

文章编号: 1000-7032(2011) 12-1266-05

# Ag 纳米颗粒对有机小分子太阳能电池性能的改善

庄陶钧<sup>1,2</sup>, 苏子生<sup>1</sup>, 刘亚东<sup>1,2</sup>, 初 蓓<sup>1\*</sup>, 李文连<sup>1</sup>, 范 翊<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 激发态物理重点实验室 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 在有机小分子太阳能电池 CuPc/C<sub>60</sub> 和 TiOPc/C<sub>60</sub> 的阳极 ITO 表面分别制备了一层 Ag 纳米颗粒, 并采用 MoO<sub>3</sub> 作为阳极缓冲层, 器件的性能均得到有效改善。Ag 纳米颗粒的引入所形成的表面等离子激元共振可显著提高有机光活性层的吸收效率和光生激子的分解效率; 而 MoO<sub>3</sub> 有效抑制了光生激子在有机/金属界面处发生的猝灭, 提高了器件的短路电流, 并保持其它性能不变, 最终提高器件的光电转化效率。

**关键词:** 有机太阳能电池; Ag 纳米颗粒; 表面等离子激元; MoO<sub>3</sub>

中图分类号: O631.23

PACS: 73.50.Pz

PACC: 7360R

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20113212.1266

## 1 引 言

作为第三代太阳能电池的一种, 有机太阳能电池因其具有轻便、低成本、易于制成大面积器件等诸多优点受到国内外学者的普遍关注<sup>[1-3]</sup>。经过多年的研究和发展, 有机太阳能电池的效率得到不断提高。目前, 经美国国家可再生能源实验室认证的有机太阳能电池最高光电转化效率( $\eta$ )是由 Konarka 公司做出的, 已达到 8.3%。然而, 要使有机太阳能电池在与无机太阳能电池的竞争中占有一席之地, 其  $\eta$  仍有待进一步提高。

近年来, 通过在有机太阳能电池中引入金属纳米结构, 利用金属表面等离子激元共振来提升器件效率的方法成为研究的热点。金属表面等离子激元共振, 即入射光场和金属表面的自由电子相互作用而产生的电子集体振荡, 会对光场的分布与传输进行调制, 利用这种对光场的调制和局域增强效应, 能有效提高器件的  $\eta$ <sup>[4-5]</sup>。Morfa 等<sup>[6]</sup>报道了在 P3HT:PCBM 的聚合物太阳能电池的 ITO 阳极与缓冲层 PEDOT:PSS 之间热蒸镀了一层 Ag 纳米颗粒层后, 器件的短路电流( $J_{sc}$ ) 变大,  $\eta$  由 1.3% 提高到 2.2%。而 Kim 等<sup>[7]</sup>则通过

简单快速的脉冲电流电沉积方法在 ITO 阳极表面制备了厚度约为 13 nm 的均匀 Ag 纳米颗粒层, 同样使电池  $\eta$  得到提高。但是, 金属纳米颗粒的表面等离子激元共振效应还很少被用于有机小分子太阳能电池。

虽然金属纳米颗粒的表面等离子激元共振可以提高有机太阳能电池的  $\eta$ , 但是有机光活性层中的光生激子会在有机/金属界面处发生猝灭<sup>[8-9]</sup>, 因此, 必须有效平衡金属纳米颗粒表面等离子激元的增强作用和有机/金属界面处激子猝灭损失。其中一种方法是在金属纳米颗粒与有机光活性层之间加入阳极缓冲层, 这样既能防止光生激子在有机/金属界面处发生猝灭, 又有利于空穴的传输<sup>[9-10]</sup>。然而, 常用的 PEDOT:PSS 缓冲层存在着加速有机活化层老化、电学性质不均一以及其微酸性腐蚀 ITO 表面等缺点, 因此并不是阳极缓冲层的理想材料<sup>[11-12]</sup>。MoO<sub>3</sub> 是一种良好的有机太阳能电池的阳极缓冲层材料, 并可提高器件的稳定性<sup>[13]</sup>, 因此, 有望取代 PEDOT:PSS 用在表面等离子激元增强有机太阳能电池上。

