

## 微纳光栅结构增强聚合物太阳能电池光吸收的研究\*

李国龙<sup>†</sup> 李进

(宁夏大学宁夏光伏材料重点实验室, 银川 750021)

(2012年4月16日收到; 2012年5月7日收到修改稿)

基于共轭聚合物给体材料 P3HT 和富勒烯衍生物受体材料 PCBM 共混的体异质结构的聚合物太阳能电池, 因其空穴载流子迁移率低而限制了 P3HT : PCBM 功能层厚度, 从而影响了器件对入射光的吸收. 在聚合物功能层表面引入微纳光栅结构可以使器件内电场重新分布并改善器件的光吸收. 本文基于时域有限差分方法仿真得到了光栅周期为  $1\ \mu\text{m}$ , 占空比为 0.5 以及入射波长分别为 500 和 700 nm 时二维器件内光电场分布; 并基于严格耦合波分析方法计算得到了不同光栅深度和光栅占空比的器件光吸收. 理论分析表明: 插入微纳光栅结构后, 由于光栅衍射增强作用使器件内出现了光聚焦现象; 当占空比为 0.5 时, 光栅深度为 10 nm 的器件在入射波长为 512 nm 时, 器件光学吸收增加了 4.2%. 基于聚二甲基硅氧烷的微压印技术, 制备了微纳光栅结构聚合物太阳能电池, 器件结构为 ITO/PEDOT : PSS 光栅层/P3HT : PCBM/LiF/Al. 该器件与平板器件的性能对比实验证实, 通过在 PEDOT : PSS 上引入微纳光栅结构, 器件能量转化效率增加了 31%.

**关键词:** 微纳光栅, 时域有限差分分析, 严格耦合波分析, 聚合物太阳能电池

**PACS:** 72.40.+w, 88.40.jr, 84.60.Jt

## 1 引言

聚合物太阳能电池因其柔性而易于制备、成本低廉、光学吸收波长的可控性等优点<sup>[1-6]</sup>, 对于新能源的开发与利用具有重要意义和潜在价值. 基于 P3HT : PCBM 体系的体异质结聚合物太阳能电池仍是当前该领域研究的热点<sup>[7,8]</sup>. 这种聚合物功能层材料虽然具有很高的光吸收系数<sup>[9]</sup>, 但是低的载流子迁移率使得聚合物功能层不能太厚, 而功能层太薄又会降低器件的光学吸收. 在器件内引入光聚焦或陷光结构可增加入射光子在功能层的传输光程, 从而改善器件的光吸收和增加器件短路电流<sup>[10-12]</sup>. 一些不同的光学聚焦和“陷阱”结构已经用于无机太阳能电池<sup>[13]</sup>. 对于聚合物太阳能电池而言, 使用陷光结构以高效利用太阳光意味着聚合物功能层可以进一步减薄, 即在聚合物功能层的

上表面或下表面引入一维或二维光栅结构, 利用光栅对光的衍射作用使入射光程加强, 以增加器件对光的吸收<sup>[14]</sup>. 目前在聚合物薄膜表面制备微纳光栅结构过程中常用的方法有电子束消融<sup>[15-17]</sup>、聚合物纳米压印术<sup>[18]</sup>和 lift-off 剥离<sup>[19-21]</sup>等. 本文采用聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 聚合物微压印技术 (micro-imprinting) 在空穴传输层 PEDOT : PSS 上制备亚微米光栅结构<sup>[22-24]</sup>.

本文首先基于时域有限差分 (finite difference time domain, FDTD) 方法分析了光栅周期为  $1\ \mu\text{m}$ , 占空比为 0.5, 入射波长分别为 500 和 700 nm 时二维器件内的光电场分布<sup>[25]</sup>; 并基于严格耦合波 (rigorous coupled wave, RCWA) 方法计算得到了不同光栅深度和光栅占空比的器件光吸收<sup>[26]</sup>; 最后, 制备了微纳光栅结构聚合物太阳能电池器件. 在光照为  $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ , 并且光谱符合 AM1.5 G 的标准太阳光模拟器照射条件下, 获得了微纳光栅器

\* 宁夏科技支撑项目资助的课题.

