

01.1;07;09.4

Повышение эффективности органических солнечных элементов с помощью плазмонных наночастиц

© Р.Ш. Ихсанов, И.Е. Проценко, А.В. Усков

Научно-исследовательский институт приборов госкорпорации „Росатом“,
Лыткарино, Московская область
Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва
ООО „Плазмоника“, Сколково, Московская область
E-mail: ihsanov_renat@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 декабря 2012 г.

С помощью численного моделирования показано, что при введении алюминиевых наночастиц в один из слоев органического солнечного элемента с объемным гетеропереходом происходит увеличение скорости генерации экситонов в активном слое элемента. Расчеты поглощения в солнечном элементе, проведенные в приближении эффективного показателя преломления по модели Максвелла–Гарнета, дают максимальную относительную величину увеличения скорости генерации экситонов $\sim 4\%$.

В последние годы органические солнечные элементы (ОСЭ) благодаря их низкой стоимости и простоте производства привлекают пристальное внимание исследователей как возможная альтернатива кремниевым солнечным элементам [1]. Их эффективность резко возросла благодаря изобретению ОСЭ с объемным гетеропереходом [2], в которых материалы донора (полимер) и акцептора (производная фуллерена) смешаны в виде композита и формируют тонкую пленку, помещенную между электродами [3]. Одним из наиболее эффективных полимер-фуллереновых композитов является смесь из поли[3-гексил-

тиофена] (РЗНТ) и высокорастворимого метанофуллера C_{60} (PCBM) в массовом соотношении 1:1. Однако достигнутый КПД такого ОСЭ составляет $\sim 4\%$ [4], в то время как для широкого коммерческого использования ОСЭ требуется КПД $\sim 8-10\%$ [5]. Популярным на сегодняшний день направлением увеличения КПД ОСЭ является использование неорганических наночастиц [6,7], в частности введение металлических наночастиц в прозрачный полимерный электрод, прилегающий к активному (светочувствительному) слою ОСЭ. Эксперименты [8,9] показывают увеличение КПД ОСЭ в результате введения серебряных наночастиц в PEDOT:PSS на 10–20% от исходного. В литературе существуют различные точки зрения на механизм этого явления [8,9], в данной работе мы исследуем изменение КПД ОСЭ из-за влияния металлических наночастиц на оптические свойства ОСЭ, в который они вводятся. Эффективный показатель преломления слоя ОСЭ с наночастицами описывается в рамках модели Максвелла–Гарнета [10].

Исследуемый элемент состоит из слоев (со стороны падения света): подложка (стекло); прозрачный электрод (ITO); прозрачный электрод (PEDOT:PSS); активный слой (РЗНТ:PCBM); электрод (Al). Металлические наночастицы включены в электрод, изготовленный и PEDOT:PSS — поли(3,4-этилендиокситиофен), допированный поли(стиролсульфонатом). В [11] показано, что спектральное положение максимумов темпа генерации экситонов в фотовольтаической ячейке слабо изменяется с изменением толщины слоев ячейки. Интерференция света влияет только на величину этих максимумов, поэтому все расчеты проведены нами для фиксированных типичных толщин слоев ОСЭ: подложка — 1 mm, электрод (ITO) — 100 nm, электрод (PEDOT:PSS) — 40 nm, активный слой — 150 nm, электрод (Al) — 70 nm.

Несмотря на наличие трехмерных методов расчета оптических полей и поглощения в ОСЭ [12], наиболее распространенным на настоящий момент является метод матриц переноса (transfer matrix method) [13]. Он исходит из представления ОСЭ в виде набора плоских слоев, каждый со своим постоянным показателем преломления, и дает алгоритм нахождения пространственного распределения электрического светового поля $E(\lambda, z)$ в слоистой структуре (z — пространственная координата поперек слоев ОСЭ) при падении на нее плоской электромагнитной волны с длиной волны λ [13]. Интенсивность

света $P_\lambda(z)$ внутри ОСЭ может быть записана как

$$P_\lambda(z) = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 n(z) |E(\lambda, z)|^2, \quad (1)$$