本文在有机小分子太阳能电池的 ITO 阳极上热蒸镀一层 Ag 纳米颗粒, 采用 MoO<sub>3</sub> 作为阳极缓冲层, 使器件的性能得到了有效改善。

收稿日期: 2011-08-12; 修订日期: 2011-09-07

基金项目: 国家自然科学基金(11004187, 61076047, 60877027, 61107082) 资助项目

作者简介: 庄陶钧(1987-), 男, 湖北孝感人, 主要从事有机太阳能电池方面的研究。

E-mail: zhuangtj@126.com

\*: 通讯联系人; E-mail: chub@ciomp.ac.cn, Tel: (0431) 86176345

## 2 实 验

本实验中所有的太阳能电池均采用面电阻为  $10 \Omega/\text{sq}$  的透明 ITO 玻璃作为衬底兼阳极。ITO 衬底先用丙酮、玻璃专用清洁剂反复擦洗,然后用超声进行处理。清洗后的 ITO 导电玻璃再用紫外臭氧处理 15 min,然后快速装入真空沉积系统(镀膜机)中。对镀膜机抽真空使真空度达到  $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  左右,然后用热蒸发的方法依次沉积各功能层。各功能层的厚度和蒸发速率用石英晶振片探头来监测,Ag 层和有机层的蒸发速度为  $0.05 \sim 0.1 \text{ nm/s}$ ,Al 电极的蒸发速率控制在  $0.5 \sim 1 \text{ nm/s}$ 。图 1 为所制备阳极蒸镀有 Ag 纳米颗粒层和  $\text{MoO}_3$  缓冲层的有机太阳能电池的结构。本研究中共制备了 7 个器件,器件结构分别为:

- A1: ITO/CuPc/ $\text{C}_{60}$ /Bphen/Al
- A2: ITO/Ag/CuPc/ $\text{C}_{60}$ /Bphen/Al
- A3: ITO/ $\text{MoO}_3$ /CuPc/ $\text{C}_{60}$ /Bphen/Al
- A4: ITO/Ag/ $\text{MoO}_3$ /CuPc/ $\text{C}_{60}$ /Bphen/Al
- B1: ITO/TiOPc/ $\text{C}_{60}$ /Bphen/Al
- B2: ITO/ $\text{MoO}_3$ /TiOPc/ $\text{C}_{60}$ /Bphen/Al
- B3: ITO/Ag/ $\text{MoO}_3$ /TiOPc/ $\text{C}_{60}$ /Bphen/Al

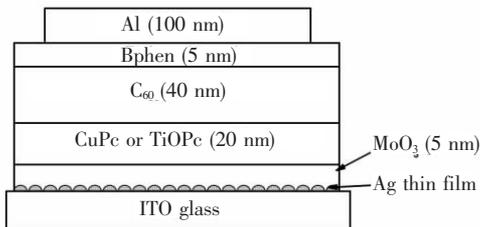


图 1 阳极 ITO 表面蒸镀有 Ag 纳米颗粒的有机太阳能电池结构

Fig. 1 Device structure of the organic solar cells with Ag nanoparticles on ITO anode

其中,CuPc 或 TiOPc 的厚度为 20 nm, $\text{C}_{60}$  的厚度为 40 nm,Bphen 的厚度为 5 nm, $\text{MoO}_3$  的厚度为 5 nm,Ag 的厚度为 2 nm,Al 电极厚度为 100 nm。器件的电流-电压( $J-V$ )特性曲线的测量由 Keithley2400 型数字源表在无光照和光照强度为  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$  的氙灯辐照下室温大气环境中进行。扫描电子显微镜(SEM)照片采用 Hitachi S-4800 场发射 SEM 进行测量。透射光谱和消光光谱采用 Shimadzu UV-3101 PC 光谱仪进行测量。

## 3 结果与讨论

图 2 为 2 nm Ag 在 ITO 表面的 SEM 照片。从图中可以看出,Ag 并没有形成完整的薄膜,而是分立的岛状纳米颗粒,颗粒的直径约为  $10 \sim 20 \text{ nm}$ 。

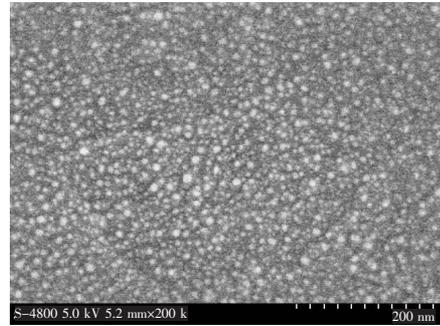


图 2 2 nm Ag 在 ITO 表面的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of 2 nm Ag on ITO

