

文章编号: 1000-5862(2017)04-0412-04

基于 ZnO 缓冲层的有机太阳能电池数值分析

王传坤, 刘 辉

(兴义民族师范学院, 贵州 兴义 562400)

摘要: 氧化锌(ZnO)材料具有良好导电性、光透性和稳定性,在光电器件中具有重要用途.利用 AMPS-4D 探究 ZnO 作为缓冲层对有机太阳能电池性能的影响.研究发现:添加 ZnO 缓冲层的有机太阳能电池开路电压、光电转化效率等性能有显著的提高;电子-空穴产生率和空穴电流密度随着 ZnO 薄膜厚度增加而减小,而电荷态密度和电子电流密度随着 ZnO 薄膜厚度增加而增大.

关键词: ZnO 薄膜; 有机太阳能电池; 光电转化效率; 缓冲层

中图分类号: O 469 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2017.04.14

0 引言

太阳能是取之不尽用之不竭的绿色能源,随着能源消耗和环境污染带给社会的负面影响越来越大,新型能源成为世界各国追求的新目标.太阳能电池是将太阳能转化成电能的新型器件已成为各国研究的热点.目前研究和开发的太阳能电池多数是无机太阳能电池,如硅、薄膜无机半导体、染料杂化太阳能电池等.但是前者因在生产过程中生产耗能较高、质量比较重等缺点,限制了其产业化的推广应用.有机太阳能电池是采用有机半导体作为活性层材料,具有质量轻、大面积制备以及柔性等特点,是未来制备大面积太阳能电池的最佳选择之一^[1-3].

有机太阳能电池和无机太阳能电池相比,光电转化效率主要从以下几个方面:1)活性层材料吸收光子并产生激子同时激子扩散到供体和受体界面;2)激子在内建电场的作用下分离成空穴和电子;3)空穴和电子通过相应的通道传输到相应的电极形成电流.传统的有机太阳能电池材料和结构限制有机太阳能电池光电效率的提高,是制约其商业应用的实际因素之一.有机太阳能电池的空穴缓冲层一般采用 PEDOT:PSS 材料,这种材料有利于成膜且短期内器件的稳定性较好.但是随着时间的推移,由于 PEDOT:PSS 材料具有酸性和吸水性以及易氧化,易使有机太阳能电池的性能降低^[4].

近年来许多研究者采用 ZnO、LiF、NiO_x 等^[5-7]材

料作为缓冲层制作倒置型有机太阳能电池,取代 PEDOT:PSS 有效地提高有机太阳能电池的光电转化效率. ZnO 材料禁带宽度为 3.73 eV,通过不同材料的掺杂能有效地提高 ZnO 薄膜的导电性、光透性和稳定性^[8-9]. ZnO 薄膜材料能有效地避免电子和空穴的复合,提高器件的短路电流和开路电压.

Chang Jingjing 等^[10]采用 Li 掺杂 ZnO 作为有机太阳能电池电子缓冲层,制作倒置型有机太阳能电池,研究表明:5% Li 掺杂 ZnO 时,有机太阳能电池的开路电压、短路电流和填充因数有较大的提高,器件的光电转化效率为 8%. Lin Mingyi 等^[11]采用 Al 掺杂 ZnO 薄膜制作成有机太阳能电池器件,器件的光电转化效率为 4%.为进一步提高器件的光电转化效率,在 Al 掺杂 ZnO 薄膜的基础上生成 ZnO 纳米棒,使有机太阳能电池的光电转化效率提高到 6.6%.本文主要研究在短路和开路的情况下氧化锌薄膜层对有机太阳能电池电荷态密度、空穴电流、电子电流等的影响.

1 软件简介

AMPS-4D 软件是基于第一性原理、半导体和太阳能电池基本方程(泊松方程、电子连续性方程和空穴连续性方程). AMPS 首先从这 3 个方程出发得到电子准费米能级(或电子浓度)、空穴准费米能级(或空穴浓度)和电势 3 个状态变量,这些状态变量都是位置的函数;而后再由这 3 个状态变量出发得到太阳能电池的一系列特性.能有效地分析半导体材

收稿日期: 2016-12-23

基金项目: 贵州省教育厅基金(黔教合 KY[2014]318)和贵州省科技厅基金(黔科合字 LH[2014]7410)资助项目.

