



## 基于光子晶体的有机太阳能电池研究进展

兰伟霞 顾嘉陆 高晓辉 廖英杰 钟宋义 张卫东 彭艳 孙钰 魏斌

### Research progress of organic solar cells based on photonic crystals

Lan Wei-Xia Gu Jia-Lu Gao Xiao-Hui Liao Ying-Jie Zhong Song-Yi Zhang Wei-Dong Peng Yan Sun Yu Wei Bin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 128804 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201805

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201805>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

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

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

物理学报. 2018, 67(17): 178102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180821>

基于三元非富勒烯体系的高效有机太阳能电池

Dual non-fullerene acceptors based high efficiency ternary organic solar cells

物理学报. 2020, 69(19): 198801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200624>

溶液法制备全无机钙钛矿太阳能电池的研究进展

Research progress of solution processed all-inorganic perovskite solar cell

物理学报. 2019, 68(15): 158806 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190355>

有机阳离子对卤素钙钛矿太阳能电池性能的影响

Effects of organic cations on performance of halide perovskite solar cell

物理学报. 2018, 67(10): 106701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180236>

喷墨打印钙钛矿太阳能电池研究进展与展望

Inkjet printed perovskite solar cells: progress and prospects

物理学报. 2019, 68(15): 158807 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190302>

n-i-p结构钙钛矿太阳能电池界面钝化的研究进展

Research progress of interface passivation of n-i-p perovskite solar cells

物理学报. 2019, 68(15): 158803 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190468>

综述

## 基于光子晶体的有机太阳能电池研究进展\*

兰伟霞<sup>1)</sup> 顾嘉陆<sup>1)</sup> 高晓辉<sup>1)</sup> 廖英杰<sup>3)</sup> 钟宋义<sup>1)†</sup>  
张卫东<sup>2)‡</sup> 彭艳<sup>1)</sup> 孙钰<sup>1)</sup> 魏斌<sup>3)</sup>

1) (海洋智能无人系统装备教育部工程研究中心, 上海大学机电工程与自动化学院, 上海 200444)

2) (上海交通大学电子信息与电气工程学院, 微米/纳米加工技术国家级重点实验室, 上海 200240)

3) (新型显示技术及应用集成教育部重点实验室, 上海大学机电工程与自动化学院, 上海 200444)

(2020年10月30日收到; 2021年1月19日收到修改稿)

随着近几年来光伏产业的迅速发展, 有机太阳能电池因其成本低、重量轻、易于成批次生产、制作工艺简单和可制备成柔性器件等优点备受研究人员关注. 目前, 有机太阳能电池存在光电转换效率偏低、半透明器件显色性较差等问题, 光子晶体的引入为解决上述问题提供了新思路. 本文从光子晶体的结构特性和优化原理入手, 系统性地介绍了一维光子晶体和二维光子晶体对有机太阳能电池的优化效果, 着重分析了一维光子晶体和二维光子晶体引起有机太阳能电池短路电流和光电转换效率提升的原因; 另外, 本文也详细阐述了一维光子晶体可用于调节半透明器件显色性的原因. 最后, 结合现有的有机光电器件研究进展, 本文对基于光子晶体的有机太阳能电池未来的研究方向进行了展望.

**关键词:** 光子晶体, 有机太阳能电池, 光伏特性, 显色性

**PACS:** 88.40.jr, 88.40.H-, 85.60.-q, 73.50.Pz

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201805

## 1 引言

随着生活质量和生产水平的不断提升, 人类对能源的需求越来越大. 当前, 主流的不可再生能源, 如煤、石油和天然气等面临着在百年内枯竭的危机, 而被寄予厚望的氢能、核能等清洁能源却依旧无法突破技术瓶颈, 尚不能完全取代化石能源, 因此能源问题已经成为了制约当今社会发展的瓶颈问题. 太阳能作为一种取之不尽用之不竭的清洁能源, 受到了人们越来越多的关注. 我国的大部分地区都处在北纬  $18^\circ$ — $53^\circ$  之间, 太阳能资源丰富, 有极大的发展优势. 有机太阳能电池 (organic solar cells, OSCs) 作为太阳能光伏产业中重要的组成部

分, 越来越受到人们的关注. 相对于硅基太阳能电池、钙钛矿电池和染料敏化电池, OSCs 制造成本低、材料来源广、制备工艺简单, 具有轻量、柔性、超薄、透明等优势, 便于运输以及灵活部署, 对大规模利用太阳能提供廉价电能具有重要意义, 尤其半透明有机太阳能电池被认为是最有可能在将来的建筑光伏一体化领域得到应用的一种光伏器件. 半透明太阳能电池在吸收光能转化为电能的同时, 能够让部分的可见光透过, 从而保证一定的透明度和显色性. 显色性能够增加太阳能电池本身的特色, 使其在光伏建筑一体化和可穿戴设备中的应用更加具有吸引力. 目前, 半透明 OSCs 主要存在两方面的问题<sup>[1]</sup>: 1) 器件光电转换效率 (photoelectric conversion efficiency, PCE) 相对较低, 由于

\* 国家自然科学基金重点项目 (批准号: 2019YFB1703604) 和国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 62005152) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhongsongyi@shu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhangwd@sztu.edu.cn

有机材料光吸收较弱,半透明有机太阳能电池效率普遍较低,单结电池效率一般在7%左右;2)常规的有机太阳能电池器件无法调节自身的透射光谱,显色性不可调,实现高显色指数、高自然光指数的半透明器件的制备方法有待进一步研究.光子晶体(photonic crystals, PCs)的引入可以有效地解决这两个问题,通过改变器件透射或者反射特定的光谱,与活性层的吸收谱相匹配,提高器件光吸收效率,同时调节器件显色性,实现彩色外观.

由于光子禁带的存在,PCs可以通过改变 OSCs 器件的反射或透射光谱,提高活性层的光吸收能力,进而提升 PCE. 另外,一些 PCs, 由于包含纳米阵列、金属纳米颗粒和石墨烯等结构,会同时激发共振效应<sup>[2]</sup>、边界态效应<sup>[3]</sup>、表面等离子体激发效应<sup>[4]</sup>和光学 Tamm 态(optical Tamm states)<sup>[5]</sup>等增益,进一步提升 OSCs 性能.

本文主要就 PCs 的定义、结构、设计方法以及其在有机太阳能电池上的应用进行综述,对于 PCs 改善有机太阳能电池性质的机理进行讨论,最后对其研究的进一步发展做出总结和展望.

## 2 光子晶体的基本原理

PCs 在 1987 年被首次提出,指由具有不同折射率的材料在空间中周期性排列形成的一种人造周期性电介质结构<sup>[6]</sup>. PCs 即光子禁带材料,受布拉格散射的影响,能量处在光子带隙内的光子,不能在此周期性结构中传播<sup>[7]</sup>. 光子禁带的存在使光的传播被限制在特定的能带之中. 通过设计 PCs 的结构,光子禁带可以被人为调整,从而实现 PCs 器件对光场分布的按需调控.

PCs 按维度一般可以分为 3 类:一维光子晶体

(one-dimensional photonic crystals, 1DPCs)、二维光子晶体(two-dimensional photonic crystals, 2DPCs)和三维光子晶体(three-dimensional photonic crystals, 3DPCs). 三种 PCs 的理论模型如图 1 所示.

