

文章编号: 1000-5862(2014)06-0610-05

材料带隙和阴极功函数对有机太阳能电池 开路电压的分析

王传坤 毛玉婷 蒙仕嘉

(兴义民族师范学院, 贵州 兴义 562400)

摘要: 利用 AMPS-1D 软件研究了材料带隙和阴极功函数对异质结有机太阳能电池的开路电压的影响. 仿真实验结果表明: 有机太阳能电池的开路电压和材料带隙满足线性关系; 活性层材料的带隙一定时, 开路电压随阴极功函数的增大而减小, 同时开路电压随温度的升高而减小, 并呈现一次指数衰减的趋势; 活性层内部载流子的复合率随阴极功函数的增大而增大, 进而导致器件内部电场强度的减小.

关键词: 功函数; 开路电压; 温度; 载流子

中图分类号: O 469

文献标志码: A

0 引言

有机太阳能电池具有柔性、基板质量轻、溶液制备成本低廉等特点, 决定了有机太阳能电池具有潜在的市场价值^[1-4]. 近年来, 有机太阳能电池的光电转化效率得到大幅度的提高. 目前, 实验室测得异质结有机太阳能电池的光电转化效率已经突破 10%^[5]. 不同的研究小组从不同的方面对器件的光电效率展开研究, 如设计合成窄带隙的聚合物, 从而提高聚合物对光的吸收, 同时对器件的光学层和活性层薄膜的表面的形态进行优化, 提高载流子的寿命, 减少空穴和自由电子的复合, 以及选择合适功函数的电极与活性层材料形成欧姆接触等方面进行研究^[6-8].

有机太阳能电池和传统的硅太阳能电池相比光电转化机理不同, 其光电转化过程包括以下方面: (i) 有机活性层吸收光子; (ii) 吸收的光子通过供体和受体产生激子即电子和空穴对; (iii) 激子在内建电场的作用下分离成空穴和电子; (iv) 自由电子通过相应的传输途径转移, 被对应的电极接收并形成电流. 有机太阳能电池的电极材料影响器件的性能, 有机半导体材料的 LUMO/HOMO 与电极材料的费米能级确定电极是否与空穴和电子相匹配是判断电

极与有机半导体材料是否形成欧姆接触或者是阻断接触的条件. 阴极和阳极功函数之差对有机太阳能电池的开路电压有重要的影响.

目前, 在有机太阳能电池的研究中, 采用噻吩类物质 Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 作为供体材料以及富勒烯的衍生物 [6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM) 作为受体材料的比较多, 但对有机聚合物材料体系的禁带宽度和金属电极的功函数对有机太阳能电池开路电压以及内部电子作用规律的理论研究较少. 本文主要采用 AMPS-1D 软件研究异质结禁带宽度、温度和阴极功函数对等对有机太阳能电池的性能影响.

1 AMPS-1D 简介

AMPS-1D 软件是基于第一性原理、半导体和太阳能电池的基本方程: 泊松方程、电子连续性方程和空穴连续性方程. AMPS-1D 软件首先从 3 个方程出发, 得到 3 个状态变量: 电子准费米能级(或电子浓度)、空穴准费米能级(或空穴浓度)和电势, 这些状态变量均为位置函数; 其次由这 3 个状态变量出发得到有机太阳能电池的一系列特性. 该软件能有效地分析半导体材料的特性, 包括载流子的复合、寿命以及半导体材料的带隙和器件内部的电场分布等,

收稿日期: 2014-09-19

基金项目: 贵州省科技厅基金(黔科合 LH 字[2014]7410 号), 贵州省教育厅基金(黔教合 KY 字[2014]318), 黔西南州科技局科技计划(2013-3)和贵州省大学生创新课题(201410666018)资助项目.

作者简介: 王传坤(1985-), 男, 安徽宿州人, 讲师, 主要从事有机半导体器件及液晶材料研究.

