

文章编号: 1000-7032(2015)04-0449-05

银纳米颗粒对聚合物太阳能电池性能的提高

林 龙, 邓振波*, 刘贤德

(北京交通大学光电子技术研究所 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

摘要: 采用水溶性银纳米颗粒附着在反型太阳能电池的电子传输层上,用以提高有机太阳能电池的短路电流。所制备的器件结构为ITO/ZnO/Ag NPs/P3HT(Poly 3-hexylthiophene):PC_[60]BM/MoO₃/Ag。其金属银纳米颗粒的表面等离子激元在410 nm处出现了共振吸收峰,半峰全宽约为60 nm。器件的光电流在可见光范围内均有所增加,短路电流相对于标准器件提高了20.2%,光电转化效率相对提高了17.2%。

关键词: 金属银纳米颗粒; 表面等离子激元; P3HT:PC_[60]BM

中图分类号: TM914.4 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20153604.0449

Improvement of Ag NPs to The Performance of Polymer Solar Cells

LIN Long, DENG Zhen-bo*, LIU Xian-de

(Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education,
Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

* Corresponding Author, E-mail: zbdeng@bjtu.edu.cn

Abstract: In order to improve the short-circuit current of the polymer solar cells, water-soluble silver nanoparticles (40 nm) were used to attach on ZnO film which acted as electron transport layer of the device with the structure of ITO/ZnO/AgNPs/P3HT:PC_[60]BM/MoO₃/Ag. The resonance absorption peak of localized surface plasmon resonance (LSPR) of Ag NPs appears at 410 nm and the full width at half maximum (FWHM) is 60 nm. Compared to traditional devices, the short-circuit current of the experiment device increases about 20.2%, and the power conversion efficiency increases about 17.2%.

Key words: Ag NPs; localized surface plasmon resonance; P3HT:PC_[60]BM

1 引 言

如今,随着人类对于清洁能源的重视,有机太阳能电池得到越来越多的关注。因其拥有较低的制作成本,随着制作工艺的逐年改善和光电转化效率的逐年提升^[1-6],其发展前景被大家普遍看好。聚合物太阳能电池作为有机太阳能电池的一种,尽管不如无机太阳能电池的光电转化效率高,

但在科研人员的努力下,接近无机太阳能电池的光电转化效率已指日可待^[7-9]。

金属的表面等离子激元效应被广泛应用于有机太阳能电池领域。最具有代表性的就是金银纳米颗粒,其中银纳米颗粒在电阻率与电子传输等性能上优于金纳米颗粒。金属银纳米颗粒能提高有机太阳能电池的光电转化效率,因为它的金属表面的等离子激元共振可以促进有机太阳能电池活性

层的部分波段的光吸收^[2]。为此,金属纳米颗粒必须置于活性层中或与活性层相接触^[10-11]。现有研究表明,将 AuNPs 和 AgNPs 掺入活性层中可以提高光电流,当活性层与金属纳米颗粒接触时,光的吸收和有机太阳能电池的光电转化效率都会得到提高^[12-15]。

在有机聚合物太阳能电池中,反型结构太阳能电池具有优良的稳定性,而且制备简单、成本较低,其衰减速率优于正型有机太阳能电池^[16-18]。本文以 ZnO 为电子传输层,制备了反型结构的太阳能电池作为实验的参比器件,其中 ZnO 采用溶胶-凝胶法制备。将粒径为 40 nm 的水溶性球状银纳米颗粒旋涂在电子传输层上,与活性层相接触,可以利用金属的表面等离子效应增加光电流进而提高器件的光电转化效率^[19-22]。银纳米颗粒的旋涂选择在旋涂活性层之前,电子传输层之后,其原因有两点:(1)银纳米颗粒的溶剂载体是水,在旋涂活性层之前操作可以避免破坏活性层的结构,与此同时确保光生载流子不被猝灭^[12,15]; (2)可以避免电子传输层的高温退火对银纳米颗粒造成氧化、聚合等不良影响。