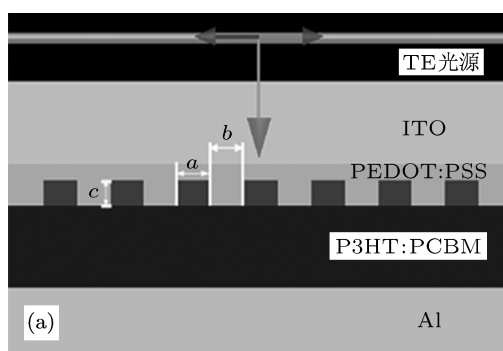
<sup>†</sup> E-mail: liglo@yahoo.cn

件和平板器件的电流密度-电压曲线,并做了性能测试对比.

## 2 微纳光栅器件光学吸收分析

当垂直入射的太阳光到达光栅时,光被衍射(包括反射、透射),并符合如下方程<sup>[27]</sup>:

$$m\lambda = n_{\text{active}}p(\sin\theta_i + \sin\theta_d), \quad (1)$$



这里,  $m$  是衍射级次,  $\lambda$  是入射光波长,  $n_{\text{active}}$  是聚合物功能层的折射率,  $p$  是光栅周期 ( $a+b$ ),  $\theta_i$  和  $\theta_d$  分别是入射角和衍射角. 在 PEDOT : PSS 上通过微压印得到了器件结构为 ITO (100 nm) / PEDOT : PSS 光栅层 / P3HT : PCBM (100 nm) / LiF (1 nm) / Al (120 nm) 的微纳光栅聚合物太阳能电池. 在 P3HT : PCBM 与 PEDOT : PSS 膜层间形成了周期性的折射率分布, 器件结构和折射率分布如图 1 所示.

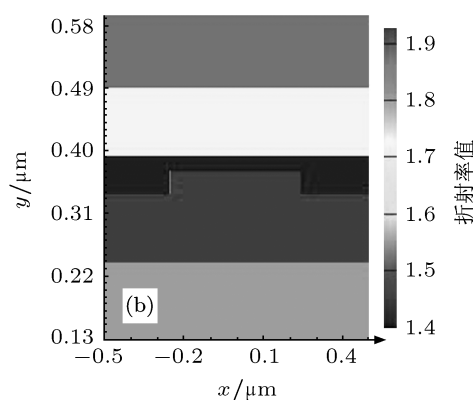


图 1 (a) 光栅器件结构原理图; (b) 单周期 (1  $\mu\text{m}$ ), 占空比为 0.5 的器件内折射率分布

由方程 (1) 可知: 在垂直入射时, 当  $500 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1000 \text{ nm}$ , 对于  $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$  和  $500 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$ , 一阶最大衍射角  $\theta_{d \max} = 46^\circ$ , 最小衍射角  $\theta_{d \min} = 9.8^\circ$ . 光栅的这种衍射效应会引起器件内光能量的重新分布. 这里, 定义 TE 波为垂直于光栅方向, 定义 TM 波为平行于光栅方向, 并假定光栅周期  $p = 1 \mu\text{m}$ , 占空比  $b/(a+b) = 0.5$ , 利用 FDTD 方法计算得到二维的器件内光电场分布, 如图 2 所示.

