J_{sc} as a function of different active layer thicknesses in normal and inverted devices. Inset: improvement of J_{sc} for inverted devices compared with that for normal devices

电极材料以及空穴和电子传输层的不同, 使得光波干涉增强和减弱的位置也不同, 因而光电场波峰和波谷的位置以及强度分布也有很大的不同。由图 3(a) 和 (b) 可知, 在正置和倒置两种结构的器件中, 光电场分布第 1 个波峰均位于 ITO 内, 第 2、3 个波峰均位于活性层内, 在金属阴极内部的光电场强度均很小, 且很快降到零。在图 3(b) 中, 倒置结构活性层中涵盖 $|E(x)|^2$ 2 个峰值, 最大值分别为 1.61 和 1.47 明显高于图 3(a) 中的最大值 1.15, 且第 2 个峰值的位置相比于图 3(a) 远离传输层/活性层界面, 降低了载流子猝灭的几率, 有利于载流子的收集。以上分析结果表明倒置器件的性能要优于正置器件, 这与图 2 的计算结果一致。图 3(c) 和 (d) 是活性层厚度为 370 nm 时两种器件内部光电场的分布。此时 $|E(x)|^2$ 分布较图 3(a)、(b) 中有很大不同, 虽然也存在波峰波谷, 但现象并不明显, 尤其在活性层区间内 $|E(x)|^2$ 分布大幅减速。这说明随着 d_{active} 的增大, 器件内部光干涉现象减弱。这是由于活性层越厚, 对于光的吸收越充分, 因而到达背电极的光也随之减少, 而干涉现象主要是入射光与背电极反射的光相互叠加而形成的, 所以导致干涉现象减弱。ITO 对光的吸收很小, 透射率高于 85%, 透过的光在 ITO/载流子传输层界面处发生反射, 入射光和反射光在 ITO 内部形成小范围的干涉, 所以在该部分仍然可以观察到干涉现象。但 PEDOT:PSS 和 ZnO 的复折率相差很大, 因而反射回去的波的相位和强度都不同, 所以呈现出图 3(c) 和 (d) 两种不同的光电场强度的分布。

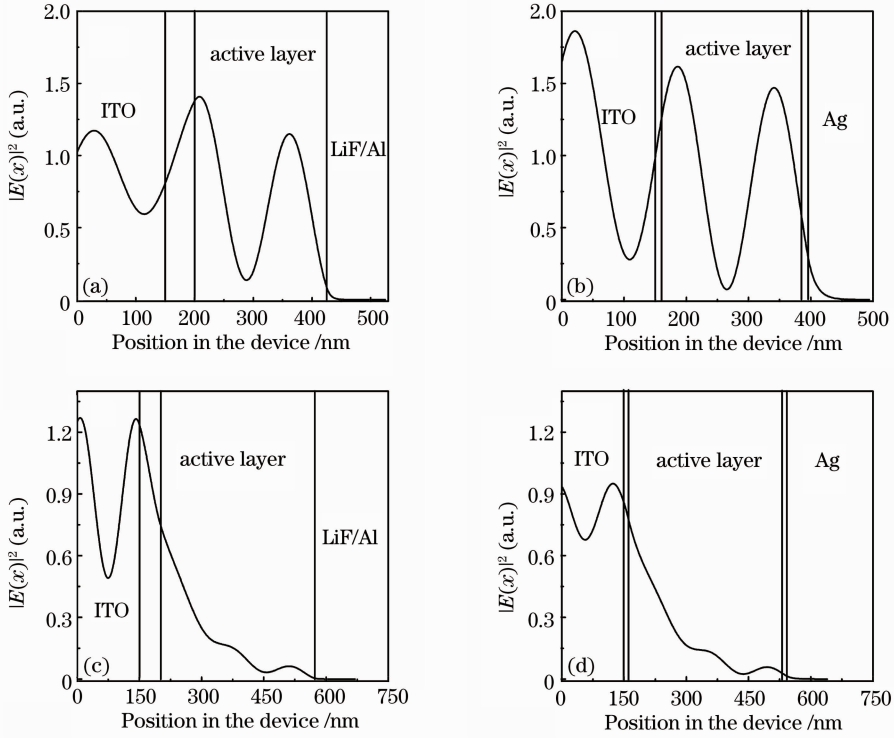


图 3 入射光波长为 500 nm 时,器件内部光电场强度 $|E(x)|^2$ 分布。活性层厚度为 225 nm 时,(a)正置器件和 (b)倒置器件;活性层厚度为 370 nm 时,(c)正置器件和(d)倒置器件

