

光栅电极在有机太阳能电池中的增强效应研究

肖 啸^{1,2} 许德富¹ 肖志刚¹ 邓 迟¹ 李 贤¹ 张志友² 杜惊雷²

(¹ 乐山师范学院 物理与电子工程学院, 四川 乐山 614000)
(² 四川大学 物理科学与技术学院, 四川 成都 610064)

摘要 在有机太阳能电池(OSC)中,活性层的光学吸收能力和电学传输能力之间存在着严重的不匹配,这是制约OSC效率提升的主要因素之一,而表面等离子体陷光技术是解决该矛盾的一种有效手段。将金属光栅结构植入OSC中作为电极,建立了基于等离子体金属光栅电极的OSC器件模型,采用时域有限差分法分析了光栅电极的等离子体增强效应对器件内部光场的影响。结果表明,金属等离子体光栅电极具有优秀的陷光能力和角度响应特性,对活性层的光吸收具有明显的增强作用。

关键词 光学器件;陷光结构;时域有限差分法;有机太阳能电池;表面等离子体

中图分类号 TM914.4 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201535.s116001

Study on Enhancement Effects of a Grating Electrode in Organic Solar Cells

Xiao Xiao^{1,2} Xu Defu¹ Xiao Zhigang¹ Deng Chi¹ Li Xian¹ Zhang Zhiyou² Du Jinglei²

(¹ College of Physics and Electronic Engineering, Leshan Normal University, Leshan, Sichuan 614000, China)
(² College of Physical Science and Technology, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610064, China)

Abstract There is a significant mismatch between the optical absorption properties and electrical transmission properties in organic active layer, this contradiction is regarded as a main reason for limiting the conversion efficiency of organic solar cells (OSC). Fortunately, plasmonic light trapping has emerged as an effective technology to overcome this mismatch. Metal gratings are embedded in OSCs as bottom electrodes, and an OSC structure based on plasmonic grating electrode is proposed. Furthermore, optical field distributions in OSCs are numerically investigated by finite difference in time domain, and the plasmonic enhancement effects of metal gratings are analyzed. The results show plasmonic gratings have excellent light trapping ability and response to incident angle, so there is obvious light absorption enhancement in active layer.

Key words optical devices; light trapping structure; finite difference time domain; organic solar cells; surface plasmons

OCIS codes 160.4890; 040.5350; 250.5403

1 引 言

有机太阳能电池(OSC)具有质量轻、柔性好、准透明、能够低温加工以及可采用低成本卷对卷技术生产等优点,被认为是未来光伏器件的主要发展方向之一。然而,尽管近年来在OSC的工作机理、有机活性层材料的合成、器件的结构形式、吸光活性层的形貌控制和器件的制备技术等诸多方面取得了巨大的进步^[1-8],但较低的能量转换效率一直是制约OSC大规模商业化应用的主要障碍。

OSC效率较低的原因除了有机材料的吸收光谱与太阳光谱不匹配外,还有一个关键因素是活性层材料的光学吸收长度与激子扩散长度严重失配。一般而言,有机活性层材料的光学吸收长度约100 nm,而激子

收稿日期: 2015-01-23; **收到修改稿日期:** 2015-03-02

基金项目: 国家自然科学基金(11305111)、四川省教育厅自然科学基金(12ZA071, 15ZA0280)、乐山师范学院培育项目(Z1320)

作者简介: 肖 啸(1975—),男,博士,副教授,主要从事微纳光子学和太阳能电池方面的研究。E-mail: xiao_scu@sohu.com

的扩散长度仅有数个纳米^[9,10]。提高有机活性层厚度能够促进光能的吸收和增加激子产额,但不利于激子的分离和载流子的收集;降低有机活性层厚度虽然能增加激子分离和载流子收集,但会减少光能的吸收。因此,如何在保持活性层对入射光能有效利用的同时还使活性层具有优秀的电学性能一直是 OSC 的主要研究内容之一^[11-15]。目前,研究人员已提出金属等离子体结构^[16-20]、衍射光栅^[21,22]和光子晶体^[23-25]等多种技术试图解决这一问题。在这些技术中,由于表面等离子共振增强光谱靠近有机活性层材料带隙,等离子体的衰减范围与有机活性层的厚度相当等特点,金属等离子体结构受到了特别重视。本文将金属光栅结构作为 OSC 的电极,建立了基于等离子金属光栅电极的 OSC 结构模型,利用时域有限差分法(FDTD)分析了等离子增强效应对有机活性层中光场分布的影响。结果表明金属等离子体光栅电极对于有机活性层中的光场具有明显的约束与增强效应,陷光效果优秀,能起到提升有机活性层光吸收的良好作用。

