

基于 PCBM 电子传输层的有机太阳能电池理论研究

王传坤 唐 颖 刘 辉

(兴义民族师范学院, 兴义 562400)

摘 要 利用 AMPS-1D 软件研究以富勒烯衍生物(PCBM)作为电子缓冲层的有机太阳能电池微观机理。研究结果表明,添加 PCBM 材料作为器件的电子缓冲层,能减小空穴-电子的复合率和提高空穴-电子的寿命,进而提高有机太阳能电池开路电压、短路电流密度、填充因数以及光电转化效率。PCBM 材料的厚度对开路电压影响较小,但器件的短路电流密度随着 PCBM 厚度的不断增加有明显的提高。

关键词 富勒烯衍生物,有机太阳能电池,开路电压,电流密度

Theoretical study of heterojunction organic solar cell based on PCBM electronic buffer layer

Wang Chuankun Tang Ying Liu Hui

(Xingyi Normal University for Nationalities, Xingyi 562400)

Abstract It was studied the electron microscopic mechanism of heterojunction organic solar cells based on PCBM electronic buffer layer by AMPS-1D software. The results showed that it could reduce hole-electron recombination rate and improved the life of hole-electron by adding PCBM material as a device of electronic buffer layer. Whence the open circuit voltage, short circuit current density, fill factor and the photoelectric conversion were efficiency improved. The effect of thickness of PCBM material on the open circuit voltage was small. But the short circuit current density of device was obvious increased with increasing PCBM thickness.

Key words PCBM, organic solar cell, open circuit voltage, current density

有机太阳能电池和其他太阳能电池相比具有独特的优势,如制作工艺简单、质量轻、柔性等。近几年,有机异质结太阳能电池的光电转化效率增长很快,已经突破 10%^[1],因而成为有机太阳能电池领域研究的热点之一。有机太阳能电池的工作原理主要是光伏效应,光电转化过程主要包括以下几个方面:活性层吸收光子产生激子;激子在内建电场的作用下在供体和受体界面分离成空穴和电子;空穴和电子沿着各自的路径运输到相应的电极,形成光电流。3-己基噻吩的聚合物(P3HT)和富勒烯衍生物(PCBM)是良好的供体和受体材料,尤其是 P3HT 和 PCBM 混合材料形成的网络结构使得有机太阳能电池的光电转化效率得到进一步的提高。但有机太阳能电池的光电转化效率受各种因素的影响,尤其受激子分离成空穴-电子的效率和电子-空穴的复合率大小的影响尤为明显。为了减小空穴-电子的

复合率,一般在阴极材料和活性层之间添加酞菁铜(CuPc)、氟化锂(LiF)、三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃)等作为电子的传输层,进一步提高有机太阳能电池的光电转化效率^[2-4]。PCBM 材料具有较好的溶解性,以及很高的电子迁移率,可与常见的聚合物给体材料形成良好的相分离,已成为有机太阳能电池的电子受体的标准物。Fukuda T 等^[5]采用静电喷涂沉积的方法沉积 PCBM 材料作为器件的电子缓冲层,研究表明器件的开路电压为 0.59V,光电转化效率提高到 1.94%。木丽萍等^[6]采用蒸镀的方法沉积 PCBM 作为器件的缓冲层,研究表明有机太阳能电池的光电转化效率提高近 50%。

为了进一步研究 PCBM 材料作为电子缓冲层对有机太阳能电池光电性能以及空穴-电子复合率和寿命的影响。本研究主要采用 AMPS-1D 软件模拟器件开路电压、短路电流密度、填充因数以及光电

基金项目:黔西南州科技局项目(2016-1-35);贵州省教育厅基金(黔教合 KY[2014]318);贵州省科技厅基金(黔科合字 LH[2014]7410);贵州省大学生创新创业项目(201710666037)。

作者简介:王传坤(1985-),男,硕士,副教授,主要研究方向为有机半导体器件。

转化效率,探讨添加 PCBM 材料对有机太阳能电池器件内部空穴-电子复合机制以及寿命等的影响。

1 理论模型

AMPS-1D 软件是一款由美国宾夕法尼亚大学研究开发的有机太阳能电池模拟软件,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),通过控制函数的变量得到有机太阳能电池一系列性质如开路电压(V_{oc})、短路电流密度(J_{sc})以及器件电子内部微观机制。图 1 给出的是有机太阳能电池器件结构图。Babiker 等^[7]采用 AMPS-1D 软件研究带系和温度对以 P3HT:PCBM 为活性层的有机太阳能电池性能的影响。Omer^[7]采用 AMPS-1D 软件研究了材料的价带宽度对有机太阳能电池性能的影响,这种理论分析具有重要参考意义。AMPS-1D 软件参数设置参照参考文献[7-10]。

