

УДК 535.41: 541.16; 621.383

ВЛИЯНИЕ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНВЕРТИРОВАННЫХ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК

В.В. ФИЛИППОВ, Б.Г. ШУЛИЦКИЙ

*Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси
Независимости, 68, Минск, 220072, Беларусь**Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 31 октября 2013*

Получено выражение и выполнен анализ внешней квантовой эффективности (EQE) для инвертированных фотовольтаических ячеек с плоским гетеропереходом на основе фталоцианина меди и фуллерена с одним и двумя прозрачными электродами. Показано, что при усреднении EQE по спектру солнечного излучения для инвертированных ячеек интерференционное перераспределение оказывает слабое влияние на EQE и оптимизация ячеек по толщинам составляющих ее слоев не приводит к значительному повышению квантовой эффективности.

Ключевые слова: внешняя квантовая эффективность, инвертированные фотовольтаические ячейки, интерференция.

Введение

Фотовольтаические ячейки (ФЯ) на основе органических полупроводников и гибридные, содержащие в качестве акцепторной компоненты пленки фуллерена или углеродные нанотрубки, представляют собой многослойные системы активных (донор-акцептор) и пассивных (зарядово-транспортных, экситон-блокирующих и др.) слоев [1]. Толщина активных слоев ограничена длиной диффузии экситонов, которая не превышает нескольких десятков нанометров. Толщины пассивных слоев такого же порядка, что связано с необходимостью иметь как можно меньшее внутреннее электрическое сопротивление ячейки. Интерференция света внутри многослойной ячейки существенно влияет на распределение поля, поглощенную энергию, темп генерации экситонов и, в итоге, на эффективность преобразования световой энергии ФЯ. Интерференционное распределение поглощенной энергии в донорном и акцепторном слоях ячейки зависит от длины волны и в диапазоне солнечного спектра 300÷800 нм изменяется значительным образом. Поэтому выбор оптимальной геометрии структуры ФЯ основывается главным образом на модельных расчетах интерференционно-оптических эффектов.

Корректному учету интерференции в многослойных ячейках посвящен ряд работ [1-6]. В наших ранее опубликованных работах это сделано методом многократных отражений, который достаточно просто позволяет рассчитать вклад когерентных переотражений в тонких слоях ячейки и некогерентных – в подложке [7-9]. Используя описанный подход, в данной работе выполнен анализ влияния интерференции в активных слоях инвертированных ФЯ с плоским гетеропереходом «фталоцианин меди – фуллерен» на эффективность преобразования энергии с учетом спектрального распределения фотонов в спектре солнечного излучения.

Методика эксперимента

Схематическая структура инвертированных фотовольтаических ячеек на базе донор-акцепторных гетеропереходов с одним и двумя прозрачными электродами представлена на рис. 1. Особенность ячейки с двумя прозрачными электродами заключается в том, что для увеличения поглощения в активных слоях она содержит дополнительно осажденное с обратной стороны подложки металлическое зеркало, отражающее прошедшее ее излучение назад в ячейку. В дальнейшем нас будет интересовать распределение интенсивности в активных слоях ФЯ.

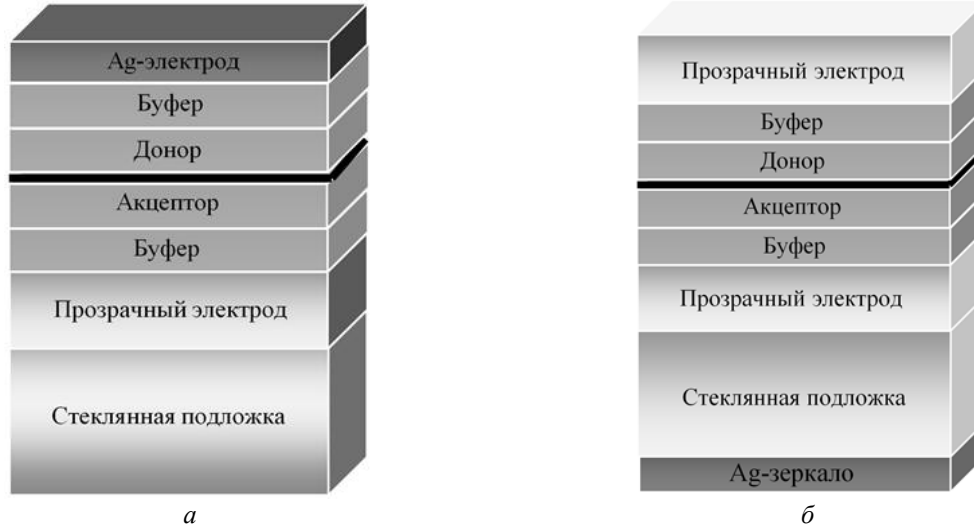


Рис. 1. Схематическая структура инвертированных фотовольтаических ячеек на базе донор-акцепторного гетероперехода с одним (а) и двумя (б) прозрачными электродами

