

文章编号: 1000-7032(2011)11-1176-05

F_{16} CuPc 作为阳极缓冲层对有机太阳能电池性能的显著改善

刘亚东^{1,2}, 苏子生¹, 庄陶钧^{1,2}, 初 蓓^{1*}, 李文连¹

(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: 采用 F_{16} CuPc 作为有机太阳能电池的阳极缓冲层可使器件的性能得到显著提高。 F_{16} CuPc 的引入,一方面可以实现 CuPc 分子的定向生长,从而改善 CuPc 薄膜的结晶度,提高其空穴迁移率;另一方面在 F_{16} CuPc/CuPc 界面处可形成偶极层,改善空穴的输出效率。以上两个作用有效提高了器件的载流子收集效率,降低了器件的串联电阻和光生载流子复合几率,从而提高了器件的短路电流和填充因子。同时, F_{16} CuPc 的引入使器件的内建电场增大,提高了器件的开路电压。

关键词: 阳极缓冲层; CuPc; F_{16} CuPc; 结晶度

中图分类号: O631.23

PACS: 73.50.Pz

PACC: 7360R

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20113211.1176

1 引 言

太阳能电池可以将太阳辐射的光能直接转化成电能,从而满足人们对于能源的需求。有机太阳能电池因其材料价廉、制作工艺简单、容易集成在柔性衬底上等优点而受到越来越多的关注与研究^[1]。随着人们对有机太阳能电池机理认识的不断深入和材料性能的不断提升,有机太阳能电池的性能不断取得突破。目前,所报道的有机太阳能电池的光电转化效率(η_{ext})已经达到了 8% 左右,但是,若要实际应用,其效率还需进一步提高。

采用阳极缓冲层是改善有机太阳能电池性能的一个有效手段。常用的阳极缓冲层包括 MoO_3 ^[2]、 WO_3 ^[3]、 V_2O_5 ^[4] 和 PEDOT: PSS^[5]。 F_{16} CuPc 是有机场效应晶体管(OTFT)领域常用的 n 型材料,具有高的电子迁移率($0.11 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[6]、宽的光谱吸收($550 \sim 850 \text{ nm}$)^[7]、良好的热稳定性^[8]。Di 等^[9]曾将 F_{16} CuPc 作为有机发光二极管的阳极缓冲层,使器件的起亮电压显著降低。Dai 等^[10]曾将 F_{16} CuPc 作为有机太阳能电池的阳极缓冲层,器件结构为 ITO/ F_{16} CuPc/ZnPc/ C_{60} /

Al,器件的性能得到了显著提高。他们认为 F_{16} CuPc 和 ZnPc 接触形成界面偶极层,从而使器件的空穴输出效率提高。事实上, F_{16} CuPc 的引入除了改变 ITO/ZnPc 的界面特性外,ZnPc 薄膜的物理、化学特性可能也会受到影响。

本文将 F_{16} CuPc 用作有机小分子太阳能电池 CuPc/ C_{60} 的阳极缓冲层,发现除了在 F_{16} CuPc/CuPc 界面处形成偶极层外,CuPc 分子还可以在 F_{16} CuPc 上进行取向生长,改善 CuPc 薄膜的有序度,提高其空穴迁移率,从而降低器件的串联电阻(R_s)以及光生载流子复合几率,进而提高器件的短路电流(J_{sc})和填充因子(FF)。同时, F_{16} CuPc 的引入可以增大器件的内建电场,提高器件的开路电压(V_{oc})。

2 实 验

实验所用阳极 ITO 的方块电阻为 $10 \Omega/\square$,所有有机材料均为商业购买,未经进一步提纯。ITO 玻璃在放进真空腔之前经过丙酮、去离子水、丙酮超声清洗各 30 min,再经紫外臭氧处理 15 min。器件采用高真空热蒸发沉积方法制备,真空度为 $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,器件有效面积为 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。

收稿日期: 2011-08-09; 修订日期: 2011-09-07

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

作者简介: 刘亚东(1986-),男,内蒙古包头人,主要从事有机太阳能电池方面的研究。

E-mail: ndyadong@126.com

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

有机材料蒸发速率为 0.1 ~ 0.3 nm/s, Al 阴极蒸发速率为 0.5 ~ 1 nm/s。各层薄膜的沉积速率和厚度由石英晶振膜厚仪监测。器件结构为 ITO/F₁₆CuPc (x nm)/CuPc (20 nm)/C₆₀ (40 nm)/Bphen (5 nm)/Al (100 nm), 其中 x = 0, 1, 2, 3。薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 光谱采用 Rigaku D/M