Fig. 3 Optical electric-field strength distribution in the device with incident light wavelength of 500 nm. (a) Normal and (b) inverted devices with an active layer thickness of 225 nm; (c) normal and (d) inverted devices with an active layer thickness of 370 nm

由图 3 可知,活性层厚度为 370 nm 时,器件内部光电场强度较弱,所以将关注的重点放在图 2 中短路电流 J_{sc} 处于第 1 和第 2 个波峰所对应的活性层厚度 84 nm 和 225 nm 时的器件。图 4(a)所示是 d_{active} 为 225 nm 时,活性层内部激子产生速率 $G(x)$ 的分布图,计算时假设所有产生的激子都转化成光电流,所以 $G(x)$ 越大,器件性能越好。活性层内部

0~116 nm 内,倒置器件的激子产生速率积分大于正置器件。而对于 x 大于 116 nm 部分,虽然倒置器件的 $G(x)$ 的积分略小于正置器件的 $G(x)$ 的积分,但器件总激子产生速率仍高于正置器件。因而单位时间内,整个活性层区域,倒置器件产生的激子总数大于正置器件,所以短路电流也高于后者。图 4(b)所示的是 d_{active} 为 84 nm 时,活性层内部激

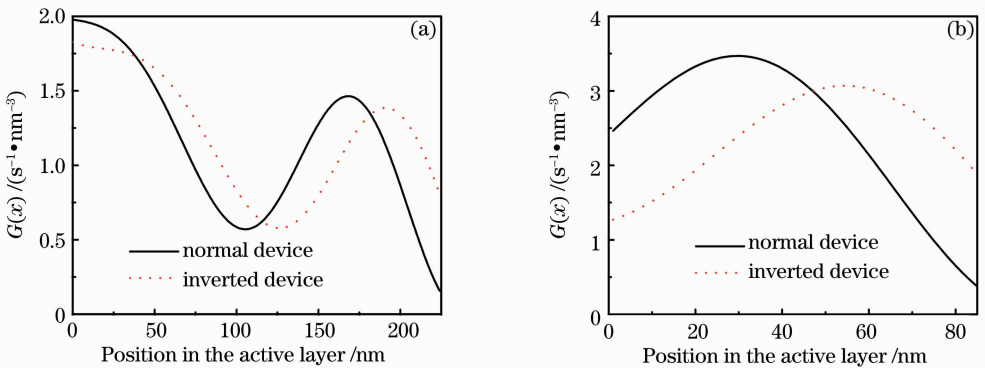


图 4 正置和倒置器件内激子产生速率 $G(x)$ 在活性层内随位置的变化关系。(a) 活性层厚度为 225 nm 和 (b)84 nm

Fig. 4 Exciton generation rate $G(x)$ in the active layer for normal and inversed devices as a function of position. Active layer thickness is (a) 225 nm and (b) 84 nm

子产生速率 $G(x)$ 的分布图。图 4(a) 和 (b) 中 $G(x)$ 的曲线呈现出不同的分布形态, 因为激子产生速率与光电场的分布有关。虽然图 4(b) 中正置(倒置)器件的 $G(x)$ 最大值位于 29 nm (55 nm) 处达到 $3.47 \text{ s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-3}$ ($3.07 \text{ s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-3}$) 高于图 4(a) 中最大值 $1.97 \text{ s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-3}$ ($1.82 \text{ s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-3}$), 但图 4(a) 中器件活性层厚度远大于图 4(b) 中器件, 图 4(a) 中对正置和倒置器件 $G(x)$ 的总积分分别为 $260.7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$ 和 $272.9 \text{ s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$, 图 4(b) 中对正置和倒置器件 $G(x)$ 的总积分分别为 $211.4 \text{ s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$ 和 $203.1 \text{ s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$ 。总积分代表激子总产生速率, 所以活性层厚度为 225 nm 的器件短路电流高于活性层厚度为 84 nm 的器件短路电流, 此结果与图 2 一致。