2 基于等离子光栅电极的有机太阳能电池模型

表面等离子激元是入射光场激发金属中的自由电子集体振荡而产生的电磁波,具有高度的局域和近场增强特性,其约束场的空间分布区域与有机活性层的厚度大约相当,同时等离子共振增强带宽与有机材料的吸收性质相匹配,因此吸引了众多的研究兴趣。目前,大多数研究都集中在将不同种类、尺寸、形状的金属纳米粒子植入活性层内部或置于活性层顶部和底部。其实,将电池器件的电极制备为光栅形状,利用金属光栅被入射光场激发的等离子增强效应也能提供优秀的陷光效果。以 Ag 光栅电极为例,利用 FDTD 方法分析了其等离子共振特性在有机活性层中的陷光效应。图 1 给出了基于等离子光栅电极的有机太阳能电池模型,其中,ITO 为透明阳极,PEDOT:PSS 为空穴传输层,P3HT:PCBM 为体异质结有机活性层,Ag 为阴极。同时,图 1(a)为无光栅结构的平面电极器件,该器件结构将作为对比分析所用的参考器件,图 1(b)为具有底部光栅电极的 OSC 结构。

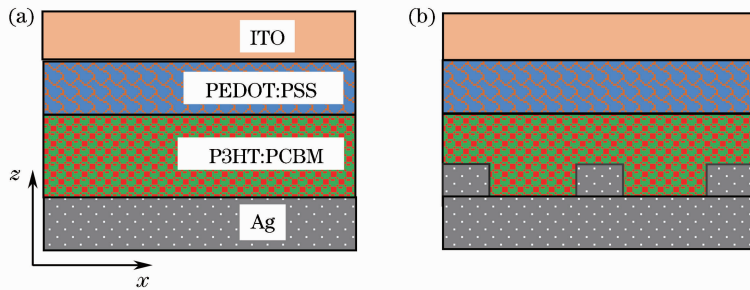


图 1 OSCs 结构图。(a)无光栅的平面参考器件;(b)具有底光栅电极的器件

Fig. 1 Schematic diagram of OSCs. (a) Flat device without grating; (b) device with a bottom grating

除了金属种类、入射光角度等因素外,等离子增强效应还与光栅的结构参数(高度、宽度和周期)和 OSC 各功能层(电极、活性层和载流子传输层)厚度有关。由于独立变化参数较多,严格分析将是一个非常复杂的过程。在讨论中,为简化计算,将固定光栅参数和阴阳电极、空穴传输层厚度不变,通过改变活性层厚度和入

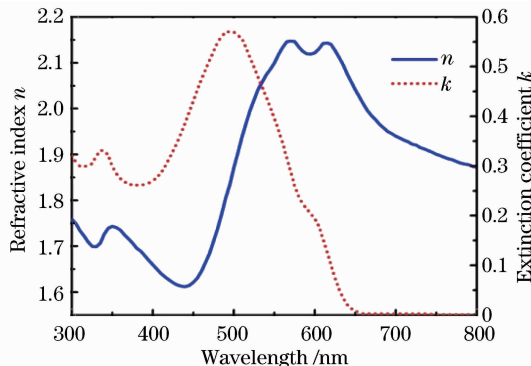


图 2 有机活性层材料(P3HT:PCBM)的折射率(n)和消光系数(k)

Fig. 2 Refractive index (n) and extinction coefficient (k) of organic active layer (P3HT:PCBM)