AX-2500 V 光谱仪进行测量。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 mW/cm² 的氙灯辐照下进行。所有测试均在室温下大气环境中完成。所用有机材料的分子结构与器件能级结构图如图 1 所示。

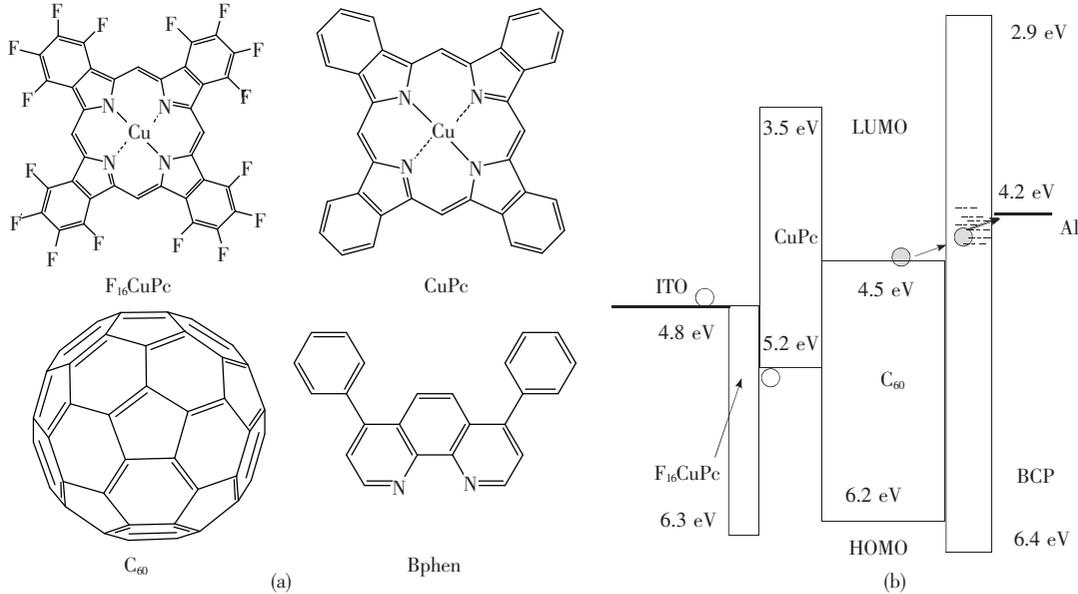


图 1 所用有机材料的分子结构 (a) 与器件能级结构图 (b)

Fig. 1 (a) Molecular structure of the used organic materials and (b) electronic energy level diagram for the OPV cell ITO/F₁₆CuPc/CuPc/C₆₀/Bphen/Al

3 结果与讨论

图 2 为不同 F₁₆CuPc 厚度器件在光照强度为 100 mW/cm² 的氙灯照射下所测得的 J-V 特性曲线。表 1 为不同器件的性能参数。当 F₁₆CuPc 的厚度为 0 时 (对比器件), 器件的 V_{oc}、J_{sc}、FF 和 η_{ext} 分别为 0.440 V、4.04 mA/cm²、0.55 和 0.97%。由于采用了 F₁₆CuPc 作为器件的阳极缓冲

表 1 不同 F₁₆CuPc 厚度器件的性能参数

Table 1 The performance of the devices with different F₁₆CuPc thickness

F ₁₆ CuPc 厚度/nm	J _{sc} / (mA · cm ⁻²)	V _{oc} / V	FF	η _{ext} / %	R _s / (Ω · cm ²)
0	4.04	0.440	0.55	0.97	6.8
1	4.88	0.491	0.58	1.39	4.5
2	4.99	0.495	0.60	1.49	3.1
3	4.71	0.491	0.60	1.41	2.4

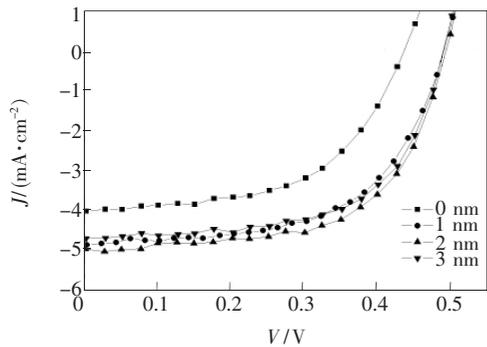


图 2 不同 F₁₆CuPc 厚度器件在光照条件下的 J-V 曲线
Fig. 2 J-V curves of the devices with different F₁₆CuPc thickness

