物理学报 Acta Physica Sinica





Institute of Physics, CAS

一种新的基于频域有限差分方法的小周期有机太阳能电池的光电特性 孙龙 任昊 冯大政 王石语 邢孟道

Optical and electrical properties of short-pitch solar cells with finite-difference frequency-domain method

Sun Long Ren Hao Feng Da-Zheng Wang Shi-Yu Xing Meng-Dao

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 67, 178102 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180821 在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180821 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I17

您可能感兴趣的其他文章 Articles you may be interested in

基于磁激元效应的石墨烯-金属纳米结构近红外吸收研究

Near-infrared absorption of graphene-metal nanostructure based on magnetic polaritons 物理学报.2018,67(11):118101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180196

基于涂覆石墨烯的三根电介质纳米线的THz波导的模式特性分析

Modes characteristics analysis of THz waveguides based on three graphene-coated dielectric nanowires 物理学报.2018, 67(10): 108101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180036

涂覆石墨烯的非对称并行电介质纳米线波导的模式特性分析

Mode properties analysis of graphene-coated asymmetric parallel dielectric nanowire waveguides 物理学报.2018, 67(3): 038102 http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172016

表面预处理对石墨烯上范德瓦耳斯外延生长 GaN 材料的影响

Effect of surface pretreatment on GaN van der Waals epitaxy growth on graphene 物理学报.2017,66(24):248101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.248101

双层石墨烯的化学气相沉积法制备及其光电器件

Synthesis of bilayer graphene via chemical vapor deposition and its optoelectronic devices 物理学报.2017, 66(21): 218101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.218101

一种新的基于频域有限差分方法的小周期有机 太阳能电池的光电特性^{*}

孙龙¹⁾²⁾³⁾ 任昊^{4)†} 冯大政¹⁾²⁾ 王石语¹⁾⁵⁾ 邢孟道¹⁾²⁾

1) (西安电子科技大学, 雷达信号处理国家重点实验室, 西安 710071)

2) (西安电子科技大学,信息感知技术协同创新中心,西安 710071)

3) (中国电子科技集团公司第三十八研究所, 合肥 230088)

4) (安徽大学,信号与信息处理教育部重点实验室,合肥 230039)

5) (西安电子科技大学,技术物理学院,西安 710071)

(2018年4月26日收到;2018年6月4日收到修改稿)

由 MoO₃/Ag/MoO₃ (MAM)组成的多层膜结构非常有希望替代 ITO 作为有机太阳能电池中的透明阳极. 然而,基于 MAM 结构的有机太阳能电池光吸收能力较弱.为此,引入了一种小周期短节距金属光栅,利用表面等离子激元增强活性层的光吸收.借助于频域有限差分方法求解麦克斯韦方程和半导体方程,探讨了 有机太阳能电池结构的光学和电学性质.分析结果表明:与平面结构相比,活性层中的光吸收大大提高;同时,当凹槽宽度为4 nm,能量转换效率提高了 49%.相关结果有助于更好地开发和利用无 ITO 层的有机太阳 能电池.

关键词:有机太阳能电池,表面等离子共振,短节距金属光栅 PACS: 81.05.ue, 78.67.Wj, 42.25.Bs, 73.50.Mx DOI: 10.749

DOI: 10.7498/aps.67.20180821

1引言

近年来,有机太阳能电池(organic solar cells, OSCs)由于具有材料资源丰富、易制造、灵活性 好等独特的优势而备受关注.特别是OSCs良好 的灵活性使其可用于众多新兴领域,如便携式电 子产品,合成皮肤^[1-3]等.OSCs的标准结构包 括阳极,活性层和阴极三部分,其中氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)经常用作透明阳极^[4].然 而,ITO 中的铟元素含量不仅很低,而且铟会渗 透到OSCs的其他层中影响电池寿命.ITO因为 脆性,也不适用于柔性OSCs器件^[5-7].因此,研 究人员一直在尝试寻找同时具有透明和柔性电极 ITO的替代品.如导电聚合物,石墨烯^[8]和金属 纳米线一直被认为是透明电极的候选材料.此外, MoO₃/Ag/MoO₃(MAM)在实验中经常被研究,因 为它具有电阻低、光透明度高、长期稳定性和优异 的柔韧性^[9].