2 实 验

图 1 为本文制备的反型太阳能电池器件结构和能级结构示意图。

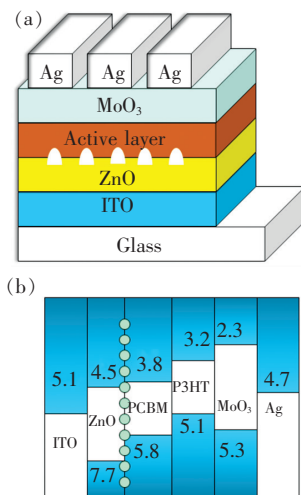


图 1 反型太阳能电池器件的结构图(a)和能级结构示意图(b)

Fig.1 Structure (a) and flat energy band diagram (b) of the inverted polymer solar cells

器件的活性层材料为 P3HT:PC_[60]BM。

P3HT 的分子量为 6 800 g/mol,纯度为 95%,由 Rieke 公司生产。将 P3HT 和 PC_[60]BM 溶于经过滤的邻二氯苯溶剂(DCB)中,其浓度分别为 17 mg/mL。将溶液置于磁力搅拌器中恒温均匀搅拌 6 h,搅拌温度为 50 °C,搅拌转速为 800 r/min,制成 P3HT:PC_[60]BM 活性层标准溶液。

阴极修饰层为溶胶-凝胶法制备的 ZnO。以 Zn(AC)₂·H₂O 为前驱体,乙醇胺为稳定剂,乙二醇甲醚为溶剂配制成溶液,其中 Zn²⁺ 离子的浓度为 0.3 mol/mL,振荡 3 次,时间为 999 s,放置 6 h 后用 0.22 μm 滤纸过滤,即得所需的 ZnO 溶胶。

水溶性银纳米颗粒的粒径为 40 nm,溶液浓度为 0.02 mg/mL,旋涂前在振荡器中振荡备用。所有衬底均选用面电阻为 15 Ω/□ 的 ITO 导电玻璃,经沸水清洗后,用 ITO 清洗剂、去离子水、丙酮、无水乙醇依次在超声波清洗器中清洗,随后用氮气吹干,用紫外灯照射处理 2~3 min。

旋涂在 KW-4A 台式匀胶机上进行。ZnO 溶胶旋涂成膜的转速为 2 000 r/min,时间为 50 s,膜厚约为 30 nm,完成后在大气环境下 200 °C 下退火 1 h。冷却后,在 ZnO 薄膜上滴加银纳米颗粒溶液,旋涂转速分别为 700,1 000,1 500,2 000,3 000 r/min,时间为 50 s。优化器件在该基础上再次滴加水溶性银纳米颗粒,将匀胶机转速调制为 700 r/min,令匀胶机刚达到匀速便停止工作。标准器件在 ZnO 膜层上不滴加银纳米颗粒溶液。将基片在 95 °C 下退火 15 min,冷却后放入手套箱系统,将 P3HT 与 PC_[60]BM 共混活性层溶液滴加到基片上,旋涂转速为 800 r/min,时间为 25 s,厚度约为 180 nm。然后,在 25 °C 下溶剂退火 1 h,在 110 °C 下将残留的 DCB 烘干。用手套箱蒸镀系统 ZZL-U400H 分别蒸镀 10 nm 的 MoO₃ 和 90 nm 的 Ag 电极,MoO₃ 的蒸镀速度为 0.012 nm/s,Ag 电极的蒸镀速度为 1 nm/s。

器件的电流-电压特性由 Keithley2400 数字源表在高纯氮手套箱内测试,样品尺寸为 150 mm × 150 mm,光源为 150 W 的氙灯(波长范围 300~1 100 nm),测试标准为 AM1.5G(100 mW/cm²)。吸收光谱由吸收光谱分析仪 UV21011PC 测试。利用扫描电子显微镜(SEM)与透射电子显微镜(TEM)观测样品的形貌。所有测试均在大气环境下进行。