层 器件的 V_{oc} 得到显著提高, 由 0.440 V 提高到约 0.490 V。同时 随着 F₁₆CuPc 厚度从 0 增大到 3 nm, 器件的 FF 也逐渐提高, 由 0.55 提高到 0.60。而器件的 J_{sc} 随着 F₁₆CuPc 厚度的增加先逐渐增大, 当其厚度为 2 nm 时达到最大值 4.99 mA/cm², 然后逐渐下降。当 F₁₆CuPc 厚度为 2 nm 时 获得了最大 η_{ext} 为 1.49%, 与对比器件相比提高了约 54%。

为了进一步了解 F₁₆CuPc 的引入对 CuPc 薄

膜的影响,我们对 CuPc 薄膜的 XRD 光谱进行了研究。图 3 为 ITO/ F_{16} CuPc (2 nm)、ITO/CuPc (20 nm) 和 ITO/ F_{16} CuPc (2 nm) / (20 nm) 的 XRD 光谱。从图中可以看出,2 nm F_{16} CuPc 薄膜无明显衍射峰。而在 ITO 上直接热沉积的 CuPc 薄膜在 2θ 角为 7.0° 位置有一弱的衍射峰。该衍射峰来自 CuPc 的 (001) 晶面^[11]。由此可知,薄膜中存在部分 CuPc 多晶。同时可以看出,相比于直接在 ITO 上热沉积的 CuPc 薄膜,在 2 nm F_{16} CuPc 阳极缓冲层修饰的 ITO 上热沉积的 CuPc 薄膜位于 7.0° 的衍射峰强度明显增强,表明 CuPc 薄膜结晶质量显著提高。由此可以推测,以 F_{16} CuPc 作为模板层,可以实现 CuPc 分子的定向生长,提高 CuPc 薄膜中 CuPc 分子堆积的有序度进而提高薄膜的结晶度。

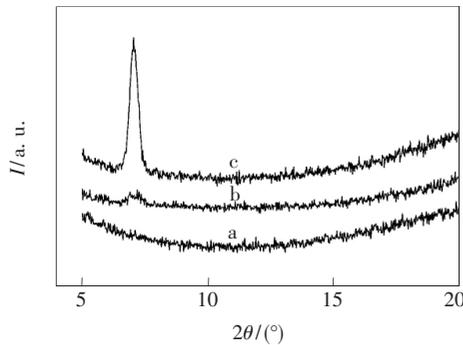


图 3 (a) ITO/ F_{16} CuPc (2 nm); (b) ITO/CuPc (20 nm) 和 (c) ITO/ F_{16} CuPc (2 nm) /CuPc (20 nm) 的 XRD 光谱。

Fig. 3 XRD spectra of the ITO/ F_{16} CuPc (2 nm) (a), ITO/CuPc (20 nm) (b), and ITO/ F_{16} CuPc (2 nm) /CuPc (20 nm) (c) films.

有机太阳能电池的 η_{ext} 主要由 V_{oc} 、 J_{sc} 和 FF 决定。采用 F_{16} CuPc 作为阳极的缓冲层只能改变 F_{16} CuPc/CuPc 界面处 CuPc 的能级结构,而不会影响 CuPc/ C_{60} 界面处的能级结构^[12]。因此,器件 V_{oc} 的提高不是由于给体/受体界面能级结构发生改变所引起的。部分研究表明,有机太阳能电池的 V_{oc} 由器件的内建电场所决定^[13]。器件的内建电场由两电极的功函数差决定,我们实验中所用的 ITO 的功函数为 4.8 eV,而 F_{16} CuPc 的功函数为 5.25 eV^[12]。因此,我们认为器件阳极的功函数在引入 F_{16} CuPc 后得到了提高,进而增大了器件的内建电场,使得 V_{oc} 得到了提高。