众所周知,较长的光吸收路径与较短的激子 扩散长度之间的矛盾导致OSCs的能量转换效率 (power conversion efficiency, PCE)相对较低.在 以ITO为透明阳极的传统OSCs中,在薄活性层中 加入金属光栅^[10],利用金属纳米结构产生的表面 等离子体共振效应增强对光的俘获能力.与此 同时,将小周期结构^[11]引入到基于MAM阳极的 OSCs中,光栅之间的小间距使两个相邻金属纳米 壁之间产生强烈的相互作用,这些纳米结构与金属

* 国家自然科学基金(批准号: 61701001, 61601166, 61701003)、安徽省高等学校自然科学研究项目(批准号: KJ2017ZD02, KJ2017ZD51)和国家自然科学基金优秀青年基金(批准号: 61722101)资助的课题.

†通信作者. E-mail: 410736009@qq.com

© 2018 中国物理学会 Chinese Physical Society

纳米结构将进一步增强光吸收,从而提高OSCs的 光电学性能.

频域有限差分方法(fnite-difference frequencydomain, FDFD)^[12]广泛应用于研究军事目标电磁 特性及目标检测识别等领域,具有编程易实现、操 作简便等优点,尤其适宜于周期结构斜入射电磁 特性分析.因而,为了研究小周期MAM透明阳极 OSCs的光学和电学性质,本文利用FDFD方法求 解麦克斯韦方程和半导体方程,包括泊松方程、连 续性和漂移-扩散方程.首先,将基于MAM阳极 的OSCs中包含的小周期金属光栅与无金属光栅结 构相比,新型结构的光吸收和PCE可以大大提高. 仅当凹槽宽度为4 nm、周期为20 nm、光栅高度为 26 nm时,可以最大限度地改善光学和电学性质. 这些结果可为开发无ITO的OSCs做出贡献.

2 理论及数值计算模型

图1中的二维OSCs包括四个部分,分别为 MAM,聚(3,4)-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯碘酸 盐(PESOT:PSS),聚(3-乙基)噻吩/富勒烯衍生物 (P3HT:PCBM)和Ag.其中MAM作为透明阳极 由40 nm厚的MoO₃,10 nm厚的Ag和6 nm厚的 MoO₃(与活动层相邻)构成.缓冲层PEDOT:PSS 厚度为50 nm,P3HT:PCBM作为活性层厚度为 D = 106 nm.Ag电极厚度为30 nm.等离子激元 光栅结构的周期为P,高度设置为H,W表示Ag 光栅的宽度.仿真计算中的复介电常数以及相关参 数来源于文献[13—15].完全匹配层(the perfectly matched layer PML)^[16–18]和Mur混合吸收边界 条件应用于结构的顶部和底部以模拟无限区域,在 结构的左右两边采用周期性边界条件(the periodic boundary condition, PBC).

为了研究 OSCs 的光学特性, 首先要求解波动 方程^[19], 获得磁场 *H*_z.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\rm r}(x,y)} \frac{\partial H_z^t}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\rm r}(x,y)} \frac{\partial H_z^t}{\partial y} \right)
+ k_0^2 H_z^t = 0,$$
(1)

其中 k_0 为自由空间中的波数, ε_r 表示介质的介电常数.运用 FDFD 算法对 (1)式进行离散差分, 求出 磁场 H_z .随后运用法拉第电磁感应定律, 求出电场 E, 通过计算光的吸收密度 $\eta^{[20,21]}$ 分析 OSCs 的光 学性质. η 可表示为

$$\eta = \frac{\frac{1}{2}\omega\varepsilon_0 \int \operatorname{Im}[\varepsilon(\lambda)] |\boldsymbol{E}|^2 \,\mathrm{d}s}{\Delta Sa},\tag{2}$$

