光电器件

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2022111102

高效率有机太阳电池的理论建模

董俊达*，孙久勋

（电子科技大学 物理学院，成都 611731）

摘　要： 采用综合考虑温度、电场强度、载流子浓度的普遍迁移率模型，利用实际太阳能光谱和非富勒烯材料的吸收系数来计算载流子的产生，结合漂移扩散方程、电流连续性方程等对高效率有机太阳电池进行理论建模。利用该模型计算了器件的电流-电压曲线、开路电压-光照强度曲线和短路电流-光照强度曲线。结果发现，利用该模型计算的电流-电压曲线与实验数据符合很好，其他两种曲线也与实验数据符合较好。此外，利用该模型分析了能量无序度对器件性能的影响，结果表明减小材料的能量无序度可以提高有机太阳电池的性能。

关键词： 迁移率；非富勒烯；有机太阳电池；理论建模；能量无序度

中图分类号： TM914.4　**文章编号：** 1001－5868(2023)02－0204－05

Theoretical Modeling of High Efficiency Organic Solar Cells

DONG Junda, SUN Jiuxun

(School of Physical Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, CHN)

Abstract: A general mobility model that comprehensively considered the temperature, electric field strength and carrier concentration was adopted. The generation of carriers was calculated by using the actual solar spectrum and the absorption coefficient of non-fullerene materials. In combination with the drift diffusion equation and the current continuity equation, the theoretical modeling of high-efficiency organic solar cells was carried out. The current voltage curve, open circuit voltage light intensity curve and short circuit current light intensity curve of the device were calculated using this model. The results show that the current voltage curves calculated by the model are in good agreement with the experimental data, and the other two curves are also in good agreement with the experimental data. In addition, the effect of energy disorder on the device performance was analyzed by using this model. The results show that reducing the energy disorder of materials can improve the performance of organic solar cells.

Key words: mobility; non-fullerene; organic solar cells; theoretical modeling; energy disorder

0　引言

有机太阳电池相对于无机太阳电池具有易制作、成本低、柔韧性好等优点，而这诸多优点使得有机太阳电池成为新一代太阳电池的重要研究对象。非富勒烯受体相对于传统富勒烯受体具有可见和近红外区的强吸收、光谱能级易调控等优点，非富勒烯受体的使用迅速提升了有机太阳电池的效率。目前，采用非富勒烯材料受体制成的有机太阳电池的最高转换效率已经接近18%[1-2]。文献中现有的有机太阳电池的理论模型主要针对效率较低的器件，本文将对非富勒烯高效率有机太阳电池器件进行理论建模。

载流子迁移率作为电荷传输的关键参数，对于

收稿日期：2022－11－11.

* 通信作者：董俊达　E-mail：1807926821@qq.com

理解新材料器件结构-性能关系，提高器件稳定性等起着重要作用。载流子迁移率受多个因素的影响，其中载流子浓度、电场强度、温度对迁移率的影响已经被广泛研究[3-6]。2005 年，Pasveer 等[7]提出了一种综合这三种因素的迁移率模型。2017 年，Nenashev 等[8]指出局域化长度是唯一的空间参数，它决定了迁移率与外加电场的相关性，而 Pasveer 模型中并不含有这个参数。Sun 等[9]最近结合 Lee 等[10]和 Nenashev 等[8]的研究对 Pasveer 的迁移率模型进行了改进。改进后的模型被用到有机二极管，得到的理论结果与实验数据符合很好，证明了改进模型的合理性。

本文将采用 Sun 等[9]改进后的普遍迁移率模型、实际太阳光谱数据和非富勒烯材料吸收系数数据，结合漂移扩散方程和电流连续性方程等对高效率有机太阳电池进行理论建模，并计算器件的电流-电压曲线，开路电压-光照强度曲线和短路电流-光照强度曲线。结果表明，利用该模型计算的电流-电压曲线与实验数据符合很好，其他两种曲线与实验数据也符合较好，对产生误差的原因进行了分析。在验证完模型的正确性之后，进一步研究了能量无序度对器件性能的影响，并给出了器件性能优化的建议。