在图 2 中计算了入射光波长分别为 500 和 700 nm 时的 TE 波和 TM 波的光强分布. 由图 2(a) 和 (c) 可见, 当入射波长在 500 nm 时, 光栅对光的反射衍射较强, 光聚焦在 PEDOT : PSS 和 ITO 膜层间. TE 波在光栅上方形成了 3 个衍射极大值, TM 波在光栅上方形成了 2 个衍射极大值, 而光强最大值均超过了 1.2. 在光栅的 PEDOT : PSS 区域后的 P3HT : PCBM 膜层内也出现了光的聚焦现象. 由图 2(b) 和 (d) 可见, 当入射波长在 700 nm 时, 光栅对 TM 光的透射衍射作用大大加强, 在 P3HT : PCBM 膜层内出现了 4 个极大值

点. 然而, 已知的 P3HT : PCBM 膜层对于波长大于 650 nm 的光吸收较小, 所以为了更有效地利用光栅在可见光的短波段的反射衍射效应, 以吸收太阳光, 光栅结构置于 P3HT : PCBM 下表面会更好些. 也有研究表明: 在 PEDOT : PSS 层(即 P3HT : PCBM 上表面) 引入光栅结构, 有利于增加器件的载流子迁移率<sup>[28]</sup>. 我们又设定了光栅深度和光栅占空比为 30 nm 和 0.5, 基于 RCWA 方法分别计算了光栅常数 ( $a+b$ ) 为 0.5  $\mu\text{m}$  和 1  $\mu\text{m}$  时的器件光学吸收, 发现对于这种薄层器件, 微米尺度的光栅常数对器件光学吸收的影响很小. 计算了光栅常数为 1  $\mu\text{m}$  时不同光栅深度  $c$  和占空比的器件光学吸收, 如图 3 所示.

由图 3(a) 可知, 平板器件最大吸收波长位于 506 nm 处, 且吸收率约为 95%. 对光栅器件而言, 当占空比为 0.5 时, 光栅深度为 10 nm 的器件在波长大于 430 nm 且小于 600 nm 时的光学吸收比平板器件高, 并且最大吸收波长为 512 nm 时的吸收率接近 99%, 由于光栅的衍射增强作用而使此波长处的光学吸收增加了 4.2%. 光栅深度

为 30 nm 时, 波长在 445—500 nm 区间时的器件吸收也高于平板器件. 光栅深度为 80 nm 时, 在小于 460 nm 的短波区的器件光学吸收高于平板器件. 由图 3(b) 可以看到, 当光栅深度为 30 nm 且波长

在大于 500 nm 时, 占空比为 0.25 的器件光学吸收较占空比为 0.5 和 0.75 时的器件光学吸收强度大, 由此可以推断, 占空比越低, 越有利于增强器件光学吸收. 由图 2 和图 3 可知, 因为在 PEDOT : PSS