射波角度两个参数来分析等离子光栅电极的陷光特点。尽管未能详尽讨论各参数对等离子陷光效应的影响,但分析结果也能证明金属等离子光栅的优秀光学增强特性。在模拟分析中,ITO、PEDOT:PSS 和 Ag 电极的厚度参数分别固定为100、50 和 100 nm,光栅周期为 100 nm,栅齿的宽度和高度均为 30 nm。图 2 为在模拟中所采用的有机活性层材料(P3HT:PCBM)的折射率和消光系数曲线。

3 等离子光栅增强效应的模拟和分析

在 OSC 中引入金属等离子光栅后,有机活性层中的光学模式将变得更加复杂,可以大致描述为几种光学共振模式共同作用的结果。比如,Fabry-Perot 谐振效应,这是入射光和来自电极表面反射光干涉的结果;表面等离子共振效应,这是金属光栅在入射光作用下所激发的局域电磁场;还有光波导模式、多重反射以及光子散射等多种物理机制的耦合效应。由于各种光学模式混合在一起,无法严格量化各光学模式的独立作用效果,而事实上也没有这种必要。因此在下面的模拟中以 TM 入射波为例,分析了引入等离子光栅之前和之后,OSC 活性层中光场的变化情况。

3.1 TM 波垂直入射时的光场分布

有机活性层的吸收波段大多介于 350~800 nm,图 3 显示了该波段 TM 波垂直入射时 OSC 器件中的电磁场能量分布。其中,图 3(a)为无光栅的平面参考器件,图 3(b)为具有等离子底光栅电极的电池器件,光栅的周期为 100 nm,栅齿的宽度和高度均为 30 nm。图 3 中,从下至上(即 z 轴正方向, z 坐标的零点在 Ag 层下表面,下文亦同)各功能层及厚度为:Ag(100 nm)/P3HT:PCBM(80 nm)/PEDOT:PSS(50 nm)。从(a)和(b)图的对比中可以看出,具有底光栅时,活性层中的光场能量明显高于平面参考器件,能量提高意味着可供吸收的光能增加,即金属光栅电极具有明显的增强活性层吸收的作用。光场能量在活性层中得到增强的主要原因是金属光栅的表面等离子增强效应,植入金属光栅的等离子效应改变了原有的光场分布,将更多光能约束在了栅齿附近。

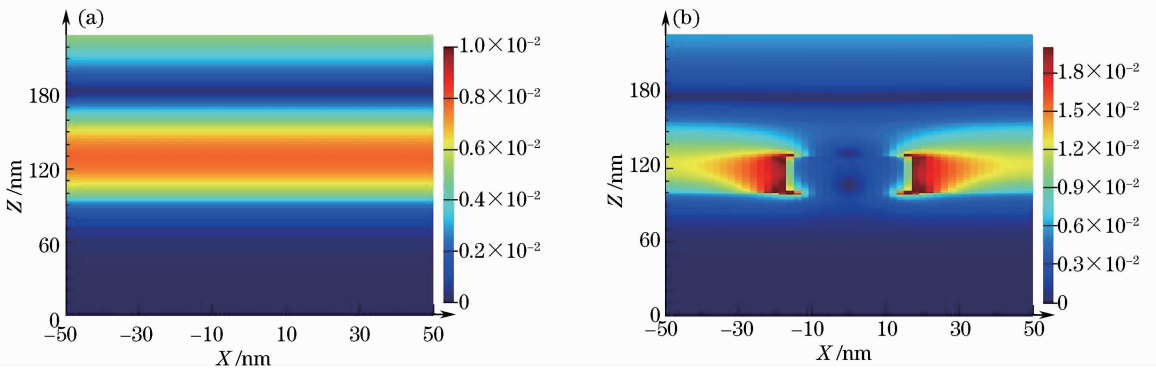


图 3 OSC 内的能量分布。(a)平面参考器件;(b)具有底光栅电极的器件

Fig. 3 Energy distributions of the electromagnetic field in OSCs. (a) Flat device without a grating; (b) device with a bottom grating

