

纳米银增强聚合物太阳能电池光吸收的研究*

李国龙^{1)†} 何力军¹⁾ 李进¹⁾ 李学生²⁾ 梁森¹⁾ 高忙忙¹⁾ 袁海雯¹⁾

1) (宁夏大学宁夏光伏材料重点实验室, 银川 750021)

2) (北方民族大学, 银川 750021)

(2013年4月22日收到; 2013年6月27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. 在聚合物功能层内引入金属纳米颗粒可以利用金属表面等离子体效应增强器件内电场并改善器件的光吸收. 本文基于时域有限差分法 (finite difference time domain, FDTD) 方法模拟得到了聚合物功能层内包含了直径为 50 nm 纳米银球并且球间距为 50 nm 的聚合物太阳能电池器件在波长分别为 400 nm 和 500 nm 照射时的二维光电场分布以及入射角分别为 15°, 45°, 60° 时包覆纳米银聚合物功能层横截面内的光电场强度分布; 计算得到了银纳米颗粒尺寸分别为 10 nm, 20 nm 和 50 nm 时以及分布在空穴传输层 PEDOT:PSS 的纳米银器件的光吸收; 并计算了斜入射时包覆纳米银的聚合物功能层光吸收. 理论分析表明: 聚合物功能层加入纳米银球后, 因为纳米银球的表面等离子体效应使入射光在功能层内散射增强而使器件内的光电场重新分布; 直径较大的纳米银颗粒能产生大角度的光散射, 更有利于聚合物功能层对光的吸收. 这里, 基于有机银盐还原法制备了纳米银颗粒并制备了银等离子体增强的聚合物太阳能电池, 其结构为: glass/ITO (~100 nm)/PEDOT:PSS (40 nm)/P3HT:PCBM (~100 nm)(nano-Ag)/LiF (1 nm)/Al (120 nm). 该器件与平板器件的性能对比实验证实: 通过在聚合物功能层内引入纳米银颗粒可以有效增加器件光吸收并改善器件电学性能, 器件外量子效率在 520 nm 处最大增加了 17.9%.

关键词: 纳米银, 表面等离子体共振, 时域有限差分, 聚合物太阳能电池

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

DOI: 10.7498/aps.62.197202

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^[1-3], 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内研究的热点^[4,5]. 这种聚合物功能层材料虽然具有很高的光吸收系数^[6], 但是低的载流子迁移率使得聚合物功能层不能太厚; 然而, 功能层太薄又会降低器件的光学吸收. 通过在器件内引入金属纳米颗粒, 可利用等离子体增强效应增加入射光子在功能层传输光程. 对于聚合物太阳能电池而言, 使用等离子体增强效应以高效利用太阳光意味着聚合物功能层可以进一步减薄^[7-9].

Stenzel 等首先把金属纳米颗粒用在 ITO-CuPc (酞菁铜)-indium 结构的有机太阳能电池里, 获得了 2.7 倍的光电流增强^[10]; Westphalen 等在 ITO 和 zinc phthalocyanine 之间加入银簇层后使得器件性能得以改善^[11]. Monfa 等将金属等离子体效应应用到有机体异质结太阳能电池里, 器件效率会有 1.7 倍的提升^[12]. 此外, Catchpole 等发现纳米金属颗粒形状和尺寸对耦合光效率有显著影响^[13]. Kim 等采用电化学沉积制备了纳米银层, 实验验证了在 PEDOT:PSS 层内掺杂纳米银颗粒使聚合物太阳能电池的能量转换效率提升了 21%^[14]. Qiao 等人将纳米金掺杂在 PEDOT:PSS 层从而获得电学性能增强 20% 的聚合物太阳能电池, 并仿真得到器件在等离子体共振波长下纳米金颗粒附近的电场分布图^[15]. 然而, 对于聚合物功能层内掺杂不同尺寸的

* 宁夏大学科学研究基金(批准号: ZR1236)、2012年宁夏高等学校科学研究项目和宁夏科技支撑计划项目(批准号: 4120089)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: liglo@nxu.edu.cn

金属等离子体用于增强聚合物太阳能电池光吸收及光电场分布仍然没有进行深入研究.