3 结果与讨论

3.1 Ag 纳米颗粒的表征

首先,对所购买的 Ag 纳米颗粒进行了透射电子显微镜 (Transmission electron microscope, TEM) 表征,如图 2 所示。可以看出 Ag NPs 颗粒大小均匀,粒径约为 40 nm。由于在实验中需要对 Ag NPs 进行 95 °C 下 15 min 的退火,为了观察 Ag NPs 在该过程中是否存在生长、聚合、氧化等现象,我们又对其进行了扫描电子显微镜 (Scanning electron microscope, SEM) 表征。从图 3 可以看出,Ag NPs 在退火后大小没有发生明显变化,

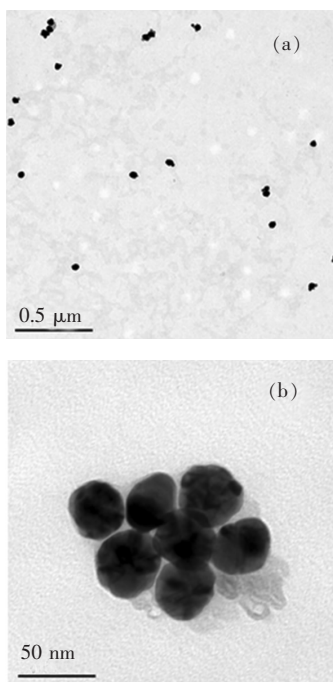


图 2 不同分辨率下的银纳米颗粒的透射电子显微镜图。
(a) 0.5 μm; (b) 50 nm.

Fig. 2 TEM images of Ag NPs under different resolution.
(a) 0.5 μm. (b) 50 nm.

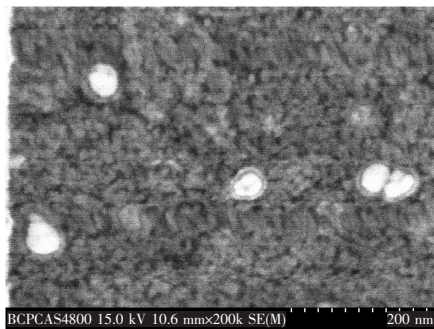


图 3 扫描电子显微镜下的 Ag 纳米颗粒
Fig. 3 SEM image of Ag NPs

没有聚合和氧化现象出现。

3.2 器件的光电性能

图 4 为在 AM 1.5 (100 mW/cm²) 太阳能模拟光源下测得的器件的 *I-V* 特性曲线,各器件的短路电流 (J_{sc})、开路电压 (V_{oc})、填充因子 (FF) 和光电转化效率 (PCE) 列于表 1 中。从表 1 可以看出,不同转速器件的 FF 和 V_{oc} 均无太大变化,说明器件的界面结构变化不大。但随着转速的下降,器件的 J_{sc} 逐渐增加,PCE 也有较明显的提高。优化器件是在 700 r/min 下制备的器件基础上又叠加了一层 Ag NPs,可以看出 J_{sc} 和 PCE 又有所提高,但我们在多次叠加 Ag NPs 后却不再有明显的效果。与标准器件相比,优化器件的光电流提高了 20.2%,光电转化效率提高了 17.2%。

表 1 不同转速制备的 Ag NPs 层器件的光电性能

Table 1 Performances of the devices with Ag NPs layers coated at different spin-speed

器件	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{oc}/V	$FF/\%$	PCE/%
标准器件	7.79	0.57	66.93	2.97
3 000 r/min	8.32	0.57	64.13	3.04
2 000 r/min	8.49	0.58	63.44	3.12
1 500 r/min	9.08	0.56	62.62	3.19
1 000 r/min	9.05	0.56	63.58	3.22
700 r/min	9.13	0.55	65.74	3.30
优化器件	9.36	0.58	64.15	3.48

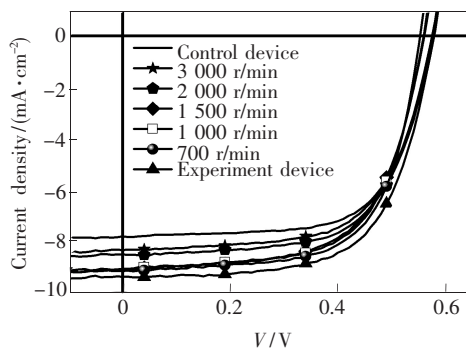


图 4 在 AM1.5G (100 mW · cm⁻²) 标准模拟太阳光源下测试的器件的 *I-V* 曲线

Fig. 4 *I-V* characteristic of the samples under AM1.5G (100 mW · cm⁻²) illumination