Пусть $W(x)$ – интерференционное распределение плотности поглощенной энергии по толщине слоя вдоль оси x . Движение экситонов, которые генерируются в активных слоях ячейки, в стационарном случае описывается уравнением диффузии:

$$\frac{d^2 n(x)}{dx^2} = \beta^2 n(x) - \frac{f}{D} W(x), \quad (1)$$

где $\beta = L^{-1}$, где $L = \sqrt{D\tau}$ – длина диффузии экситонов, D – коэффициент диффузии, f – квантовая эффективность генерации экситонов, $n(x)$ – локальная плотность генерируемых экситонов. Решение неоднородного уравнения второго порядка (1) может быть получено в аналитическом виде. После несложных преобразований, находим:

$$n(x) = \frac{f \alpha T_{al} N}{D(\beta^2 - \alpha^2)(e^{\beta x} + e^{-\beta x})} \left[A e^{-\beta x} + B e^{\beta x} + e^{-\alpha x} (e^{\alpha(h-x)} + |R_{al}|^2 e^{-\alpha(h-x)} + Z(x)) \right], \quad (2)$$

$$Z(x) = 2|R_{al}| \frac{\beta^2 - \alpha^2}{\beta^2 + \gamma^2} \cos[\gamma(h-x) + \delta_{al}]. \quad (3)$$

Здесь $N = I_0/h\nu$ – число фотонов, падающих на ячейку в единицу времени, $|R_{al}|, \delta_{al}$ – модуль и фаза коэффициента отражения слоев ячейки между воздухом и рассматриваемым l -ым слоем, T_{al} – коэффициент пропускания этих же слоев, $\gamma = 4\pi n_l/\lambda$, $0 < x < h_l$, h_l – толщина слоя l , $\alpha = 4\pi k_l/\lambda$ – коэффициент поглощения, k_l – показатель поглощения.

Для нахождения постоянных интегрирования A и B используем граничные условия для рассматриваемого слоя. Пусть граница $x = h$ является гетеропереходом, на котором происходит диссоциация экситонов с образованием уже свободных зарядов, т.е. $n(h) = 0$. На границе $x = 0$ экситоны могут рекомбинировать (тогда снова $n(0) = 0$) или, если граница идеальная и не гасит экситоны, $dn(0)/dx = 0$, т.е. скорость поверхностной рекомбинации равна нулю. Обычно

активные слои ячейки отделены от электродов экситон-блокирующими (буферными) слоями и из приведенных реализуется второе граничное условие. С учетом граничных условий находим:

$$A = \frac{1}{e^{\beta h} - e^{-\beta h}} (X e^{-\beta h} - Y e^{-\alpha h}), \quad B = -\frac{1}{e^{\beta h} - e^{-\beta h}} (X e^{\beta h} - Y e^{-\alpha h}), \quad (4)$$

где обозначено

$$X = 1 + (|R_{al}| e^{-\alpha h})^2 + 2|R_{al}| \frac{\beta^2 - \alpha^2}{\beta^2 + \gamma^2} e^{-\alpha h} \cos(\gamma h + \delta_{al}), \quad Y = 1 + |R_{al}|^2 + 2|R_{al}| \frac{\beta^2 - \alpha^2}{\beta^2 + \gamma^2} \cos \delta_{al}. \quad (5)$$

Если за гетеропереходом находится второй (в инвертированной ФЯ донорный) слой, то плотность генерируемых экситонов в нем будет описываться этими же выражениями (полагая, что для него $0 < x < h_{l+1}$), однако в них должны быть подставлены параметры этого $(l+1)$ -го слоя, а граничные условия следует поменять местами. Рассматриваемые граничные условия использовались в работе [10], однако аналитическое выражение в ней не было получено и уравнение (1) решалось численно.