本文基于有限时域差分方法模拟得到了平板器件以及纳米银器件在入射波长为 400 nm 和 500 nm 时垂直入射以及斜入射时的光电场分布; 计算得到了银纳米颗粒尺寸分别为 10 nm, 20 nm 和 50 nm 时以及分布在空穴传输层 PEDOT:PSS 的纳米银器件的光吸收, 并计算了斜入射时包覆纳米银的聚合物功能层光吸收. 最后, 测试得到了纳米银掺杂的聚合物功能层溶液的光吸收曲线, 并制备了纳米银增强型聚合物太阳能电池器件, 获得了纳米银器件和平板器件的外量子效率曲线, 并作了性能测试对比.

2 银等离子体器件光学吸收分析

金属纳米颗粒在接近等离子共振波长处对光具有强烈的散射作用, 这源于金属导带中电子的集体共振作用. 对于波长以下尺寸的颗粒, 偶极子模型能够很好地描述了颗粒对光的吸收和散射. 散射和吸收截面公式如下^[16]:

$$C_{\text{scat}} = \frac{1}{6\pi} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 |\alpha|^2, \quad C_{\text{abs}} = \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}[\alpha], \quad (1)$$

这里

$$\alpha = 3V \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (2)$$

是纳米颗粒的极化率, ϵ 是颗粒的介电常数, ϵ_m 是包围介质的介电常数. 很明显, 当 $\epsilon = -2\epsilon_m$ 时, 纳

米颗粒的介质极化率会很大, 这就是表面等离子共振的条件. 在发生共振时, 散射截面远大于颗粒的几何截面.

在等离子体增强型聚合物太阳能电池中, 金属纳米颗粒 (或金属膜层) 对入射光有三种耦合方式^[17]: 首先, 作为亚波长散射体把入射平面波耦合进器件功能层, 如图 1(a); 其次, 作为亚波长天线使等离子近场光被耦合进入器件功能层, 如图 1(b); 第三, 位于器件功能层下表面的金属微结构薄膜被入射光所激发, 在金属/半导体界面产生沿界面传播的 SPP 模式光, 如图 1(c). 据此, 金属等离子体位于聚合物太阳能电池中不同地方以加强器件内电磁场: 聚合物功能层之上的一层的空穴传输层内、聚合物功能层内、功能层与阴极之间.

对聚合物功能层包覆纳米银的 nano-Ag 器件和平板参考器件在入射光平行平面进行二维物理建模. 平板电池的结构为: ITO (100 nm) / PEDOT:PSS (40 nm) / P3HT:PCBM (100 nm) / LiF (1 nm) / Al (120 nm), 在 nano-Ag 器件中, 直径为 50 nm 的纳米银球均匀分散在功能层 P3HT:PCBM 内. 光源采用归一化强度的 TE (Transverse electric) 平面波 (1 V/m) 垂直入射. 在入射光方向上采用了完美匹配层 (PML) 边界条件; 在垂直入射光方向采用了周期性边界条件^[18]. 入射波长分别为 400 nm 和 500 nm 时, 采用时域有限差分法计算得到了两种器件内的电场强度分布, 如图 2 所示.