作者简介: 王传坤(1985-),男,安徽砀山人,讲师,主要从事有机半导体器件的研究. E-mail: kunwang_xy@163.com

料的特性包括载流子的复合、寿命、半导体的带隙以及器件内部的电场分布等,同时可以对器件进行合理的设计,分析器件的性能。Wang J Cy 以及 Omer B M 等^[12-13]用 AMPS-1D 对有机太阳能电池的各项性能仿真和理论分析,研究光伏曲线的 S 特性以及材料的价带对有机太阳能电池性能的影响。

2 结果与讨论

图 1、图 2 是未采用 ZnO 薄膜和采用 ZnO 薄膜的有机太阳能电池光伏曲线。在仿真中由于 P3HT 和 PCBM 材料是无序的半导体材料,因此 AMPS-1D 模型采用 DOS 模型。ZnO 材料和 P3HT、PCBM 参数的设置见文献[14-15]。通过图 1 和图 2 可以看出有机太阳能电池在暗电场下整流效果较好,器件内部形成良好的二极管效应。通过仿真发现未加 ZnO 薄膜层的有太阳能电池的开路电压 $V_{oc} = 0.671$ V, $J_{sc} = 10.485$ mA · cm⁻², 填充因数 $F_F = 0.647$, 转化效率 $\eta = 4.554\%$ 。添加 ZnO 薄膜层的有太阳能电池的开路电压 $V_{oc} = 0.743$ V, 提高了 14.85%, $J_{sc} = 10.763$ mA · cm⁻², 填充因数 $F_F = 0.738$, 转化效率 $\eta = 5.900\%$, 光电转化效率提高了近 30%。由此可见, ZnO 薄膜作为有机太阳能电池的缓冲层有利于提高有机太阳能电池各项性能。

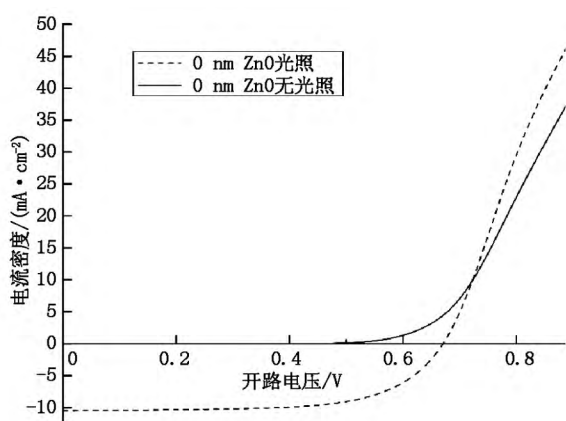


图 1 0 nm ZnO 有机太阳能电池的光伏曲线

有机太阳能电池的开路电压是衡量器件性能的参数之一。根据半导体理论,电子和空穴的费米能级可以表示为

$$E_{Fn} = E_c + KT \ln(n/N_c), \quad (1)$$

$$E_{Fp} = E_v + KT \ln(p/N_v), \quad (2)$$

其中 E_c 和 E_v 分别是导带和价带能级, K 为玻尔兹曼常量, T 为开尔文温度, N_c 为导带态密度, N_v 为价带态密度, n 、 p 分别是电子和空穴的浓度。若机太阳能电池内部形成良好的二极管相应,则

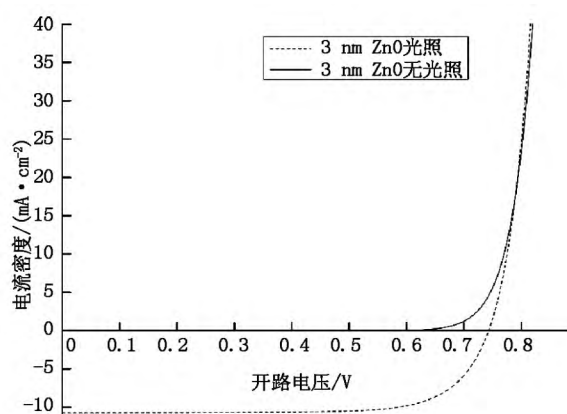


图 2 3 nm ZnO 有机太阳能电池的光伏曲线

$$qV_{oc} = E_{Fn} - E_{Fp}. \quad (3)$$

由(1)~(3)式可得 $V_{oc} = E_g/q - (KT)/q \cdot \ln(N_c N_v / (np))$, 其中 E_g 为材料光学带系, q 为电荷量。根据郎万复合理论在单位时间内复合的电子-空穴对复合率可以表示为 $R = r(np - n_i^2)$, 其中 r 为给定的半导体材料是常数, n_i 为本征载流子浓度。在半导体中总存在着产生和复合 2 个相反的过程, 因此电子和空穴的产生率 $G = R$ 。