### 2.1 一维光子晶体的优化原理

1DPCs 相当于不同折射率的材料或者介质按照一定的顺序交替堆叠形成的多层结构,其折射率在一个方向上呈现固定的周期波动. 当前,主流的低折射率材料主要有 SiO<sub>2</sub>, LiF 等;高折射率材料主要选择 TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> 等. 一些聚合物,如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等,被应用于制作柔性 1DPCs.

对于最简单的 (A/B)<sup>N</sup> 型 1DPCs (A 和 B 为组成 1DPCs 的两种不同折射率的材料, N 为周期数), 1DPCs 的光学周期  $d$  与其光子禁带的中心波长  $\lambda_0$  有关<sup>[8]</sup>:

$$d = n_A d_A + n_B d_B = \frac{\lambda_0}{2} X, \quad (1)$$

其中,  $n_A$  和  $n_B$  为 A 和 B 两种材料的折射率;  $d_A$  和  $d_B$  为 A 和 B 两种材料的厚度;  $\lambda_0$  为光子禁带的中心波长;  $X$  为可调参数,计算时一般取 1.

为实现对于 1DPCs 的光子禁带的可调控性,在设计时一般针对特定  $\lambda_0$  转求  $d_A$  和  $d_B$ . 通常取  $n_A d_A = n_B d_B$ , 采用 (2) 式可确定  $d_A$  和  $d_B$ :

$$n_A d_A = n_B d_B = \frac{\lambda_0}{4} = \frac{\pi c}{2\omega_0}, \quad (2)$$

其中,  $\omega_0$  为光子禁带的中心频率,  $c$  为光速.

当前研究人员主要将 1DPCs 应用于半透明有机太阳能电池(semitransparent organic solar cell, STOSC). 利用气相沉积工艺,将 1DPCs 沉积在 STOSC 的透明顶电极上. 在设计 1DPCs 的具体

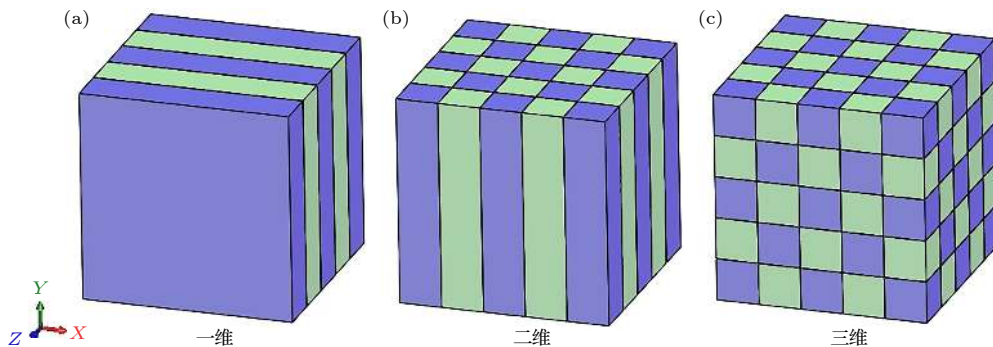


图 1 光子晶体结构示意图: (a) 一维; (b) 二维; (c) 三维

Fig. 1. Schematic diagram of photonic crystal: (a) One-dimensional; (b) two-dimensional; (c) three-dimensional.

结构时,其光子禁带设计为与器件活性层的吸收光谱相匹配.当入射光穿过 STOSC 并到达 1DPCs 时,由于光子禁带的存在,部分波长的光无法在 1DPCs 内进行传输,被全反射回 STOSC 器件的活性层中,活性层对光子的重新吸收有效地提高了器件的 PCE. 1DPCs 还可以有效地调控器件的透射光谱,丰富器件的显色性.由于光子禁带的存在,特定波长的可见光无法透射出 1DPCs,且 1DPCs 的周期性结构可以使光在 1DPCs 表面形成相干衍射,有效地调控了器件的透射光谱,增强了器件的透射颜色的多样性与显色性<sup>[9]</sup>.

## 2.2 二维、三维光子晶体的优化原理

2DPCs 一般由平行且均匀排列的棒杆状材料组成,其在二维空间的各个方向上都具有光子禁带,其折射率在相互垂直的两个方向上呈现周期性变化.在实际应用中,通常将 2DPC 结构嵌入平面介质中,制备成 2DPC 板,或是利用互穿光纤形成光子光纤板 (photonic fiber plate, PFP)<sup>[10]</sup>,以此来增强器件的光吸收.调整组成 2DPCs 的材料周期分布结构,使光在其中达到最大化的遍历与传播,是提高基于 2DPCs 的有机太阳能电池器件性能的有效方法.通过改变 2DPCs 的平均折射率或材料间的平面间距来控制 2DPCs 光子禁带的位置,当光垂直入射并通过 2DPCs 时,光会发生衍射,并遵循布拉格定律<sup>[9]</sup>:

$$\lambda_D = 2n_a d_{\text{hkl}} \sin \theta_D, \quad (3)$$

其中,  $\lambda_D$  是衍射波长,  $n_a$  是平面间距,  $d_{\text{hkl}}$  是平均折射率,  $\theta_D$  是布拉格衍射角.

3DPCs 在三维中所有方向上都具有光子禁带,其折射率在空间上的相互垂直的 3 个方向上呈现

周期性变化.反蛋白石 (inverse opal, IO) 是最常见的 3DPCs 类型<sup>[11]</sup>.由于 IO 结构呈周期性排列,内部孔隙较大且具有较大的连通孔和比表面积,可以有效地渗透液态物质,因此 IO 主要用于具有电解质的染料敏化电池性能的增强<sup>[12]</sup>.目前尚无基于 3DPCs 的有机太阳能电池的报道.

## 3 光子晶体在有机太阳能电池中的应用

### 3.1 一维光子晶体的应用

1DPCs 因其简单的设计方法和简易的制备流程,在有机太阳能电池中应用颇为广泛,尤其是对于 STOSC 器件. 1DPCs 通常在 STOSC 器件中充当反射器的角色,利用其光子禁带的特性,1DPCs 将一部分特定波长的光反射回 STOSC 的活性层,增强活性层的光吸收能力,从而提升器件的 PCE 及短路电流密度 (short circuit current density,  $J_{\text{SC}}$ ).