3.3 共振吸收峰及其光谱

对 Ag NPs 颗粒进行了紫外-可见吸收测试。由于金属纳米颗粒的表面等离子激元效应,图 5(a) 在 410 nm 左右出现了共振吸收峰,且具有较窄的

半峰全宽(约 60 nm)。

因器件性能的提高主要在于短路电流的增

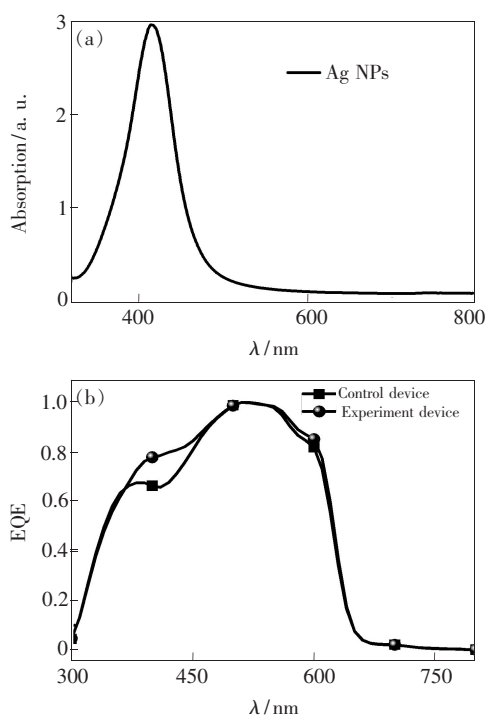


图 5 (a) Ag NPs 的共振吸收光谱;(b) 带有 Ag NPs 层的样品的响应光谱。

Fig. 5 (a) Resonance absorption spectrum of Ag NPs. (b) Response spectrum of the sample with Ag NPs layer.

加,我们对所制备的器件进行了光谱响应测试,如图 5(b)所示。从图中可以看出,样品在 415 nm 处的吸收明显增加,参比器件原本在 410 ~ 420 nm 左右的凹陷基本消失,说明银纳米颗粒的表面等离子共振对电子的传输和散射起到了一定的作用^[20]。

4 结 论

制备了结构为 ITO/ZnO/Ag NPs/P3HT (Poly 3-hexylthiophene): PC_[60]BM/MoO₃/Ag 的反型有机太阳能电池,将水溶性银纳米颗粒附着在 ZnO 电子传输层上,利用银纳米颗粒的表面等离子共振效应提高了器件的短路电流和光电转化效率。银纳米颗粒的表面等离子共振在 410 nm 处出现了共振吸收峰,半峰全宽约为 60 nm。相对于标准器件,样品的短路电流提高了 20.2%,光电转化效率提高了 17.2%。

致谢:感谢北京交通大学理学院邓振波教授、滕枫教授、侯延冰教授、胡煜峰教授提供的指导和帮助;感谢刘贤德同学在实验和文章撰写方面的帮助;感谢吕龙峰博士、李熊博士、朱丽杰博士、王越博士在实验过程中的讨论和指点。

参 考 文 献:

- [1] Chen H Y, Hou J H, Zhang S Q, *et al.* Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency [J]. *Nat. Photon.*, 2009, 3(11):649-653.
- [2] Park S H, Roy S, Beaupré S, *et al.* Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100% [J]. *Nat. Photon.*, 2009, 3(5):297-302.
- [3] Li G, Shrotriya V, Huang J S, *et al.* High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends [J]. *Nat. Mater.*, 2005, 4(11):864-868.
- [4] Ramos A M, Rispen M T, Van Duren J K J, *et al.* Photoinduced electron transfer and photovoltaic devices of a conjugated polymer with pendant fullerenes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123(27):6714-6715.
- [5] Hou J H, Chen H Y, Zhang S Q, *et al.* Synthesis of a low band gap polymer and its application in highly efficient polymer solar cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(43):15586-15587.
- [6] Liu Y, Shen H, Deng Y J. A novel solar cell fabricated with spiral photo-electrode for capturing sunlight 3-dimensionally [J]. *Sci. China Series E: Technol. Sci.*, 2006, 49(6):663-673.
- [7] Dionne J A, Sweatlock L A, Atwater H A, *et al.* Planar metal plasmon waveguides: Frequency-dependent dispersion, propagation, localization, and loss beyond the free electron model [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 72(7):075405-1-5.
- [8] Catchpole K R, Polman A. Design principles for particle plasmon enhanced solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(19):191113-1-3.
- [9] Pillai S, Green M A. Plasmonics for photovoltaic applications [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2010, 94(9):1481-1486.

- [10] Liu K, Bi Y, Qu S C, *et al.* Efficient hybrid plasmonic polymer solar cells with Ag nanoparticle decorated TiO₂ nanorods embedded in the active layer [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(11):6180-6186.
- [11] Wu B, Wu X Y, Guan C, *et al.* Uncovering loss mechanisms in silver nanoparticle-blended plasmonic organic solar cells [J]. *Nat. Commun.*, 2013, 4:2004.
- [12] Atwater H A, Polman A. Plasmonics for improved photovoltaic devices [J]. *Nat. Mater.*, 2010, 9(3):205-213.
- [13] Kim K, Carroll D L. Roles of Au and Ag nanoparticles in efficiency enhancement of poly(3-octylthiophene)/C₆₀ bulk heterojunction photovoltaic devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(20):203113-1-3.
- [14] Wang D H, Park K H, Seo J H, *et al.* Enhanced power conversion efficiency in PCDTBT/PC₇₀BM bulk heterojunction photovoltaic devices with embedded silver nanoparticle clusters [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2011, 1(5):766-770.
- [15] Kim C H, Cha S H, Kim S C, *et al.* Silver nanowire embedded in P3HT:PCBM for high-efficiency hybrid photovoltaic device applications [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(4):3319-3325.
- [16] Olson D C, Pirus J, Collins R T, *et al.* Hybrid photovoltaic devices of polymer and ZnO nanofiber composites [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 496(1):26-29.
- [17] White M S, Olson D C, Shaheen S E, *et al.* Inverted bulk-heterojunction organic photovoltaic device using a solution-derived ZnO underlayer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(14):143517-1-3.
- [18] Park S, Tark S J, Lee J S, *et al.* Effects of intrinsic ZnO buffer layer based on P3HT/PCBM organic solar cells with Al-doped ZnO electrode [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2009, 93(6):1020-1023.
- [19] Fang Y, Hou Y B, Lou Z D, *et al.* Surface plasmonic effect and scattering effect of Au nanorods on the performance of polymer bulk heterojunction solar cells [J]. *Sci. China Technol. Sci.*, 2013, 56(8):1865-1869.
- [20] Fang Y, Hou Y B, Teng F, *et al.* Characterization of nanoscale clusters fabricated by pulsed laser irradiation of thin Au films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, 273:625-631.
- [21] Wu, J L, Chen F C, Hsiao Y S, *et al.* Surface plasmonic effects of metallic nanoparticles on the performance of polymer bulk heterojunction solar cells [J]. *Acs Nano*, 2011, 5(2):959-967.
- [22] Wang H Y, Chen D L, Wei Y J, *et al.* A localized surface plasmon resonance light scattering-based sensing of hydroquinone *via* the formed silver nanoparticles in system [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2011, 79(5):2012-2016.



林龙(1988 -),男,黑龙江铁力人,硕士研究生,2012年于黑龙江大学获得学士学位,主要从事光电子材料与技术方面的研究。
E-mail: 12121650@bjtu.edu.cn



邓振波(1959 -),男,黑龙江明水人,教授,1994年于中国科学院长春物理所获得博士学位,主要从事凝聚态物理、发光材料和器件方面的研究。
E-mail: zbdeng@bjtu.edu.cn