图 3 和图 4 给出的是光照下 $V_{oc} = 0$ 时, 产生率和电荷态密度和 ZnO 厚度的关系。从图 3 可以看出, 随着 ZnO 薄膜的增大, 电子-空穴产生率逐渐减小, 即电子-空穴的复合率减小。由于在开路电压的情况下, 有机太阳能电池活性层易形成电荷的积累, 尤其是电极附近, 从而影响载流子的提取, 增加电荷的复合几率。从图 1 和图 2 可知, 含有 ZnO 薄膜层的有机太阳能电池的各项性能优于未添加 ZnO 薄膜层的有机太阳能电池的性能。是由于有机太阳能电池的填充因数与最大功率处的电荷复合之间存在关系, 减小电荷的复合有利于提高填充因数和器件的开路电压。从图 4 可以看出, 电荷态密度随着 ZnO 厚度增加而增大, 导致有机太阳能电池中的电子-空穴的增加, 进而提高有机太阳能电池的短路电流密度。

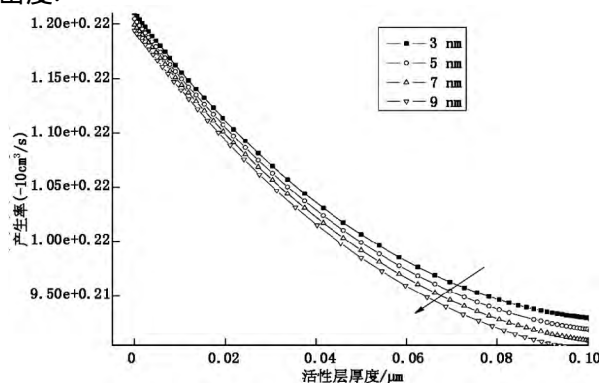


图 3 产生率和 ZnO 厚度的关系

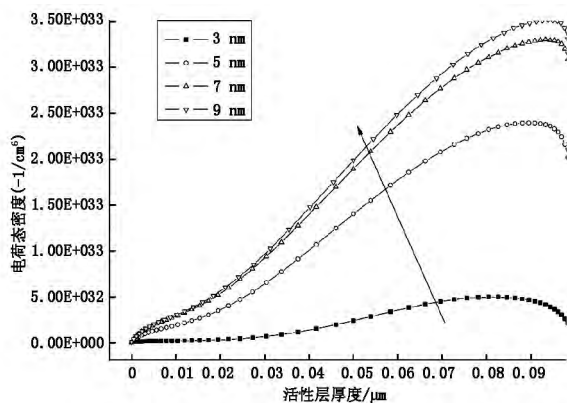
图4 电荷态密度 n_p 和 ZnO 厚度的关系

图5和图6给出的是短路情况下电子和空穴电流密度随 ZnO 厚度变化的关系图。从图5可以看出,当 ZnO 薄膜的厚度为 3 nm 和 5 nm 时,电子电流密度相差较大,随着 ZnO 薄膜的厚度增加到 7 nm 和 9 nm 时,电子电流密度变化较小。同时,从电子密度变化曲线可以看出电子浓度在靠近金属阴极浓度较高,随着厚度的增加,且下降较快。从图6可以看出空穴电流有类似的变化曲线,但不同厚度之间空穴电流密度变化较小。在开路情况下,短路电流密度

