

doi:10.3788/gzxb20124111.1335

金属纳米颗粒对有机太阳能电池光吸收效率影响的研究

孙晨^{1,2}, 李传皓^{1,2}, 石瑞英¹, 苏凯¹, 高洪涛², 杜春雷^{2,3}

(1 四川大学 物理科学与技术学院, 成都 610064)

(2 中国科学院光电技术研究所 微细加工国家重点实验室, 成都 610209)

(3 中国科学院重庆绿色智能技术研究院, 重庆 401122)

摘 要:借助时域有限差分法,对几种常见金属纳米颗粒影响有机太阳能电池光吸收效率的因素及其内部物理机制进行了研究.首先对金属纳米颗粒激发局域表面等离子共振的场分布特点进行分析,对比其在电池不同功能层中对光吸收率的影响;其次基于米氏理论与电共振效应,得出金属纳米颗粒的结构参量对局域表面等离子共振位置及强度的影响规律,并以此进行优化设计.结果表明,具有高对称性形貌的金属纳米颗粒以小尺寸密堆积结构引入电池活性层,能够促进电池光吸收增强三倍以上.

关键词:金属纳米颗粒;结构参量;局域表面等离子共振;光吸收率;时域有限差分法

中图分类号:TK514

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2012)11-1335-7

0 引言

近年来,光伏技术已经成为世界各国能源战略的立足点.有机薄膜太阳能电池(Organic Solar Cell, OSC)作为新一代光伏器件,以简便、环保、低能耗、低成本大面积制备等独具的优势,在近年来受到产学研各领域的广泛关注^[1-3].然而 OSC 如今的发展却遭遇瓶颈:光伏材料载流子的低迁移率迫使 OSC 的活性层厚度需要尽可能减小以满足光生载流子有效收集的要求,而较薄的吸收层则会导致 OSC 光吸收损失严重及器件性能的下降^[4].于是如何在满足载流子有效收集的前提下增强 OSC 的光吸收率成为目前的研究热点.

一种解决光吸收损失的方法是在 OSC 中引入金属纳米颗粒(Metallic Nanoparticles, MNPs)^[5-7],基本原理是利用 MNPs 的局域表面等离子共振(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR).MNPs 表面的自由电子同入射电磁波在一定条件下发生耦合共振^[8],产生了局域在 MNPs 表面的电磁波,其电场强度远大于入射电磁波的电场强度,共振能量被 OSC 吸收,增加了光吸收效率.近年来,随着 MNPs 化学合成技术的不断进步,如纳

米球、纳米立方、纳米三角等越来越多种类 MNPs 被成功制备并引入到 OSC 中^[9-11],但多数实验中却没有收到很好的结果^[12-13].原因在于, MNPs 的结构参量、偏振敏感性及其在 OSC 中所处位置等因素,都会对 OSC 光吸收产生重要影响,而产生这些影响的物理机制尚缺乏系统的分析和研究,在引入 MNPs 后相应的 OSC 优化设计方法也有待建立.

针对上述问题,本文对几种 MNPs 影响 OSC 光吸收的因素及相应机制进行了系统研究,借助时域有限差分法(Finite Difference Time Domain, FDTD),首先对 MNPs 引入 OSC 不同功能层中(活性层和缓冲层)的效果进行对比并深入分析,确定 MNPs 在 OSC 中的引入位置;其次探讨不同种类 MNPs 在所引入功能层中的 LSPR 规律,结合理论模型,建立 MNPs 结构参量的优化设计方法.以常见聚合物 P3HT:PCBM 体系 OSC 为模型,引入并优化 MNPs 后器件实现宽光谱吸收且光吸收效率增强 3 倍以上.

1 分析与设计

1.1 MNPs 在 OSC 不同功能层中的效果对比及分析

本文采用传统 P3HT:PCBM 电池模型,其结构

基金项目:国家自然科学基金(No. 11074251, No. 61007024, No. 11174281)资助

第一作者:孙晨(1988—),男,硕士,主要研究方向为有机半导体光伏器件及表面等离子体技术. Email: picasso115@sina.com

导师(通讯作者):杜春雷(1962—),女,研究员,博士生导师,主要研究方向为光学与微光学及应用. Email: cldu@ioe.ac.cn

收稿日期:2012-06-29; **修回日期:**2012-08-16

如图 1 所示. 电池的四个功能层自上而下分别为氧化铟锡(Indium Tin Oxide, ITO)电极、缓冲层(高分子材料 PEDOT:PSS)、活性层(高分子材料 P3HT:PCBM)和铝(Aluminum, Al)电极. 各功能

层的厚度参照此类传统电池工艺制备的标准并标注于图中($h_1 = 120 \text{ nm}$, $h_2 = 30 \text{ nm}$, $h_3 = 50 \text{ nm}$, $h_4 = 150 \text{ nm}$, 虚线为 MNPs 发生 LSPR 时的局域场分布范围).