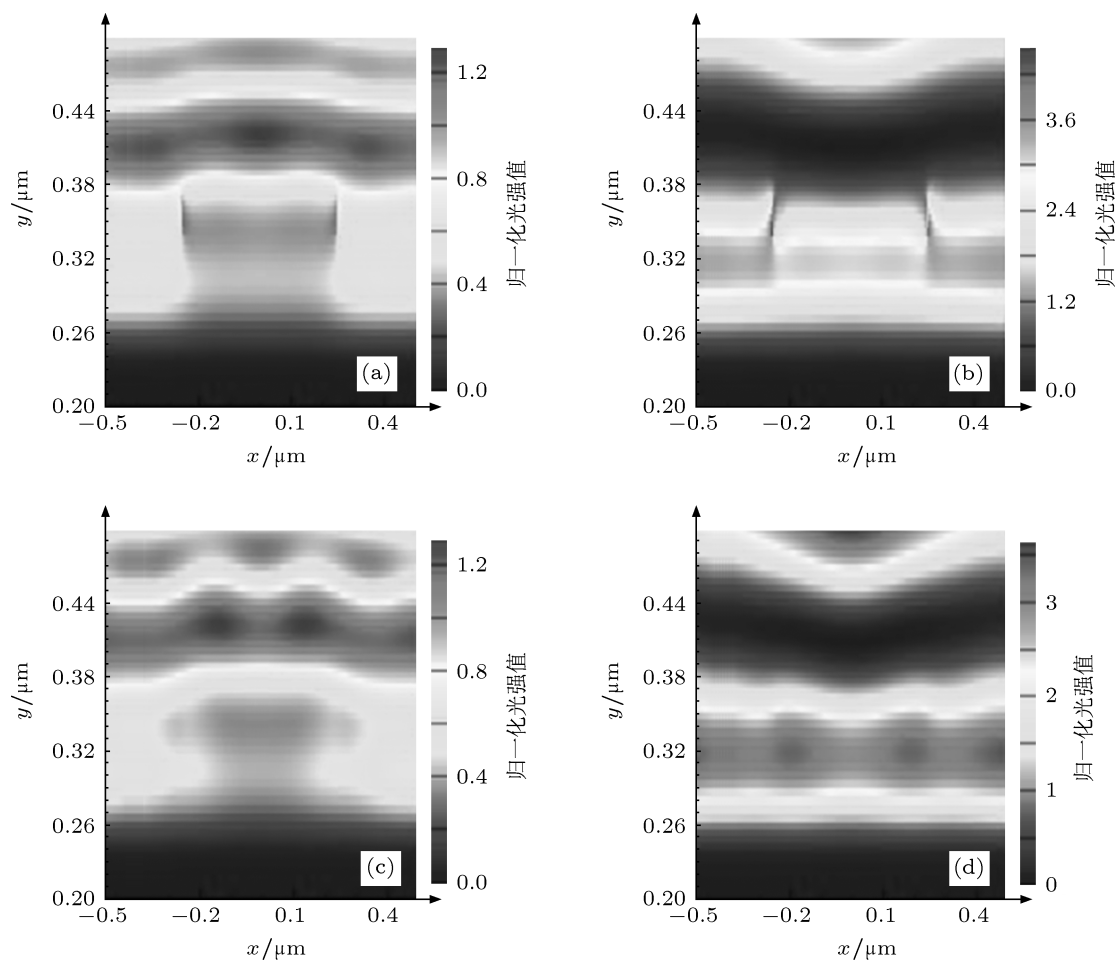


图 2 光栅器件的光电场分布计算 (a) TE 入射波, 波长为 500 nm; (b) TE 入射波, 波长为 700 nm; (c) TM 入射波, 波长为 500 nm; (d) TM 入射波, 波长为 700 nm

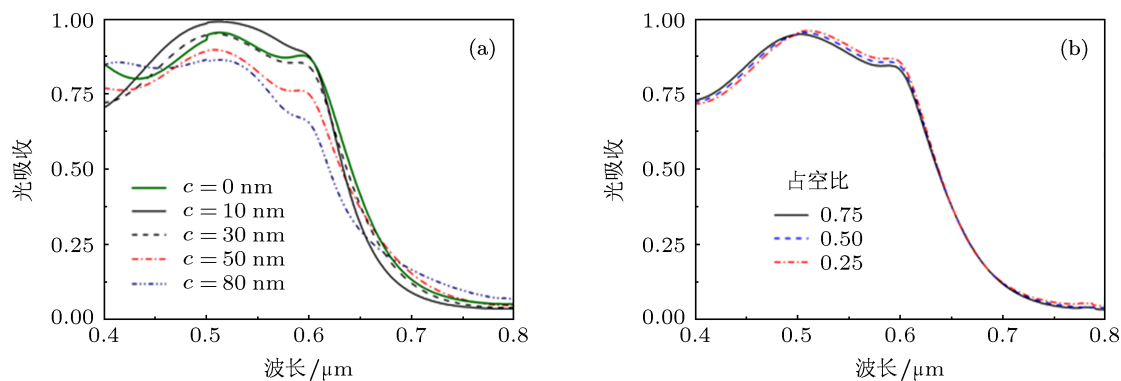


图 3 (a) 占空比为 0.5 时, 不同光栅深度  $c$  对器件光学吸收的影响; (b) 光栅深度为 30 nm 时, 不同光栅占空比对器件光学吸收的影响

上引入光栅对 TE 波和 TM 波的反射衍射作用, 聚合物功能层 P3HT : PCBM 以及整个器件的光学吸收得以增强. 当光栅周期为  $1 \mu\text{m}$  时, 光栅深度  $10 \text{ nm}$  以及较小的占空比会增强器件的光学吸收.