где ε_0 — диэлектрическая постоянная вакуума; $n(z)$ — показатель преломления слоя; c — скорость света в вакууме. Удельная поглощенная мощность излучения длины волны λ имеет вид [13]

$$Q_\lambda(z) = \alpha(z, \lambda) P_\lambda(z), \quad (2)$$

где $\alpha(z, \lambda) = \frac{4\pi\kappa_\lambda(z)}{\lambda}$ — коэффициент поглощения; $\kappa_\lambda(z)$ — коэффициент экстинкции. Генерация фототока происходит при поглощении света в активном слое ОСЭ. Поглощение в активном слое ОСЭ света длиной волны λ определим как

$$A_{act}(\lambda) = \int_{act} Q_\lambda(z) dz / P_0, \quad (3)$$

где P_0 — интенсивность света на входе в ОСЭ, а интегрирование по координате проводится поперек активного слоя. Очевидно, что $0 < A_{act}(\lambda) \leq 1$, а $A_{act}(\lambda) = 1$ означает полное поглощение. Скорость (темп) генерации экситонов в активном слое ОСЭ (пропорциональная скорости генерации свободных носителей) [13]:

$$G_{ex} = \int_{act} \left(\int_0^\infty S(\lambda) \gamma(\lambda) \frac{\lambda}{hc} Q_\lambda(z) d\lambda \right) dz, \quad (4)$$

где $\gamma(\lambda)$ — эффективность конверсии фотон-экситон; h — постоянная Планка; $S(\lambda)$ — спектральная плотность интенсивности солнечного излучения с нормировкой $\int_0^\infty S(\lambda) d\lambda = 1$ (использован табулированный спектр AM1.5G [14]). Для активного слоя, состоящего из смеси РЗНТ:РСВМ, обычно полагают [13]

$$\gamma(\lambda) = \begin{cases} 0, & h\nu_\lambda < E_g \\ 1, & h\nu_\lambda \geq E_g \end{cases},$$

где $\nu_\lambda = c/\lambda$; $E_g = 1.85$ eV [5].

Мы предполагаем, что серебряные или алюминиевые наночастицы помещены в слой PEDOT:PSS. Приближение эффективно-го показателя преломления для этого слоя позволяет учесть влияние наночастиц на поглощение света, оставаясь в рамках простой оптической модели ОСЭ. Комплексный показатель преломления $\tilde{n}_{mix}(\lambda) = n_{mix}(\lambda) + i\kappa_{mix}(\lambda)$ слоя из „матрицы“ PEDOT:PSS и сферических металлических наночастиц есть $\tilde{n}_{mix}(\lambda) = \sqrt{\varepsilon_{mix}(\lambda)}$, где эффективная диэлектрическая проницаемость композитного материала $\varepsilon_{mix}(\lambda)$, согласно модели Максвелла–Гарнета [10]:

$$\varepsilon_{mix}(\lambda) = \varepsilon_m(\lambda) \frac{1 + 2F(\lambda, \eta)}{1 - F(\lambda, \eta)}, \quad (5)$$

$F(\lambda, \eta) = \eta \frac{\varepsilon_b(\lambda) - \varepsilon_m(\lambda)}{\varepsilon_b(\lambda) + 2\varepsilon_m(\lambda)}$; η — объемная доля наночастиц; $\varepsilon_m(\lambda)$ и $\varepsilon_b(\lambda)$ — комплексные диэлектрические проницаемости полимерной матрицы и вещества наночастиц. Численные значения $\varepsilon_m(\lambda)$ для PEDOT:PSS и $\varepsilon_b(\lambda)$ для серебра и алюминия определялись из базы данных SETFOS [15]. На рис. 1 представлены зависимости показателя преломления $n_{mix}(\lambda)$ и коэффициента экстинкции $\kappa_{mix}(\lambda)$ PEDOT:PSS со сферическими серебряными и алюминиевыми наночастицами. Видно, что для серебра при $\lambda \approx 400$ nm (кривая 2'), а для алюминия при $\lambda \approx 200$ nm (кривая 3') в $\kappa_{mix}(\lambda)$ имеет место пик, обусловленный плазмонными колебаниями в наночастицах, а в $n_{mix}(\lambda)$ — характерная резонансная особенность в виде аномальной дисперсии (кривые 2 и 3).