图 3 为 2 nm Ag 在 ITO 表面的透射光谱和消光光谱。从图中可以看出,Ag 纳米颗粒的透射光谱在 498 nm 处有一波谷。相应地,Ag 纳米颗粒的消光光谱在 498 nm 处有一波峰。根据米氏(Mie)理论,当入射光照射到金属纳米粒子上时,在共振频率附近入射光和金属纳米粒子的表面电荷相互作用,激发了表面等离子体并形成强的光吸收和散射,从而在透射光谱和消光光谱中产生明显的共振峰。由此可知,透射光谱和消光光谱中位于 498 nm 处的特征峰来自 Ag 纳米颗粒的表面等离子体共振。

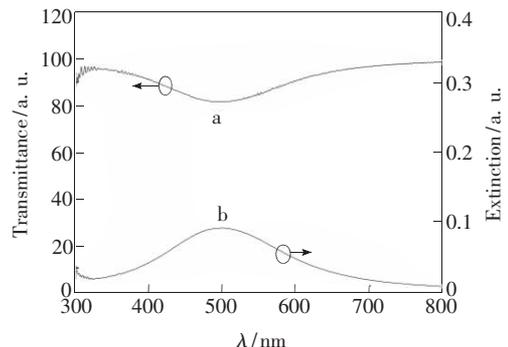


图 3 2 nm Ag 在 ITO 表面的透射光谱 (a) 和消光光谱 (b)

Fig. 3 Transmittance (a) and extinction (b) spectra of 2 nm Ag on ITO

图 4 给出了器件 A1、A2、A3 和 A4 在  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$  的氙灯光照下  $J-V$  特性曲线。表 1 列出了相应器件的各项性能参数。器件 A1 的开路电压( $V_{oc}$ )、

$J_{sc}$ 、填充因子( $FF$ )和 $\eta$ 分别为0.52 V、3.80 mA/cm<sup>2</sup>、0.57和1.12%。在ITO阳极与CuPc层之间只加入2 nm Ag纳米颗粒层的器件A2与A1相比 $J_{sc}$ 大幅减少,仅为2.74 mA/cm<sup>2</sup>,其 $FF$ 及 $V_{oc}$ 略有下降,最终使得效率仅有0.73%。造成这种现象的原因是器件A2中Ag纳米颗粒层与有机层CuPc直接接触,使得有机活性层中大量的光生激子在金属/有机界面产生猝灭,造成光电流损失,且这种损失远大于Ag颗粒表面等离子体激元效应对光电流的提高<sup>[10]</sup>。单独加入MoO<sub>3</sub>缓冲层的器件A3与A1相比, $J_{sc}$ 亦略有下降,其它参数基本保持不变。Hancox等<sup>[14]</sup>也曾观察到类似的结果,他们认为 $J_{sc}$ 的下降是由于CuPc的HOMO能级与MoO<sub>3</sub>不匹配造成空穴收集效率降低而导致的。最后,同时加有Ag纳米颗粒层和MoO<sub>3</sub>缓冲层的器件A4的 $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、 $FF$ 和 $\eta$ 分别为0.53 V、4.06 mA/cm<sup>2</sup>、0.57和1.21%。与A2相比,A4的 $J_{sc}$ 得到大幅提升,显然是因为MoO<sub>3</sub>阳极缓冲层有效阻止了有机光活性层中光生激子在有机/金属界面猝灭<sup>[10]</sup>,从而使A4器件表现出Ag纳米颗粒的增强作用。这进一步证实了在金属纳米颗粒层与有机光活性层之间加入阳极缓冲层的必要性。而与A3相比,A4的 $J_{sc}$ 也得到了提高,并且略高于A1,同时保持了其它参数基本不变。这是由于Ag纳米颗粒的引入,一方面表面等离子体激元共振所产生的散射光与有机光活性层的波导模式发生有效的相互作用,显著提高了器件的吸收效率<sup>[14]</sup>;另一方面,表面等离子体激元共振在Ag纳米颗粒表面附近产生强的电磁场增强,该电磁场可提高有机光活性层中光生激子的分解效率<sup>[15]</sup>。