1　建模与分析

1.1　载流子迁移率模型

Sun 等[9]对 Pasveer 载流子迁移率模型作了三处改进，改进后的具体形式如下：

$$\mu(T,p,F)\approx\mu(T,p)f(T,F) \tag{1}$$

式中，$\mu(T,p)$ 表示迁移率与温度和载流子浓度的函数关系，$f(T,F)$ 表示迁移率与电场强度的函数关系，其形式如下：

$$\mu(T,p)=\mu_0 c_1\exp(-c_2\hat{\sigma}^2)\exp\left[\frac{1}{2}(\hat{\sigma}^2-\hat{\sigma})\cdot(2p/N_0)^{\delta}\right] \tag{2}$$

$$f(T,F)=\exp\{0.44(\hat{\sigma}^{3/2}-2.2)\cdot[\sqrt{1+80(eFa/\sigma)^2}-1]\} \tag{3}$$

$$\delta=2\frac{\ln(\hat{\sigma}^2-\hat{\sigma})-\ln(\ln 4)}{\hat{\sigma}^2},\mu_0=\frac{b^2\nu_0 e}{\sigma} \tag{4}$$

$$\hat{\sigma}\equiv\sigma/k_{\mathrm{B}}T,b=10a \tag{5}$$

$$c_1=\exp(-0.433\,8-1.750\,1a^{-1}N_0^{-1/3}) \tag{6}$$

$$c_2=0.526\,8-0.384aN_0^{1/3} \tag{7}$$

式中，μ_0 为迁移率的常系数，σ 为高斯态密度宽度，b 为晶格常数，a 为局域化长度。

1.2　载流子产生模型

本文为了使仿真更加接近器件的实际工作条件，将采用依赖于厚度的光吸收模型，以及实际太阳光谱数据和非富勒烯材料的吸收系数。

$$G(x)=\int_{300}^{1\,100}[\mathrm{e}^{-\eta(\lambda)x}+\mathrm{e}^{-\eta(\lambda)(2L-x)}]I_0(\lambda)\eta(\lambda)\mathrm{d}\lambda \tag{8}$$

式中，$\eta(\lambda)$ 表示波长为 λ 的光吸收系数，不同材料的吸收系数可以从文献中获取，但很多材料的吸收系数并没有被报道，对于这些材料我们只能用相似材料的吸收系数代替，本文将采用 PM6-F8IC 的吸收系数[11]。$I_0(\lambda)$ 表示波长为 λ 的光子能流密度，将采用实际的太阳光谱数据。目前，关于太阳光谱的主流理论有三种，本文将采用使用最多的 AM 1.5G。

1.3　载流子复合模型

Kuik 等[12]在 2011 年指出，陷阱辅助(SRH)复合对有机太阳能电池起着重要作用，所以主要考虑 SRH 复合模型，其形式如下：

$$R=\frac{N_{\mathrm{t}}r_{\mathrm{n}}r_{\mathrm{p}}(np-n_{\mathrm{i}}^2)}{r_{\mathrm{n}}(n+n_1)+r_{\mathrm{p}}(p+p_1)}=\frac{(np-n_{\mathrm{i}}^2)}{\tau_{\mathrm{n}}(n+n_1)+\tau_{\mathrm{p}}(p+p_1)} \tag{9}$$

$$n_1=N_{\mathrm{c}}\exp[(E_{\mathrm{t}}-E_{\mathrm{c}})/kT] \tag{10}$$

$$p_1=N_{\mathrm{v}}\exp[(E_{\mathrm{v}}-E_{\mathrm{t}})/kT] \tag{11}$$

$$n_1p_1=N_{\mathrm{c}}N_{\mathrm{v}}\exp[(E_{\mathrm{v}}-E_{\mathrm{c}})/kT]=N_{\mathrm{c}}N_{\mathrm{v}}\exp(-E_{\mathrm{g}}/kT)=n_{\mathrm{i}}^2 \tag{12}$$