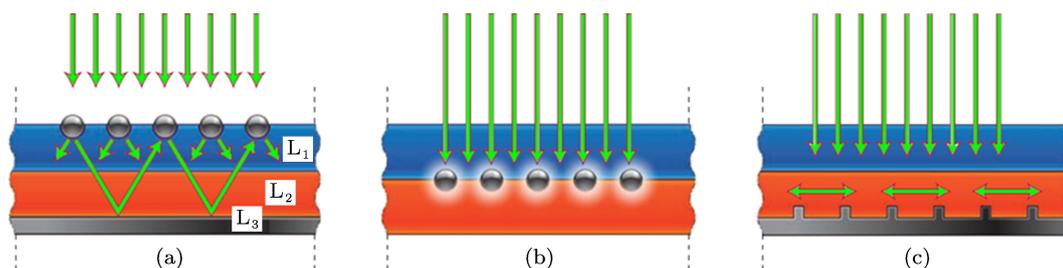


图 1 金属等离子体增强对入射光的三种耦合方式 (其中, 蓝色表示介质层 (L_1), 红色表示功能层 (L_2), 灰色表示金属纳米层 (L_3))

图 2(a) 和 (b) 分别为入射光为 400 nm 和 500 nm 时的平板聚合物太阳能电池内电场强度; (c) 和 (d) 分别为 400 nm 和 500 nm 时的 nano-Ag 聚合物太阳能电池器件内电场强度. 在平板器件中, 电场强度在入射光垂直方向分布均匀, 在入射光方向上, 因为多层膜界面间的干涉效应, 在聚合功能层内出现了光的干涉加强; 在 nano-Ag 器件中, 入射光为 400 nm 和 500 nm 时, 聚合物功能层内光电

场在入射光方向和垂直入射光方向分布明显不均匀, 在 Ag 纳米颗粒附近出现了强烈的散射场加强. 当入射光为 400 nm 时, 在 PEDOT:PSS 层内出现了明显的光散射场加强; 在入射光波长分别为 400 nm 和 500 nm 时, 银纳米颗粒间光电场分布出现了极大值点和极小值点, 局域场强最大处与平板器件相比分别增强了 2.0 倍和 2.34 倍. 这源于对非共振波长入射光的大角度散射, 银纳米颗粒对光的散射作

用增加了入射光在聚合物功能层内的传输光程, 这有利于增加功能层对入射光的吸收.

在斜入射时, 对 nano-Ag 器件内纳米银阵列附近的光电场进行二维物理建模求解. 器件的结构为 ITO (100 nm)/PEDOT:PSS(40 nm)/P3HT:PCBM (100 nm)/nano-Ag /LiF (1 nm) /Al (120 nm), 其中直径为 10 nm 的 9 个纳米银球均匀分散在功能层 P3HT:PCBM 内, 银球间距 100 nm. 光源采用归一

化强度的 TE 平面波 (1 V/m) 斜入射进入器件. 在光的传播方向上采用了 PML 边界条件; 在垂直入射光传播方向采用了周期性边界条件. 采用时域有限差分法计算得到了入射波长为 400 nm、入射角分别为 15°, 45°, 60° 时纳米银横截面内的电场强度分布, 如图 3 所示.