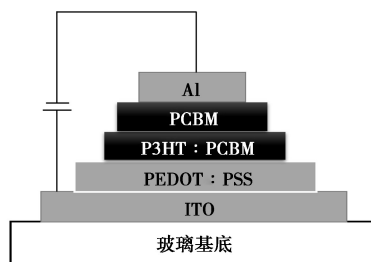


图 1 有机太阳能电池器件结构图

2 结果与讨论

2.1 PCBM 电子传输层厚度对有机太阳能电池性能影响

图 2 和图 3 给出的是 0nm PCBM 和 5nm PCBM 有机太阳能电池的伏安特性曲线图。从图 2 和图 3 可以发现,0nm PCBM 和 5nm PCBM 有机太阳能电池光伏器件在模拟光 AM 1.5 照射下均具有良好的半导体光伏效应。从图 2 可以看出,无 PCBM 添加的常规有机太阳能电池短路电流密度为 $15.41\text{mA}/\text{cm}^2$,开路电压为 0.65V ,填充因数(FF)为 0.573 ,光电转化效率(η)为 5.757% (表 1)。由图 2 可见,添加 5nm PCBM 电子传输层后,有机太阳能电池的短路电流密度为 $16.55\text{mA}/\text{cm}^2$,提高了 7.4% ;开路电压为 0.69V ,提高了 7.2% ;填充因数为 0.779 ,提高了 35.9% ;光电转化效率为 9.015% ,提高了近 56.6% 。木丽萍等^[6]制备了电池结构分别为 ITO/PEDOT:PSS/P3HT+PCBM/PCBM/Al 和 ITO/PEDOT:PSS/P3HT+PCBM/

Al 的器件。经测试,所制备有机太阳能电池的开路电压分别为 0.5992V 和 0.5727V ,光电转化效率分别为 2.24% 和 1.21% 。由此可见,PCBM 电子传输层的添加有利于电子的收集和传输,能有效提高有机太阳能电池的光电性能。

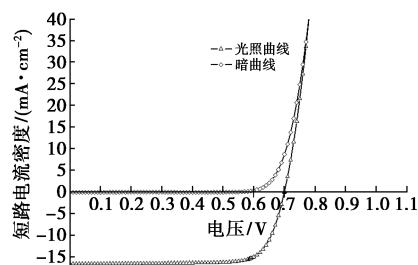


图 2 常规有机太阳能电池伏安特性曲线图

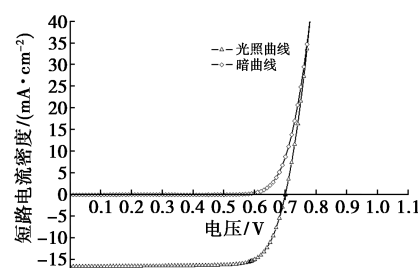


图 3 计算含有 5nm PCBM 电子传输层的有机太阳能电池伏安特性曲线图

表 1 为添加不同厚度 PCBM 电子传输层的有机太阳能电池性能参数。图 4 为开路电压随 PCBM 厚度(d)的变化曲线图。

表 1 添加不同厚度 PCBM 电子传输层的有机太阳能电池性能参数

d/nm	$J_{sc}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	FF	$\eta/\%$
0	15.420	0.652	0.573	5.757
2	16.322	0.698	0.798	9.096
5	16.550	0.699	0.779	9.015
10	16.907	0.706	0.641	7.652
15	17.229	0.725	0.451	5.641
20	17.504	0.751	0.294	3.864

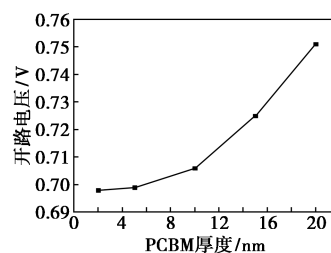


图 4 有机太阳能电池的开路电压随 PCBM 厚度的变化曲线图

从表1可以看出,PCBM电子传输层厚度由2nm增加到10nm时,太阳能电池的开路电压变化不大;但当PCBM电子传输层厚度为15~20nm时,开路电压增加明显。有机太阳能电池的开路电压受各种因素的影响如器件结构、阴极功函数等。Scharber等^[11]指出,有机太阳能电池的开路电压和活性层材料的供体和受体有关系,并满足经验公式(1)。

$$V_{oc} = \frac{1}{e}([E_{HOMO}^{Donor}] - [E_{LUMO}^{Acceptor}]) - 0.3V \quad (1)$$