式中，τ_{p} 和 τ_{n} 分别表示非平衡空穴和电子的寿命，n_1 和 p_1 均表示特征载流子密度，n_{i} 表示本征载流子密度，E_{c} 和 E_{v} 分别表示导带和禁带，N_{c} 和 N_{v} 均表示有效态密度，E_{g} 表示禁带宽度，N_{t} 表示电子陷阱的密度。

1.4　三种近似方法

漂移扩散方程的形式如下：

$$J_{\mathrm{n}}=qn\mu_{\mathrm{n}}F+kT\zeta_{\mathrm{n}}\mu_{\mathrm{n}}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} \tag{13}$$

$$J_{\mathrm{p}}=qp\mu_{\mathrm{p}}F-kT\zeta_{\mathrm{p}}\mu_{\mathrm{p}}\frac{\partial p}{\partial x} \tag{14}$$

在引入普遍迁移率模型和简并效应后，求解漂移扩散方程时会变得很难，因此我们引入了三种近

似方法来求解。第一种是引入常系数 C_{n1}，C_{n2}，C_{p1}，C_{p2} 代替电场、迁移率和简并系数，代替后的漂移扩散方程如下：

$$J_n \approx \tilde{J}_n = qnC_{n1} + qC_{n2}\frac{dn}{dx} \tag{15}$$

$$J_p \approx \tilde{J}_p = qpC_{p1} - qC_{p2}\frac{dp}{dx} \tag{16}$$

其中常数系数 C_{n1}，C_{n2}，C_{p1}，C_{p2} 用下面的迭代方法确定：

$$C_{n1} = \langle n\mu_n F\rangle / \langle n\rangle \tag{17}$$

$$C_{n2} = (kT/q)\left\langle \zeta_n\mu_n \frac{dn}{dx}\right\rangle \Big/ \left\langle \frac{dn}{dx}\right\rangle \tag{18}$$

$$C_{p1} = \langle p\mu_p F\rangle / \langle p\rangle \tag{19}$$

$$C_{p2} = (kT/q)\left\langle \zeta_p\mu_p \frac{dp}{dx}\right\rangle \Big/ \left\langle \frac{dp}{dx}\right\rangle \tag{20}$$

尖括号表示对有机层厚度 L 取平均值：

$$\langle f\rangle \equiv L^{-1}\int_0^L f(x)dx \tag{21}$$

第二种近似是引入匀强电场近似：

$$F = (V - V_{bi})/L \tag{22}$$

式中，V_{bi} 表示开启电压，V 表示外加电压。虽然本文采用了匀强近似，但是方程(14)～(17)中的方法也可以应用到非匀强电场的情况。

第三种近似是引入平均浓度把复合率用以下公式代替：

$$R_n(x) = g(\bar{n},\bar{p})(n\bar{p} - n_i^2) \tag{23}$$

$$R_p(x) = g(\bar{n},\bar{p})(\bar{n}p - n_i^2) \tag{24}$$

1.5 结果与讨论

2021 年，Chai 等[2]通过改变取代位置以及连接到中心核心的侧链的方向，设计了三种异构非富勒烯受体，o-BTP-PhC6，m-BTP-PhC6 和 p-BTP-PhC6。其中，m-BTP-PhC6 与供体材料 PTQ10 配对可以实现 17.7%的器件转换效率。我们利用本文建立的理论模型对该文献中的三种有机太阳电池进行了计算分析，计算的结果如图 1 所示。