由图 3 可以看到: TE 波斜入射时, 纳米银阵列附近的光电场分布不均匀, 纳米银位置处出现电场

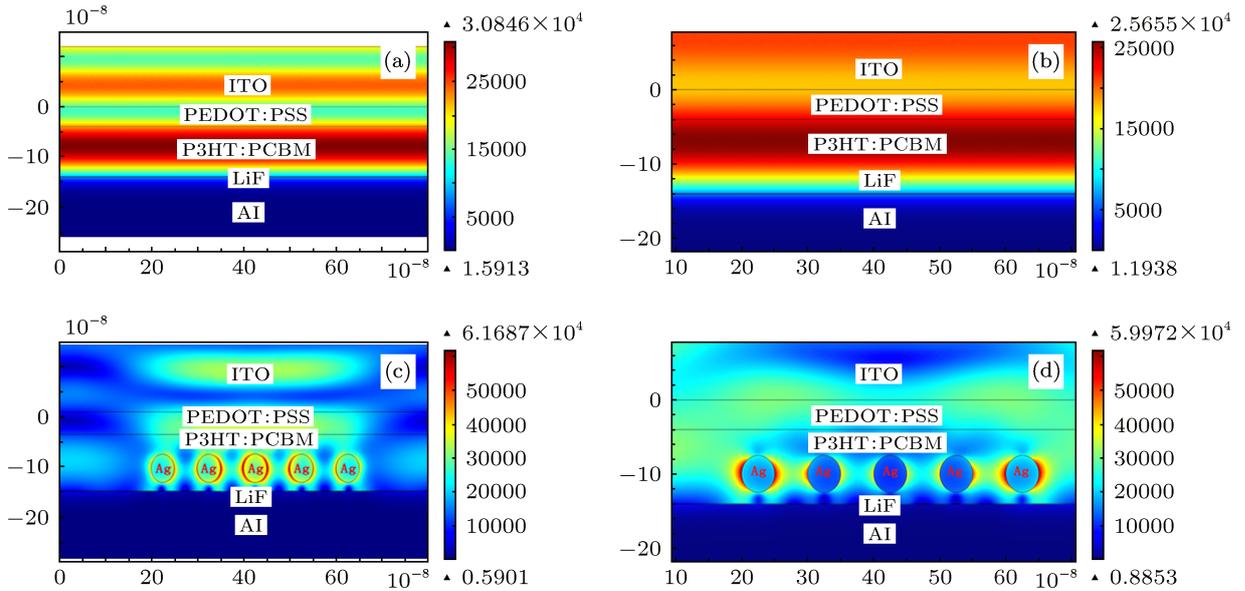


图 2 不同入射光下平板器件与 nano-Ag 器件结构内电场强度分布 (V/m)

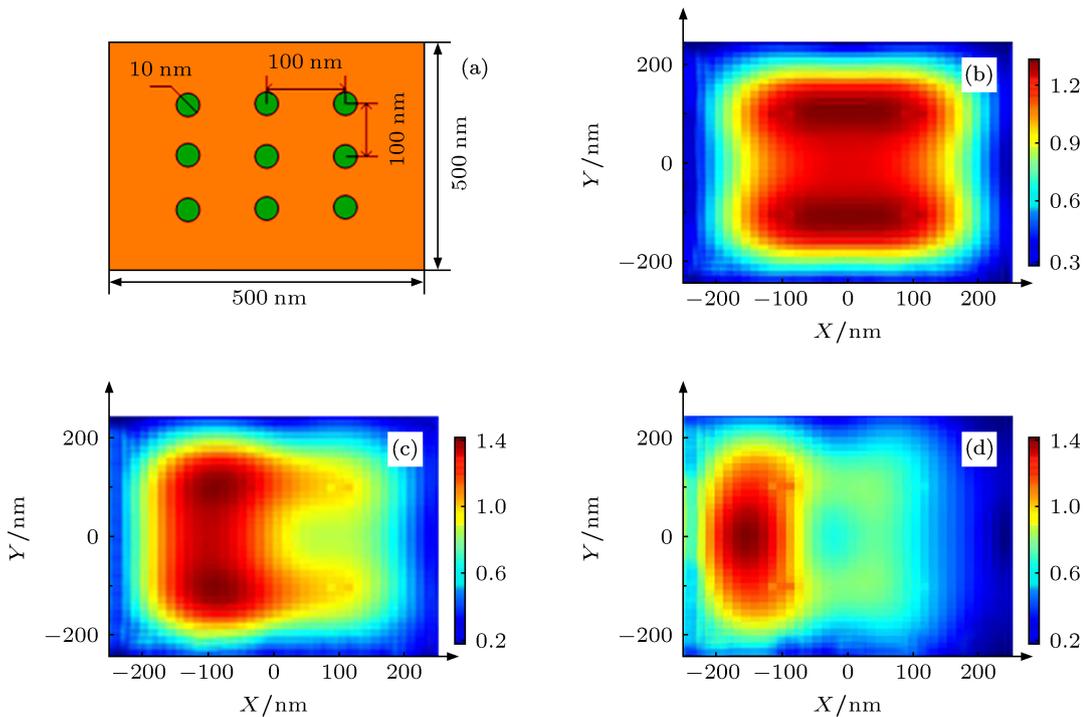


图 3 器件模型与电场分布图 (a) 为包覆 nano-Ag 阵列的 P3HT:PCBM 物理模型图; (b), (c), (d) 分别为入射角为 15°, 45°, 60° 下入射波长为 400 nm 的电场强度 $|E|$ 归一化分布图