### 3 实验与结果分析

#### 3.1 微纳光栅的制备

PDMS (Dow Corning, Sylgard 184) 的主剂和固化剂以 10 : 1 的重量比混合后盛入玻璃器皿, 平稳搅拌后静置 30 min 并进行真空除气泡处理, 固化条件为  $60^\circ\text{C}$  加热 60 min. 以 CD 刻录盘表面的预刻沟槽作为模板, 将配制好的 PDMS 旋涂在光盘片表面后,  $150^\circ\text{C}$  加热 1 h, 待样品冷却后将 PDMS 从 PEDOT : PSS 层上剥离, 得到周期为  $1.6 \mu\text{m}$  的 PEDOT : PSS 层光栅微结构, 如图 4 所示. 其中图中颜色的深浅代表膜层表面高度的变化, 颜色较浅的条纹为突出来的台阶部分.

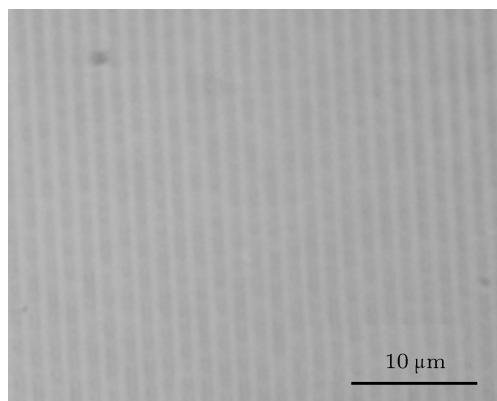


图 4 PEDOT : PSS 光栅

#### 3.2 聚合物太阳能电池的制备

分别用丙酮、去离子水、乙醇各超声清洗 ITO 玻璃基板 (深圳南玻, ITO 厚约为  $100 \text{ nm}$ ) 15 min 后, 用氮气吹干; 在等离子体处理后再次清洁基片表面, 用一次性针管加  $0.45 \mu\text{m}$  水性滤头滴涂后, 用匀胶机 (KW-4 型, 中国科学院微电子中心) 对 PEDOT : PSS (Baytron AI 4083) 高速旋涂成膜, 在  $100^\circ\text{C}$  下烘烤 1 h, 厚度约为  $40 \text{ nm}$ ; P3HT (Nichem, 分子量为 18000) 和 PCBM (FEM, 纯度

为 99%) 质量配比为 1.2 : 1, 溶于 1 mL chlorobenzene (Alfa Aesar, 纯度为 99%), 常温搅拌 12 h 后, 在手套箱内使用一次性针管加  $0.45 \mu\text{m}$  有机滤头对溶液过滤后均匀滴涂在 PEDOT : PSS 膜层上, 以一定转速用匀胶机对其旋涂成膜后在其上微压印光栅; 各膜层厚度分别由台阶仪 (Dectak3 型) 测定; 器件再次转移至手套箱, 在热板上以  $150^\circ\text{C}$  加热退火 10 min; 在  $6 \times 10^{-6}$  Torr ( $1 \text{ Torr} = 1.3 \times 10^2 \text{ Pa}$ ) 真空状态下, 先后热蒸镀  $1 \text{ nm}$  左右的 LiF 和  $120 \text{ nm}$  左右的 Al.

### 4 器件测试结果

基于以上方法制备了平板型 (参考器件) 和微纳光栅结构的两种聚合物太阳能电池器件, 对这两种器件进行了  $I$ - $V$  性能测试对比. 在测试中, 采用  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$  的 Oriel 450 W 太阳光模拟器 (符合 AM 1.5 G 光谱条件) 输出光作为光照条件, 由 Agilent 4155C 型半导体参数分析仪采样获取了  $I$ - $V$  曲线, 如图 5 所示.