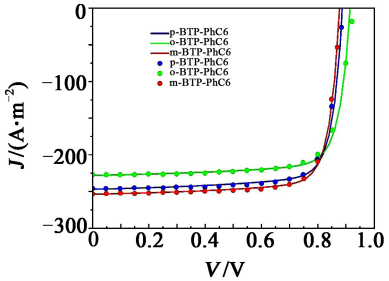


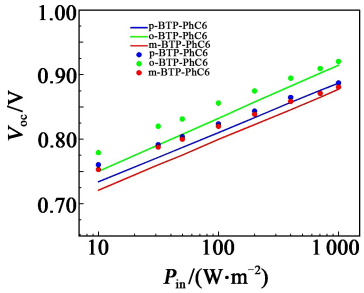
图 1 三种非富勒烯有机太阳电池的电流-电压的实验数据和模型计算数据

图 1 是在光强为 1 000 W/m² 下三种非富勒烯有机太阳电池的电流-电压特性曲线，圆点代表实验数据，实线表示理论模型计算数据，模型计算时所用的参数如表 1 所示。从图中可以看出，理论模型计算的数据与文献中的实验数据非常符合，这表明了该模型对非富勒烯高效率有机太阳电池是有效的。

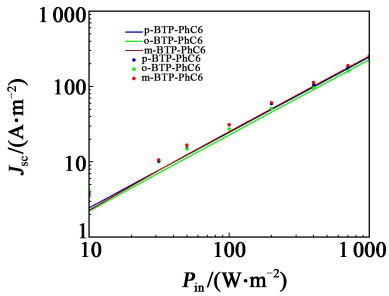
表 1 三种非富勒烯材料的模型计算参数

参数	m-BTP-PhC6	p-BTP-PhC6	o-BTP-PhC6
高斯态密度系数 $N_0/(1/m)^3$	1.0×10^{28}	6.5×10^{27}	7.5×10^{27}
高斯态密度宽度 σ/eV	0.060	0.065	0.061
局域化长度 a/nm	1	1	0.6
禁带宽度 E_g/eV	1.73	1.74	1.77
阳极势垒 W_{an}/eV	0.2	0.23	0.25
阴极势垒 W_{cat}/eV	0.15	0.18	0.14
器件厚度 L/nm	195	166	187
迁移率常系数 μ_0	4.0×10^{-6}	4.0×10^{-6}	4.0×10^{-6}

我们通过改变光照强度来研究光照强度与光伏参数(V_{oc}，J_{sc})之间的相关性，结果如图 2 所示，图中圆点表示实验数据，实线表示理论模型计算数据。从图 2(a)，(b)中可以看出，理论模型计算的数据与实验数据符合较好，在光强为 1 000 W/m² 时很符合，但在光强较低时存在一定的误差。考虑到实际器件主要工作在光照较强的条件下，光强强度较低的情况不是我们分析的重点。



(a) 三种非富勒烯有机太阳电池的开路电压-光强特性曲线



(b) 三种非富勒烯有机太阳电池的短路电流-光强特性曲线

图 2 光照强度与光伏参数(V_{oc}，J_{sc})之间的相关性

我们对开路电压-光照强度曲线出现误差的原因进行了分析。Tress 等[13]给出了 V_{oc}-log(P_{in})之间的关系，他们认为图像斜率为 $S_{vp} = kT/q$ 表示双分子复合，斜率为 $S_{vp} = 2kT/q$ 表示 SRH 复合。

Sun 等[14]验证过主要考虑 SRH 复合的模型是适用于大部分有机材料的。但文献里三种非富勒烯材料的复合机制都是以双分子复合为主，因此在我们沿用了 Sun 等人理论之后，会出现本文模型计算的斜率会比实际器件的斜率大一些的现象。在高光强很符合的情况下，低光强就会出现较大的误差。