强度极小值点, 阵列周围分布极大值点; 随入射角度增大, 电场强度极大位置由阵列中间向左侧发生了偏移, 并且电场强度最大值由 1.35 增加到 1.41. 这一现象可以解释为入射光斜入射多层膜器件后, 聚合物功能层内存在光的干涉场与 Ag 纳米颗粒产生的散射场相互叠加使 Ag 纳米颗粒附近的光电场进一步增强.

基于以上的器件物理模型, 进一步计算得到直径为 20 nm 的 Ag 纳米颗粒在不同位置以及不同纳米颗粒大小的器件功能层光吸收, 聚合物功能层 P3HT:PCBM 光吸收计算公式如下:

$$A = T_1 - T_2, \quad (3)$$

这里, T_1 为在入射光方向上聚合物功能层前表面光学透过率, T_2 为聚合物功能层后表面光学透过率.

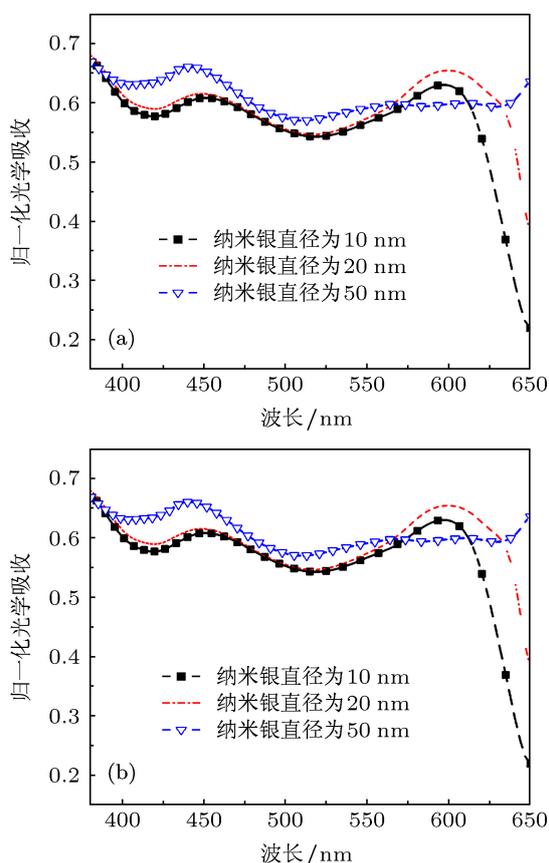


图 4 Ag 纳米颗粒在器件内不同位置处以及不同直径 Ag 纳米颗粒的聚合物功能层吸收

在图 4(a) 中, 分别计算了参考器件、聚合物功能层包裹 Ag 纳米器件、空穴传输层 PEDOT:PSS 包裹 Ag 纳米器件三种器件的聚合物功能层光学吸收. 可以看到: 与参考器件相比, PEDOT:PSS 包裹 Ag 纳米器件在 380—780 nm 波长范围内的光学吸收明显降低, 聚合物功能层包裹 Ag 纳米器件在