其中 ΔSa 是活性层P3HT:PCBM的面积, ω 是角 频率, ε_0 是真空中的介电常数, Im[$\varepsilon(\lambda)$]是活性层 材料的复介电常数的虚部, **E** 为电场.通过计算得 到的吸能量收密度,可以对OSCs的吸收效率和光 学特性进行研究和分析.为了研究OSCs的电学特 性,首先要求得激子生成率 $G^{[22]}$,

$$G(r) = \int_{400 \text{ nm}}^{800 \text{ nm}} \frac{2\pi}{h} n_{\rm r}(\lambda) k_{\rm i}(\lambda) \varepsilon_0 |\mathbf{E}|^2 \Gamma(\lambda) \mathrm{d}\lambda, \quad (3)$$

其中h为 普 朗 克 常 量, $n_c = n_r + k_i$ 表 示 P3HT:PCBM 材料的复折射率, **E**为电场, Γ 是 AM1.5G的太阳光能量辐射谱.通过对半导体方 程 (连续性方程、泊松方程、漂移-扩散方程)^[23-26] 的求解来分析机太阳能电池的电学特性.

$$\nabla \cdot (\varepsilon \nabla \varphi) = -q(p-n), \qquad (4)$$
$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \nabla \cdot (-q\mu_{\rm n} n \nabla \varphi + q D_{\rm n} \nabla n)$$
$$+ QG - (1-Q)R, \qquad (5)$$



图 1 有机太阳能电池结构图 (a) 平板结构; (b) 短节距等离子激元结构

Fig. 1. Organic solar cells structure: (a) Planar structure; (b) short-pitched plasmonic structure.

178102-2

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \nabla \cdot (-q\mu_{\rm p} p \nabla \varphi - q D_{\rm p} \nabla p)
+ QG - (1 - Q)R,$$
(6)

(4)—(6) 式中, ε 表示有机材料P3HT:PCBM的介 电常数; $n \pi p$ 分别表示电子和空穴的浓度; q是 单位电荷; φ 表示电势; $\mu_n \pi \mu_p$ 为电子和空穴的 迁移率; $D_n \pi D_p$ 为电子和空穴的扩散系数; 激 子生成率G可以通过(3)式求得; $R \pi Q$ 表示激子 复合率和解离率.其中 $J_n = -q\mu_n n\varphi + qD_n n \pi$ $J_p = -q\mu_p p\varphi - qD_p p$ 分别是电子和空穴的电流 密度.此外, 边界条件在分析OSCs电特性中起着 极其重要的作用.对于肖特基接触,电势的边界 条件为

$$\varphi = V_{\rm a} - W_{\rm m}/q,\tag{7}$$

其中*V*a是外加电压;*W*m是金属的功函数.纽曼边界条件作为有机太阳能电池的的左右边界,即

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{N}} = 0; \quad \frac{\partial n}{\partial \mathbf{N}} = 0; \quad \frac{\partial p}{\partial \mathbf{N}} = 0.$$
 (8)

(8) 式中 N 表示 OSCs 左右边界的法向量. OSCs 的 顶部和底部的边界条件可表示为

$$n = N_{\rm c} \exp\left(-\frac{\psi^n}{k_{\rm B}T}\right),\tag{9}$$

$$p = N_{v} \exp\left(-\frac{\psi^{p}}{k_{\rm B}T}\right),\tag{10}$$

其中, $N_c \approx N_v$ 是电子和空穴的有效态密度; ψ^n 是最低电子未占据轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 和阴极之间的注入壁垒; ψ^p 是最高电子占据轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 和阳极之间的注入壁垒; k_B 为玻 尔兹曼常数; T为温度. 文中计算所需电参数列于 表1.

表 1 活性层 P3HT:PCBM 电参数 Table 1. Active layer P3HT:PCBM electrical parameters.