Плотность $J(x, \lambda)$ тока экситонов в каждом из слоев определяется выражением: $J(x, \lambda) = D \frac{dn(x)}{dx}$. Если на гетеропереходе доля экситонов f_e диссоциирует с образованием зарядов, то суммарный ток экситонов, равный току зарядов:

$$J(\lambda) = q f_e \left(D_l \frac{dn_l(x)}{dx} \Big|_{x=h} + D_{l+1} \frac{dn_{l+1}(x)}{dx} \Big|_{x=0} \right), \quad (6)$$

где q – заряд электрона.

Спектральная зависимость внешней квантовой эффективности ячейки определяется выражением:

$$EQE(\lambda) = \frac{J(\lambda)}{qN(\lambda)}. \quad (7)$$

Число фотонов, падающих на ячейку в единицу времени, как и его спектральное распределение для стандартных условий (например, AM1.5G) известны [10]. Из (7) нетрудно получить среднюю по спектру внешнюю квантовую эффективность фотовольтаической ячейки.

Результаты и их обсуждение

Используя полученные выражения, проанализируем влияние интерференции на эффективность инвертированных ячеек со структурой: стекло (подложка)/ITO(прозрачный электрод)/ZnO:Al (буфер)/C₆₀ (акцептор)/CuPc (донор)/PEDOT:PSS (буфер)/Ag (анод) для разных толщин образующих ее слоев. Здесь ZnO:Al – допированная Al пленка ZnO, PEDOT:PSS – 3,4-полиэтилендиокситиофен:полистиреносульфат, ITO – индий-олова оксид. Отметим, прежде всего, что наиболее сильное поглощение ФЯ наблюдается в области, где располагаются наиболее интенсивные полосы поглощения фталоцианина меди (CuPc): 625 нм и 705 нм. Из-за интерференции они изменяются только по величине, практически не смещаясь по длине волны. Фуллерен (C₆₀) в этой спектральной области имеет слабое поглощение. И наоборот, полосы поглощения CuPc и C₆₀ с максимумами 355 нм и 455 нм соответственно менее интенсивны и близки по величине. Поэтому суммарное поглощение ячейки в этой области изменяются за счет интерференции наиболее значительно. Соответствующим образом ведет себя и внешняя квантовая эффективность EQE (рис. 2, а). Из рис. 2, а следует, что эффективность ФЯ можно оценивать по EQE на трех длинах волн: 450, 625 и 705 нм. При этом наиболее сильно изменение толщин составляющих ячейку слоев и, соответственно, интерференционное перераспределение энергии, влияет на EQE при 450 нм. Это видно из рис. 2, б, на котором показана зависимость EQE от толщины прозрачного электрода. Толщина буферного слоя ZnO:Al ячейки с ненулевой толщиной пленки PEDOT:PSS выбиралась как оптимальная для толщины ITO 100 нм. Во всех случаях толщины активных слоев брались близкими к длине диффузии экситонов в этих материалах (29 нм в CuPc и 19 нм – в C₆₀ [6]. Как видим, вычисленные по указанным выше трем длинам волн средние значения EQE довольно

слабо изменяются (в диапазоне значений $0,60 \div 0,63$ для ячейки с PEDOT:PSS и $0,56 \div 0,60$ для ячейки без PEDOT:PSS) при изменении толщины ИТО. В первом случае максимум достигается при толщине ИТО 140 нм. Во втором – при толщине прозрачного электрода 170 нм. Однако разница между ними незначительна, всего 0,03 единицы. Аналогичные результаты получены и для ячеек с другими значениями толщины буферных слоев. На рис. 2: *а* – толщина активных слоев (нм): C_{60} – 30, CuPc – 40; *б* – зависимость EQE от толщины ИТО. Толщина ZnO- C_{60} -CuPc-PEDOT (нм): сплошная линия 45-30-15-10, точки 15-50-20-0. Пунктир – среднее значение EQE по трем длинам волн.

