

复合阴极 Ag/LiF/Al 对 P3HT : PCBM 太阳能电池性能的影响

周建萍¹, 陈晓红^{2*}, 徐征³

1. 上海电力学院电力与自动化工程学院, 上海 200090
2. 华东师范大学物理系和纳光电集成与先进装备教育部工程研究中心, 上海 200062
3. 北京交通大学发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044

摘要 在 P3HT : PCBM 聚合物太阳能电池的阴极 LiF/Al 中引入纳米结构的银膜组成 Ag/LiF/Al 复合阴极, 太阳能电池的光电流能显著提高。在 AM1.5G 和 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的模拟太阳光照射下, 当银膜厚度为 4 纳米时, 优化的太阳能电池的光电流要比只有 LiF/Al 的参比太阳能电池高 20% 以上。研究表明, 纳米银膜产生的表面等离子体效应是增强聚合物太阳能电池光电池的主要原因。不过, 银膜修饰的太阳能电池填充因子和开路电压要比参考电池低, 最终使该类型电池效率降低。在银膜处增加的载流子复合可能是导致电池填充因子、开路电压和能量转化效率降低的重要原因。

关键词 聚合物太阳能电池; P3HT : PCBM 薄膜; 表面等离子体效应; 纳米结构银膜

中图分类号: O43; O439 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)07-1865-04

引言

有机聚合物太阳能电池 (PSC) 具有低成本、环境友好、原料来源丰富等特点, 并且能制备成柔性、轻便、半透明电池等优势, 吸引了国内外科学家的大力关注和研究, 预计能极大扩展太阳能电池的应用范围^[1-4]。目前, 光活性层聚三己基噻吩 (P3HT) 和受体材料富勒烯衍生物 PCBM ([6, 6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester) 混合薄膜制成的本体异质结 PSC 电池的能量转化效率可以达到 4%~6%^[5, 6]。采用窄能带系和深 HOMO (最高占据分子轨道) 能级的聚合物与富勒烯衍生物 PC71BM 混合形成太阳能电池效率可达 6.77%。采用低带隙材料能提高长波长太阳光谱吸收, 而深 HOMO 能级的材料能增加 PSC 电池的开路电压, 这两者都是提高 PSC 电池效率的重要原因^[7]。目前, 优化的本体异质结 PSC 电池中光活性层吸收效率通常只有 50%~60%^[7, 8], 这将限制电池俘获阳光效率。为增加吸收太阳光效率, 一种方式是增加光活性层的厚度, 但是有机共轭材料通常载流子迁移率低, 增加厚度会增加电池串联电阻和降低收集载流子能力。在不增加光活性层厚度的前提下提高太阳光谱吸收的一种有效方式是采用表面等离子体效应^[9]。纳米结构金属与

光相互作用能引起电子在金属表面共振, 电子共振产生电磁场与入射光电场相互干涉, 能在纳米结构金属附近产生增强的电磁场。该增强地电磁场能促进纳米结构金属附近的光活性层光吸收, 但随距离增加指数的衰减, 通常最大作用距离可达到 100~200 nm^[9]。

大量实验报道, 纳米结构金属薄膜和金属粒子产生的表面等离子体效应已被广泛应用到分子传感器^[10]、太阳能电池^[11-14]、发光器件^[15]和光探测器等^[16]。在 PSC 电池中, 引入合适的金属纳米结构证明是一种提高电池性能的有效方式^[9, 11, 17-19]。Morfa 等在 ITO 表面修饰纳米结构的银颗粒可使电池效率从 1.3% 提高到 2.2%^[19]。陈等在导电聚合物 PEDOT : PSS 中引入金纳米粒子作为阳极缓冲层, 使得 PSC 电池效率从 3.48% 提高到 4.19%^[9]。目前, 很多报道都集中在 PSC 电池的阳极或者阳极缓冲层附近引入金属纳米结构和纳米粒子, 研究其产生的表面等离子体效应对 PSC 电池的影响。如 Yoon 等报道了 Ag 纳米粒子在 ITO/PEDOT : PSS 界面处的 PSC 电池的开路电压 (V_{oc}) 和填充因子 (FF) 比在 PEDOT : PSS/P3HT : PCBM 界面处要高^[14]。