参数	数值
电子迁移率 $(u_n)/m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	$7.4 imes 10^{-7}$
空穴迁移率 $(u_p)/m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	7.4×10^{-8}
有效态密度 $(N_{\rm c}, N_{\rm v})/{\rm m}^{-3}$	2.5×10^{25}

3 结果与讨论

图 2 显示了基于 MAM 透明阳极的 OSCs 的光 学和电学性质.由于将短节距金属光栅引入到 活性层中,金属光栅可以激发表面等离子激元从 而增强光吸收.如图2(a)所示,光栅高度设置为 H = 26 nm、周期 P = 20 nm、凹槽宽度 W = 4 nm时,与平板结构相比吸收功率密度明显增强.此 外,在550—650 nm 波段,吸收的增强非常显著.如 图2(b)所示,与平面结构相比,短路电流(J_{sc})从 61.06 A/m²提高到78.56 A/m².由光于吸收增强, 电特性也有所提高.



图 2 阳极为 MoO₃/Ag/ MoO₃ OSCs 的光特性 (a) 等 离子体结构和标准结构的能量吸收密度; (b) 等离子体结 构和标准结构的 *J-V* 曲线

Fig. 2. The optical and electrical properties of plasmonic and planar OSCs with $MoO_3/Ag/MoO_3$ transparent anode: (a) The absorbed power density (×10⁹) of plasmonic and planar structures; (b) the *J-V* curves of the plasmonic and planar structures.

接下来,研究凹槽宽度对OSCs 光学和电学性 质的影响.图3显示了P = 20 nm, H = 26 nm的 等离子体激元结构,仅调节凹槽宽度(W)时研究 OSCs 光吸收.在图3(a)中,当凹槽宽度小于4 nm 时,吸收效率几乎不变.然而,当光栅凹槽宽度变大 时,吸收强度降低,这是由于表面增强拉曼散射对 两种金属的间距非常敏感.从图3(b)中可见,引入 增强因子 (enhancement factor, EF)来解释小周期 短节距金属光栅结构和平面结构之间的增强.当凹 槽宽度为4 nm时EF最大; 当凹槽宽度大于4 nm 时EF 明显的减小.

下面主要研究金属光栅的几何参数对OSCs 光学性能的影响.图4(a)表示当光栅凹槽W =4 nm、周期P = 20 nm时,不同光栅高度下活性 层中吸收效率的变化.从图4(a)中可以观察到光 栅高度(H)在10—30 nm处电场增强明显,且随 着光栅高度(H)增加其电场增强的区域越小.为 了避免光栅高度过高导致OSCs发生短路,金属 光栅高度设定为26 nm.图4(b)表示在光栅高度 H = 26 nm、凹槽宽度W = 4 nm时OSCs的吸收 能量密度随光栅周期P的变化趋势.从图4(b)可 以看出,随着周期增大,OSCs的吸收能量密度随之 减小. 这是因为根据拉曼散射原理, 小周期结构的 金属在光照下会产生表面增强的拉曼散射, 形成热 点效应, 在两个金属颗粒之间诱导形成的电场将会 被提高. 而这种增强的电场能够提高对光子的束缚 能力, 从而提高光子的吸收.

最后,研究了不同凹槽宽度时OSCs的电学 性质,结果如图5所示.从图5可以看出,随着凹 槽宽度的增加, J_{sc} 从78.26 A/m² (4 nm)减小到 48.12 A/m² (18 nm),当凹槽宽度W = 4 nm时与 平面结构相比PCE提高了49.2%.因此,当凹槽宽 度为4 nm,P为20 nm时,光学和电学性质可以被 最大地改善.



图 3 不同凹槽宽度的 OSCs 的光学特性 (a) P = 20 nm, H = 26 nm 的等离子体结构在不同凹槽宽度和波长的光吸收分布; (b) 等离子体结构相对于标准结构的光吸收增强

Fig. 3. The optical properties of OSCs with different groove width: (a) Absorption map of plasmonic structure P = 20 nm, H = 26 nm as the functions of groove width (W) and wavelength; (b) the enhancement factor $EF = \eta_1/\eta_2$ as the function of groove width (W).