380—460 nm 和 500—650 nm 波长范围内的光学吸收均有所增强, 并且在波长为 416 nm 处, 光吸收由 0.57 最大增加到 0.59, 在 460—500 nm 的光学吸收无明显增强; 在图 4(b) 中, 分别计算了加入直径为 10 nm, 20 nm, 50 nm 的 Ag 纳米器件的聚合物功能层光学吸收. 可以看到: 加入了直径为 50 nm 的 Ag 纳米颗粒后, 器件在 380—575 nm 光谱区的光学吸收较其他两种器件都有所增强, 直径为 20 nm 的 Ag 纳米颗粒器件在波长大于 520 nm 的光谱区较直径为 10 nm 的 Ag 纳米颗粒器件有较小增加. 由图 4(a), (b) 可知: 在聚合物功能层中加入纳米银比在 PEDOT:PSS 层中加入纳米银更能有效地增强器件对入射光的吸收, 直径较大的纳米银颗粒可以产生大角度的光散射, 增大了光在聚合物功能层横向传播的概率并增加了光程, 这有利于聚合物功能层对入射光的吸收.

由图 3 已知斜入射时器件内银纳米颗粒附近的电场出现了局域增强, 这里基于该器件的物理模型计算了不同角度斜入射时的聚合物功能层吸收, 如图 5 所示.

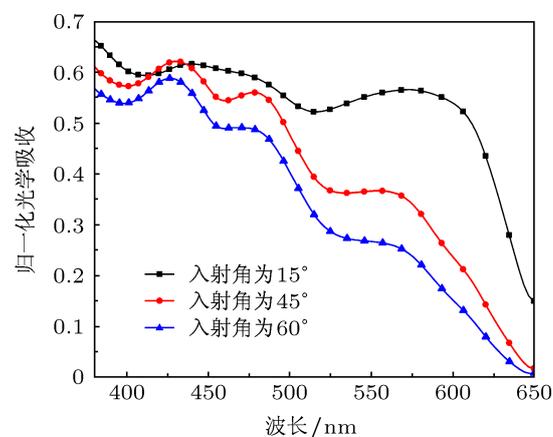


图 5 不同入射角下的聚合物功能层光吸收

在图 5 中分别计算了入射角为 15°, 45°, 60° 下聚合物功能层的光吸收. 可以看到: 在大角度 (45°, 60°) 入射时, 聚合物功能层的光吸收在长波区域出现了明显下降的趋势, 这归因于入射光在进入功能层前表面的反射损耗的增加. 在 45° 入射时, 两个吸收峰分别位于 430 nm 和 478 nm, 在 60° 入射时, 两个吸收峰分别位于 426 nm 和 469 nm. 由 (1), (2) 式可知, 大角度入射时光吸收曲线中的第一吸收峰位于银在聚合物功能层内表面等离子共振波长处, 强烈的共振散射增加了聚合物功能层对光的吸收; 而第二吸收峰斜入射增加的光程差在聚合物功能

层内产生了光的干涉增强. 由此可见: 入射光的角度越大, 银纳米颗粒产生的光散射场对聚合物功能层光吸收的影响也越大.

3 实验

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 100 nm) 15 min 后, 用氮气吹干; 在 Plasma 后再次清洁基片表面, 用一次性针管加 0.45 μm 水性滤头滴涂后, 用匀胶机 (KW-4, 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 nm; P3HT (Nichem, M W 18000) 和 PCBM (FEM 99%), 质量配比为 1.2:1, 溶于 1 ml chlorobenzene (Alfa Aesar, 99%), 常温搅拌 12 h; 采用聚乙烯乙二醇 (Poly (ethyleneglycol), PEG) 对有机银盐还原得到的直径约为 5nm 纳米银颗粒进行表面修饰后, 将 PEG 包覆的纳米银颗粒按照 1:8 的体积比添加到 P3HT:PCBM 溶液中, 在手套箱内使用一次性针管加 0.45 μm 有机滤头对溶液过滤后均匀滴涂在 PEDOT: PSS 膜层上; 各膜层厚度分别由台阶仪 (Profilometer Dectak3) 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 6×10^{-6} Torr (1 Torr = 1.33×10^2 Pa) 真空状态下, 先后热蒸镀 1 nm 左右的 LiF 和 120 nm 左右的 Al. nano-Ag 器件结构为 glass/ITO (~ 100 nm)/PEDOT:PSS (40 nm)/P3HT:PCBM (~ 100 nm)/(nano-Ag)/LiF (1 nm)/Al (120 nm).