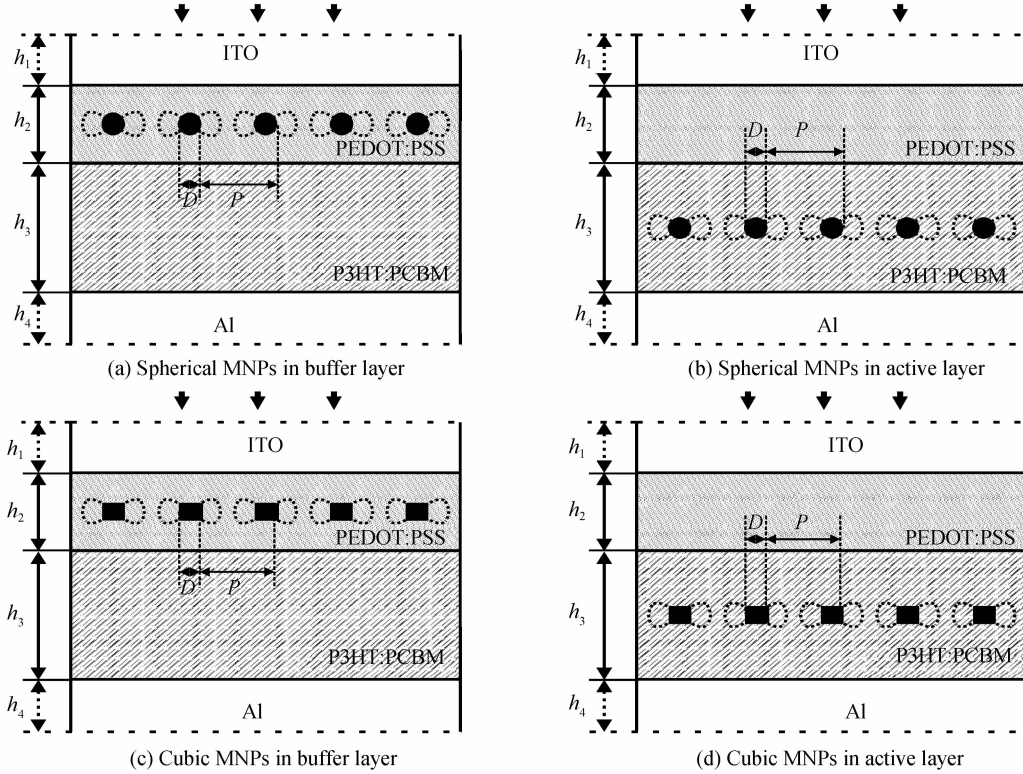


图 1 OSC 电池模型

Fig. 1 OSC model and the absorption spectrum of active layer

图 2 为 P3HT:PCBM 材料在不同波段时的折射率虚部 k , 即 OSC 活性层的吸收谱^[14]. 从曲线中可以看出, 虽然活性层在 500 nm 波段附近有很强的吸收, 但是在长波范围吸收很少, 于是较窄的吸收谱导致了活性层对入射太阳光的整体吸收较弱, 因此扩展材料吸收谱、在长波范围增强吸收成为了提高 OSC 整体吸收性能的关键. 因此本文将 MNPs 引入 OSC 中, 如图 1(a)~(d)所示, 引入 OSC 不同结构层中的 MNPs 为球形和立方两种类型, 材料为

银, 并以四方周期排列, D 、 P 分别为两种颗粒的尺寸和排列周期. 模拟计算借助 Lumerical FDTD 软件, 材料折射率等数据来源于 Palik 手册^[15], 入射光采用 AM1.5 模拟光源, 波长范围 350~900 nm.