Yu 等<sup>[13]</sup>利用  $\text{WO}_3$  和 LiF 制备了周期数为  $N$  的 1DPCs—— $(\text{WO}_3/\text{LiF})^N$ ,并将其应用到了基于活性层为 PSBTBT:PCBM 体系的器件中,器件结构如图 2(a) 所示.将  $(\text{WO}_3/\text{LiF})^N$  的中心波长  $\lambda_0$  设置为与 PSBTBT:PCBM 的吸收峰匹配的波长,PSBTBT:PCBM 的吸收峰波长范围大约为 580—780 nm,故取  $\lambda_0 = 680$  nm,利用 (1) 式计算出每层  $\text{WO}_3$  和 LiF 的厚度分别为 81.6 nm 和 118.3 nm.  $N$  取不同值时  $(\text{WO}_3/\text{LiF})^N$  的反射光谱和透射光谱如图 2(b) 和图 2(c) 所示.  $(\text{WO}_3/\text{LiF})^N$  的反射率随  $N$  的增大而增大,透射率随  $N$  的增大而减小.当  $N = 8$  时,在 580—780 nm 的光子禁带内,  $(\text{WO}_3/\text{LiF})^8$  的反射率接近 100%.图 2(a) 所示的 STOSC 器件的具体性能参数如表 1 所列.制备有

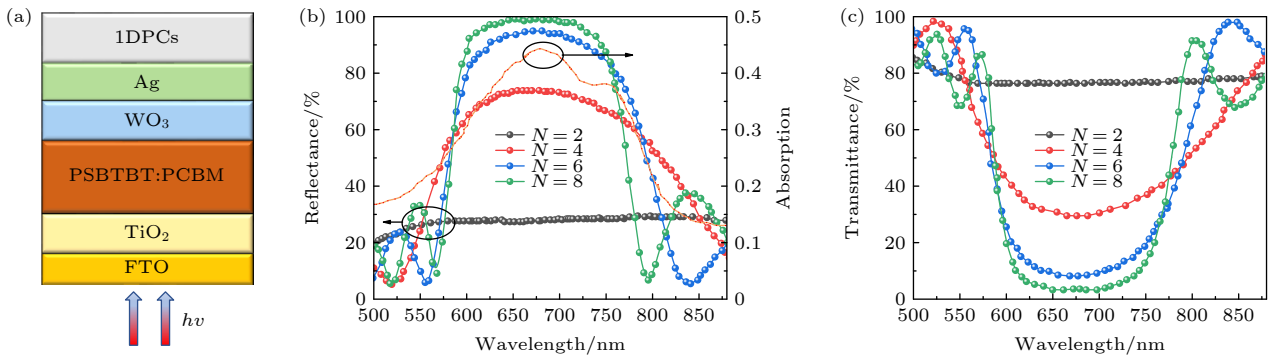


图 2 (a) 制备有  $(\text{WO}_3/\text{LiF})^N$  的 STOSC; (b)  $N$  取不同值时  $(\text{WO}_3/\text{LiF})^N$  的反射光谱; (c)  $N$  取不同值时  $(\text{WO}_3/\text{LiF})^N$  的透射光谱<sup>[13]</sup>  
Fig. 2. (a) Structure of STOSC with  $(\text{WO}_3/\text{LiF})^N$ ; (b) reflection spectra of  $(\text{WO}_3/\text{LiF})^N$ ; (c) transmission spectra of  $(\text{WO}_3/\text{LiF})^N$ <sup>[13]</sup>.

(WO<sub>3</sub>/LiF)<sup>8</sup> 的 STOSC 器件具有最高的 PCE 和 J<sub>SC</sub>, 分别达到了 2.46% 和 7.90 mA/cm<sup>2</sup>, 与没有 1DPCs 的器件相比, 分别提高了 28.1% 和 31.67%. Yu 等<sup>[13]</sup> 将器件的 PCE 和 J<sub>SC</sub> 提高的原因总结为: (WO<sub>3</sub>/LiF)<sup>N</sup> 在器件中作为分布式反射器, 设计时将光子禁带设置为与 PSBTBT:PCBM 的吸收峰匹配的 580—780 nm, 故 580—780 nm 的入射光的传播受到限制, 被反射回活性层中, 活性层对光子的重吸收增强了活性层的光利用率, 进而提升了器件的 PCE 和 J<sub>SC</sub>.

表 1 无/有 (WO<sub>3</sub>/LiF)<sup>N</sup> 的 STOSC 器件的详细性能参数<sup>[13]</sup>

Table 1. Detailed performance parameters of STOSC devices without/with (WO<sub>3</sub>/LiF)<sup>N</sup> <sup>[13]</sup>.

器件类型	J <sub>SC</sub> / (mA·cm <sup>-2</sup> )	开路电压 V <sub>OC</sub> /V	填充因子(fill factor, FF)/%	PCE/%
无1DPCs	6.00	0.64	50.0	1.92
(WO <sub>3</sub> /LiF) <sup>2</sup>	6.39	0.64	50.1	2.05
(WO <sub>3</sub> /LiF) <sup>4</sup>	7.01	0.64	50.4	2.26
(WO <sub>3</sub> /LiF) <sup>6</sup>	7.51	0.64	48.7	2.34
(WO <sub>3</sub> /LiF) <sup>8</sup>	7.90	0.64	48.7	2.46

虽然将 (WO<sub>3</sub>/LiF)<sup>N</sup> 制备于基于 PSBTBT:PCBM 体系的器件的顶部能有效地提升 STOSC 的 PCE 和 J<sub>SC</sub>, 但就绝对数值来看, 用此方法制备的器件性能依然较低, 不能满足产业所要求. 2016 年, Zhang 等<sup>[14]</sup> 利用 SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 制备了新的 1DPCs-(TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>), 其横截面的扫描电子显微镜图像如图 3(a) 所示. SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 呈现明显的周期性分层结构. 同时, Zhang 等<sup>[14]</sup> 将聚(3, 4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(简记为 PEDOT:PSS) 透明电极代替 STOSC 的金属顶电极, 以此作为光的入射电极. 1DPCs 被制备于 STOSC 的底部, 具体结构如图 3(b) 所示. 实验表明, 采用此结构的 STOSC 器件的最大 PCE 为 5.20%, 最大 J<sub>SC</sub> 为 12.25 mA/cm<sup>2</sup>, 为当时同类器件的最高值. PCE 和 J<sub>SC</sub> 提高的原因主要为 1DPCs 的加入使器件产生了很强的微腔效应, 同时 1DPCs 作为反射器, 能有效地增强活性层的光吸收能力.

1DPCs 还可以调节 STOSC 的透射显色性, 使器件颜色呈现多样性. 常规的 STOSC 器件的透射颜色通常是不可调的, 1DPCs 的加入可以调控器件的透射光谱, 提高透射颜色的多样性. 然而, 利用传统的 1DPCs 材料, 如 MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, LiF 和

TiO<sub>2</sub> 等制备的单层 1DPCs, 只能将 STOSC 的透射颜色在红色和中性颜色范围内调节<sup>[15–18]</sup>, 难以获得绿色. Liang 等<sup>[19]</sup> 利用叠层 1DPCs, 在不减少其他颜色吸收的基础上, 成功获得了透射颜色为绿色的 STOSC 器件. 制备有叠层 1DPCs 的 STOSC 结构如图 4 所示. 叠层 1DPCs 由顶部 1DPCs 和底部 1DPCs 两部分组成. 两者都采用 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 制备, 两种 PCs 的光子禁带中心波长互补. 设置顶层 PCs 的中心波长为 360 nm, 底层 PCs 的中心波长为 580 nm, 制备的 STOSC 的透射颜色为蓝色; 设置顶层 PCs 的中心波长为 400 nm, 底层 PCs 的中心波长为 650 nm, 制备的 STOSC 的透射颜色为绿色; 设置顶层 PCs 的中心波长为 470 nm, 底层 PCs 的中心波长为 760 nm, 制备的 STOSC 的透射颜色为红色.