На рис. 2 показано поглощение A_{act} в активном слое ОСЭ в зависимости от длины волны света. Как видно из рисунка, если пик плазмонного резонанса наночастиц в слое PEDOT:PSS находится внутри полосы поглощения активного слоя ОСЭ (случай серебряных наночастиц, кривая 2), то увеличение поглощения света происходит в самом электроде с наночастицами, а в активной области наблюдается соответственно снижение поглощения в области плазмонного резонанса. Но вне плазмонного резонанса поглощения — на участке от 500 до 650 nm, наблюдается некоторое повышение поглощения в активном слое. Это вызвано изменением коэффициента преломления в этой спектральной области, что тоже является проявлением плазмонного эффекта в наночастицах. Важно, что это изменение коэффициента преломления композита электрода имеет место в спектральной области, где поглощение на плазмонном резонансе уже практически отсутствует — ср. кривые 2 и 2' на рис. 1.

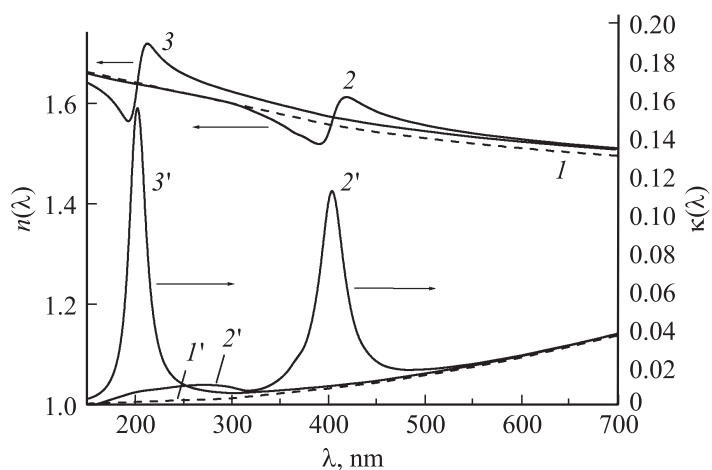


Рис. 1. Спектры показателя преломления $n_{mix}(\lambda)$ (кривые 1–3) и коэффициента экстинкции $\kappa_{mix}(\lambda)$ (кривые 1'–3') композита „PEDOT:PSS + наночастицы“ при $\eta = 0$ (кривые 1 и 1'), при $\eta = 0.5\%$ для наночастиц Ag (кривые 2 и 2') и при $\eta = 0.5\%$ для наночастиц Al (кривые 3 и 3').

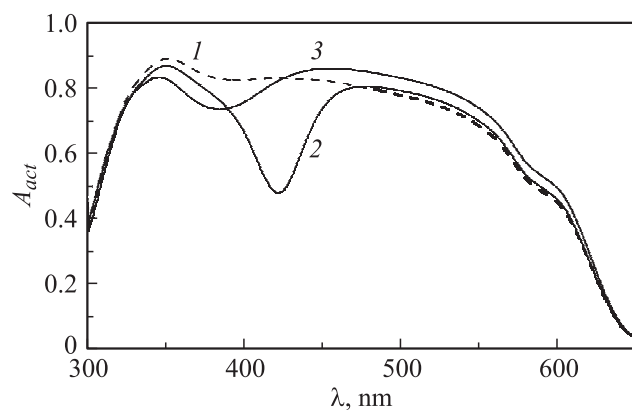


Рис. 2. Спектр поглощения активной области СЭ: 1 — ОСЭ без наночастиц; 2 — PEDOT:PSS с серебряными наночастицами ($\eta = 2\%$); 3 — PEDOT:PSS с алюминиевыми наночастицами ($\eta = 10\%$).

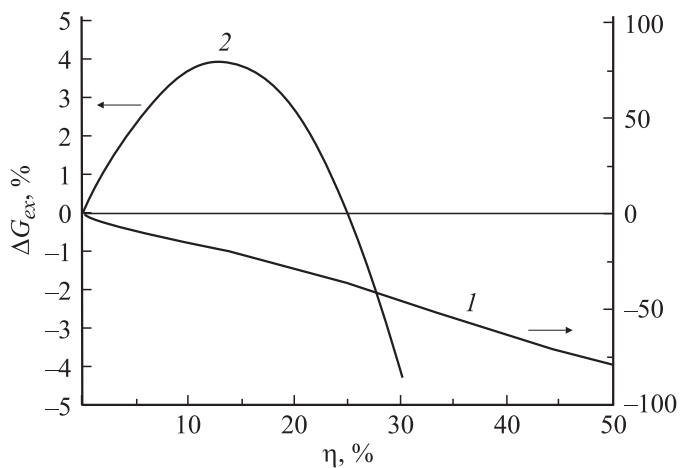


Рис. 3. Относительное увеличение скорости генерации экситонов как функция объемной концентрации наночастиц в PEDOT:PSS: 1 — серебряные наночастицы; 2 — алюминиевые наночастицы.