图 4 金属光栅的几何参数对 OSCs 吸收性能的影响 (a) 在不同光栅高度 (H) 下活性层中的吸收效率; (b) 不同周期 (P) 下活性层中的吸收效率

Fig. 4. The influences of the geometrical parameters of the metallic grating on the absorption performance of the OSCs: (a) The map of the integrated absorption efficiency in the active layer for varied heights (H); (b) the integrated absorption efficiency in the active layer at varied periodicity (P).



图 5 不同凹槽宽度的 OSCs J-V 曲线

Fig. 5. *J-V* curves of the plasmonic structure with different groove widths.

4 结 论

基于传统的OSCs,本文为提高MAM作为透明阳极OSCs的光学和电学性能,将小周期短节距光栅引入OSCs中.通过FDFD方法进行数值模拟,结果表明,由于表面等离子激元的影响,与平面结构相比,在短节距光栅结构中的吸收增强.进一步研究了光栅凹槽宽度、光栅高度以及周期对OSCs的光学和电学性质的影响.通过优化凹槽宽度(W = 4 nm)、光栅高度(H = 26 nm)以及周期(P = 20 nm),可以大幅度提高光吸收和电性能,PCE增加了49.2%.通过以上对基于MAM透明阳极短节距等离子体OSCs的光学和电学性质的研究,有助于开发高效率无ITO的OSCs,同时拓宽了FDFD方法的应用范围,有利于其在目标特性分析中的进一步应用.

参考文献

- Duan C, Zhong C, Liu C, Huang F, Cao Y 2012 Chem. Mater. 24 1682
- [2] Li G, Zhu R, Yang Y 2012 Nature Photon. 6 153
- [3] In S, Mason D R, Lee H, Jung M, Lee C, Park N 2014 ACS Photon. 2 78

- [4] Kumar A, Zhou C 2010 ACS Nano 4 11
- [5] Inganäs O 2011 Nature Photon. 5 201
- [6] Wang Y, He B, Wang H, Xu J, Ta T, Li W, Wang Q, Yang S, Tang Y, Zou B 2017 *Mater. Lett.* 188 107
- [7] Cho J M, Lee S K, Moon S J, Jo J, Shin W S 2014 *Current Appl. Phys.* 14 1144
- [8] Wu J, Agrawal M, Becerril H A, Bao Z, Liu Z, Chen Y, Peumans P 2009 ACS Nano 4 43
- [9] Zhang Y, Cui Y, Ji T, Hao Y, Zhu F 2017 *IEEE Photon.* J. 9 1
- [10] Atwater H A, Polman A 2010 Nature Mater. 9 205
- [11] Zhang Y, Cui Y, Wang W, Fung K H, Ji T, Hao Y, Zhu F 2015 *Plasmonics* 10 773
- [12] Huang Z X, Cheng L L, Wu B, Wu X L 2016 IEEE Photon. Technol. Lett. 28 2047
- [13] Barth J, Johnson R, Cardona M, Palik E 1991 Handbook of Optical Constants of Solids (New York: Academic Press) pp313–334
- [14] Boland P, Lee K, Dean J, Namkoong G 2010 Solar Energy Materials and Solar Cells 94 2170
- [15] Nam Y M, Huh J, Jo W H 2011 Solar Energy Materials and Solar Cells 95 1095
- [16] Berenger J P 1994 J. Computat. Phys. 114 185
- [17] Chen X W, Choy W C, Liang C, Wai P, He S 2007 Appl. Phys. Lett. 91 221112
- [18] Chew W, Jin J, Michielssen E 1997 Microw. Opt. Technol. Lett. 15 363
- [19] Wei E, Choy W C, Chew W C 2010 Opt. Express 18 5993
- [20] Huang Z X, Cheng L L, Wu X L 2016 *IEEE Photon. J.* 8 4
- [21] Zhou L, Wei Y, Huang Z X, Wu X L 2015 Acta Phys. Sin. 64 018101 (in Chinese) [周丽, 魏源, 黄志祥, 吴先良 2015 物理学报 64 018101]
- [22] Wei E, Choy W C, Wu Y, Chew W C 2012 Opt. Express 20 2572
- [23] Koster L J, Smits E, Mihailetchi V, Blom P 2005 Phys. Rev. B 72 085205
- [24] Sievers D W, Shrotriya V, Yang Y 2006 J. Appl. Phys. 100 114509
- [25] Wang J Y, Tsai F J, Huang J J, Chen C Y, Li N, Kiang Y W, Yang C 2010 Opt. Express 18 2682
- [26] Li X, Hylton N P, Giannini V, Lee K H, Ekins-Daukes N J, Maier S A 2011 Opt. Express 19 A888