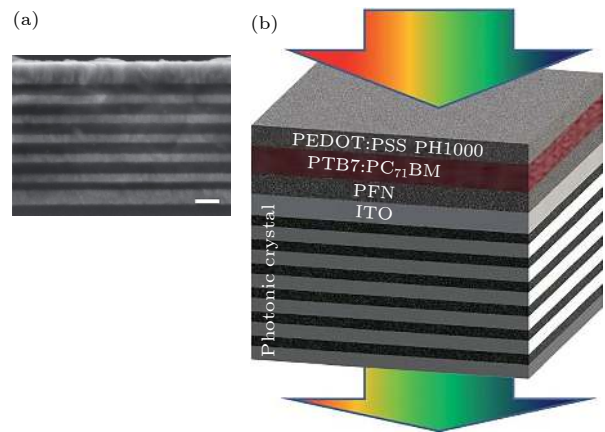


图 3 (a) (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) 横截面的扫描电子显微镜图像 (比例尺为 200 nm); (b) 制备有 (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) 的 STOSC 器件<sup>[14]</sup>  
Fig. 3. (a) Cross-sectional scanning electron microscope images of (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) (Scale 200 nm); (b) the structure of STOSC with (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) <sup>[14]</sup>.

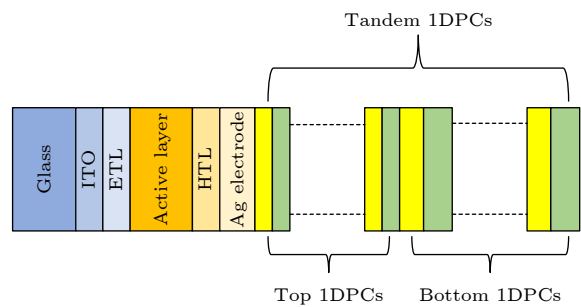


图 4 具有叠层 1DPCs 的 STOSC 结构<sup>[19]</sup>  
Fig. 4. Configuration of the STOSC based on tandem 1DPCs <sup>[19]</sup>.

Zheng 等<sup>[20]</sup> 利用聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯制作了柔性一维光子晶体 F-1DPCs, 并将其应

用到了全柔性微腔 STOSC 上, 器件结构如图 5 所示. 器件采用 PEDOT:PSS 和紫外线/臭氧等离子体处理的聚合物/超薄金属杂化电极作为阳极和阴极, 代替氧化铟锡 (indium-tin oxide, ITO) 达到全柔性的功能. 实验表明, 在使用 F-1DPCs 后, 无论是基于富勒烯或是非富勒烯的全柔性 STOSC, 其  $J_{SC}$  都明显增强, 相对于各自的基础器件, 基于富勒烯 (PTB7:PCBM) 的全柔性 STOSC 的  $J_{SC}$  增加了 15.28%, 器件的 PCE 最高达到 8.2%, 提高了 23.4%. 基于非富勒烯 (J71:ITIC) 的器件  $J_{SC}$  增加了 25.87%, PCE 最高达到 5.41%, 提高了 26.4%. 其中, PTB7:PCBM 器件的 PCE 提升高于基于 J71:ITIC 的器件, Zheng 等<sup>[20]</sup> 将原因归结为 PTB7:PCBM 活性层具有较宽的吸收峰和较低的吸收系数, 而所设计的 F-1DPCs 能有效地提高低吸收系数活性层的光吸收. 基于不同活性层体系制备的

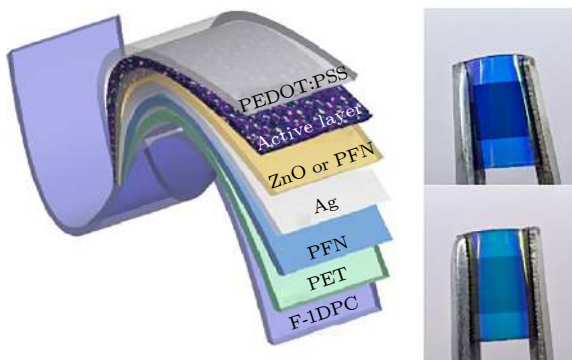


图 5 制备有 F-1DPCs 的全柔性 STOSC 器件结构<sup>[20]</sup>  
Fig. 5. Device structure of all-flexible STOSC with F-1DPCs<sup>[20]</sup>.

全柔性 STOSC 结合 F-1DPCs 的透视颜色对应的国际照明委员会 (Commission Internationale de L'Eclairage, CIE) 色谱坐标如图 6(a) 和图 6(b) 所示. 其中, 图中的“红星”为无 F-1DPCs 的基础器件的透视颜色对应的 CIE 坐标, S1, S2, S3 和 S4 为制备有 F-1DPCs 的 STOSC 器件对应的 CIE 坐标. 图 6(b) 表明, 基于非富勒烯 J71:ITIC 体系的全柔性 STOSC 的透视颜色在 CIE 颜色坐标上分布更加广泛, 更适合应用在需要强烈视觉感受的光伏产业中.

综上所述, 1DPCs 的优化机理可以总结为其固有的光子禁带特性将特定波长的光反射回器件的活性层, 减少了光损失. 活性层光吸收能力的增加显著提高了器件的短路电流密度, 进而提高了 PCE. 由于 STOSC 的透视颜色与其显色性主要取决于器件的透射光谱, 故显色性的调控也可以归结为 1DPCs 阻挡了一定波长的光透过器件, 剔除了噪声波长, 从而实现了光的选择性透射.

除了 1DPCs, 一些微腔 (microcavity, MC) 和介电镜等结构也可以改善 STOSC 器件的显色性<sup>[21]</sup>. 如采用 Ag/ITO/Ag 三层 MC 结构取代金属电极, 可以获得宽色带且高纯度色域的 STOSC 器件<sup>[22]</sup>. 但相较于 1DPCs, ITO 必须采用喷溅工艺进行制备, 制备过程复杂; 而且 MC 结构受入射光的角度和波长的影响较大, 器件使用条件较为苛刻. 另外, 一些窄带隙电子受体, 如 ATT-2 等, 也可以有效提高器件的性能与显色性<sup>[15]</sup>. 但这些材料都只处在实验室研究阶段, 合成成本较高且应用面较窄, 难以推进商业化发展. 相比之下, 制备

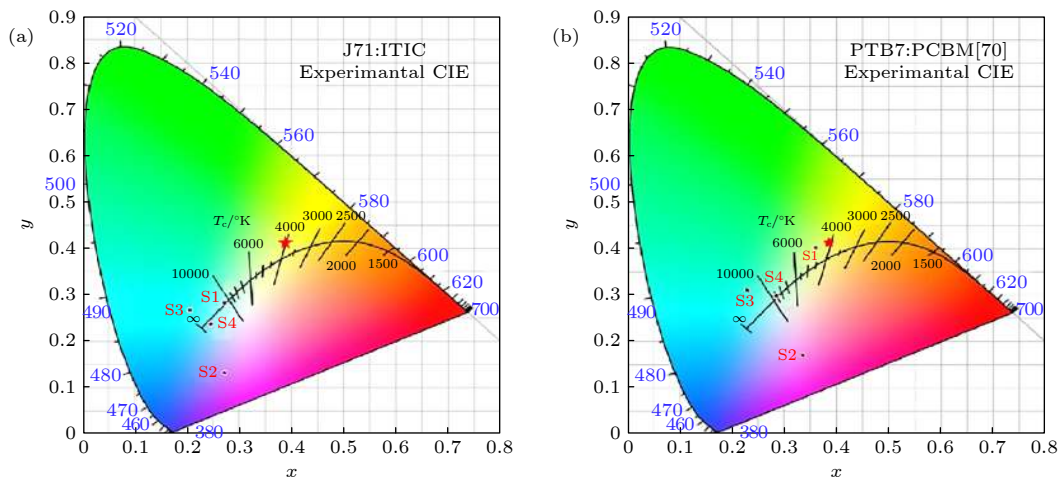


图 6 STOSC 的透视颜色对应的 CIE 坐标<sup>[20]</sup> (a) 基于非富勒烯; (b) 基于富勒烯

Fig. 6. Corresponding CIE coordinates of all-flexible STOSC<sup>[20]</sup>: (a) With polymer F-1DPCs; (b) without polymer F-1DPCs.