图 3 展示的是 OSC 中能量按位置的分布,其中的能量是各种波长能量的集合,而图 4 则显示了 OSC 器件中能量按波长的分布,其模拟参数与图 3 采用参数相同。通过对比图 4(a)和图 4(b)可知,底光栅器件在红光波段的能量得到明显的增强,并且能量的峰值从平面参考器件的 660 nm 附近[图 4(a)中圆圈处]移动到底光栅器件的 710 nm 附近[图 4(b)中圆圈处],也就是光谱能量的峰值产生了 50 nm 左右的红移。

图 5 显示了活性层厚度分别为 80 nm[图 5(a)]和 100 nm[图 5(b)]时,OSC 器件中能量的相对强度分布曲线。图 5(a)中,活性层坐标范围为 100~180 nm,图 5(b)中,活性层坐标范围为 100~200 nm。两图都存在相同的变化趋势,具有底光栅 OSC 器件的相对强度曲线(蓝色曲线)比参考器件的相对强度曲线(红色曲线)高,相对曲线极小值的位置坐标(两图中箭头处)均存在 6 nm 左右的减小。如果定义活性层内的能量增强因子为活性层坐标范围内蓝色曲线面积与红色曲线面积之比值,则二图的能量增强因子均约为 1.33。这说明采用等离子光栅的约束效应使得光能分布更加集中和增强,而且在所考察的范围内,增强效果与活性

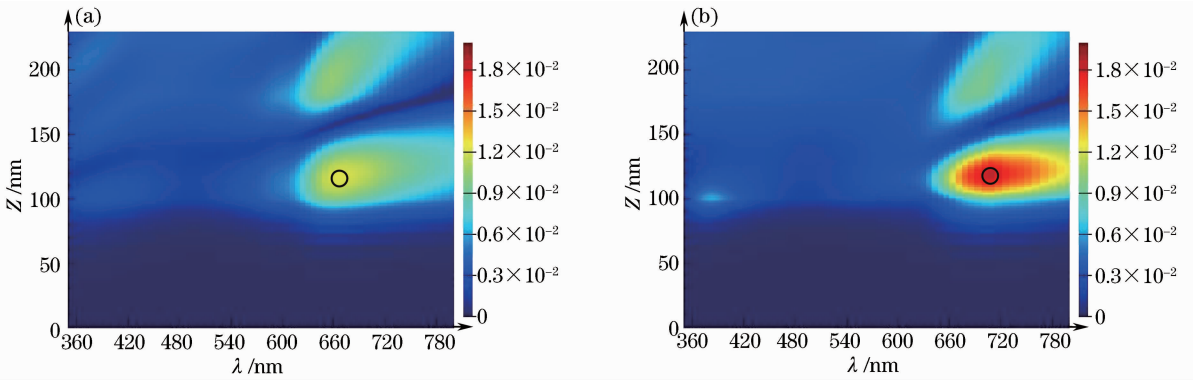


图 4 OSC 中能量按波长分布。(a)平面参考器件；(b)具有底光栅电极的器件

Fig. 4 Energy distributions in OSCs according to wavelength. (a) Flat device without grating; (b) device with a bottom grating

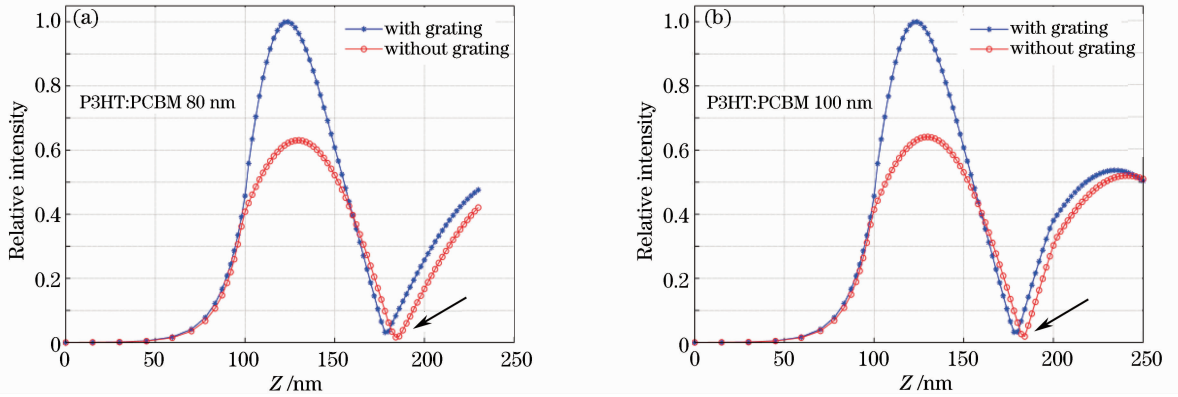


图 5 OSC 中能量的相对强度。(a) P3HT:PCBM (80 nm)；(b) P3HT:PCBM (100 nm)