В связи с этим возникает идея использовать для наночастиц другой материал, для которого пик плазмонного поглощения сдвинут в ультрафиолетовую область, тогда как плазмонная модификация коэффициента преломления композита покрывает полосу поглощения активного слоя ОСЭ. Таким материалом является алюминий, потому что пик плазмонного резонанса композита „PEDOT:PSS + наночастицы алюминия“ находится на длине волны ~ 200 nm (рис. 1, кривые 3 и 3'). Как показывают расчеты, если в слой PEDOT:PSS помещены наночастицы алюминия, то поглощение в фоточувствительном слое ОСЭ увеличивается уже в интервале от 370 до 650 nm (ср. кривые 1 и 3 на рис. 2).

Для исследования влияния объемной концентрации наночастиц η на увеличение фотогенерации удобно ввести относительное увеличение скорости генерации экситонов $\Delta G_{ex}(\eta) = 100 \cdot [G_{ex}(\eta) - G_{ex}(0)]/G_{ex}(\eta)$ (рис. 3). Как видно из рис. 3, получить положительное ΔG_{ex} для серебра не удастся ни при каких η (кривая 1), а для алюминия положительное ΔG_{ex} достигается в интервале концентраций от 0 до 25% (кривая 2). Максимальное ΔG_{ex} ($\sim 4\%$) достигается при $\eta \approx 13\%$.

Таким образом, расчеты, выполненные нами в приближении эффективного показателя преломления по модели Максвелла–Гарнета для случая наночастиц алюминия, показывают максимальное увеличение скорости генерации свободных носителей в активном слое СЭ на 4% для объемной доли наночастиц $\sim 13\%$. Этот слой действует как просветляющее покрытие, показатель преломления которого оптимизирован введением туда наночастиц. Поэтому алюминиевые наночастицы могут оказаться более эффективными для применения в плазмонной фотовольтаике в сравнении с традиционно исследуемыми золотыми и серебряными наночастицами. Наши оценки показывают, что оптические свойства серебряных наночастиц приводят к падению эффективности СЭ, поэтому наблюдаемое в экспериментах [8,9] увеличение эффективности связано, скорее всего, либо с „ближними“ полями в окрестности наночастиц, либо с влиянием наночастиц на транспорт носителей. Отметим, что предложение использовать наночастицы Al для повышения эффективности кремниевых неорганических СЭ было сделано в [16].

Список литературы

- [1] *Krebs F.C.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2009. V. 93. P. 394–412.
- [2] *Li G., Shrotriya V., Huang J.S.* et al. // Nat. Mater. 2005. V. 4. P. 864–868.
- [3] *Yu G., Heeger A.J.* // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. P. 4510–4515.
- [4] *Koster L.J.A., Mihailescu V.D., Blom P.W.M.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. N 9. P. 093 511-3.
- [5] *Dennler G., Scharber M.C., Brabec C.* // J. Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 1323–1338.
- [6] *Паращук Д.Ю., Кокорин А.И.* // Рос. хим. журн. 2008. Т. LII. № 6. С. 107–117.
- [7] *Трошин П.А., Любовская Р.Н., Разумов В.Ф.* // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 56–77.
- [8] *Fung D.D.S., Qiao L., Choy W.C.* et al. // Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 16 349–16 356.
- [9] *Kalfagiannis N., Karagiannidis P.G., Putsalidis C.* et al. // Sol. Energ. Mat. Sol. Cells. 2012. V. 104. P. 165–174.
- [10] *Ораевский А.Н., Проценко И.Е.* // Квантовая электроника. 2001. Т. 31. № 3. С. 252–256.
- [11] *Филиппов В.В., Шулицкий Б.Г.* // Журн. прикладной спектроскопии. Т. 7. № 22. С. 285–291.

- [12] *Дифракционная нанофотоника* / Под ред. В.А. Сойфера. М.: Физматлит, 2011. 680 с.
- [13] *Sievers D.W., Shrotriya V., Yang Y.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 114 509–7.
- [14] <http://rredc.nrel.gov/solar>.
- [15] Semiconducting thin film optics simulator (SETFOS). <www.fluxim.com>.
- [16] *Pors A., Uskov A.V., Willatzen M., Protsenko I.E.* // Opt. Comm. 2011. V. 284. P. 2226.