通常纳米金属薄膜或者粒子和电极 Al 层接触, 纳米银膜产生的表面等离子体效应直接通过铝层耗散掉。而利用 LiF 层隔离银膜和铝层, 将能有效的限制银膜中表面等离子

收稿日期: 2012-01-31, 修订日期: 2012-04-17

基金项目: 上海市教育委员会重点学科建设项目 (J51303), 国家自然科学基金项目 (60978060), 教育部博士点基金项目 (20110076120017), 上海市自然科学基金项目 (11ZR1411300) 和上海市浦江人才基金项目 (11PJ1402700) 资助

作者简介: 周建萍, 女, 1978 年生, 上海电力学院电力与自动化工程学院副教授 e-mail: zhoujianping@shiep.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: xhchen@phy.ecnu.edu.cn

共振能往铝层耗散,使得银膜产生的表面等离子体共振能有有效的被光活性层吸收。这里,在 LiF/Al 阴极处引入银膜,形成 Ag|LiF|Al 结构的复合阴极,发现该 PSC 电池光电流要比参比电池增加 20% 以上。

1 实验部分

首先,分别用洗涤溶液、丙酮、异丙醇和去离子水超声清洗 ITO 玻璃片,接着用氮气吹,然后在 80 °C 温度下烘一小时以去除水分。把 PEDOT:PSS (Baytron PVP Al 4083) 溶液旋涂到干净的 ITO 玻璃上制备成 120 nm 厚的阳极缓冲层,接着在 120 °C 温度下烘 15 min。P3HT 和 PCBM 分别购于 Sigma Aldrich 和 American Dye Source 公司。质量比为 1:1 的 P3HT:PCBM 材料被溶解在二氯苯中,形成 P3HT 浓度为 20 mg · mL⁻¹ 的溶液。P3HT:PCBM 混合溶液被旋涂到 PEDOT:PSS 层上形成 130 nm 厚的薄膜,然后在 120 °C 下退火 15 min。最后,在真空镀膜机中蒸镀上银、LiF 和 Al,真空腔体基体气压为 5 × 10⁻⁷ Torr。PSC 电池面积为 0.1 cm²。P3HT:PCBM 混合薄膜的制备过程以及电池测试过程都在空气中进行。在大气气氛和 AM1.5G 100 mW · cm⁻² 模拟太阳光下测试聚合物太阳能电池的电流电压特性曲线。

2 结果和讨论

纳米结构金属膜和金属粒子产生表面等离子体共振效应通常与其形状、尺寸、组分和周边介质等因素相关^[13, 20]。图 1(a) 显示了纳米结构银膜的消光光谱与其厚度关系。银膜通过真空热蒸发系统热蒸发获得。当银膜厚度低于 15 nm 以下,银膜通常表现为非连续、类似纳米织状结构薄膜,故小于该厚度下银膜被称为织状纳米银膜^[21]。从图可以看出,银膜的消光光谱随银膜厚度增加而红移,这是因为织状纳米银膜厚度增加以及银膜纳米结构间表面等离子体效应相互作用增强都可致光谱吸收红移。图 1(b) 是银膜与铝膜之间插入不同厚度 LiF 层后的复合薄膜的消光光谱。LiF 厚度增加,银膜的消光光谱逐渐增加和红移,这表明银膜产生的表面等离子体共振能随 LiF 层厚度增加,其耗散到铝膜上的共振能量逐渐得到抑制。这将有利于银膜产生的表面等离子体共振能传递到 PSC 电池中光活性层,增加光活性层的光吸收。该结果意味着优化的 Ag/LiF/Al 阴极结构有可能使 PSC 电池中织状纳米银膜保持着理想的表面等离子体共振特性,达到增加 PSC 电池的光吸收和光电流的目的。