图 1(a)、(c)与(b)、(d)两组图分别是将球形和立方两类 MNPs 引入电池缓冲层和活性层中的结构示意图, 并以此分析 MNPs 在电池不同功能层中对光吸收的作用. 这一模拟计算中活性层厚度 h_3 为 50 nm, 活性层材料在各波段的光吸收由式(1)得出^[7]

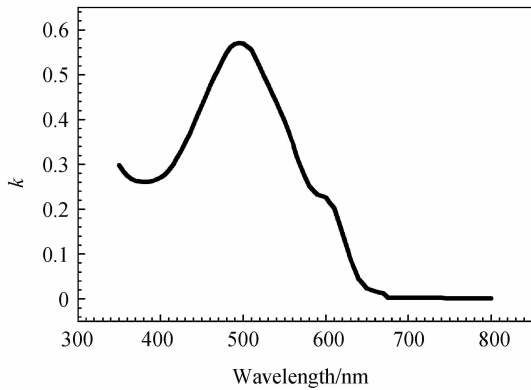


图 2 P3HT:PCBM 折射率虚部的值

Fig. 2 Imaginary parts of the refraction of P3HT:PCBM

$$A(\lambda) = \int n(\lambda)k(\lambda) \frac{2\pi c}{\lambda} \epsilon_0 |\mathbf{E}|^2 dV \tag{1}$$

式中 n 、 k 分别为活性层材料 P3HT:PCBM 的折射率实部与虚部, λ 为入射光波长, ϵ_0 为空气介电常量. 活性层在 350~900 nm 入射光范围内总的光吸收为

$$AT(\lambda) = \int_{350 \text{ nm}}^{900 \text{ nm}} A(\lambda)S(\lambda)d\lambda \tag{2}$$

$S(\lambda)$ 为 AM1.5 太阳光谱. 在引入 MNPs 后, OSC 吸收率的变化可表示为

$$F = \frac{AT_{MNP_s}}{AT_{pristine}} = \frac{\int_{350\text{ nm}}^{900\text{ nm}} A_{MNP_s}(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int_{350\text{ nm}}^{900\text{ nm}} A_{pristine}(\lambda) S(\lambda) d\lambda} \quad (3)$$

式(3)中 AT_{MNP_s} 和 $AT_{pristine}$ 分别为引入 MNPs 的电池和原电池在仿真波段的吸收; F 值定义为增

强因子,当 F 大于 1 时即表明 MNPs 的引入能够增强电池的光吸收率. 通过上述计算,得出球形和立方两种 MNPs 在几种尺寸和周期下引入电池缓冲层和活性层后对光吸收的影响效果,如图 3(a)和(b).