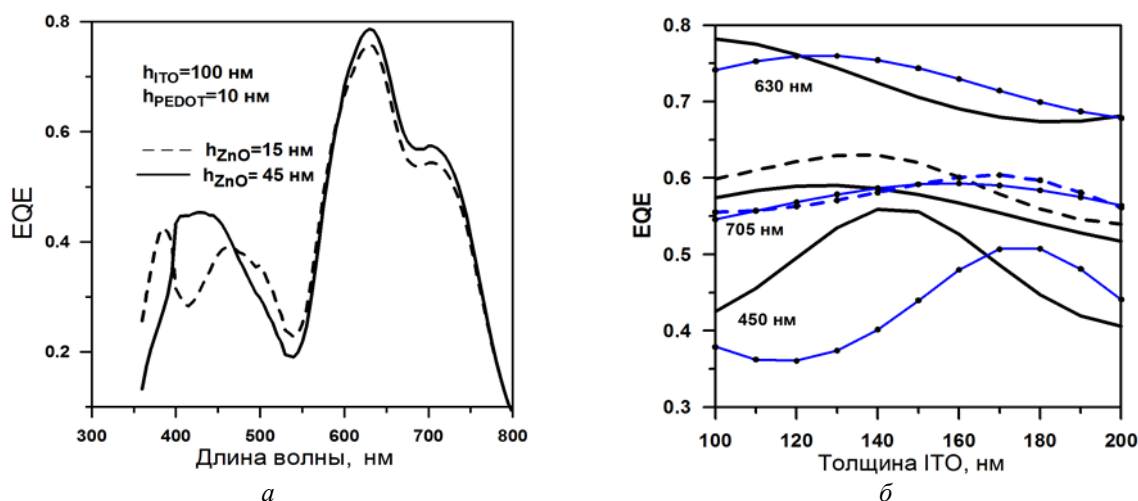


Рис. 2. Зависимость EQE от длины волны для двух значений толщины буферного слоя ZnO (*а*) и от толщины ИТО (*б*)

Таким образом, в результате усреднения по спектру внешняя квантовая эффективность инвертированных ячеек с плоским гетеропереходом на границе C_{60} /CuPc становится слабо зависящей от толщины составляющих ее неактивных слоев. Как следствие, они должны выбираться как можно более тонкими (исключая ИТО), чтобы уменьшить внутреннее электрическое сопротивление и, тем самым, падение напряжения на внутренней структуре ячеек. Полученный результат подтверждает вывод авторов работы [11], в которой проанализирована ФЯ с объемным гетеропереходом и показано, что подбором интерференционного распределения поля с помощью изменения толщины буферного слоя между активным слоем и металлическим катодом не удастся заметно повысить эффективность ячейки. В отличие от ФЯ с плоским гетеропереходом, в ячейке с объемным гетеропереходом в максимуме интерференционного поля для определенной длины волны находятся одновременно как донорный, так и акцепторный материалы. Однако для всех длин волн спектра солнечного излучения с учетом спектрального распределения фотонов суммарный эффект оказывается слабо зависящим от интерференции света в ячейке. Определяющим фактором для повышения эффективности ФЯ является толщина ее активного слоя.

Далее выполнен анализ внешней квантовой эффективности инвертированной фотовольтаической ячейки с двумя прозрачными электродами, сформированной на стеклянной (пластиковой) подложке с металлическим зеркалом, нанесенным по другую сторону подложки для возврата излучения в ячейку (рис. 1, *б*). Двукратное прохождение солнечного излучения через такую конструкцию приводит к потере когерентности из-за значительной толщины подложки ($1 \div 2$ мм). Прямое и отраженное излучение уже не интерферируют между собой, хотя каждое из них и создает в слоях ячейки собственное интерференционное распределение интенсивности и поглощенной энергии. В таких ячейках результирующее распределение поглощенной энергии, внешней квантовой эффективности и тока экситонов (соответственно, и тока заряда после диссоциации экситонов на гетеропереходе), будет значительно сглажено, в результате чего они могут оказаться достаточно эффективными.