为了研究引入 Ag/LiF/Al 阴极结构对 PSC 性能影响,我们制备了插入不同银膜厚度的 PSC 电池。图 2 是不同类型下 PSC 电池电流电压曲线。当银膜厚度为 4 nm 时,该 PSC 光电流为 13.56 mA · cm⁻²,而参比电池光电流为 10.9 mA · cm⁻²,该银膜修饰的 PSC 光电池要比参比电池高 20% 以上。银膜修饰的 PSC 光电流增加是不能简单归结为银膜产生的表面等离子体共振效应导致的。PSC 电池的光电转换效率(IPCE)变化是证明银膜产生的表面等离子体效应对电池光电流影响的直接证据^[13]。图 3(a) 是银膜修饰的 PSC 电池

以及参考电池光电转换效率曲线。图 3(b) 是以参考电池光电转换效率曲线为基准线,银膜修饰 PSC 电池的相对光电转换效率曲线。从曲线可以看出,银膜修饰 PSC 电池相对光电转换效率曲线与银膜的消光光谱比较匹配,这表明银膜产生的表面等离子体效应确实对增加电池光电流有很好效果。

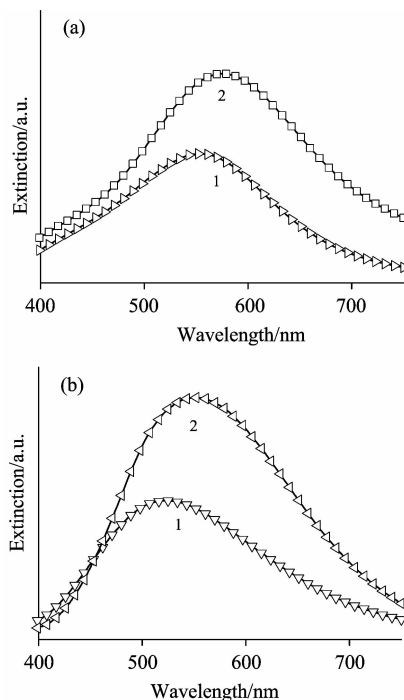


Fig. 1 Extinction spectra of thin films relevant to the PSC structures

(a): Thin films of Ag with thickness: 2 nm(1); 4 nm(2); (b): Ag4/LiF1/Al18(1) and Ag4/LiF4/Al18(2) where the numbers denote average layer thickness in nm

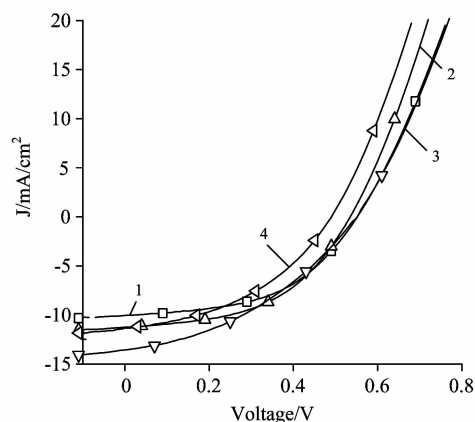


Fig. 2 Current-voltage characteristics of PSCs representing each distinct structure in the dark (a) and illumination (b). The cathode composition is 150 nm Al on top of LiF1.5(1), Ag2/LiF1.5(2), Al4/LiF1.5(3) and Ag6/LiF1.5(4). The numbers denote average layer thickness in nm