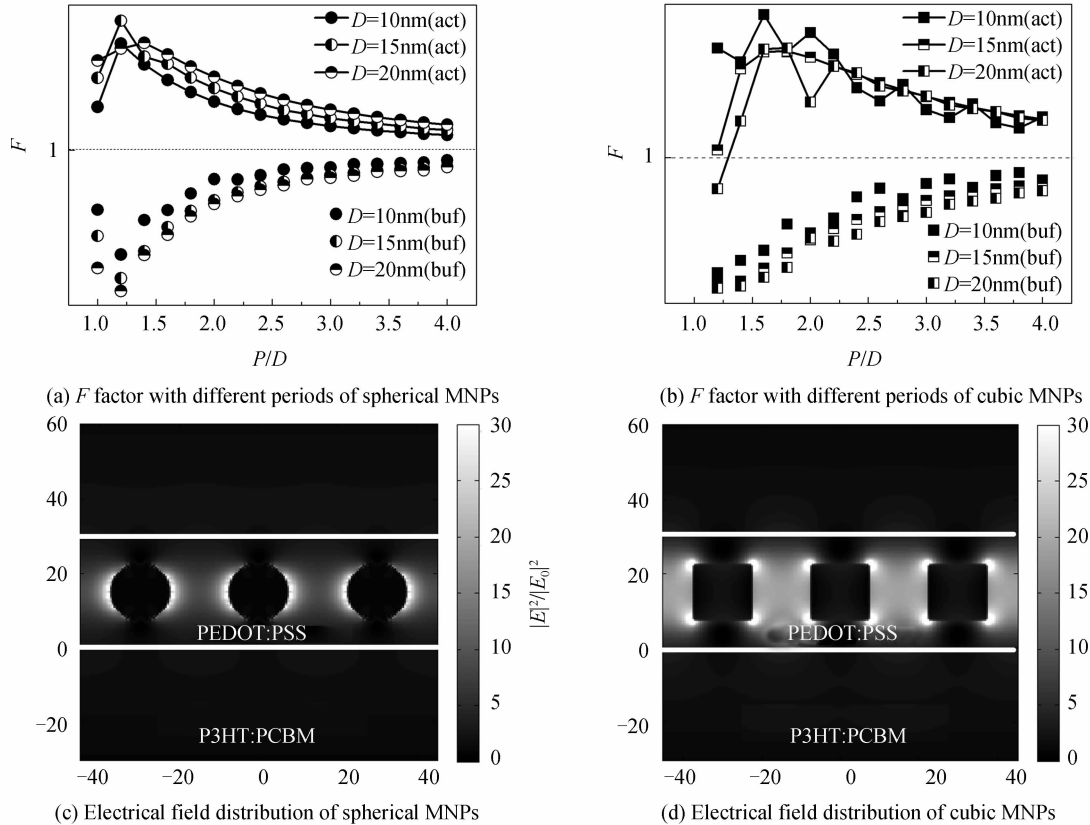


图 3 不同周期 MNPs 引入 OSC 缓冲层和活性层的吸收增强因子 F 及 MNPs($D=15\text{ nm}, P=30\text{ nm}$) 在缓冲层中激发 LSPR 的 XZ 面局域场分布

Fig. 3 Factors of OSCs with spherical and cubic MNPs in different sizes and periods when introduced into buffer layer and active layer; electrical field distribution in section XZ when LSPR of MNPs is excited in buffer layer

从图中曲线可以看出,将不同尺寸的两 种 MNPs 引入缓冲层后,无论以何种结构参量排列,电 池的光吸收率均有明显的下降($F < 1$). 实际上,这 是由 MNPs 在 LSPR 时的场分布特性所决定的:由于 MNPs 尺寸小,入射电磁波激发偶极共振模 式^[16],共振产生的局域电场集中分布于 MNPs 两 侧,即垂直于入射光传播的横向方向,如图 3(c)和 (d)中 MNPs 电场分布所示. 因此,当 MNPs 引入电 池的缓冲层中,不但由于 LSPR 电场的两侧局域分 布特点,使共振激发的能量不能有效进入活性层内 部被吸收(图 1(a)~(d)亦示意出 MNPs 周围的场 分布区域),从而造成损失,导致光吸收率下降. 相 反,将 MNPs 引入活性层,共振激发的能量能够全 部被活性层接收,电池光吸收率增加. 因此,在此仿 真所讨论的结构参量的范围条件下,将 MNPs 引入 OSC 活性层能够增加光吸收效率而引入缓冲层则 会使电池性能降低.

1.2 MNPs 结构参数的优化设计

将 MNPs 引入 OSC 活性层,能够增强 OSC 的 光吸收. 根据 Mie 散射理论可知^[16-20], MNPs 的 尺寸及排列周期对 LSPR 的特性有重要影响,并改变 OSC 的光吸收效果. 因此,将 MNPs 引入后会存在 最优结构参量,使其能够最大程度增加 OSC 的光吸 收. 基于图 1(b)和(d)的结构,定义活性层厚度 $h_3 = 3D$,以当前 MNPs 合成工艺所能够实现的结构参量 为参照,将 MNPs 尺寸 D 的范围设定为 $10 \sim 30\text{ nm}$,周期 P 设定为 $D-4D$. 利用式(1)~(3),对 MNPs 引入电池活性层后,不同结构参量下的光吸 收进行计算,从而得出相应的 F 值,如图 4(a)和 (b).

从图中可以看出:两种 MNPs 均在小尺寸密堆 积排列的情况下有更显著的光吸收增强效果,且立 方 MNPs 比球形 MNPs 的效果更好,在尺寸为 10 nm 时,密堆积立方 MNPs 的引入能使 OSC 光吸

收增强超过 3 倍。

这一吸收增强效果的内部机制可以通过计算不同排列周期 MNPs 在可见光各波段的吸收率来进

行分析. 如图 4(c)和(d)所示,两种 MNPs 的尺寸都固定为 10 nm,在不同周期排列下,OSC 在可见光波段的吸收率由灰度表示.从图中可看出,在短波和长