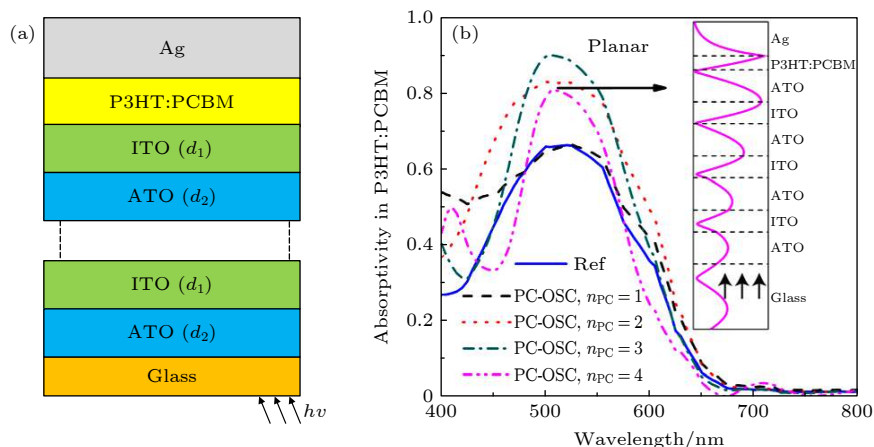

 图 7 (a) 器件结构; (b) 1DPCs 具有不同周期数时 P3HT:PCBM 的模拟吸收光谱<sup>[23]</sup>

 Fig. 7. (a) Device structure; (b) simulated absorptivity spectra in the P3HT:PCBM layer with different periods of 1DPCs<sup>[23]</sup>.

1DPCs 所需的材料来源广泛且工艺简单, 并且只需选择合适的中心波长和周期数就能实现器件效率和显色性的提升, 是目前较为理想的 STOSC 显色性调控方案.

对于非半透明的 OSCs, 1DPCs 也可有效地提升其性能. Song 等<sup>[23]</sup> 使用 ITO 和氧化锡锑 (antimony doped tin oxide, ATO) 制备了一种新的 1DPCs, 并将其替代了传统的单层 ITO 电极作为器件的阳极. 所制备的基于 P3HT:PCBM 体系的器件结构如图 7(a) 所示. 相较于仅使用 ITO 电极的参考器件, P3HT:PCBM 层的光吸收率大大提高, 在可见光范围内提高了 35%. 取 1DPCs 的周期数为 1, 2, 3 和 4, P3HT:PCBM 的模拟吸收光谱如图 7(b) 所示. Song 等<sup>[23]</sup> 将器件性能提升的原因归结为 1DPCs 的存在使光在活性层与 Ag 电极之间产生光学 Tamm 态. 光学 Tamm 态可以增强电矢量垂直和平行于器件平面的偏振光, 并且在 Ag 电极和活性层界面处强度达到最大. ITO-ATO 型 1DPCs 的研究拓展了光子晶体在 OSCs 中的应用范围, 具有较高的参考价值.

### 3.2 二维光子晶体的应用

2DPCs 的结构与制备方法较 1DPCs 要复杂得多. 2DPCs 的结构一般包括微晶体组合、三角形、正方形或六边形网络蜂窝结构和 PFP 等<sup>[24]</sup>. 具有纳米阵列结构的 2DPCs 可以在器件中激发多次共振效应以提高器件的光吸收效率<sup>[25]</sup>; 若结构中包含金属纳米粒子, 则能同时激发光散射效应与表面等离子体共振效应, 从而促进有机太阳能电池

器件性能的提升.

2DPCs 可以直接通过图案化器件的功能层进行制备<sup>[26]</sup>. Duché 等<sup>[27]</sup> 使用纳米压印工艺, 将活性层 PEHT:PCBM 直接图案化为 2DPC 结构. 图案化的 P3HT:PCBM 的扫描电子显微镜形貌如图 8 所示. 实验表明, 2DPC 结构有效地增加了活性层中光子的寿命, 在其带隙附近形成慢 Bloch 模式耦合效应提高了活性层的光吸收能力, 有利于 OSCs 性能的提升.

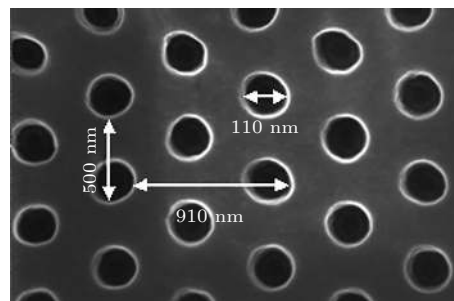

 图 8 图案化的 P3HT:PCBM 2DPC 的扫描电子显微镜形貌<sup>[27]</sup>

 Fig. 8. Scanning electron microscope image of 2D photonic crystal slab in P3HT:PCBM<sup>[27]</sup>.

Jo 等<sup>[28]</sup> 利用多孔阳极氧化铝 (anodic aluminum oxide, AAO) 制备了呈六角形分布的自组装金纳米粒子 (Au nanoparticles, Au NPs). Au NPs 在 AAO 中的分布如图 9(a) 所示, 基于此结构的倒置 OSCs 器件结构如图 9(b) 所示, Au NPs-AAO 内嵌在活性层中. 与没有 Au NPs-AAO 的 OSC 器件相比, 含有 Au NPs-AAO 的器件具有更高的  $J_{SC}$  和 PCE, 分别提高了 52.01% 和 41.12%. 具体性能数据如表 2 所列. Jo 等<sup>[28]</sup> 将器件性能提升的