4 器件测试结果与分析

测试了 P3HT:PCBM 溶液以及包含 nano-Ag 的 P3HT:PCBM 溶液的紫外-可见吸收光谱, 基于以上方法制备了无银器件 (参考器件) 和 nano-Ag 器件. 使用美国颐光科技公司量子效率测试系统分别对这两种器件的外量子效率进行了测试, 如图 6 所示.

由图 6 可以看到: Ag 纳米颗粒加入 P3HT:PCBM 溶液后, 光学吸收从 380—700 nm 都有明显增强, 最大光吸收值由 522 nm 波长处的 0.62 增加

至 514 nm 波长处的 0.69, 波长为 445 nm 的光吸收值由 0.345 增加到 0.489, 最大光吸收增强了 41.7%; 与参考器件相比, nano-Ag 器件在 400—620 nm 波长范围内的外量子效率明显得以增强, 外量子效率最大值由波长为 480 nm 处的 45.5% 增加到波长为 500 nm 处的 51.8%, 外量子效率在波长为 530 nm 处最大增加了 17.9%. 由此可知: Ag 纳米颗粒加入聚合物功能层后, 能有效增加 P3HT:PCBM 对可见光的吸收, 而依据前面的分析可知这种光吸收的增强正是基于 Ag 纳米颗粒在聚合物功能层内产生的等离子体局域场的增强. 由此可见: Ag 纳米颗粒的等离子体局域增强效应是改善器件电学性能的主要原因.

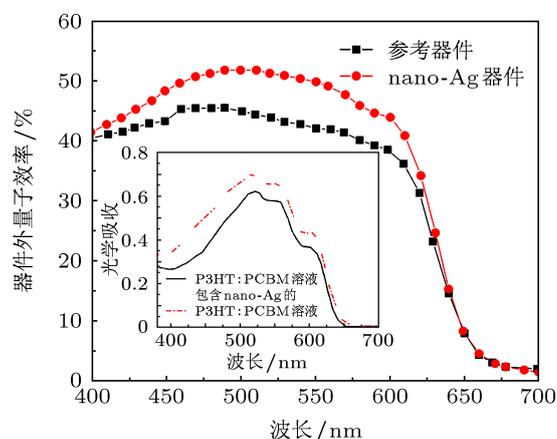


图 6 有银与无银聚合物功能层溶液的紫外-可见吸收光谱以及两种器件的外量子效率曲线

5 结论

利用 FDTD 方法分析了纳米银增强型聚合物太阳能电池内光电场分布以及纳米银对器件光吸收的增强作用, 发现: 在聚合物功能层中加入纳米银颗粒后, 由于纳米银对光的散射作用, 器件内电场局域增强导致器件在 380—700 nm 波长范围内的光吸收均有所增强. 通过对平板型和纳米银光吸收增强型聚合物太阳能的性能对比实验发现: 掺杂纳米银的聚合物功能层最大光吸收在波长为 445 nm 处增强了 41.7%, 外量子效率在 520 nm 处提高了 17.9%.