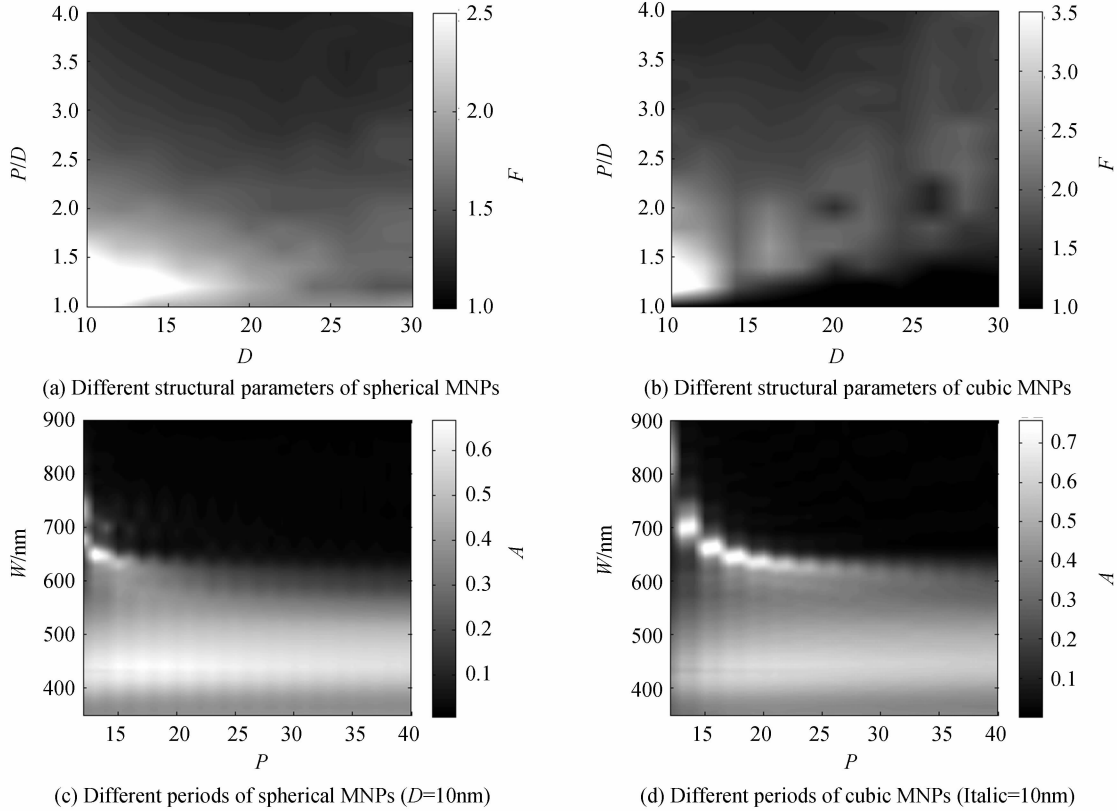


图 4 不同结构参量 MNPs 引入活性层后 OSC 的吸收增强因子 F 以及 $D=10$ nm 的 MNPs 在不同排列周期情况下引入活性层后 OSC 在各波段的吸收率 A

Fig. 4 Factor of OSC with MNPs of different structural parameters; absorption efficiency (A) of OSC in different wavelengths with MNPs ($D=10$ nm) in different periods

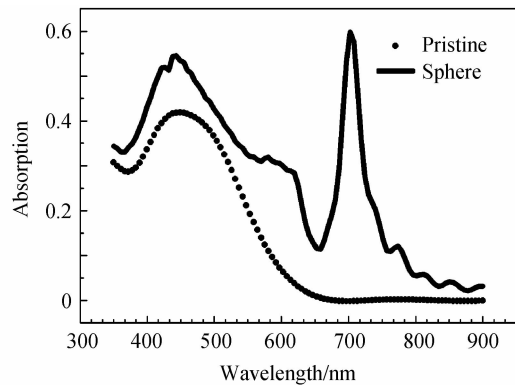
波范围都分别存在两个相对强吸收的波段. 短波范围的强吸收位置不随 MNPs 排列周期的变化而变化,说明短波范围的强吸收主要由于活性层材料本身性质决定,这一波段是活性层的吸收谱(如图 2)与入射光的光谱分布重合的波段;而在长波范围,随着 MNPs 排列周期的减小,电池的强吸收位置发生红移,且吸收率增加,由此可见,MNPs 增强电池光吸收的内部机制即在长波范围激发 LSPR. 根据 Bohren 和 Huffman 的推论^[18],当 MNPs 尺寸小于十分之一波长时,激发偶极 LSPR 时应满足条件

$$\frac{\epsilon_m}{\epsilon_D} = -\frac{L+1}{L} \quad (L=1) \quad (4)$$

ϵ_m 和 ϵ_D 分别为金属及其周围介质的介电常量,根据本模型,将银与 P3HT:PCBM 材料相关参量代入式(4)中,可以计算得出:引入活性层中的 MNPs 在图 4(c)和(d)所示的长波范围激发 LSPR. 而且,随着 MNPs 排列更加紧密,MNPs 之间产生了电共振效应^[21],使得 MNPs 间局域场强比独立 MNPs 发生 LSPR 时更强,共振位置也发生红移. 所以从图

中能够反映出两种 MNPs 的最优结构参量,即球形 MNPs 的尺寸为 10 nm,周期排列 12 nm,立方 MNPs 尺寸 10 nm,周期排列 13 nm.