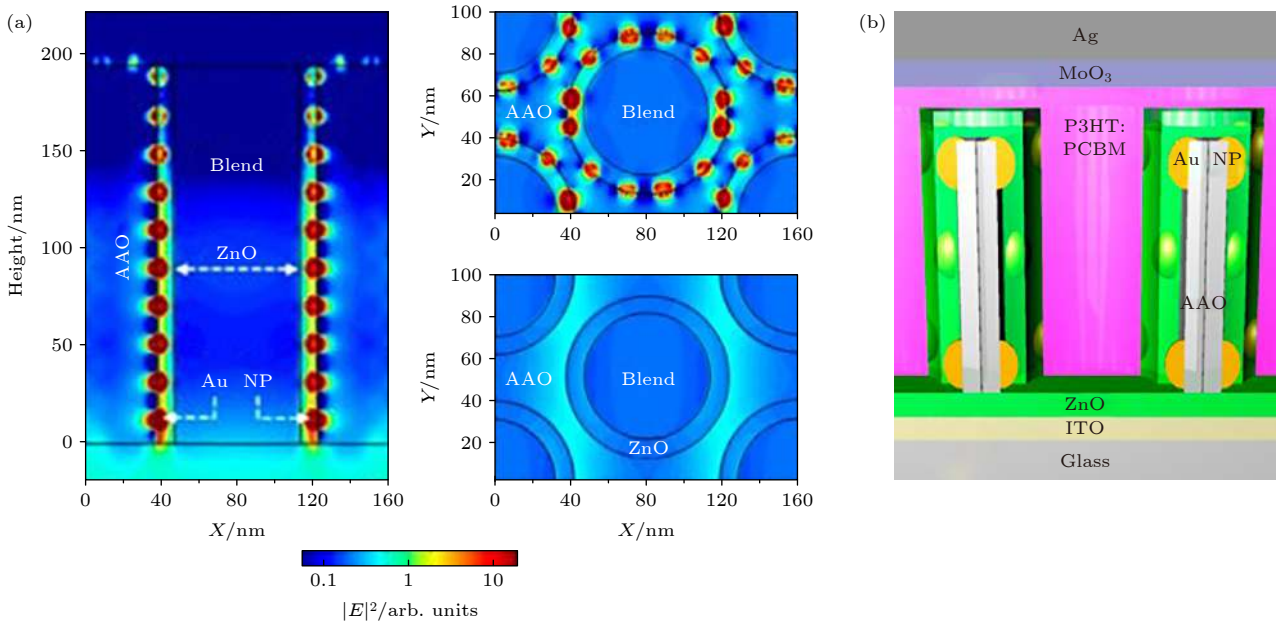


图 9 (a) Au NPs 在 AAO 中的分布; (b) 制备有 Au NPs-AAO 的 OSC 器件结构<sup>[28]</sup>  
 Fig. 9. (a) Distribution of Au NPs in AAO; (b) the OSC device with Au NPs-AAO<sup>[28]</sup>.

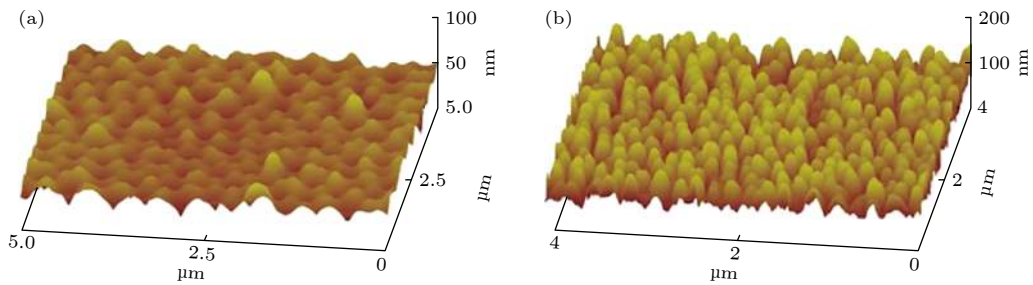


图 10 具有 MEN 的 ZnO 层和紫外线固化树脂模板的 AFM 形貌<sup>[29]</sup> (a) ZnO 层; (b) 紫外线固化树脂模板  
 Fig. 10. AFM morphologies of ZnO and UV-resin templates with MEN<sup>[29]</sup>: (a) ZnO; (b) UV-resin templates.

原因归结为 Au NPs 在器件中诱导激发了高效的表面等离子共振效应和光散射效应. 表面等离子体共振效应的激发使 Au NPs 周围的电场局部增强, 这促进了活性层中产生激子的总数; Au NPs 可以降低 AAO 周围填充的 ZnO 层的提取势垒, 抑制载流子复合, 增强 ZnO 层的电子传输能力; 另外, 由于 Au NPs-AAO 内嵌在 OSC 器件的活性层中, Au NPs 引起的光散射延长了入射光在活性层中传播的光路, 从而提高了光吸收能力.

表 2 无/有 Au NPs-AAO 的 OSC 器件的详细性能参数<sup>[28]</sup>

Table 2. Detailed performance parameters of OSC devices without/with Au NPs-AAO<sup>[28]</sup>.

器件类型	$J_{SC}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$V_{OC}/\text{V}$	FF/%	PCE/%
无 Au NPs-AAO	3.98	0.61	43	1.07
有 Au NPs-AAO	6.05	0.61	51	1.51

Zhou 等<sup>[29]</sup> 从飞蛾的眼部结构中得到灵感, 提出了一种双面生物仿生式蛾眼纳米结构 (moth's eye nanostructures, MEN), 具有 MEN 的 ZnO 和紫外线固化树脂模板的原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 形貌如图 10(a) 和图 10(b) 所示. 引入 MEN 后, ZnO 的表面均方根粗糙度从  $(0.98 \pm 0.02)$  nm 变为  $(6.43 \pm 0.07)$  nm. 引入双 MEN 的器件结构如图 11(a) 所示. Zhou 等<sup>[29]</sup> 将只用 MEN 修饰氧化铟锡/玻璃基板 (ITO/glass substrate) 电极的器件记为 external MEN, 将只用 MEN 修饰 ZnO 电子传输层的器件记为 internal MEN, 将两者都用 MEN 修饰的器件记为 dual-side MEN, 无 MEN 修饰的器件记为 w/o MEN. 四种器件的电流密度-电压特性曲线 (简记为  $J-V$  曲线) 和外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) 曲线如图 11(b) 和图 10(c) 所示. 实验证明,



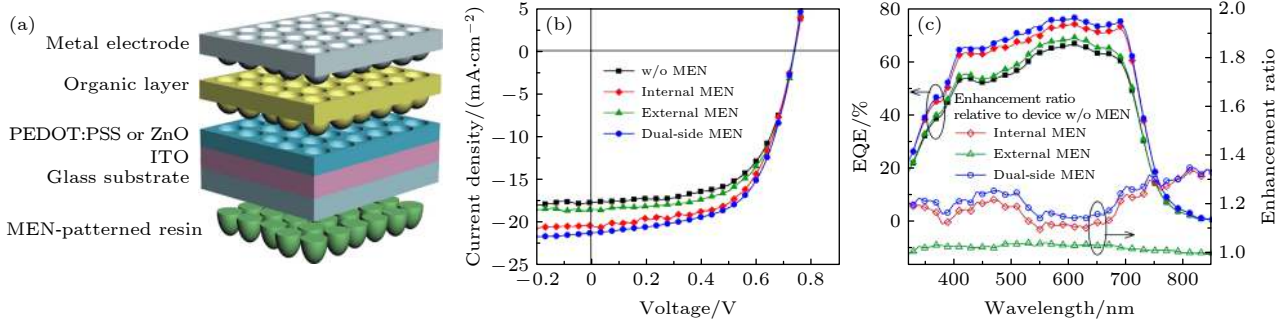


图 11 制备有 MEN 的器件结构以及四种器件的电流密度-电压特征曲线和外量子效率曲线<sup>[29]</sup> (a) 制备有 MEN 的器件结构; (b) 电流密度-电压特征曲线; (c) 外量子效率曲线

Fig. 11. Device structure with MEN, the  $J$ - $V$  characteristic curves and the EQE spectra of the four devices<sup>[29]</sup>: (a) The device structure with MEN; (b) the  $J$ - $V$  characteristic curves; (c) the EQE spectra.