Fig. 5 Relative intensity distribution in OSCs. (a) P3HT:PCBM (80 nm)；(b) P3HT:PCBM (100 nm)

层厚度关联不大。由于 100 nm 和 80 nm 活性层厚度 OSC 器件的增强因子几乎相同,因此从节约有机材料,降低材料成本的角度来讲,采用 80 nm 的活性层更具性价比,因此讨论大多针对活性层为 80 nm 的电池器件。

图 6 显示了活性层厚度分别为 80 nm 和 100 nm 时,活性层中相对能量分布按波长的分布。从图 6(a)和图 6(b)中可看出,具有等离子光栅的 OSC 器件的相对强度曲线(蓝色曲线)峰值与参考器件的相对强度(红色曲线)峰值相比,均存在约 50 nm 红移,这与由前面图 4 中分析得出的结果相符。80 nm 活性层的曲线峰值从约 660 nm 移至 710 nm 附近,100 nm 活性层的曲线峰值从约 700 nm 移至 750 nm 附近。

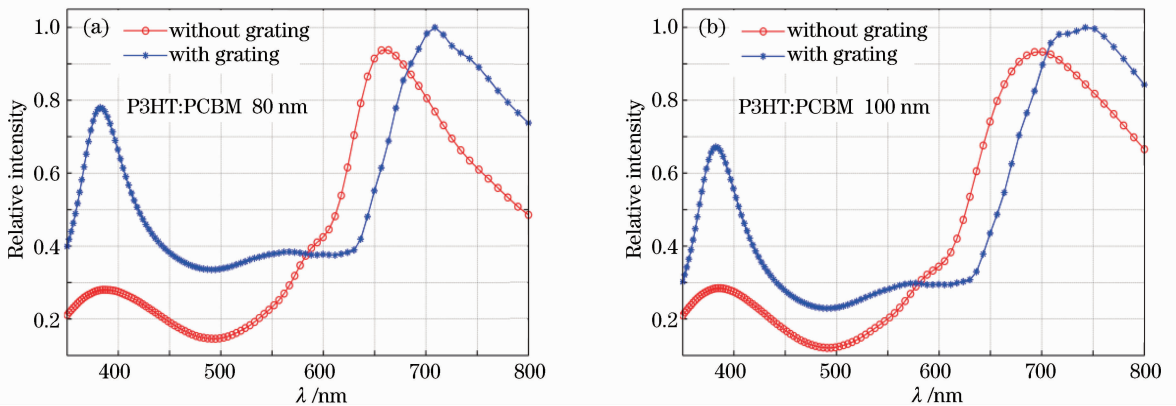


图 6 活性层中能量的相对强度。(a) P3HT:PCBM (80 nm)；(b) P3HT:PCBM (100 nm)

Fig. 6 Relative intensity distribution in active layer. (a) P3HT:PCBM (80 nm)；(b) P3HT:PCBM (100 nm)

3.2 TM 波斜入射时的相对强度分布

前述讨论均是 TM 波正入射条件下,下面将分析入射角对 OSC 内光场分布的影响。由于活性层厚度对分析结果的影响趋势类似,因此在这里仅以 80 nm 活性层厚度的器件为例进行讨论。除入射角度变化,其他参数与图 3(b)中采用的参数完全一致。