图 5(a)和(b)分别为上述最优结构的球形和立方 MNPs 引入 OSC 后的吸收谱,并和原吸收谱进行对比. 可以看出,二者共同点是引入 MNPs 后 OSC 在长波段出现吸收峰,即实现了 OSC 的宽光谱和高吸收, F 因子分别为 2.61 和 3.68.



(a) Spherical MNPs with $D=10$ nm, $P=12$ nm

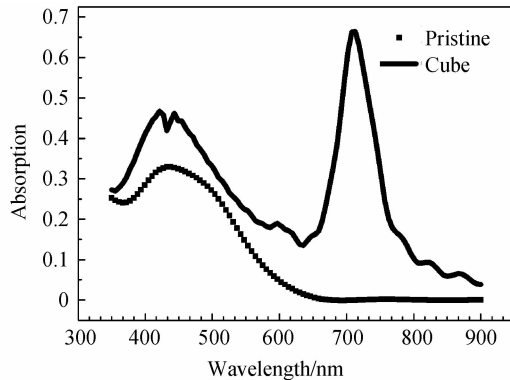
(b) Cubic MNPs with $D=10\text{nm}$, $P=13\text{nm}$

图 5 引入优化结构 MNPs 后 OSC 的吸收谱,并与原 OSC 吸收谱的对比

Fig. 5 Comparison of absorption spectrum of pristine OSC and OSC with MNPs in optimized structure

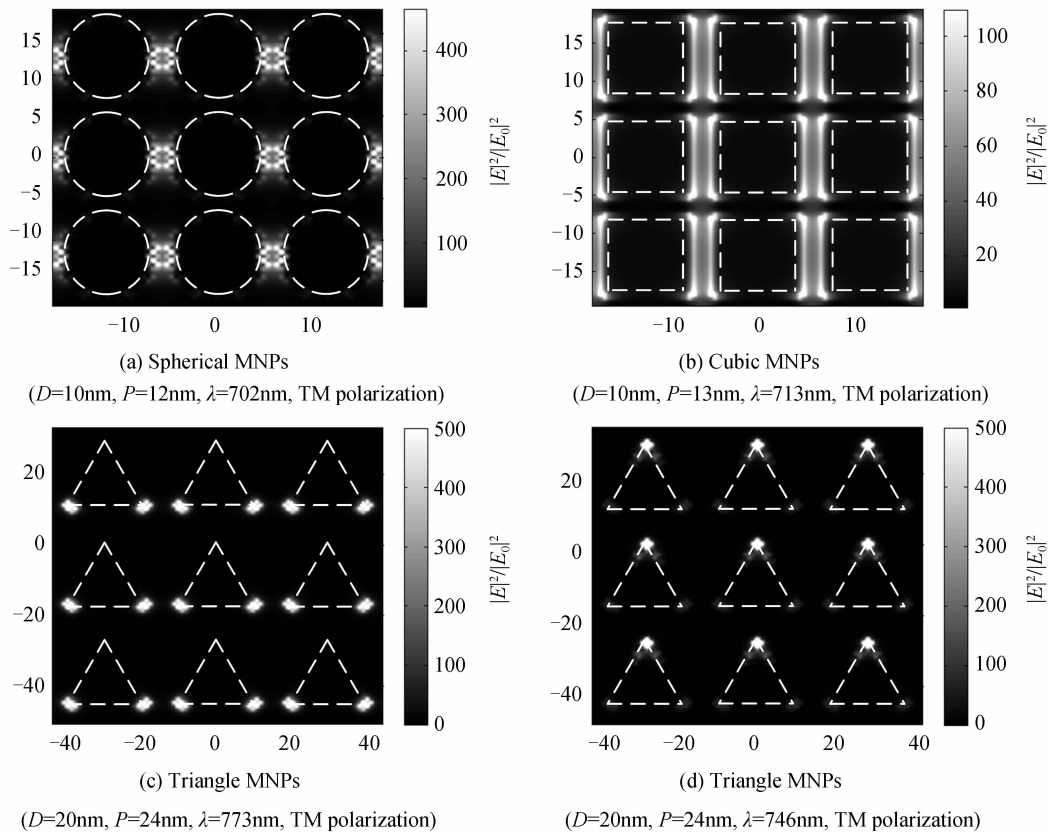


图 6 MNPs 在不同偏振光激发 LSPR 时 XY 面的电场分布

Fig. 6 Electrical field distribution of MNPs in XY section when LSPR is excited by different polarization of incident lights