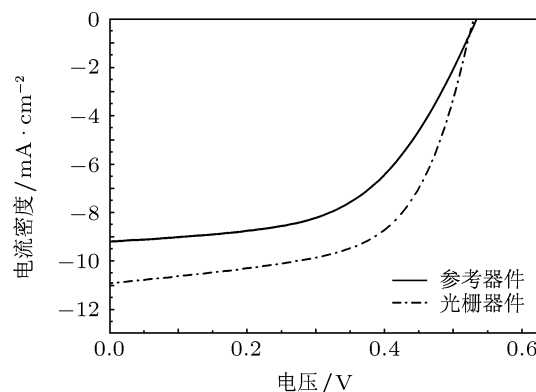


图 5 平板器件与 CD 光盘微压印光栅器件的  $I$ - $V$  曲线

由图 5 可见, 平板器件和光栅器件的开路电压  $V_{\text{OC}}$  均为  $0.53 \text{ V}$  左右, 无明显变化. 短路电流密度  $J_{\text{SC}}$  分别为  $9.26$  和  $10.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 增加了 17.7%, 填充因子 FF 分别为 54% 和 59.6%, 能量转化效率 PCE 分别为 2.66% 和 3.48%. 可见, 通过在 PEDOT : PSS 上引入光栅, 器件能量转化效率增加了 31%, 器件能量转化效率的提升主要归因于光栅器件的光学吸收增强. 当然, 在 PEDOT : PSS 上引入光栅同时也提高了聚合物太阳能电池的载流子迁移率, 这也是器件性能提升的一个重要原因.

## 5 结论

以 CD 光盘为模板, 用 PDMS 微压印技术在 PEDOT : PSS 层上制备了沟道周期为  $1.6 \mu\text{m}$  的 PEDOT : PSS 光栅衍射层以及光栅型聚合物太阳能电池. 利用 FDTD 和 RCWA 方法分析了光栅型聚合物太阳能电池内光电场分布以及光栅对器

件光吸收的增强作用, 发现在 PEDOT : PSS 上引入光栅结构后由于光的衍射作用, 器件内电场局域增强导致器件单光谱最大吸收率增强了 4.2%. 通过对平板型和微纳光栅型聚合物太阳能的性能对比实验发现, 相比于平板型器件, 光栅型器件能量转化效率提高了 31%.