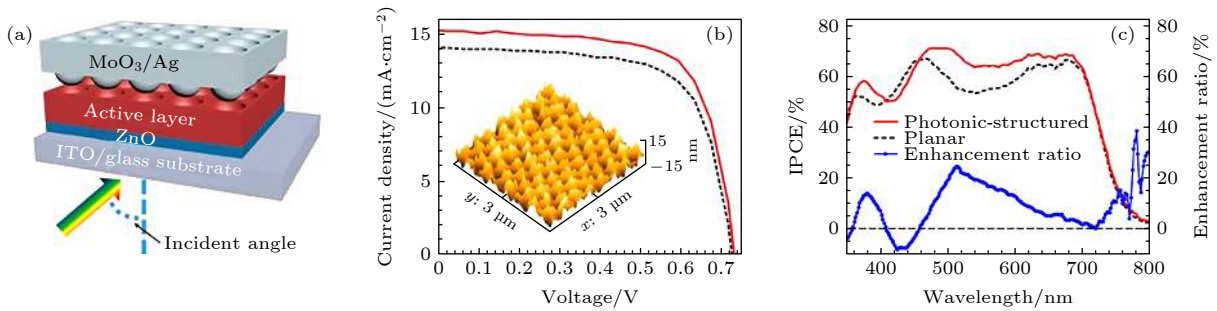


图 12 活性层为 2DPCs 结构的 OSCs 器件结构以及器件的电流密度-电压特征曲线和 IPCE 曲线<sup>[30]</sup> (a) 器件结构; (b) 电流密度-电压特征曲线; (c) IPCE 曲线

Fig. 12. Structure with an active layer of 2DPCs, the  $J$ - $V$  characteristic curves and the IPCE spectra of the OSC device<sup>[30]</sup>: (a) The structure; (b) the  $J$ - $V$  characteristic curves; (c) the IPCE spectra.

MEN 的加入能够明显增强 OSC 器件的光电转换性能. dual-side MEN 器件具有最高的 PCE 和  $J_{SC}$ , 达到 9.33% 和 21.15 mA/cm<sup>2</sup>, 较之于 w/o MEN 基础器件分别提高了 18.25% 和 20.24%. Zhou 等<sup>[29]</sup> 将 PCE 和  $J_{SC}$  提升的原因总结为 MEN 的加入改善了 OSC 器件活性层光吸收能力. 具有 MEN 的 ITO/glass substrate 电极可以充当有效的反射器, 将光子反射回器件的活性层中, 而位于器件内部的具有 MEN 的 ZnO 层则有效地激发了光在器件中的散射效应, 同时也诱导激发了表面等离子体共振效应, 进一步增强了器件活性层的光吸收能力, 进而提高器件的 PCE 和  $J_{SC}$ .

我们课题组在 2DPCs OSC 器件的设计优化方面也开展了一系列工作, 通过理论分析和实验研究发现 2DPCs 结构有助于降低 OSC 器件对入射光角度的依赖性<sup>[30]</sup>. 对于基于 PTB7:PC<sub>70</sub>BM 的 2DPCs OSC 器件, 器件结构如图 12(a) 所示, 活性层的 2DPCs 结构通过纳米压印的方法制备. 当 2DPCs 的周期为 350 nm、高度为 30 nm 时, 器件

性能最佳, 平均 PCE 可达 7.74%, 比基础器件高出 11.4%, 两者的  $J$ - $V$  曲线与入射单色光子-电子转化效率 (monochromatic incident photon-to-electron conversion efficiency, IPCE) 曲线如图 12(b) 和图 12(c) 所示. 我们将器件性能对入射光角度的弱依赖性归因于 2DPCs 引起的光散射效应、表面等离子体共振效应和波导效应的综合作用, 不同的入射光角度均可使 OSC 器件的  $J_{SC}$  得到提高.

#### 4 总结与展望

本文首先介绍了 PCs 的定义以及工作机理, 并详细介绍了 1DPCs 的设计计算方法. 其次, 详细介绍了当前已经报道的基于 1DPCs 和 2DPCs 的有机太阳能电池研究进展. 当前, 1DPCs 被广泛应用于 STOSC 的优化研究. 利用光子禁带的特性, 1DPCs 作为反射器, 通常制备于 STOSC 的非入射光电极顶部. 1DPCs 将特定波长的光反射回器件的活性层中, 从而增强了活性层的光吸收能

力, 提高了器件的 PCE 和  $J_{SC}$ ; 同时, 光子禁带的存在也改变了 STOSC 器件的透射光谱, 通过合理的设计, 1DPCs 能够增强 STOSC 透射颜色的多样性, 提高显色性. 对于非半透明的 OSCs, 1DPCs 也可以有效提升器件的性能. 2DPCs 同样可以作为反射器制备于 OSC 器件的顶部以增强器件的性能, 同时 2DPCs 存在的纳米阵列结构或者平板结构可以激发额外的光学效应, 这些效应也促成了 OSCs 性能的提升. 部分 2DPCs 由于含有金属纳米粒子结构, 通常被制备为 OSC 器件活性层和电子传输层之间的缓冲层. 纳米粒子可以激发光的散射效应与表面等离子体共振效应, 进而提高活性层的光吸收能力, 增强器件性能. 当前主流的 3DPCs 因其自身结构的限制, 目前尚未有应用于 OSC 器件的报道. 所以, 如何设计和制备一种适合于 OSC 器件的 3DPCs 结构, 目前仍具有很大的研究前景.

另外, 受 PCs 优化机理的影响, PCs 一般只能提高器件的  $J_{SC}$ , 并不能增加 OSC 器件的开路电压和填充因子. 因此, 仅仅使用 PCs 能够提升 OSC 器件 PCE 的幅度有限. 一般, 开路电压与光强之间存在近似对数关系<sup>[31]</sup>. 以此为思路, 在今后的研究中, 可以考虑将 PCs 与其他光学结构相结合, 如 ITO-金属薄膜光学微腔和法布里-珀罗谐振腔等, 或者将 PCs 与纳米线、纳米光栅等结构相结合, 在提高  $J_{SC}$  的同时提高器件的开路电压与填充因子, 从而达到全面提高器件光电性能的目的.