同时可以对器件进行合理设计,分析器件的光电性能。

2 理论及模型

有机半导体材料中电子的传输方式是跳跃式传输,因此 AMPS-1D 模拟时采用的 Gaussian density of states(DOS) 模型,该软件参数的设置参照参考文献[9-12]。在有机半导体材料中,空穴传输到供体相而电子传输到受体相。阳极和阴极距离有机活性层的厚度为 $x = d$,其中 d 为有机活性层的厚度。本文采用有机活性层的厚度为 120 nm。有机太阳能电池的结构如图 1 所示。

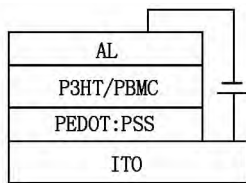


图1 传统有机太阳能电池的结构图

有机太阳能电池的电流连续方程可表示为

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} + G - R_n, \quad (1)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} + G - R_p, \quad (2)$$

其中 n 、 p 分别为电子和空穴的态密度, q 为电荷量, J_n 、 J_p 为电子和空穴的电流密度, G 为活性层材料吸收光子产生的激子的速率,在有机太阳能电池中一般假设激子的产生率是个恒定值。 R_n 、 R_p 为电子和空穴的复合率。电子和空穴的态密度和半导体材料内部的静电势有关,可以表示为

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{q}{\varepsilon_r \varepsilon_0} (p - n), \quad (3)$$

其中 φ 为静电场的电势, $\varepsilon_r \varepsilon_0 = \varepsilon$ 为电介质常数。

电流密度表示为

$$J_n = q \mu_n n F + \mu_n k T \frac{dn}{dx}, \quad (4)$$

$$J_p = q \mu_p p F + \mu_p k T \frac{dp}{dx}, \quad (5)$$

根据爱因斯坦关系 $\mu_{(n/p)} k T = q D_{(n/p)}$,采用高斯 DOS 模型时,电子和空穴的密度用玻尔兹曼近似表示为

$$n = N_c \exp\left(\frac{E_{Fn} - E_c}{kT}\right) \equiv N_c \exp\left(-\frac{q V_n}{KT}\right), \quad (6)$$

$$P = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_{FP}}{kT}\right) \equiv N_v \exp\left(-\frac{q V_p}{KT}\right), \quad (7)$$

其中 $N_{c(v)}$ 为有机半导体材料的有效态密度, $E_{c(v)}$

和有机半导体材料的 LUMO(HOMO) 相对应。

泊松方程把有机半导体材料内部的空间电荷和内建电场联系表示为

$$\frac{dF}{dx} = -\frac{q}{\varepsilon \varepsilon_0} (n - p + N_p - N_n + n_t - n_p), \quad (8)$$

活性层的内部电压表示为

$$V - V_{bi} = \int_0^d F dx, \quad (9)$$

其中 V 是外部提供的电压,内部电压是由电极的不同功函数决定,可以表示为

$$q V_{bi} = \varphi_{an} - \varphi_{cat}, \quad (10)$$

其中 φ_{an} 、 φ_{cat} 为电极的功函数。

3 结果和讨论

图 2 为有机太阳能电池器件的仿真伏安特性曲线。仿真的条件为电极功函数为 $\varphi_{an} = 1$ eV, $\varphi_{cat} = 0.1$ eV,有机半导体材料的禁带宽度为 $E_g = 1$ eV。有机太阳能电池在模拟光 AM1.5 的光照下,器件的短路电流密度 $J_{sc} = 11.069$ mA · cm⁻²,开路电压 $V_{oc} = 0.718$ V,填充因数 $FF = 0.715$,光电转化效率 $E = 5.676\%$ 。从图 2 可以看出,在暗电场下有机太阳电池的整流率较好,器件内部形成典型的二极管效应。