4 结 论

计算研究了器件结构以及活性层厚度对 P3HT:PCBM 太阳能电池光学性能的影响, 结果表明在正置和倒置两种结构中短路电流密度均呈现出震荡的变化趋势。不同结构下光电场分布显示光干涉作用对于器件性能有很大的影响, 活性层中光电场较强的器件短路电流较大。通过计算两种结构中短路电流密度随活性层厚度的变化规律优化了器件的结构, 结果表明当器件为倒置结构, 且活性层厚度为 225 nm 时, 器件性能最优, 此时短路电流密度为 15.5 mA/cm^2 , 效率为 5.77%。

参 考 文 献

- Li Xiang, Wen Shangsheng, Yao Rihui *et al.*. Analysis of optical performance on polymer solar cell based on transfer matrix method [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **32**(6): 0631002
李 祥, 文尚胜, 姚日晖等. 基于传输矩阵法的聚合物太阳能电池光学性能分析 [J]. *光学学报*, 2012, **32**(6): 0631002
- Yang Shaopeng, Zhao Yanxin, Han Lingjie *et al.*. High-efficiency polymer solar cells without optical spacer [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **32**(5): 0531001
杨少鹏, 赵艳新, 韩凌洁等. 免光学间隔层的高效聚合物太阳能电池 [J]. *光学学报*, 2012, **32**(5): 0531001
- Xiao Wenbo, He Xingdao, Wang Qing *et al.*. Research on open circuit voltage of solar cell under the modulation of lens focus position [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(12): 3519~3522
肖文波, 何兴道, 王 庆等. 透镜焦点位置调制太阳能电池开路电

- 压的研究 [J]. *光学学报*, 2009, **29**(12): 3519~3522
- C. Tao, S. P. Ruan, X. D. Zhang *et al.*. Performance improvement of inverted polymer solar cells with different top electrodes by introducing a MoO_3 buffer layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(19): 193307
- H. Y. Chen, J. Hou, S. Zhang *et al.*. Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency [J]. *Nat. Photon.*, 2009, **3**(11): 649~653
- J. H. Seo, A. Gutacker, Y. M. Sun *et al.*. Improved high-efficiency organic solar cells via incorporation of a conjugated polyelectrolyte interlayer [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**(22): 8416~8419
- Y. Y. Liang, Z. Xu, J. B. Xia *et al.*. For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4% [J]. *Adv. Mater.*, 2010, **22**(20): E135~E139
- Y. S. Tsai, J. S. Lin, W. P. Chu *et al.*. Adjusting optical resonance thickness to increase the conversion efficiency of polymer solar cells [J]. *Curr. Appl. Phys.*, 2010, **10**(3): S502~S505
- M. Jørgensen, K. Norrman, F. C. Krebs. Stability/degradation of polymer solar cells [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2008, **92**(7): 686~714
- Y. M. Sun, J. H. Seo, C. J. Takacs *et al.*. Inverted polymer solar cells integrated with a low-temperature-annealed sol-gel-derived ZnO film as an electron transport layer [J]. *Adv. Mater.*, 2011, **23**(14): 1679~1683
- T. A. Berning, P. H. Berning. Theory and calculation of optical thin films [J]. *Phys. Thin Films*, 1963, **1**: 69~121
- S. Albrecht, S. Schäfer, I. Lange *et al.*. Light management in PCPDTBT:PC₇₀BM solar cells: a comparison of standard and inverted device structures [J]. *Org. Electron.*, 2012, **13**(4): 615~622
- N. K. Persson, H. Arwin, O. Inganäs. Optical optimization of polyfluorene-fullerene blend photodiodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(3): 034503
- Y. B. Long. Effects of metal electrode reflection and layer thicknesses on the performance of inverted organic solar cells [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, **94**(5): 744~749
- M. N. Young, H. June, H. J. Won. Optimization of thickness and morphology of active layer for high performance of bulk-heterojunction organic solar cells [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2010, **94**(6): 1118~1124
- E. D. Palik. Hand Book of Optical Constants of Solids [M]. San Diego: Academic Press, 1998. 275
- R. E. Trehan, K. Durose. Optical modeling of fluorine doped ZnO [J]. *Thin Solid Films*, 2011, **520**(4): 1313~1317
- D. W. Zhao, S. T. Tan, L. Ke. Optimization of an inverted organic solar cell [J]. *Energy Mater. Sol. Cells*, 2010, **94**(6): 985~991
- C. N. Nicolas, S. R. Ben, L. H. John *et al.*. Fullerene contribution to photocurrent generation in organic photovoltaic cells [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**: 7801~7805

栏目编辑: 韩 峰