经计算,不同入射角的相对强度分布如图 7 所示,其中有 4 条曲线代表入射角度分别为 0° 、 20° 、 30° 和 40° 条件下,平面参考器件内的相对强度,另外 6 条曲线为入射角度分别为 0° 、 10° 、 20° 、 30° 、 40° 和 50° 条件下,具有底光栅器件内的相对强度。相对强度的参考值为正入射(即入射角为 0°)平面参考器件的强度曲线峰值。由图 7 可知,斜入射时,平面参考器件内的能量下降较快,而具有底光栅器件在 40° 入射时的能量与正入射时平面器件的能量相差不大。更精确的计算表明,对于平面参考器件,以 20° 、 30° 和 40° 入射时,活性层中的能量分别是正入射时能量的 91%、80% 和 68%,而对于具有底光栅的器件,在 0° 、 10° 、 20° 、 30° 、 40° 和 50° 入射时,活性层中的能量分别是正入射时参考器件活性层内能量的 133%、130%、121%、108%、92% 和 75%。由此可见,与平面参考器件相比,底光栅 OSC 器件具有更好的角度响应特性,在实际光照条件下将具有更优秀的陷光性能。

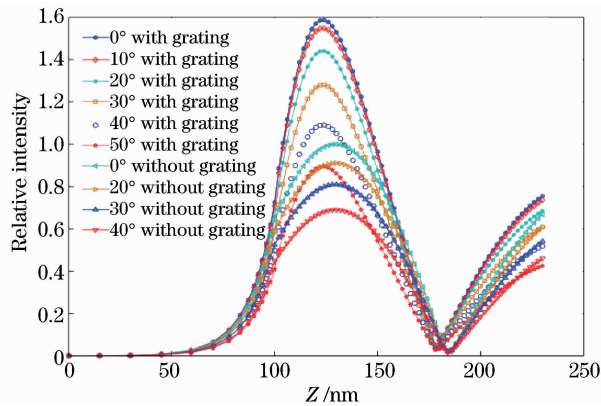


图 7 OSC 中不同入射条件下的相对强度分布

Fig. 7 Relative intensity distribution in OSCs under different incident angle

4 结 论

由于 OSC 中激子的迁移率较小,扩散长度很低,因此需要采用陷光技术增强薄膜活性层的光吸收,同时还由于 OSC 活性层厚度与表面等离子局域场的空间分布相当,有机材料的吸收特性与等离子共振带宽相匹配等原因,表面等离子体被认为是最适合于 OSC 的陷光技术。着重分析了在植入等离子光栅前后,OSC 内部光场能量的变化。由计算数据可知,在植入等离子光栅后,活性层中的光谱能量分布产生了约 50 nm 的红移(图 4 和图 6);活性层中的能量提高了约 1.33 倍(图 5),且能量分布区域更加集中(图 5 曲线极小位置的变化);在倾斜入射条件下,植入等离子光栅的 OSC 器件具有优秀的角度响应特性(图 7)。这些分析结果均表明,采用等离子光栅的 OSC 器件具有更好的吸收特性。最后尚需说明,尽管只展示了采用 TM 波入射时的情形,但实际上采用 TE 波入射时等离子光栅的光场增强效果仅比 TM 波略小,因此在分析中没有特别列出。

参 考 文 献

- 1 S Chen, X Du, G Ye, *et al.*. Thermo-cleavable fullerene materials as buffer layers for efficient polymer Solar cells [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(37): 11170–11176.
- 2 G Williams, S Suttty, R Klenkler, *et al.*. Renewed interest in metal phthalocyanine donors for small molecule organic solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 124: 217–226.
- 3 L Zuo, J Yao, H Li, *et al.*. Assessing the origin of the S-shaped I-V curve in organic solar cells: an improved equivalent circuit model [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 122: 88–93.
- 4 W Chang, J Gao, L Dou, *et al.*. Side-chain tunability via triple component random copolymerization for better photovoltaic polymers [J]. *Adv Energy Mater*, 2014, 4(4): 1300864.