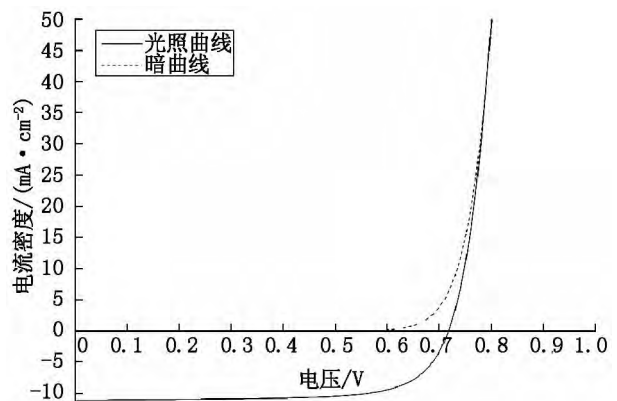


图2 有机太阳能电池的伏安特性曲线

D. Scharber 等^[13]指出有机异质结太阳能电池的开路电压是由供体和受体的 HOMO 和 LUMO 决定,得出了开路电压与异质结禁带宽度的经验公式关系为: $V_{oc} = \frac{1}{q} (|HOMO_D - LUMO_A|) - 0.3$ V,其中 0.3 V 开路电压与材料的态密度有关系。通过改变材料的不同受体的 LUMO 能级,采用 AMPS 软件模拟开路电压和带隙的关系,如图 3 所示。

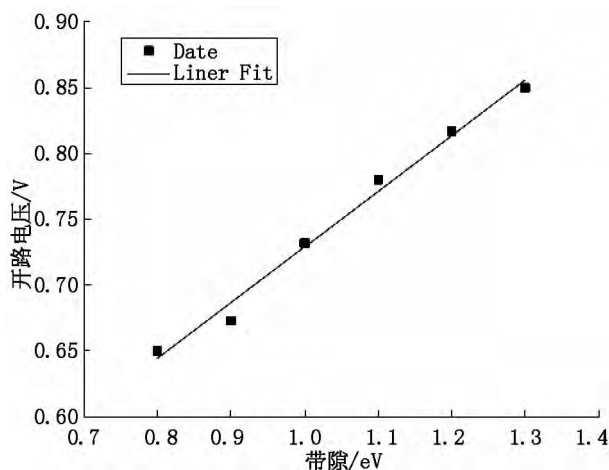


图3 开路电压和带隙的关系

从图3可以看出开路电压和带隙是呈线性的关系,拟合直线的表达式为

$$V_{oc} = \frac{1}{q} (|HOMO_D - LUMO_A|) - 0.306 \text{ V}.$$

线性拟合的标准误差为 0.986, 接近 1 说明拟合的直线线性较好, 拟合的直线公式较好地符合经验公式. 同时, 可以看出有机太阳能电池的开路电压随着带隙的增大而增大.

有机太阳能电池的阴极材料选取一般是导电性能良好且性能稳定的金属材料, 如果金属材料的功函数太高, 就会与受体材料的 LUMO 的能级不匹配, 降低载流子的收集, 进而降低有机太阳能电池的光电转化效率. 因为在有机太阳能电池器件中, 电子的注入是通过阴极材料费米能级向有机半导体材料的 LUMO 能级注入实现, 因此阴极费米能级与有机半导体材料的费米能级之差是电子注入势垒的主要来源. 一般阴极材料的功函数较大, 与有机电子传输材料的 LUMO 通常有一定的差距, 就会在有机半导体界面和阴极之间形成大约 0.5 eV 的势垒. 图 4 描述了阴极材料的功函数与有机太阳能电池开路电压的关系. 从图 4 可以看出, 当 $\phi_{cat} \leq 0.15 \text{ eV}$ 时, 随着阴极材料的功函数增大, 有机太阳能电池的开路电压的改变量是可以忽略的, 因此可以说阴极材料和有机半导体材料之间形成较好的欧姆接触, 在电极和有机半导体材料之间没有势垒. 有机太阳能电池内建电场是由 $\phi_{an} - \phi_{cat}$ 决定, 内建电场使吸收的光子产生激子分离即产生电子和空穴. 随着阴极材料的功函数的增大, 器件内建电场的减小, 激子的分离减小, 同时使得电子和空穴的复合增大. 随着材料带隙的增大, 开路电压呈现减小的趋势. 但是在阴极材料不变的情况下, 开路电压随着带隙的增大而增大. 原因是当有机半导体材料带隙的增大时, 活性

层材料能够吸收更多的光子产生激子, 在内部电场的作用下产生载流子, 使得开路电压增大.