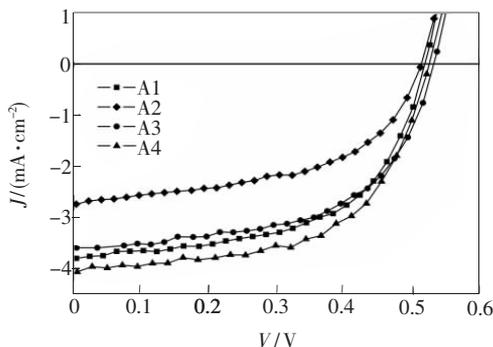


图4 器件A1、A2、A3和A4在光照下的 $J$ - $V$ 特性曲线。

Fig. 4  $J$ - $V$  characteristics of devices A1, A2, A3 and A4 under illumination.

表1 器件A1、A2、A3和A4在光照下的性能参数

Table 1 The performance of devices A1, A2, A3 and A4 under illumination

Device	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$FF$	$\eta/\%$
A1	0.52	3.80	0.57	1.12
A2	0.51	2.74	0.53	0.73
A3	0.53	3.59	0.56	1.07
A4	0.53	4.06	0.57	1.21

最终与A3相比,A4的效率 $\eta$ 提高了约13%;与A1相比,A4的 $\eta$ 也有部分提高。

为了证明Ag纳米颗粒的表面等离子体激元共振不仅仅只能用于CuPc/C<sub>60</sub>器件,本文同时采用TiOPc作为给体材料制备了器件B1、B2和B3。TiOPc的HOMO能级为5.4 eV,较CuPc的HOMO能级(5.2 eV)有所提高,因此与MoO<sub>3</sub>的能级形成良好的匹配,有利于空穴的收集<sup>[14]</sup>,进而有望使蒸镀了Ag纳米颗粒的器件性能得到更明显的改善。图5给出了器件B1、B2和B3在光照下的 $J$ - $V$ 特性曲线。器件相关性能参数列于表2中。器件B1的 $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、 $FF$ 和 $\eta$ 分别为0.52 V、1.99 mA/cm<sup>2</sup>、0.29和0.29%。引入了MoO<sub>3</sub>阳极缓冲层后,器件的 $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 和 $\eta$ 均得到了显著提高,表明对于以TiOPc为给体的电池,MoO<sub>3</sub>是一个性能良好的阳极缓冲层。在MoO<sub>3</sub>缓冲层前加入Ag纳米颗粒后,器件的性能进一步得到提高。器件B3的 $\eta$ 达到0.66%,与B2相比提高了35%,与B1相比提高了128%。以上结果表明,在有机小分子太阳能电池的ITO阳极上引入Ag纳米颗粒,并采用MoO<sub>3</sub>作为阳极缓冲层,可有效提高器件性能。

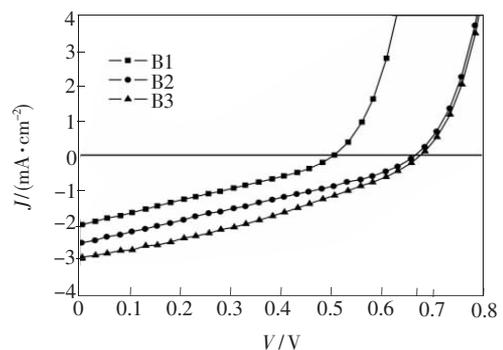


图5 器件B1、B2和B3在光照下的 $J$ - $V$ 特性曲线。

Fig. 5  $J$ - $V$  characteristics of device B1, B2, and B3 under illumination.

表 2 器件 B1、B2 和 B3 在光照下的性能参数

Table 2 The performance of devices B1, B2, and B3 under illumination

Device	$V_{oc}/V$	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$	FF	$\eta/\%$
B1	0.52	1.99	0.29	0.29
B2	0.66	2.51	0.30	0.49
B3	0.67	2.92	0.34	0.66

## 4 结 论

在有机小分子太阳能电池的阳极 ITO 表面

制备了一层 Ag 纳米颗粒,并采用  $MoO_3$  作为阳极缓冲层,可有效提高器件性能。其中,以 TiOPc 为给体的器件性能改善更明显,因为  $MoO_3$  和 TiOPc 的能级匹配更合理。Ag 纳米颗粒的引入所形成的表面等离子激元共振可增强有机光活性层的吸收效率,同时提高光生激子的分解效率。而  $MoO_3$  有效阻止了光生激子在金属纳米颗粒与有机层界面处发生猝灭。相关结构在利用金属纳米颗粒的表面等离子共振提高有机太阳能电池的性能方面具有潜在的应用价值。