- 5 H Jin, C Tao, M Velusamy, *et al.*. Efficient, large area ITO-and-PEDOT-free organic solar cell sub-modules [J]. *Adv Mater*, 2012, 24(19): 2572–2577.
- 6 M Graetzel, R A J Janssen, D B Mitzi, *et al.*. Materials interface engineering for solution processed photovoltaics [J]. *Nature*, 2012, 488(7411): 304–312.
- 7 J W Kanga, Y J Kang, S Jung, *et al.*. Fully spray-coated inverted organic solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 103: 76–79.
- 8 Cao Jing, Zhan Zhen, Liu Pengyi. Optical simulation based on P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cells; a comparison of normal and inverted structures of device [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(3): 0323004.
曹 婧, 詹 真, 刘彭义. 基于 P3HT:PCBM 体异质结的正置和倒置太阳能电池性能的数值研究[J]. *光学学报*, 2013, 33(3): 0323004.
- 9 S D Zilio, K Tvingstedt, O Inganäs, *et al.*. Fabrication of a light trapping system for organic solar cells [J]. *Microelectronic Engineering*, 2009, 86(4-6): 1150–1154.
- 10 N C Lindquist, W A Luhman, S H Oh, *et al.*. Plasmonic nanocavity arrays for enhanced efficiency in organic photovoltaic cells [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(12): 123308.
- 11 M A Green, S Pillai. Harnessing plasmonics for solar cells [J]. *Nat Photonics*, 2012, 6(3): 130–132.
- 12 D H Ko, J R Tumbleston, A Gadisa, *et al.*. Light trapping nano structures in organic photovoltaic cells [J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(41): 16293–16303.
- 13 D Duche, E Drouard, J J Simon, *et al.*. Light harvesting in organic solar cells [J]. *Sol Energ Mat Sol C*, 2011, 95(S1): 18–25.
- 14 Xiao Xiao, Xie Shiwei, Zhang Zhiyou, *et al.*. Confinement and trapping of light in organic solar cells [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(5): 050006.
肖 啸, 谢世伟, 张志友, 等. 光在有机太阳能电池中的约束与捕获[J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(5): 050006.
- 15 Yang Shaopeng, Zhao Yanxin, Han Lingjie, *et al.*. High efficiency polymer solar cells without optical spacer [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(5): 0531001.
杨少鹏, 赵艳新, 韩凌洁, 等. 免光学间隔层的高效聚合物太阳能电池[J]. *光学学报*, 2012, 32(5): 0531001.
- 16 H A Atwater, A Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(3): 205–213.
- 17 Y D Hou, S H Li, S Ye, *et al.*. Using self-assembly technology to fabricate silver particle array for organic photovoltaic devices [J]. *Microelectronic Engineering*, 2012, 98: 428–432.
- 18 N Kalfagiannis, P G Karagiannidis, C Pitsalidis, *et al.*. Plasmonic silver nanoparticles for improved organic solar cells [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 104: 165–174.
- 19 X Li, W C H Choy, H Lu, *et al.*. Efficiency enhancement of organic solar cells by using shape-dependent broadband plasmonic absorption in metallic nanoparticles [J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23(21): 2728–2735.
- 20 Sun Chen, Li Chuanhao, Shi Ruiying, *et al.*. A study of influences of metal nanoparticles on absorbing efficiency of organic solar cells [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, 41(11): 1335–1341.
孙 晨, 李传皓, 石瑞英, 等. 金属纳米颗粒对有机太阳能电池光吸收效率影响的研究[J]. *光子学报*, 2012, 41(11): 1335–1341.
- 21 Z Yu, A Raman, S Fan. Fundamental limit of light trapping in grating structures [J]. *Opt Express*, 2010, 18(19): A366–A380.
- 22 Z Yu, A Raman, S Fan. Nanophotonic light-trapping theory for solar cells [J]. *Appl Phys A*, 2011, 105(2): 329–339.
- 23 J R Tumbleston, D H Ko, E T Samulski, *et al.*. Absorption and quasiguide mode analysis of organic solar cells with photonic crystal photoactive layers [J]. *Opt Express*, 2009, 17(9): 7670–7681.
- 24 D Duché, L Escoubas, J J Simon, *et al.*. Slow Bloch modes for enhancing the absorption of light in thin films for photovoltaic cells [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(19): 193310.
- 25 L Z Chen, W E I Sha, W C H Choy. Light harvesting improvement of organic solar cells with self-enhanced active layer designs [J]. *Opt Express*, 2012, 20(7): 8175–8185.

栏目编辑: 刘丰瑞