图 5 给出的是开路电压和温度的关系. 当材料的带隙一定的条件下, 开路电压随着温度的升高而减小. 通过曲线的拟合发现呈现一次指数减小. 在温度一定的条件下, 开路电压随着材料的带隙增大而增大. 由于材料的带隙增大, 吸收更多的光子, 产生更多自由电子和空穴, 使开路电压增大.

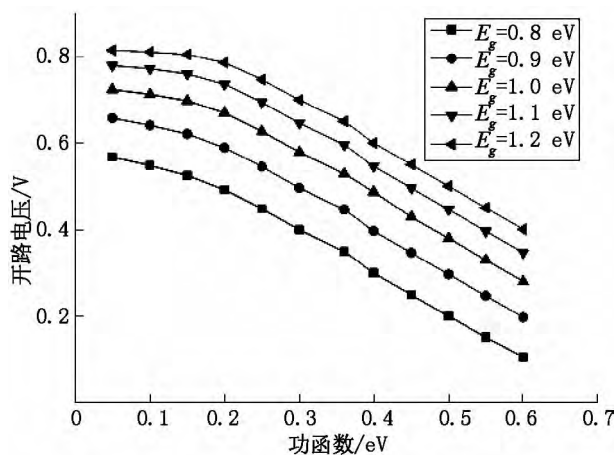


图4 阴极功函数和开路电压的关系

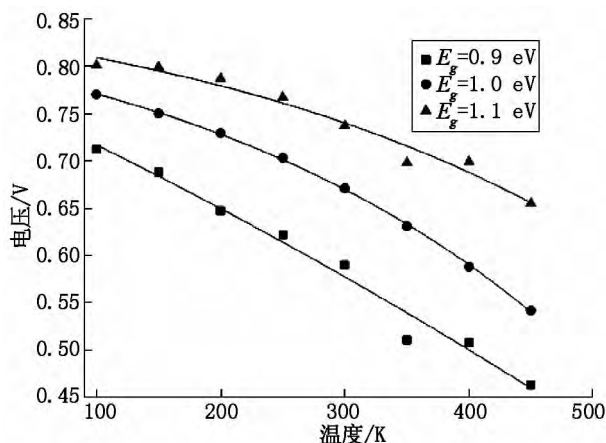


图5 开路电压随温度的变化

图 6 给出了不同阴极功函数对器件内部电场的分布, 从图 6 可以看出在开路电压的情况下内建电场随阴极功函数的变化关系. 当阴极材料的功函数和受体材料的 LUMO 能级相接近的时候, 则阴极材料和有机半导体材料的界面势垒就会降低, 会引起能带发生弯曲. 因而有机半导体材料和阴极界面形成欧姆接触, 供体的 HOMO 和受体的 LUMO 的能级差满足线性关系, 如图 7 所示. 由于有机界面和金属异质结界面的钉扎效应, 在阴极附近会有大量电荷的积累也会导致能带的弯曲, 从而影响电荷在内部电场的作用下的抽取和注入. 有机太阳能电池开路电压同时内建电场随着功函数的增大而减小.