## 参 考 文 献:

- [1] Tang C W. Two-layer organic photovoltaic cell [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**(2):183-185.
- [2] Chen H Y, Hou J H, Zhang S Q, et al. Polymer solar cell with enhanced open voltage-circuit and efficiency [J]. *Nat. Photonics*, 2009, **3**(11):649-653.
- [3] Fan Di, Chu Bei, Li Wenlian, et al. Organic film photovoltaic cell with rare-earth complex [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2003, **24**(2):208-210 (in Chinese).
- [4] Hutter E, Fendler J H. Exploitation of localized surface plasmon resonance [J]. *Adv. Mater.*, 2004, **16**(19):1685-1706.
- [5] Westphalen M, Kreibig U, Rostalski J, et al. Metal cluster enhanced organic solar cells [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2000, **61**(1):97-105.
- [6] Morfa A J, Rowlen K L. Plasmon-enhanced solar energy conversion in organic bulk heterojunction photovoltaics [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(1):013504-1-3.
- [7] Kim S S, Na S I, Jo J, et al. Plasmon enhanced performance of organic solar cells using electrodeposited Ag nanoparticles [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(7):073307-1-3.
- [8] Hirose Y, Kahn A, Aristov V, et al. Chemistry and electronic properties of metal-organic semiconductor interfaces: Al, Ti, In, Sn, Ag, and Au on PTCDA [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, **54**(19):13748-13758.
- [9] Peumans P, Bulovic V, Forrest S R. Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(19):2650-2652.
- [10] Lee J, Kim S Y, Kim C, et al. Enhancement of the short circuit current in organic photovoltaic devices with microcavity structures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**(8):083306-1-3.
- [11] de Jong M P, van IJzendoorn L J, de Voigt M J A. Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(14):2255-2257.
- [12] Kemerink M, Timpanaro S, de Kok M M, et al. Three-dimensional inhomogeneities in PEDOT:PSS films [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(49):18820-18825.
- [13] Hancox I, Sullivan P, Chauhan K V, et al. The effect of a  $MoO_3$  hole-extracting layer on the performance of organic photovoltaic cells based on small molecule planar heterojunctions [J]. *Org. Electron.*, 2010, **11**(12):2019-2025.
- [14] Tvingstedt K, Persson N K, Inganäs O. Surface Plasmon increase absorption in polymer photovoltaic cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(11):113514-1-3.
- [15] Chen F C, Wu J L, Lee C L, et al. Plasmonic-enhanced polymer photovoltaic devices incorporating solution-processable metal nanoparticles [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(1):013305-1-3.

## Enhanced Performance of Small Molecular Weight Organic Solar Cells by Incorporating Ag Nanoparticles

ZHUANG Tao-jun<sup>1,2</sup>, SU Zi-sheng<sup>1</sup>, LIU Ya-dong<sup>1,2</sup>, CHU Bei<sup>1</sup>, LI Wen-lian<sup>1</sup>, FAN Yi<sup>1</sup>

(1. Key laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** Enhanced performance of small molecular weight organic solar cells based on CuPc/C<sub>60</sub> and TiOPc/C<sub>60</sub> with Ag nanoparticles fabricated on the ITO anode and MoO<sub>3</sub> as the anode buffer layer has been demonstrated. Surface plasmon induced by the incorporation of Ag nanoparticles results in the increased absorption efficiency and photogenerated exciton dissociation probability of the photoactive layers. Meanwhile, the quenching of the photogenerated excitons at the organic/metal interface can be successfully restricted by the MoO<sub>3</sub> anode buffer layer. Consequently, the short-circuit current is improved and the other parameters maintain unaffected, which leads to an enhanced power conversion efficiency of the devices.

**Key words:** organic solar cell; Ag nanoparticle; surface plasmon; MoO<sub>3</sub>

**CLC number:** O631.23

**PACS:** 73.50.Pz

**PACC:** 7360R

**Document code:** A

**DOI:** 10.3788/fgxb20113212.1266