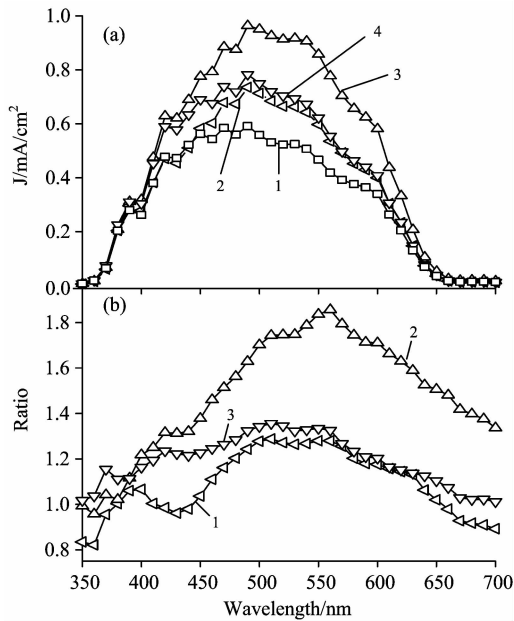


Fig. 3 (a) Spectrally resolved photocurrent for several of PSC structures. The cathode composition is 150 nm Al on top of LiF1.5 (1), Ag2/LiF1.5 (2), Al4/LiF1.5 (3) and Ag6/LiF1.5 (4). (b) photocurrent versus wavelength relative to photocurrent of the PSC without Ag. Curves showing the ratio of photocurrent for PSCs with Ag2 (1), Ag4 (2) and Ag6 (3) divided by that for PSC only LiF1.5. The numbers denote average layer thickness in nm

表1给出了PSC电池的相关参数。从表可知,银膜修饰PSC电池增加了光电流,但是电池效率并没有增加。银膜修饰后的PSC电池填充因子(FF)、开路电压(V_{oc})和能量转换效率都比参比电池低。这表明,PSC电池结构设计中,单纯提高电池光电流而降低其他参数如填充因子和开路电压品质,无法提高电池效率。为了查明电池填充因子和开路电压降低的原因,PSC电池的串联电阻(R_s)和并联电阻(R_p)分别在电流电压曲线1.4和0 V位置点上求斜率得到。经银膜修饰的PSC电池的串联电阻并没有比参考电池电压明显增加,这说明电池填充因子和开路电压增加不能归因于电池串联电阻变化。但是,银膜修饰电池的并联电阻比参考电池下降四倍。电池并联电阻极大下降,很可能是因为银膜存在,使得电池产生载流子在银膜表面复合概率极大增加,从而降低电池的填充因子和开路电压^[14, 22],更具体原因有待进一步研究。

3 结论

总之,我们实现了纳米结构银膜修饰PSC电池的光电流密度比参考电池高20%以上,电池的光电转换效率曲线证明银膜产生的表面等离子体效应是提高电池光电流主要原因。在活性层与阴极之间插入银膜结构,极大增加了电池产生的载流子在银膜表面复合概率,导致电池填充因子和开路电压下降,从而降低了电池能量转换效率。实验结果表明,引入银膜等金属薄膜时,在利用其表面等离子体效应增加电池光吸收同时,也需要很好克服载流子在金属表面复合等负面因素,才能最终提高电池效率。

Table 1 PSCs parameters: short circuit current density (J_{sc} , V_{oc} , FF, PEC; series resistance (R_s) and parallel resistance (R_p). R_s and R_p were calculated from $I-V$ curves in dark and illumination conditions. The cathode compositions are LiF/Al and Ag/LiF/Al, respectively. The numbers denote average layer thickness in nm

Cathode	100 mW · cm ⁻²						Dark	
	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	V_{oc}/V	FF/%	PCE/%	$R_s/(\Omega \cdot cm^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot cm^{-2})$	$R_s/(\Omega \cdot cm^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot cm^{-2})$
LiF(1.5)	10.9	0.56	0.50	3.04	5.4	444	5.66	9 960
Ag2/LiF1.5	11.24	0.53	0.50	2.97	4.5	339	4.8	2 290
Ag4/LiF1.5	13.56	0.54	0.40	2.92	6.3	181	6.3	1 690
Ag6/LiF1.5	11.34	0.49	0.43	2.39	4.7	167	5.1	2 018