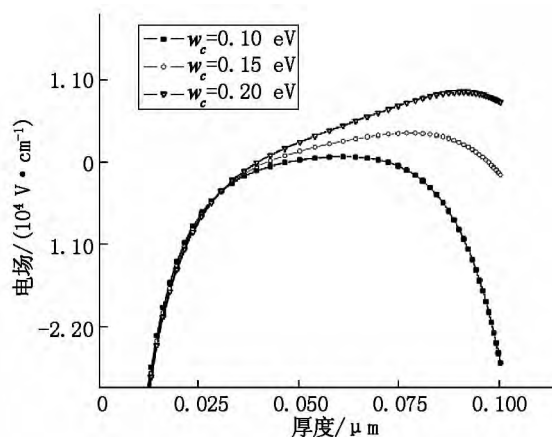


图6 阴极功函数和内部电场的关系

图7给出了不同阴极功函数和器件内部电荷复合率的关系.从图7可以看出在开路电压的前提下,内部的复合率随着阴极材料的功函数增大而增大.从图6可以知道内部电场随着功函数的增大而减小,导致有机半导体材料吸收的光子后产生的激子不能有效的分离成自由的电子和空穴.同时分离的自由载流子只有在内建电场的作用下,才能被相应的电极抽取形成电流.在阳极功函数一定的前提下,阴极功函数较大,内建电场较小,不能有效地抽取自由载流子,从而增大了电荷的复合率,导致开路电压减小.

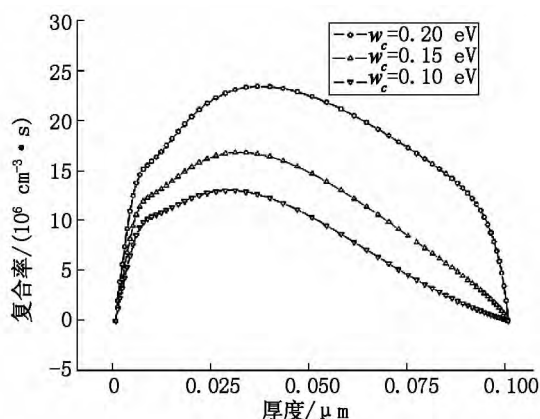


图7 阴极功函数和复合率的关系

图8和图9给出了阴极功函数和材料内部自由电子和自由空穴的关系.从图8可以看出在阳极和阴极功函数一定的情况下,电子的浓度逐渐增大,在阴极附近达到最大值.在阳极功函数一定的前提下,电子浓度随着阴极功函数的减小而增大.图9描绘了有机材料内部空穴的浓度.可以看出在阳极和阴极功函数一定的情况下,在接近阳极界面时空穴的浓度达到最大值,随着厚度的不断增大,空穴浓度逐渐减小,在阴极界面达到最小值.同时,空穴浓度随着阴极材料的功函数增大而增大.

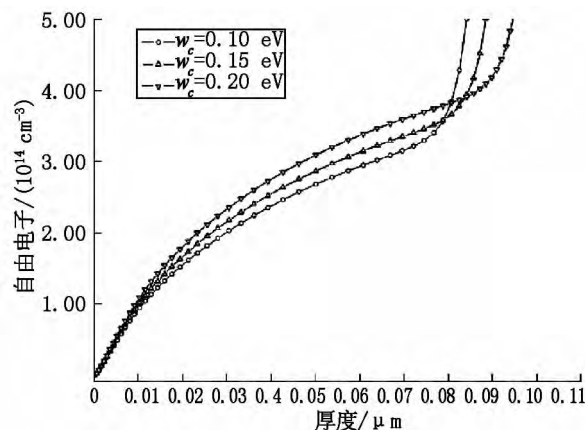


图8 阴极功函数和内部自由电子的关系

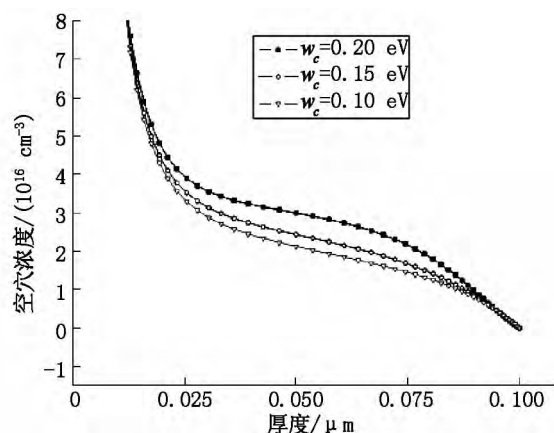


图9 阴极功函数和内部自由空穴的关系

4 结论

通过 AMPS 软件对有机太阳能电池器件进行仿真.首先,研究发现要提高有机太阳能电池的开路电压,尽可能选择带隙较宽的有机半导体材料;其次,通过选取功函数较小的金属材料作为阴极电极也是提高有机太阳能电池的开路电压的途径之一;最后,有机太阳能电池在使用的过程中降低温度确保器件有较高的开路电压.