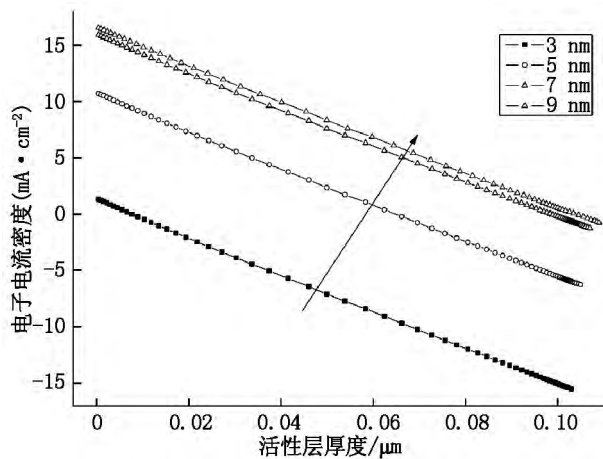


图5 短路情况下电子电流密度和 ZnO 厚度的关系

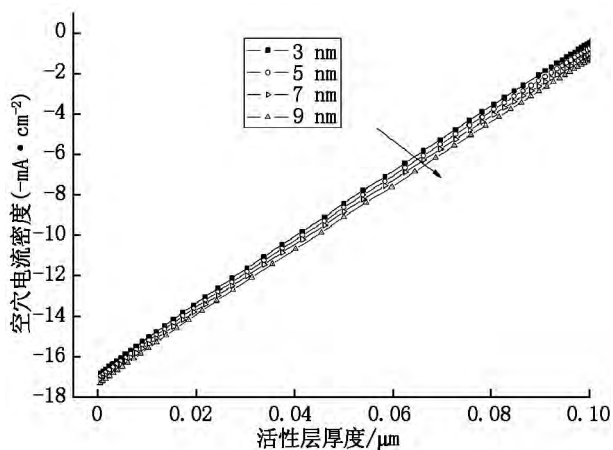


图6 短路情况下空穴电流密度和 ZnO 厚度的关系

不为 0,从图5和图6可以看出空穴的电流密度大于电子电流密度。因此在欧姆接触时, $V_{oc} = 0$ 情况下,器件内部的空穴浓度高于电子浓度,空穴对短路电流密度贡献较大。这种现象 Akinobu Hayakawa 等^[16-17]解释 ZnO 禁带宽度为 7.5 eV, ZnO 和 Al 电极之间形成了 3.2 eV 的势垒区,能有效地阻挡空穴朝向阴极传输作用,从而使电子、空穴传输平衡复合减少,导致阴极附近电子电流密度增加。

3 结论

利用 AMPS-1D 软件对 ZnO 薄膜作为缓冲层的有机太阳能电池进行研究。采用 ZnO 薄膜作为缓冲层的有机太阳能电池的开路电压、短路电流密度、填充因数以及光电转化效率有明显的提高。同时发现电子-空穴产生率和空穴电流密度随着 ZnO 薄膜厚度增加而减小而电荷态密度和电子电流密度随着 ZnO 薄膜厚度增加而增大。通过软件的理论分析为选择合理的 ZnO 薄膜厚度提供理论支持,为制备高效率的有机太阳能电池奠定了理论基础。

4 参考文献

- [1] Kozma E, Kotowski D, Catellani M, et al. Design of perylene diimides for organic solar cell: effect of molecular steric hindrance and extended conjugation [J]. Materials Chemistry and Physics 2015, 163: 152-160.
- [2] Su H L, Bronstein H, Marks T, et al. Nature-inspired conjugated molecules for future organic solar cell materials [A]//Qatar foundation annual research conference proceedings. Qatar: HBKU Press, 2016, 2016 (1): EE-PP2213.
- [3] Sciuto G L O, Capizzi G, Salvatore C, et al. Geometric shape optimization of organic solar cells for efficiency enhancement by neural networks [EB/OL]. [2017-01-16]. 10.1007/978-3-319-45781-9_79.
- [4] Kim H, Park J, Lee S, et al. Effect of strong base addition to hole-collecting buffer layer in polymer solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells 2011, 95(1): 349-351.
- [5] Lin Mingyi, Wu Shang-Hsuan, Hsiao L J, et al. Enhance the light-harvesting capability of the ITO-free inverted small molecule solar cell by ZnO nanorods [J]. Optics Express 2016, 24(16): 17910-17915.
- [6] Brabec C J, Shaheen S E, Winder C, et al. Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells [J]. Applied Physics Letters 2002, 80(7): 1288-1290.