式中, V_{oc} 为开路电压,V; e 为电荷, 1.6×10^{-19} ; E_{HOMO}^{Donor} 是供体材料离子热能,eV; $E_{LUMO}^{Acceptor}$ 是受体材料亲和势,eV。 $0.3V$ 与材料的态密度分布有关系。

以PCBM作为有机太阳能电池的电子传输层,随着PCBM厚度的增加会改变供体材料和受体材料的无序程度,从而影响开路电压的数值大小。因此,随着PCBM厚度的不断增加,无序程度越大,开路电压变化也越大。

图5为有机太阳能电池的短路电流密度随PCBM厚度的变化曲线图。由图可见,随着PCBM厚度的不断增加,短路电流密度也不断增加。供体材料P3HT吸收光谱大概在550nm左右,但受体材料PCBM对紫外光具有较强的吸收作用。Liu等^[12]通过添加10~18nm的PCBM材料,发现有机太阳能电池在600~800nm范围内的光吸收加强。因此,随着PCBM电子传输层的增加,有机太阳能电池对光的吸收不断增强,提高了界面激子的产生率。同时,PCBM的添加增大了供体材料和受体材料的界面面积,提高了激子的分离效率,从而进一步提高电子的传输,避免了空穴和电子复合,导致有机太阳能电池短路电流密度不断增加。

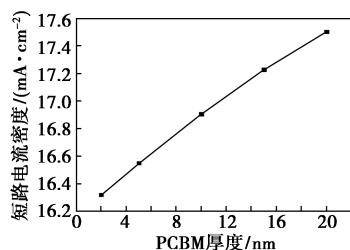


图5 有机太阳能电池的短路电流密度随PCBM厚度的变化曲线图

2.2 PCBM电子缓冲层对有机太阳能电池内部参数影响

图6为空穴-电子总复合率随活性层(P3HT:PCBM)厚度的变化曲线图。从图6可以看出,在活性层厚度为 $0.07 \mu m$ 时,添加PCBM材料的有机太

阳电池的空穴-电子总复合率小于未添加PCBM器件的总复合率;但活性层厚度大于 $0.07 \mu m$ 时,添加PCBM材料的有机太阳能电池的空穴-电子总复合率有增大的趋势。复合率的减小有利于空穴和电子朝向各自的电极移动,形成光电流,从而导致短路电流密度增大。

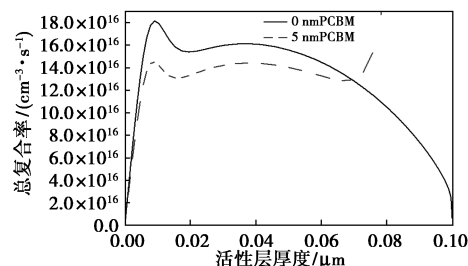


图6 有机太阳能电池的空穴-电子总复合率随活性层厚度的变化曲线图

图7和图8分别为有机太阳能电池的空穴复合率和电子复合率随活性层厚度的变化曲线图。由图7和图8可以发现,在活性层厚度小于 $0.07 \mu m$ 时,添加PCBM器件的空穴复合率和电子复合率均较小,且小于未添加PCBM的器件;当活性层厚度大于 $0.07 \mu m$ 时,添加PCBM器件的空穴复合率和电子的复合率均较大,且大于未添加PCBM的器件。空穴-电子总复合率是由空穴和电子各自复合率决定,所以出现图6所示的曲线。