本文将优化设计得到的结果同近期一些文献报道中的仿真及实验结果进行了对比。可以看出,在结构参量没有经过优化设计的条件下,尽管有的文章实验中合成的 MNPs 引入到 OSC 的活性层,但是实际收效甚微,性能提高不超过均未超过 19%^[22-24],远没有达到本文中 3 倍光吸收增强转化后的性能提升效果,相信通过本文对 MNPs 共振特点的系统分析及对 MNPs 结构参量的一系列优化设计,在此方法指导下制备出的 OSC 性能会有更大的提升。

值得一提的是,由于太阳光由不同偏振模式(TM 与 TE 偏振)组成,某些种类 MNPs 对入射光的偏振较为敏感,而本文研究的球形和立方 MNPs 由于其对称性,对入射光偏振不敏感。在上述优化结构中,两种偏振光激发 LSPR 时电场分布特点相同,均如图 6(a)和(b)所示。同时本文选取另一类低对称性三角形 MNPs 观察在两种偏振模式下激发 LSPR 的电场分布,如图 6(c)和(d)所示,可以看出入射光为 TE 偏振时,LSPR 的局域场强小于 TM 偏振激发,且局域范围也有很大不同,这就导致这类 MNPs 引入 OSC 中,整体光吸收增强效果减弱,本文对此也进行了计算,其增强因子 $F=1.76$ 。这说明,对称性强的 MNPs 如球形或立方引入 OSC 中能够更好的增强电池的光吸收。

2 结论

本文系统地研究了几种常见 MNPs 影响 OSC 光吸收的物理机制。以传统 P3HT:PCBM 电池为模型,首先根据 MNPs 在激发 LSPR 时的局域场分布特点,得出只有将 MNPs 引入 OSC 的活性层中才能够将共振局域场的能量加以利用;其次结合 Mie 散射理论,建立 MNPs 尺寸和排列周期的优化设计方法,得到小尺寸密堆积 MNPs 能够实现 OSC 的

宽光谱高吸收;最后分析了两种偏振模式的电磁波对不同对称性 MNPs 的影响. 经过系统设计, 尺寸 10 nm, 周期排列 13 nm 的小尺寸密堆积立方 MNPs 能够使电池光吸收增强 3 倍以上. 本文的工作为今后不同种类 MNPs 引入 OSC 的制备提供了理论支持和设计思路.