同时也对短路电流-光照强度曲线出现误差的原因进行了分析。Koster 等[15]认为 J_{sc} 与 P_{in} 之间关系受到电子-空穴迁移率的差异影响，与双分子复合无关。他们还指出在电子-空穴迁移率差异较小时，J_{sc} 与 P_{in} 之间的关系应该是线性的。另外一部分学者认为两者之间关系会受到复合模型的影响，但对有机材料来说，至今还没有确切的结论。因此，短路电流-光照强度曲线出现的误差，可能有以下两条原因。第一条是本文在模型计算时把电子和空穴的迁移率取了相同的值。根据 Koster 等[15]的理论，该做法会导致模型计算的斜率变大，更加接近线性关系。第二条是主要考虑 SRH 复合的理论模型。综上所述，开路电压、短路电流与光强之间的关系目前没有确切的结论，还有待进一步的研究。

图 3 表示在不同光照强度下三种非富勒烯太阳能电池的转换效率(PCE)，五角星表示在光强为 1 000 W/m^2 时三种器件的实际转换效率，实线表示理论模型所计算的转换效率。从图中可以看出，理论计算的转换效率与实际器件在光强为 1 000 W/m^2 时非常符合，并且三种材料转换效率之间的大小关系与实际器件保持一致。此外，还可以看出转换效率随着光强的增大而增大。

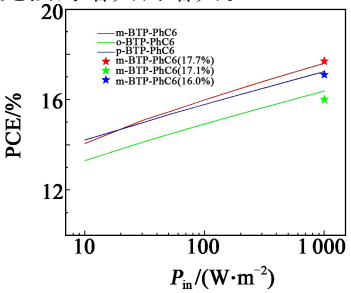
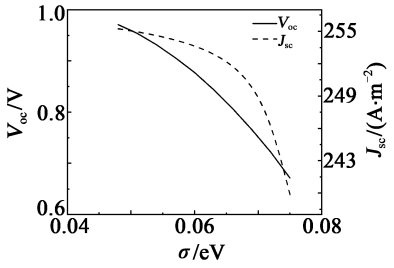
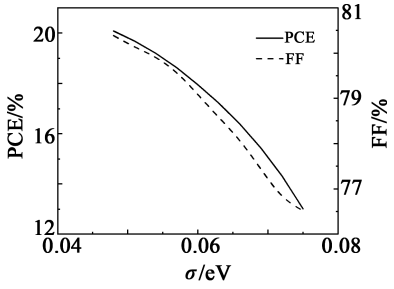


图 3　三种非富勒烯有机太阳电池的转换效率

能量无序度对有机太阳电池性能的影响一直是研究的热点之一。Yuan 等[16]指出在目前最先进的非富勒烯有机太阳电池中，可以同时实现较高的转换效率和较小的能量无序度。利用我们的理论模型(拟合 m-BTP-PhC6 的参数)针对能量无序度这一因素对器件性能的影响进行了分析，得到了图 4 所示结果。从图 4 中可以看出，能量无序度的增大会使有机太阳电池开路电压、短路电流、填充因子(FF)以及转换效率这四个性能参数都下降，这一结论与 Yuan 等[16]的分析是一致的。此外，无机材料的结构无序度小，甚至不存在能量无序度的概念，这也是无机太阳电池性能比有机太阳电池高的原因之一。因此，要想进一步提高有机太阳电池的性能，减小有机材料的能量无序度是一种有效的方案，具体减小能量无序度的方法包括改善材料设计策略、优化薄膜加工方法、引入第三成分等。



(a) 能量无序度对器件开路电压和短路电流的影响



(b) 能量无无序度对填充因子和转换效率的影响

图 4　能量无序度对有机太阳电池器性能的影响

2　结论

在本项工作中，采用文献中改进的普遍迁移率模型，采用实际太阳能光谱以及非富勒烯材料的吸收系数来计算载流子的产生，结合半导体物理基本方程对有机太阳能电池进行了理论建模。利用该模型计算了器件的电流-电压曲线、开路电压-光照强度曲线和短路电流-光照强度曲线。结果表明电流-电压曲线与实验数据非常符合，短路电流-光强曲线和开路电压-光强曲线与实验数据符合较好，对这两种曲线产生误差的原因进行了分析。在验证完所提出模型对高效率有机太阳电池的有效性之后，分析了能量无序度这一因素对器件性能的影响，得出了可以通过减小材料能量无序度的方法来进一步提高有机太阳电池性能的结论。

参考文献：

[1] Li C, Zhou J, Song J, et al. Non-fullerene acceptors with branched side chains and improved molecular packing to exceed

18% efficiency in organic solar cells[J]. Nature Energy, 2021, 6(6): 605-613.