- [1] Li G, Shrotriya V, Huang J S, Yao Y, Moriarty T, Emery K, Yang Y 2005 *Nature Mater.* **4** 864
- [2] Park S H, Roy A, Beaupre S, Cho S, Coates N, Moon J S, Moses D, Leclerc M, Lee K, Heeger A J 2009 *Nature Photonics* **3** 297
- [3] Dou L, You J, Yang J, Chen C C, He Y, Murase S, Moriarty T, Emery K, Li G, Yang Y 2012 *Nature Photonics* **6** 180
- [4] He Z, Zhong C, Huang X, Wong W Y, Wu H, Chen L, Su S, Cao Y 2011 *Adv. Mater.* **23** 4636
- [5] Huo L J, Zhang S Q, Guo X, Xu F, Li Y F, Hou J H 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 9697
- [6] Li Y F 2012 *Acc. Chem. Res.* **45** 723
- [7] Chen D, Nakahara A, Wei D, Nordlund D, Thomas P R 2011 *Nano Lett.* **11** 561
- [8] Armbruster O, Lungenschmied C, Bauer S 2011 *Phys. Rev. B* **84** 085208
- [9] Monestier F, Simon J J, Torchio P, Escoubas L, Flory F, Bailly S, Bettignies R, Stephane G, Defranoux C 2007 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91** 405
- [10] Chen M X, Nilsson D, Kugler T, Berggren M, Remonen T 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2011
- [11] Wang J Z, Gu J, Zenhausern F, Sirringhaus H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 133502
- [12] Emelie P Y, Cagin E, Siddiqui J, Phillips J D, Fulk C, Garland J, Sivananthan S 2007 *J. Electron. Mater.* **36** 841
- [13] Green M A, Jordan D 1998 *Progress in Photovoltaics* **6** 169
- [14] Roman L S, Inganäs O, Granlund T, Nyberg T, Svensson M, Andersson M R, Hummelen J C 2000 *Adv. Mater.* **12** 189
- [15] Nilsson D, Chen M X, Kugler T, Remonen T, Armgarth M, Berggren M 2002 *Adv. Mater.* **14** 51
- [16] Boroumand F A, Fry P W, Lidzey D G 2005 *Nano Lett.* **5** 67
- [17] Hohnholz D, Okuzaki H, MacDiarmid A G 2005 *Adv. Func. Mater.* **15** 51
- [18] Lang U, Rust P, Dual J 2008 *Microelectron. Eng.* **85** 1050
- [19] Halik M, Klauk H, Zschieschang U, Kriem T, Schmid G, Radlik W, Wussow K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 289
- [20] Kang K S, Lim H K, Cho K Y, Han K J, Kim J 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 012003
- [21] Xia Y, Whitesides G M 1998 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37** 551
- [22] Xia Y, Whitesides G M 1998 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28** 153
- [23] Quake S R, Scherer A 2000 *Science* **290** 1536
- [24] Wei B, Ge D B 2010 *Acta Phys. Sin.* **54** 648 (in Chinese) [魏兵, 葛德彪 2010 物理学报 **54** 648]
- [25] Moharam M G, Gaylord T K 1982 *J. Opt. Soc. Am.* **72** 1385
- [26] Na S I, Kim S S, Jo J, Oh S H, Kim J, Kim D Y 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 3956
- [27] Liu X C, Chakraborty A, Parthasarathib G, Luo C 2007 *Proc. SPIE* **6556** 655602

# The light absorption enhancement in polymer solar cells with periodic nano-structures gratings\*

Li Guo-Long<sup>†</sup> Li Jin

(Ningxia Key Laboratory of PV Materials, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

(Received 16 April 2012; revised manuscript received 7 May 2012)

## Abstract

The thickness of the active layer is limited by its low carrier mobility in the polymer solar cell composed of the blend bulk-heterojunction formed by P3HT as donor material and PCBM as acceptor material, which can affect the light absorption in the polymer solar cell. Nano-structure gratings inserted into polymer layer can redistribute the electrical field inside the device and improve its light absorption. Two-dimensional electrical field distributions inside the polymer solar cell are simulated with the grating period of 1  $\mu\text{m}$ , fill ratio of 0.5 and incident wavelengths of 500 nm and 700 nm based on finite difference time domain. The light absorptions by the devices with different grating depths and fill ratios are calculated based on rigorous coupled wave. The analysis illustrates that light spots occur in the device due to the light diffraction caused by the gratings and the light absorption is increased by 4.2% with a grating fill ratio of 0.5, depth of 10 nm and an incident light wavelength of 512 nm. In experiment, nano-structure gratings are introduced into the devices by the micro-printing technology with PDMS and polymer solar cell is structured with ITO/ PEDOT : PSS gratings/ P3HT : PCBM/ LiF/ Al. The experimental results from the planar and the grating devices prove that the nano-structure gratings embedded in PEDOT : PSS layer increase the power conversion efficiency by 31%.

**Keywords:** nano-structures gratings, finite difference time domain, rigorous coupled wave analysis, polymer solar cell

**PACS:** 72.40.+w, 88.40.jr, 84.60.Jt

---

\* Project supported by the Supported Science and Technology Program of Ningxia, China.

<sup>†</sup> E-mail: liglo@yahoo.cn