5 参考文献

- [1] 李萌,王传坤,李晨希,等.基于富勒烯类材料太阳能电池研究进展[J].电子元件与材料,2013,32(2):70-76.
- [2] Schmidt K,Tassone C J,Jeremy R,et al. A mechanistic understanding of processing additive-induced efficiency enhancement in bulk heterojunction organic solar cells[J]. Advanced Materials, 2014, 26(2): 300-305.
- [3] Xu Tao,Yu Luping. How to design low bandgap polymers for highly efficient organic solar cells[J]. Materials To-

- day 2014 ,17(1) : 11-15.
- [4] Zhou Huaxing ,Yang Liqiang ,You Wei ,et al. Rational design of high performance conjugated polymers for organic solar cells [J]. *Macromolecules* 2012 ,45(2) : 607-632.
- [5] You Jingbi ,Letian Dou ,Ken Yoshimura ,et al. A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency [J]. *Nature Communications* 2013 ,4: 1446.
- [6] Zheng Qingdong ,Jung Byung Jun. Ladder-type oligo-p-phenylene-containing copolymers with high open-circuit voltages and ambient photovoltaic activity [J]. *Journal of the American Chemical Society* ,2010 ,132(15) : 5394-5404.
- [7] Ratcliff E L ,Garcia A ,Paniagua S ,et al. Investigating the influence of interfacial contact properties on open circuit voltages in organic photovoltaic performance: Work function versus selectivity [J]. *Advanced Energy Materials* , 2013 ,3(5) : 647-656.
- [8] Wang Hongyu ,Liu Feng ,Bu Laju ,et al. The role of additive in diketopyrrolopyrrole-based small molecular bulk heterojunction solar cells [J]. *Advanced Materials* 2013 , 25(45) : 6519-6525.
- [9] Kodali H K ,Ganapathysubramanian B. Computer simulation of heterogeneous polymer photovoltaic devices [J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 2012 ,20(3) : 35015.
- [10] Wang J ,Ren X ,Shi S ,et al. Charge accumulation induced S-shape $J-V$ curves in bilayer heterojunction organic solar cells [J]. *Organic Electronics* 2011 ,12(6) : 880-885.
- [11] Savoie B ,Tan S ,Jerome J ,et al. Ascertaining the limitations of low mobility on organic solar cell performance [C]. *Computational Electronics (IWCE)* ,2012 ,15th International Workshop on IEEE.
- [12] Kirchartz T ,Gong W ,Hawks S ,et al. Sensitivity of the Mott-Schottky analysis in organic solar cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry C* ,2012 ,116(14) : 7672-7680.
- [13] Veldman D ,Meskers S ,Janssen R ,et al. The energy of charge-transfer states in electron donor-acceptor blends: insight into the energy losses in organic solar cells [J]. *Advanced Functional Materials* ,2009 ,19(12) : 1939-1948.

The Theoretical Analysis on the Effect of the Band Gap and Cathode Work Function on the Open Circuit Voltage of Organic Solar Cell

WANG Chuan-kun ,MAO Yu-ting ,MENG Shi-jia

(Xingyi Normal University for Nationalities ,Xingyi Guizhou 562400 ,China)

Abstract: AMPS-4D software was used to study the effect of the band gaps and the cathode material work function on the open circuit voltage of heterojunction organic solar cells. The simulation results were showed that they were linear relationship between the open circuit voltage and band gap. When the band gap of the active layer materials was fixed ,the open circuit voltage was decreased with the increasing of the cathode work function and temperature which was presented an exponential decay trend. The internal carriers recombination rate of active layer was increased with the increasing of the cathode work function ,which was resulted in the decreasing of the internal electric field intensity of device.

Key words: work function; open circuit voltage; temperature; carrier

(责任编辑: 冉小晓)