На основании выражения (6) рассчитывался ток экситонов в инвертированных ячейках и в ячейках с двумя прозрачными электродами с металлическим зеркалом. Ячейки

оптимизировались по току экситонов и результаты для двух оптимизированных ячеек каждого типа показаны на рис. 3 (порядок слоев инвертированной (In) ФЯ: ITO–ZnO–C60–CuPc–PEDOT:PSS–Ag), ФЯ с двумя прозрачными электродами (Mir): (ZnO:Al–PEDOT:PSS–CuPc–C60–ITO–подложка–Ag, где ZnO:Al – допированный алюминием прозрачный электрод ZnO). Толщины слоев в нм: Mir1: 220–0–54–х–120–стекло–Ag; Mir2: 140–0–44–х–120–стекло–Ag; In1: стекло–120–50–х–35–0–Ag; In2: стекло–100–50–х–35–0–Ag). Как видим, в ячейках с двумя прозрачными электродами максимальный ток экситонов (при толщине слоя C₆₀ 20÷25 нм) на 10 % превышает ток экситонов в стандартных инвертированных ячейках с одним прозрачным электродом. Отчасти это объясняется тем, что в инвертированной ячейке с одним прозрачным электродом интерференционное поле в слое CuPc ослаблено за счет поглощения света в предшествующем ему слое C₆₀. Однако длина диффузии экситонов в CuPc (фактор, наиболее сильно влияющий на ток экситонов) значительно больше, чем в C₆₀, что и определяет в данном случае неэффективность инвертированных ячеек.

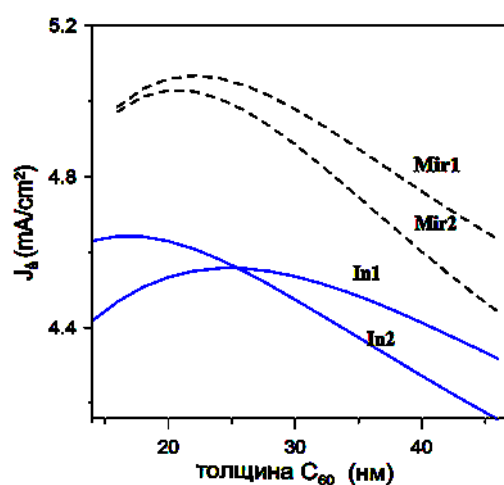


Рис. 3. Зависимость плотности тока экситонов J_e от толщины слоя C₆₀ для двух типов ячеек

Заключение

Выполнен анализ внешней квантовой эффективности для инвертированных фотовольтаических ячеек, в том числе с двумя прозрачными электродами, с плоским гетеропереходом на основе фталоцианина меди и фуллерена. Показано, что при усреднении EQE по спектру солнечного излучения для инвертированных ячеек интерференционное перераспределение оказывает слабое влияние на EQE и оптимизация ячеек по толщинам составляющих ее слоев не приводит к значительному повышению квантовой эффективности.

INTERFERENCE EFFECTS ON EFFICIENCY INVERTED PHOTOVOLTAIC CELLS

V.V. FILIPPOV, B.G. SHULITSKI

Abstract

An expression and the analysis of the external quantum efficiency (EQE) for for inverted flat heterojunction based on copper phthalocyanine and fullerene. The analysis of the external quantum efficiency of photovoltaic cells has shown that the averaging EQE over the spectrum of solar radiation for the inverted cell interference redistribution has little effect on the EQE and optimization of cells to the thickness of its layers does not lead to a significant increase in quantum efficiency.

Список литературы

1. *Peumans P., Yakimov A., Forrest S.R.* // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93, P. 3693–3723.
2. *Pettersson L.A., Roman L.S., Inganas O.* // Appl. Phys. 1999. Vol. 86. P. 487–496.
3. *Pettersson L.A., Roman L.S., Inganas O.* // J. App. Phys. 2001. Vol. 89. P. 5564–5569.
4. *Sievers D.W., Shrotriya V., Yang Y.* // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 100. P. 114509.
5. *Persson N.K., Schubert M.* // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2004. Vol. 83. P. 169–186.
6. *Monestier F., Simon J.J., Torchio P. et. al* // Applied Optics. 2008. Vol. 47. P.251–256.
7. *Филиппов В.В., Серебрякова Л.М., Шулицкий Б.Г.* // Матер. 6-й Междунар. конф. «Лазерная физика и оптические технологии, Гродно, 25–29 сентября 2006 г. С. 282–285.
8. *Филиппов В.В., Серебрякова Л.М.* // ЖПС. 2007. Т. 74, № 6. С. 795–800.
9. *Филиппов В.В., Шулицкий Б.Г.* // ЖПС. 2010. Т. 77, № 2. С. 285–291.
10. Solar Radiation Resource Information. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://redc.nrel.gov/solar>. – Дата доступа: 18.11.2013.
11. *Andersson B.V., Huang D.M., Moule A.J. et. al.* // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 94. P. 043302.