[2] Chai G, Chang Y, Zhang J, et al. Fine-tuning of side-chain orientations on nonfullerene acceptors enables organic solar cells with 17.7% efficiency[J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(6): 3469-3479.

[3] Abdalla H, van de Ruit K, Kemerink M. Effective temperature and universal conductivity scaling in organic semiconductors[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 16870.

[4] Massé A, Friederich P, Symalla F, et al. Ab initio charge-carrier mobility model for amorphous molecular semiconductors[J]. Phys. Rev. B, 2016, 93(19): 195209.

[5] Oelerich J O, Nenashev A V, Dvurechenskii A V, et al. Field dependence of hopping mobility: Lattice models against spatial disorder[J]. Physical Rev. B, 2017, 96(19): 195208.

[6] Kaiser W, Albes T, Gagliardi A. Charge carrier mobility of disordered organic semiconductors with correlated energetic and spatial disorder[J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20(13): 8897-8908.

[7] Pasveer W F, Cottaar J, Tanase C, et al. Unified description of charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers[J]. Physical Rev. Lett., 2005, 94(20): 206601.

[8] Nenashev A V, Oelerich J O, Dvurechenskii A V, et al. Fundamental characteristic length scale for the field dependence of hopping charge transport in disordered organic semiconductors[J]. Phys. Rev. B, 2017, 96(3): 035204.

[9] Sun J X, Yang H C, Li Y, et al. Unified mobility model for diffusion-limited current in organic diodes based on Fermi-dirac statistics[J]. Phys. Rev. Appl., 2021, 16(3): 034037.

[10] Lee Y, Jung S, Plews A, et al. Parametrization of the Gaussian disorder model to account for the high carrier mobility in disordered organic transistors[J]. Phys. Rev. Appl., 2021, 15(2): 024021.

[11] Wan J, Chen Z, Zeng L, et al. Realizing high-performance organic solar cells through precise control of HOMO driving force based on ternary alloy strategy[J]. J. of Energy Chemistry, 2022, 65: 133-140.

[12] Kuik M, Koster L J A, Wetzelaer G A H, et al. Trap-assisted recombination in disordered organic semiconductors[J]. Phys. Rev. Lett., 2011, 107(25): 256805.

[13] Tress W, Merten A, Furno M, et al. Correlation of absorption profile and fill factor in organic solar cells: the role of mobility imbalance[J]. Adv. Energy Materials, 2013, 3(5): 631-638.

[14] Sun L, Sun J X, Xiong C H, et al. Trap-assisted recombination in disordered organic semiconductors extended by considering density dependent mobility[J]. Solar Energy, 2016, 135: 308-316.

[15] Koster L J A, Mihailetchi V D, Xie H, et al. Origin of the light intensity dependence of the short-circuit current of polymer/fullerene solar cells[J]. Appl. Phys. Lett., 2005, 87(20): 203502.

[16] Yuan J, Zhang C, Qiu B, et al. Effects of energetic disorder in bulk heterojunction organic solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2022, 15(7): 2806-2818.

作者简介：

董俊达(1998—)，男，云南省曲靖市人，硕士生，主要从事有机太阳电池的理论建模和半导体器件失效分析方面的研究；

孙久勋(1967—)，男，四川省成都市人，博士，教授，博士生导师，主要研究方向为理论材料物理、液态化学物理和半导体物理。