Optical and electrical properties of short-pitch solar cells with finite-difference frequency-domain method^{*}

Sun $\text{Long}^{(1)2(3)}$ Ren $\text{Hao}^{(4)\dagger}$ Feng Da-Zheng^{(1)2)} Wang Shi-Yu^{(1)5)} Xing Meng-Dao^{(1)2)}

1) (National Laboratory of Radar Signal Processing, Xidian University, Xi'an 710071, China)

2) (Collaborative Innovation Center of Information Sensing and Understanding, Xidian University, Xi'an 710071, China)

3) (No. 38 Research Institute, China Electronics Technology Group Corporation, Hefei 230088, China)

4) (Key Laboratory of Intelligent Computing and Signal Processing, Ministry of Education, Anhui University,

Hefei 230039, China)

5) (School of Technical Physics, Xidian University, Xi'an 710071, China)

(Received 26 April 2018; revised manuscript received 4 June 2018)

Abstract

Organic solar cells (OSCs) have attracted intensive attention in recent years due to their distinct advantages of rich material resources, easy fabrication, and good flexibility. The standard structure of OSCs consists of an anode, an active layer and a cathode. Indium tin oxide (ITO) is often used as a transparent anode. However, the indium in ITO is not only very low in content, but also can penetrate into other layers of OSCs and affect the battery life. The ITO is not suitable for flexible OSCs because of its brittleness. Therefore, researchers have been trying to find alternatives to ITO, which should have transparent and flexible electrodes. The multilayer film consisting of $MoO_3/Ag/MoO_3$ is a very promising candidate as an alternative of ITO to work as the transparent anode in OSCs. However, in $MoO_3/Ag/MoO_3$ based thin OSCs structure, the absorption of light is quite poor. Here, we introduce a short-pitch metallic grating in which there are used the surface plasmon polaritons (SPPs) to enhance the light absorption of the active layer. The finite-difference frequency-domain method is used to solve the Maxwell's equations and semiconductor equations for revealing the optical and electrical properties of OSCs. As is well known, the contradiction between the long light absorption path and the short exciton diffusion length results in a relatively low power conversion efficiency (PCE) of the OSCs. Metallic gratings can be introduced into conventional OSCs for improving the light absorption due to the surface plasmon resonance. The light absorption can be enhanced compared with that in the conventional OSCs without metallic gratings. At the same time, the small periodic structure is introduced into the $MoO_3/Ag/MoO_3$ anode-based OSCs. The small spacing between gratings creates a strong interaction between two adjacent metal nanowalls. These nanostructures and metal nanostructures will further enhance the light absorption. In this work, it is proposed that short-pitch metallic gratings be introduced into the MoO₃/Ag/MoO₃ anode-based OSCs for improving the light absorption and PCE. It is found that the light absorption of plasmonic structure with short- pitch metallic gratings can be greatly enhanced compared with standard structure without metallic gratings. Meanwhile, with an optimal groove width of 4 nm, PCE is improved by 49% compared with the case with the planar structure. These results contribute to better developing the ITO free OSCs.

Keywords: organic solar cells, plasmonic, short-pitch metallic grating

PACS: 81.05.ue, 78.67.Wj, 42.25.Bs, 73.50.Mx

DOI: 10.7498/aps.67.20180821

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61701001, 61601166, 61701003), the Natural Science Foundation for Universities of Anhui Province, China (Grant Nos. KJ2017ZD02, KJ2017ZD51), and the National Natural Science Fund for Excellent Young Scholars of China (Grant No. 61722101).

[†] Corresponding author. E-mail: 410736009@qq.com