References

- [1] Krebs F C. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93(4): 394.
- [2] Mayer A C, Scully S R, Hardin B E, et al. Materials Today, 2007, 10(11): 28.
- [3] Dennler G, Scharber M C, Brabec C J. Advanced Materials, 2009, 21(13): 1323.
- [4] ZHOU Jian-ping, CHEN Xiao-hong, XU Zheng(周建萍, 陈晓红, 徐征). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2011, 31(10): 2684.
- [5] Li G, Shrotriya V, Huang J, et al. Nature Materials, 2005, 4(11): 864.
- [6] Campoy-Quiles M, Ferenczi T, Agostinelli T, et al. Nature Materials, 2008, 7(2): 158.
- [7] Chen H Y, Hou J, Zhang S, et al. Nature Photonics, 2009, 3(11): 649.
- [8] Park S H, Roy A, Beaupr S, et al. Nature Photonics, 2009, 3(5): 297.
- [9] Chen F C, Wu J L, Lee C L, et al. Applied Physics Letters, 2009, 95: 013305.

- [10] Taton T A, Mirkin C A, Letsinger R L. *Science*, 2000, 289(5485): 1757.
- [11] Kim S S, Na S I, Jo J, et al. *Applied Physics Letters*, 2008, 93: 073307.
- [12] Reilly Iii T H, van de Lagemaat J, Tenent R C, et al. *Applied Physics Letters*, 2008, 92: 243304.
- [13] Chen X, Zhao C, Rothberg L, et al. *Applied Physics Letters*, 2008, 93: 123302.
- [14] Yoon W J, Jung K Y, Liu J, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(2): 128.
- [15] Park H J, Vak D, Noh Y Y, et al. *Applied Physics Letters*, 2007, 90: 161107.
- [16] Stuart H R, Hall D G. *Applied Physics Letters*, 1996, 69: 2327.
- [17] Jeong J A, Kim H K. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(10): 1801.
- [18] Pan S, Rothberg L J. *Proceedings of SPIE*, 2007, 6641: 664109.
- [19] Morfa A J, Rowlen K L, Reilly Iii T H, et al. *Applied Physics Letters*, 2008, 92: 013504.
- [20] Garcia M A. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44: 283001.
- [21] Doron-Mor I, Barkay Z, Filip-Granit N, et al. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(18): 3476.
- [22] Topp K, Borchert H, Johnen F, et al. *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114(11): 3981.

Influence of Composite Cathode of Ag/LiF/Al on the Performance of P3HT : PCBM Solar Cells

ZHOU Jian-ping¹, CHEN Xiao-hong^{2*}, XU Zheng³

1. School of Power and Automation Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China
2. Engineering Research Center for Nanophotonics & Advanced Instrument, Ministry of Education, and Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China
3. Key Laboratory of Luminescence and Optical Information of Ministry of Education, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

Abstract The improved photocurrent of regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT) and 6,6-phenyl C61-butyric acid methyl-ester (PCBM) based polymer solar cells (PSCs) using LiF and Al cathode, modified with a reasonable thin Ag layer, was demonstrated. Using an optimal 4nm Ag layer-modified electrode gave 20% improved short-circuit photocurrent density over PSCs with only LiF/Al cathode under AM1.5G illumination of $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. The increased short-circuit photocurrent density is ascribed to plasmon enhancement of the polymer absorption by nanotextured Ag film. The fill factor and open voltage of PSCs using Ag/LiF/Al cathode are decreased compared with the control PSCs with only LiF/Al cathode, which result in the decrease in power conversion efficiency of PSCs modified with Ag film. The possible reason for the deteriorated performance of PSCs with Ag/LiF/Al is stronger carrier recombination at nanotextured Ag.

Keywords Polymer solar cells; P3HT : PCBM film; Surface plasmon; Nanotextured Ag film

(Received Jan. 31, 2012; accepted Apr. 17, 2012)

* Corresponding author