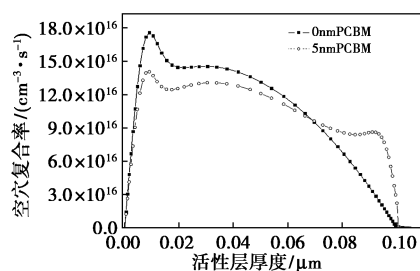


图7 有机太阳能电池的空穴复合率随活性层厚度的变化曲线图

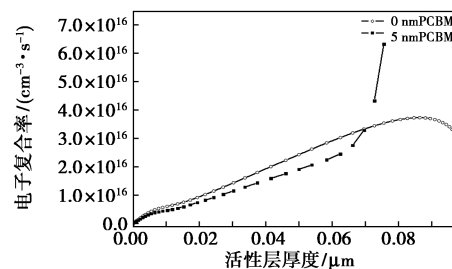


图8 有机太阳能电池的电子复合率随活性层厚度的变化曲线图

图9和图10分别为有机太阳能电池的空穴寿命和电子寿命随活性层厚度的变化曲线图。

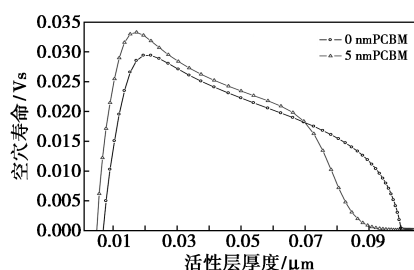


图 9 有机太阳能电池的空穴寿命随活性层厚度的变化曲线图

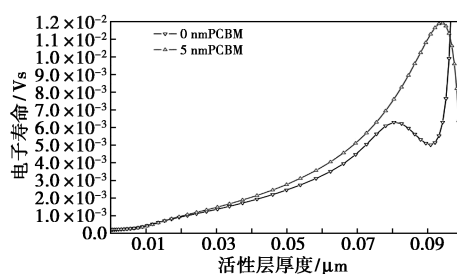


图 10 有机太阳能电池的电子寿命随活性层厚度的变化曲线图

从图 9 可以看出,当活性层厚度小于 $0.07\mu\text{m}$ 时,添加 PCBM 缓冲层的有机太阳能电池的空穴寿命大于未添加的器件。图 10 可见,添加 PCBM 器件的电子寿命明显大于未添加的器件。通过以上寿命曲线研究发现,添加 PCBM 作为电子传输层,能有效提高电子和空穴寿命,从而降低电子和空穴的复合率,进而提高有机太阳能电池的短路电流密度。

图 11 和图 12 给出填充因数和光电转换效率随 PCBM 厚度的变化曲线图。

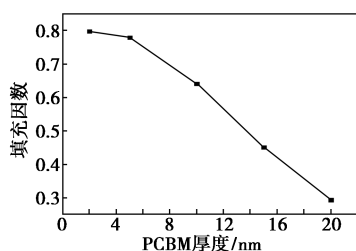


图 11 有机太阳能电池的填充因数随 PCBM 厚度的变化曲线图

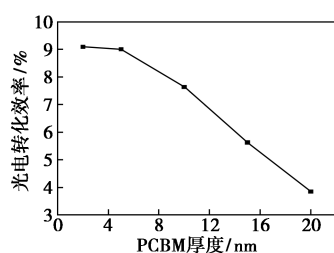


图 12 有机太阳能电池的光电转换效率随 PCBM 厚度的变化曲线图

有机太阳能电池的填充因数是指电池的最大输出功率与开路电压和短路电流乘积比值,可以用公式(2)表示。

$$FF = \frac{P_{\max}}{V_{\text{oc}} I_{\text{sc}}} = \frac{V_{\max} I_{\max}}{V_{\text{oc}} I_{\text{sc}}} \quad (2)$$

式中, FF 为填充因数,%; $P_{\max}$ 为最佳输出功率, W ; $I_{\max}$ 为最佳输出电流, A ; $V_{\max}$ 为最佳输出电压, V ; V_{oc} 是开路电压, V ; I_{sc} 是短路电流, A ; P_{in} 为模拟光源的入射功率, W 。

填充因数是表征有机太阳能电池性能的重要参数。研究发现,器件越接近二极管特性,填充因数越大。通过模拟发现,随着 PCBM 厚度的增加,引起器件内部串联电阻增加,使得器件的填充因数和光电转化效率变小,如图 1 所示。Liu Z 等^[12]指出,随着 PCBM 厚度的增加,填充因子不断减小,最终诱发光伏器件的 S-kinks 电流特性。因此,实验结果和理论模型相符。

3 结论

本实验主要采用 PCBM 材料作为有机太阳能电池电子缓冲层进行研究,并与传统的异质结器件进行对比。研究表明,添加 PCBM 材料作为电子缓冲层能有效地提高器件的开路电压、短路电流密度以及光电转化效率。从器件内部微观结构分析可以看出,添加 PCBM 作为电子缓冲层能有效地提高空穴-电子的寿命,减小空穴和电子的复合率,进而提高有机太阳能电池的光电转化效率。但随着 PCBM 厚度的不断增加,有机太阳能电池的光电转化效率逐渐降低,这是由于器件内部未形成良好的二极管效应所致。通过理论分析研究对实验室制作高效率的有机太阳能电池具有重要的指导意义。

参考文献

- [1] Liu Y, Chen C C, Hong Z, et al. Solution-processed small-molecule solar cells: breaking the 10% power conversion efficiency[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 1-8.
- [2] Kang M G, Xu T, Park H J, et al. Efficiency enhancement of organic solar cells using transparent plasmonic Ag nanowire electrodes[J]. Advanced Materials, 2010, 22(39): 4378-4383.
- [3] 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.
- [4] Vivo P, Jukola J, Ojala M, et al. Influence of Alq₃/Au cathode on stability and efficiency of a layered organic solar cell in air[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008, 92(11): 1416-1420.

(下转第 188 页)