## 参考文献

- [1] Yao M N, Li T F, Long Y B, Shen P, Wang G X, Li C L, Liu J S, Guo W B, Wang Y F, Shen L, Zhan X W 2020 *Sci. Bull.* **65** 217
- [2] Tao C X, Wang Q, Li Y, Wang Z Y, Lu Z R, Zhang D W 2015 *Spectrosc. Spect. Anal.* **35** 1173 (in Chinese) [陶春先, 王琦, 李业, 王振云, 卢忠荣, 张大伟 2015 *光谱学与光谱分析* **35** 1173]
- [3] Fang Y T, Wang Z X, Fan E P, Li X X, Wang H J 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 184101 (in Chinese) [方云团, 王张鑫, 范尔盼, 李小雪, 王洪金 2020 *物理学报* **69** 184101]
- [4] Liu L, Han D Z, Shi L 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 157301 (in Chinese) [刘亮, 韩德专, 石磊 2020 *物理学报* **69** 157301]
- [5] Su A, Meng C J, Tang X F, Pan J H, Gao Y J 2020 *Infrared and Laser Engineering* **48** 0817001 (in Chinese) [苏安, 蒙成举, 唐秀福, 潘继环, 高英俊 2020 *红外与激光工程* **48** 0817001]
- [6] Liu L, Lim S Y, Law C S, Jin B, Abell A D, Ni G, Santos A 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 57079
- [7] Villeneuve P R, Piché M 1992 *Phys. Rev. B* **46** 4969
- [8] Li H, Wang J J, Ma Y T, Chu J, Cheng X A, Shi L, Jiang T 2020 *Nanophotonics* **9** 4337
- [9] Wu Y, Liu G J, Li H, Han P S, Cheng J Y, Zhou L 2020 *Phys. Status Solidi A* **217** 1900539
- [10] Cheng X, Zhou X, Tao L Y, Yu W T, Liu C, Cheng Y, Ma C J, Shang N Z, Xie J, Liu K H, Liu Z F 2020 *Nanoscale* **12** 14472
- [11] McNulty D, Landgraf V, Trabesinger S 2020 *RSC Adv.* **10** 24108
- [12] Arunachalam M, Kwag S, Lee I, Kim C S, Lee S K, Kang S H 2019 *Korean J. Mater. Res.* **29** 491
- [13] Yu W J, Shen L, Shen P, Meng F X, Long Y B, Wang Y A, Lv T Y, Ruan S P, Chen G H 2013 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **117** 198
- [14] Zhang Y D, Peng Z S, Cai C S, Liu Z, Lin Y B, Zheng W H, Yang J Y, Hou L T, Cao Y 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 11821
- [15] Liu F, Zhou Z C, Zhang C, Zhang J Y, Hu Q, Vergote T, P. Russell T, Zhu X Z 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606574
- [16] Long Y B 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 093310
- [17] Yu W J, Shen L, Long Y B, Guo W B, Meng F X, Ruan S P, Jia X, Ma H S, Chen W Y 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 153307
- [18] Xu G Y, Shen L, Cui C H, Wen S P, Xue R M, Chen W J, Chen H Y, Zhang J W, Li H K, Li Y W, Li Y F 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1605908
- [19] Liang W Y, Zhong J Y, Xu H T, Deng H D, Wang Q S, Long Y B 2018 *Acta Photonica Sin.* **47** 0823003 (in Chinese) [梁文跃, 钟锦耀, 徐海涛, 邓海东, 王奇生, 龙拥兵 2018 *光子学报* **47** 0823003]
- [20] Zheng W H, Luo X H, Zhang Y D, Ye C B, Qin A J, Cao Y, Hou L T 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 23190
- [21] Ramirez Quiroz C, Bronnbauer C, Levchuk L, Hou Y, Brabec C, Forberich K 2016 *ACS Nano* **10** 5104
- [22] Lu J H, Lin Y H, Jiang B H, Yeh C H, Kao J C, Chen C P 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1703398
- [23] Zhang X L, Song J F, Li X B, Feng J, Sun H B 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 243901
- [24] Liu J S, Yao M N, Shen L 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 3121
- [25] Kang S M, Jang S, Lee J K, Yoon D, Yoo D E, Lee J W, Choi M, Park N G 2016 *Small* **12** 2443
- [26] Zhao C, Ma Y, Wang Y, Zhou X, Li H Z, Li M Z, Song Y L 2018 *Acta Chim. Sinica* **76** 9 (in Chinese) [赵聪, 马颖, 汪洋, 周雪, 李会增, 李明珠, 宋延林 2018 *化学学报* **76** 9]
- [27] Duche D, Masclaux C, Rouzo J, Gourgon C 2015 *Appl. Phys. Lett.* **117** 053108
- [28] Jo H, Sohn A, Shin K S, Kumar B, Kim J H, Kim D W, Kim S W 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 1030
- [29] Zhou L, Ou Q D, Chen J D, Shen S, Tang J X, Li Y Q, Lee S T 2014 *Sci. Rep.* **4** 4040
- [30] Lan W X, Wang Y W, Singh J, Zhu F R 2018 *ACS Photonics* **5** 1144
- [31] Zhou P C, Zhang W D, Gu J L, Chen H M, Hu T D, Pu H Y, Lan W X, Wei B 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 198801 (in Chinese) [周朋超, 张卫东, 顾嘉陆, 陈卉敏, 胡腾达, 蒲华燕, 兰伟霞, 魏斌 2020 *物理学报* **69** 198801]

## REVIEW

# Research progress of organic solar cells based on photonic crystals\*

Lan Wei-Xia<sup>1)</sup> Gu Jia-Lu<sup>1)</sup> Gao Xiao-Hui<sup>1)</sup> Liao Ying-Jie<sup>3)</sup>  
Zhong Song-Yi<sup>1)</sup>† Zhang Wei-Dong<sup>2)</sup>‡ Peng Yan<sup>1)</sup>  
Sun Yu<sup>1)</sup> Wei Bin<sup>3)</sup>

1) (*Engineering Research Center of Unmanned Intelligent Marine Equipment, Ministry of Education, School of Mechatronic Engineering and Automation, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

2) (*National Key Laboratory of Science and Technology on Micro/Nano Fabrication, School of Electronic Information and Electrical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

3) (*Key Laboratory of Advanced Display and System Applications, Ministry of Education, School of Mechatronic Engineering and Automation, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

( Received 30 October 2020; revised manuscript received 19 January 2021 )

## Abstract

With the rapid development of photovoltaic industry in recent years, organic solar cells have attracted much attention due to their advantages of low cost, light weight, capacity of batch production, simple production process and flexible performance. However, there are still some limitations hindering their commercialization process, including low photoelectric conversion efficiency and poor transmission color rendering. The introduction of photonic crystals provides a new way to solve these two problems. Starting from the optimization principle of photonic crystals, the effects of both one-dimensional photonic crystals and two-dimensional photonic crystals on organic solar cells, especially the short circuit current and photoelectric conversion efficiency, are systematically summarized in this paper. Then, we focus on the reasons for the performance improvement of organic solar cells based on one-dimensional photonic crystals and two-dimensional photonic crystals. The results of the experiments and characterization show that the performance improvement is mainly attributed to the photonic crystal acting as the reflector in the device. Photonic bandgap, a vivid property that the photonic crystals have, can block the light transmitting organic solar cells at a certain frequency. So, the light within the photonic bandgap is reflected back into the device, thus promoting the secondary absorption of light by the active layer which can result in the stronger light absorption capacity of the active layer, and then improving the performance of the device. In addition, the reason why one-dimensional photonic crystals can be used to regulate the color rendering of semitransparent organic solar cell is described in detail. This is of great significance to photovoltaic construction industry because semitransparent organic solar cells with excellent color rendering property can be widely used in it. However, due to the limitation of photonic crystal optimization mechanism, the reported applications so far have failed to improve the filling factor and open circuit voltage of the device, and due to the limitation of its own structure, three-dimensional photonic crystals have not been reported to be used in organic solar cells. Finally, by combining the existing research progress of organic optoelectronic devices, we look into the future research direction of organic solar cells based on photonic crystals.

**Keywords:** photonic crystals, organic solar cells, photovoltaic characteristics, color rendering

**PACS:** 88.40.jr, 88.40.H-, 85.60.-q, 73.50.Pz

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201805

\* Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 2019YFB1703604) and the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62005152).

† Corresponding author. E-mail: zhongsongyi@shu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zhangwd@sjtu.edu.cn