- [7] Steirer K X ,Ndione P F ,Widjonarko N E ,et al. Enhanced efficiency in plastic solar cells via energy matched solution processed NiO_x interlayers [J]. *Advanced Energy Materials* 2011 ,1(5) : 813-820.
- [8] 吴木生 ,艾书彬 ,罗文崑 等. 铝掺杂氧化锌薄膜电学特性的研究 [J]. *江西师范大学学报: 自然科学版* 2009 , 33(4) : 401-404.
- [9] 余萍 ,熊狂炜 ,邱东江. Si 衬底上生长 ZnO 薄膜成熟化的研究 [J]. *江西师范大学学报: 自然科学版* 2010 ,34(4) : 336-339.
- [10] Chang Jingjing ,Lin Zhenhua ,Zhang Chunfu ,et al. Low temperature aqueous solution-processed Li doped ZnO buffer layers for high performance inverted organic solar cells [EB/OL]. [2016-10-17]. [www. rsc. org/suppData/c6tc00760k/c6tc00760k1. pdf](http://www.rsc.org/suppData/c6tc00760k/c6tc00760k1.pdf).
- [11] Lin Mingyi ,Wu Shang-Hsuan ,Hsiao L J ,et al. Enhance the light-harvesting capability of the ITO-free inverted small molecule solar cell by ZnO nanorods [J]. *Optics Express* 2016 24(16) : 17910-17915.
- [12] Wang Jingchuan ,Ren X C ,Shi S Q ,et al. Charge accumulation induced S-shape $J-V$ curves in bilayer heterojunction organic solar cells [J]. *Organic electronics* 2011 ,12(6) : 880-885.
- [13] Omer B M. Effect of valence band tail width on the open circuit voltage of P3HT: PCBM bulk heterojunction solar cell: AMPS-1D simulation study [J]. *Chinese Physics Letters* 2015 ,32(8) : 88801.
- [14] 王传坤 ,毛玉婷 ,蒙仕嘉. 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 [J]. *江西师范大学学报: 自然科学版* 2014 ,38(6) : 610-614.
- [15] Omer B M ,Khogali A ,Pivrikas A. AMPS-1D modeling of P3HT/PCBM bulk-heterojunction solar cell [EB/OL]. [2017-01-14]. [https://www. deepdyve. com/lp/institute-of-electrical-and-electronics-engineers/amps-1d-modeling-of-p3ht-pcbm-bulk-heterojunction-solar-cell-ioyD8cuYWG](https://www.deepdyve.com/lp/institute-of-electrical-and-electronics-engineers/amps-1d-modeling-of-p3ht-pcbm-bulk-heterojunction-solar-cell-ioyD8cuYWG).
- [16] Dhakal R ,Galipeau D ,Yan X ,et al. AlSb compound semiconductor as absorber layer in thin film solar cells [EB/OL]. [2017-01-14]. [http://cms. kdis. edu. cn/cms/et_xjtu/achievements/zhuanzhu/resource/4bfef559fa1c591ce3f982768e1687f0. pdf](http://cms.kdis.edu.cn/cms/et_xjtu/achievements/zhuanzhu/resource/4bfef559fa1c591ce3f982768e1687f0.pdf).
- [17] Hayakawa A ,Yoshikawa O ,Fujieda T ,et al. High performance polythiophene/fullerene bulk-heterojunction solar cell with a TiO_x hole blocking layer [J]. *Applied Physics Letters* 2007 90(16) : 1-3.

The Numerical Analysis of Organic Solar Cells Based on Buffer Layer of ZnO

WANG Chuankun ,LIU Hui

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

Abstract: The material of ZnO has good conductivity ,light permeability and stability ,so it is important to use in optoelectronic devices. The performance of organic solar cells with ZnO as a buffer layer is explored by using AMPS-1D. The study is found that open circuit voltage ,photoelectric conversion efficiency ,etc. have improved significantly by adding ZnO buffer layer of organic solar cell. The electrons-hole rate and current density of holes increases with decreasing of thin film thickness of ZnO ,but the charge state density and electron current density increases with increasing of thin film thickness of ZnO.

Key words: ZnO thin film; organic solar cells; photoelectric conversion efficiency; buffer layer

(责任编辑: 冉小晓)