参考文献

- [1] ZHANG Fu-jun, XU Xiao-wei, TANG Wei-hua, *et al.* Recent development of the inverted configuration organic solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **95**(7): 1785-1799.
- [2] CAI Wan-zhu, GONG Xiong, CAO Yong. Polymer solar cells: Recent development and possible routes for improvement in the performance[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, **94**(2): 114-127.
- [3] TIAN Qian, MAO Xian-hui, SUN Li-qun. Optoelectronic technology and its advances[J]. *Journal of Applied Optics*, 2002, **23**(1): 1-4.
田芊, 毛献辉, 孙利群. 光电子技术及其进展[J]. *应用光学*, 2002, **23**(1): 1-4.
- [4] SHTEIN M, PEUMANS P, BENZIGER J B, *et al.* Micropatterning of small molecular weight organic semiconductor thin films using organic vapor phase deposition [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, **93**(7): 4005.
- [5] XUE Mei, LI Lu, TREMOLET DE VILLERS B J, *et al.* Charge-carrier dynamics in hybrid plasmonic organic solar cells with Ag nanoparticles[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **98**(25): 253302.
- [6] ZHU Jin-feng, XUE Mei, SHEN Hua-jun, *et al.* Plasmonic effects for light concentration in organic photovoltaic thin films induced by hexagonal periodic metallic nanospheres [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **98**(15): 151110.
- [7] QU Di, LIU Fang, HUANG Yi-dong, *et al.* Mechanism of optical absorption enhancement in thin film organic solar cells with plasmonic metal nanoparticles[J]. *Optics Express*, 2011, **19**(24): 24795-24803.
- [8] HUTTER E, FENDLER J H. Exploitation of localized surface plasmon resonance[J]. *Advanced Materials*, 2004, **16**(19): 1685-1705.
- [9] COBLEY C M, SKRABALAK S E, CAMPBELL D J, *et al.* Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles for plasmonic and sensing applications[J]. *Plasmonic*, 2009, **4**(2): 171-179.
- [10] ZENG Qing-hua, JIANG Xu-chuan, YU Ai-bing, *et al.* Growth mechanisms of silver nanoparticles: a molecular dynamics study[J]. *Nanotechnology*, 2007, **18**(3): 035708.
- [11] SUN Y, XIA Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles[J]. *Science*, 2002, **298**(5601): 2176.
- [12] KIM S S, NA S I, JO J, *et al.* Plasmon enhanced performance of organic solar cells using electrodeposited Ag nanoparticles[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **93**(7): 073307.
- [13] CHEN F C, WU J L, LEE C L, *et al.* Plasmonic-enhanced polymer photovoltaic devices incorporating solution-processable metal nanoparticles [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **95**(1): 013305.
- [14] SHEN H, BIENSTMAN P, MAES B. Plasmonic absorption enhancement in organic solar cells with thin active layers[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, **106**(7): 073109.
- [15] PALIK E D. Handbook of optical constants of solids[M]. United States of America: Academic Press, 1991.
- [16] PILLAI S, GRENN M. Plasmonics for photovoltaic applications[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, **94**(9): 1481-1486.
- [17] WANG Jun, HE Jun-fa, WANG Lian-fen, *et al.* The implementation of straightforward Mie scattering numerical calculation[J]. *Journal of Applied Optics*, 2005, **26**(4): 13-15.
王君, 何俊发, 王莲芬, 等. 简易 Mie 散射数值计算方法的研究[J]. *应用光学*, 2005, **26**(4): 13-15.
- [18] BOHREN C F. Absorption and scattering of light by small particles[M]. New York: Wiley-Interscience, 1983, **1**: 541.
- [19] LEE J Y, PEUMANS P. The origin of enhanced optical absorption in solar cells with metal nanoparticles embedded in the active layer[J]. *Optics Express*, 2010, **18**(10): 10078-10087.
- [20] XIANG Jian-sheng, HE Jun-hua. Numerical calculation of Mie theory[J]. *Journal of Applied Optics*, 2007, **28**(3): 363-366.
项建胜, 何俊华. Mie 光散射理论的数值计算方法[J]. *应用光学*, 2007, **28**(3): 363-366.
- [21] XIA L, GAO H, SHI H, DONG X, *et al.* A wideband absorption enhancement for P3HT: PCBM addressing by silver nanosphere array[J]. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2011, **8**(1): 1-4.
- [22] POH Chung-how, ROSA L, JUOQuodkasis Saulius, *et al.* FDTD modeling to enhance the performance of an organic solar cell embedded with gold nanoparticles [J]. *Optics Express*, 2011, **1**(7): 1326-1331.
- [23] QIAO Lin-fang, WANG Dan, ZUO Li-jian, *et al.* Localized surface plasmon resonance enhanced organic solar cell with gold nanospheres [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **88**(3): 848-852.
- [24] WU Jyh-lih, CHEN Fang-chung, HSIAO Yu-sheng, *et al.* Surface plasmonic effects of metallic nanoparticles on the performance of polymer bulk heterojunction solar cells[J]. *Acsnano*, 2011, **5**(2): 959-967.

A Study of Influences of Metal Nanoparticles on Absorbing Efficiency of Organic Solar Cells

SUN Chen^{1,2}, LI Chuan-hao^{1,2}, SHI Rui-ying¹, SU Kai¹, GAO Hong-tao², DU Chun-lei^{2,3}

(1 *Physics Department, Sichuan University, Chengdu 610064, China*)

(2 *State Key Laboratory of Optical Technologies for Microfabrication, Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610209, China*)

(3 *Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 401122, China*)

Abstract: Based on the finite difference time domain method, factors and physical mechanism of different kinds of common metal nanoparticles are studied that influence the absorption efficiency of organic solar cells. With the analysis of field distribution of localized surface plasmon resonance stimulated by metal nanoparticles, effects of metal nanoparticles in different functional layers on the absorption efficiency of organic solar cell are compared. According to Mie theory and electrical resonance effect, the relationship between the structural parameters of metal nanoparticles and the influences they have on the position and intensity of localized surface plasmon resonance is found, and an optimized design of organic solar cells is proposed. The result shows that when small and highly symmetrical metal nanoparticles are closely packed into the active layer of a solar cell, more than three times light absorption enhancement can be achieved.

Key words: Metal nanoparticles; Structural parameter; Localized surface plasmon resonance; Absorption efficiency; Finite Difference Time Domain(FDTD)