[1] Li G, Shrotriya V, Huang J S, Yao Y, Moriarty T, Emery K, Yang Y 2005 *Nature* 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] Kim J Y, Lee K, Coates N E, Moses D, Nguyen T Q, Dante M, Heeger A J 2007 *Science* **317** 222
- [4] Chen D, Nakahara A, Wei D, Nordlund D, Thomas P R 2011 *Nano Lett.* **11** 561
- [5] Armbruster O, Lungenschmied C, Bauer S 2011 *Phys. Rev. B* **84** 085208
- [6] Monestier F, Simon J J, Torchio P, Escoubas L, Flory F, Bailly S, Bettiignies R, Stephane G, Defranoux C 2007 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91** 405
- [7] Chen M X, Nilsson D, Kugler T, Berggren M, Remonen T 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2011
- [8] Wang J Z, Gu J, Zenhausem F, Sirringhaus H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 133502
- [9] Emelie P Y, Cagin E, Siddiqui J, Cagin E, Siddiqui J, Phillips J D, Fulk C, Garland J 2007 *J. Electron. Mater.* **36** 841
- [10] Stenzel O, Stendal A, Voigtsberger K, Borczykowski C 1995 *Sol. Energy Mater. Sol.* **37** 337
- [11] Westphalen M, Kreibig U, Rostalski J, LuKith H, Meissner D 2001 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **61** 97
- [12] Rand B P, Peumans P, Forrest S R 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 7519
- [13] Catchpole K R, Polman A 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 191113
- [14] Kim S S, Na S I, Jo J, Kim D Y, Nah Y C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 073307
- [15] Qiao L, Wang D, Zuo L, Ye Y, Qian J, Chen H, He S 2011 *Applied Energy* **88** 848
- [16] Catchpole K R and Polman A 2008 *Opt Express* **16** 21793
- [17] Atwater H A and Polman A 2010 *Nature Mater.* **9** 205
- [18] 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]

Light absorption enhancement in polymer solar cells with nano-Ag*

Li Guo-Long^{1)†} He Li-Jun¹⁾ Li Jin¹⁾ Li Xue-Sheng²⁾ Liang Sen¹⁾
Gao Mang-Mang¹⁾ Yuan Hai-Wen¹⁾

¹⁾ (Ningxia Key Laboratory of PV materials, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

²⁾ (Beifang University of Nationalities, Yinchuan 750021, China)

(Received 22 April 2013; revised manuscript received 27 June 2013)

Abstract

The thickness of an active layer is limited by its low mobility of carriers in a 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 of the polymer solar cell. Metal nanocrystals-doped polymer active layer can enhance its inner electrical field and absorb light due to the surface plasmon resonance (SPR) effect of the nanocrystals. Two-dimensional electrical field distributions in the polymer solar cells are simulated based on finite difference time domain (FDTD) approach, under the assumption that the diameter of doping nano-Ag is 50 nm, the distance between two nanocrystals is 50nm and the incident light wavelength is 400 nm or 500 nm. The electrical field distributions over the cross-section of nano-Ag are also simulated at the incident light angle of 15°, 45°, 60°, respectively. The light absorption of different devices are calculated, in which the sizes of nano-Ag take 10 nm, 20 nm and 50 nm, respectively, Particles of nano-Ag are dispersed in PEDOT:PSS layer. Moreover, the light absorption is calculated at the incident light angles of 15°, 45°, 60°, respectively. Results show that the electrical field is redistributed due to the SPR effect caused by nano-Ag in the polymer active layer. A larger size of nano-Ag leads to light scattering in a wider angle, thus results in more light absorption by the device. Here, the colloid of nano-Ag is prepared from an organic salt of Ag, and the polymer solar cell with nano-Ag is fabricated in the structure of glass /ITO (~ 100 nm) /PEDOT:PSS (40 nm) /P3HT:PCBM (~ 100 nm)/(nano-Ag) /LiF (1 nm) /Al (120 nm). Furthermore, experimental results show that the nano-Ag doped in P3HT:PCBM layer increases light absorption and improves the electrical performance of the device, which enhances the incident photon conversion efficiency (IPCE) in spectrum at 520nm by 17.9%.

Keywords: nano-Ag, surface plasmon resonance, finite-difference time-domain, polymer solar cell

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

DOI: 10.7498/aps.62.197202

* Project supported by the Science Foundation of Ningxia University (Grant No. ZR1236), the Science Research Foundation of Institution of Higher Education of Ningxia (2012), and the Science and Technology Program of Ningxia, China (Grant No 4120089).

† Corresponding author. E-mail: liglo@nxu.edu.cn