光照下,光活性层 CuPc 和 C_{60} 中产生光生激子,激子扩散到给体/受体界面分解后产生空穴和电子,空穴与电子在内建电场的作用下分别向阳极和阴极运动,最后被电极所收集。热沉积 CuPc 薄膜的空穴迁移率为 $7.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ ^[14],而 C_{60} 的电子迁移率为 $5.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ ^[14]。由于 C_{60} 的电子迁移率高于 CuPc 的空穴迁移率,因此 CuPc/ C_{60} 电池的空穴传输和收集效率对器件的 η_{ext} 起到重要的影响。Peumans 等^[11] 对 CuPc/ C_{60} 器件进行退火处理,使 CuPc 的结晶度提高,从而增大了 CuPc 薄膜的空穴迁移率,最终使器件的 η_{ext} 得到了提高。本研究采用 F_{16} CuPc 作为模板层也可以实现 CuPc 分子的定向生长,进而使 CuPc 薄膜结晶度提高。与退火的方法相比,采用模板层的方法更简便易行。同时,在 F_{16} CuPc/CuPc 界面处可形成界面偶极层,从而改善空穴的输出和收集效率。以上两个作用使采用了 F_{16} CuPc 阳极缓冲层的器件的串联电阻显著降低。从表 1 可以看出,随着 F_{16} CuPc 厚度从 0 增大到 3 nm,器件的串联电阻从 $6.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低到 $2.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。由于 CuPc 薄膜的空穴迁移率提高和器件空穴收集效率的改善,器件的 J_{sc} 也得到了提高。另外 CuPc 中聚集的空穴也相应减少,有效降低了光生载流子复合的几率,从而提高了器件的填充因子。器件 V_{oc} 、 J_{sc} 和 FF 性能的改变,使得 η_{ext} 得到显著提高。

4 结 论

采用 F_{16} CuPc 作为有机小分子太阳能电池 CuPc/ C_{60} 的阳极缓冲层可改善器件的性能。当 F_{16} CuPc 的厚度为 2 nm 时,器件的 V_{oc} 、 J_{sc} 、 FF 和 η_{ext} 分别为 0.495 V、4.99 mA/cm²、0.60 和 1.49%,较对比器件有显著提高。研究表明, F_{16} CuPc 的引入,一方面可以实现 CuPc 分子的定向生长,从而改善 CuPc 薄膜的结晶度,提高其空穴迁移率;另一方面在 F_{16} CuPc/CuPc 界面处可形成偶极层,改善空穴的输出效率。以上两个作用有效提高了器件的载流子收集效率,降低了器件的串联电阻和光生载流子的复合几率,从而提高了器件的 J_{sc} 和 FF 。同时, F_{16} CuPc 的引入使器件的内建电场增大,提高了器件的 V_{oc} 。

参 考 文 献:

- [1] Tang C W. Two-layer organic photovoltaic cell [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**(2): 183-185.
- [2] Hancox I, Sullivan P, Chauhan K V, *et al.* The effect of a MoO₃ hole-extracting layer on the performance of organic photovoltaic cells based on small molecule planar heterojunctions [J]. *Org. Electron.*, 2010, **11**(12): 2019-2025.
- [3] Han S, Shin W S, Seo M, *et al.* Improving performance of organic solar cells using amorphous tungsten oxides as an interfacial buffer layer on transparent anodes [J]. *Org. Electron.*, 2009, **10**(5): 791-797.
- [4] Hancox I, Rochford L A, Clare D, *et al.* Utilizing n-type vanadium oxide films as hole-extracting layers for small molecule organic photovoltaics [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**(1): 013304-1-3.
- [5] Alem S, Bettignies R de, Nunzi J M, *et al.* Efficient polymer-based interpenetrated network photovoltaic cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(12): 2178-2180.
- [6] Wang H, Zhu F, Yang J, *et al.* Weak epitaxy growth affording high-mobility thin films of disk-like organic semiconductors [J]. *Adv. Mater.*, 2007, **19**(16): 2168-2171.
- [7] Jiang X, Dai J, Wang H, *et al.* Organic photovoltaic cells using hexadecafluorophthalocyaninocopper (F₁₆CuPc) as electron acceptor material [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **446**(4): 329-332.
- [8] Zhenan B, Andrew J L, Janelle B. New air-stable n-channel organic thin film transistors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**(1): 207-208.
- [9] Di C A, Yu G, Liu Y, *et al.* High-efficiency low operation voltage organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(13): 133508-1-3.
- [10] Dai J, Jiang X, Wang H, *et al.* Organic photovoltaic cell employing organic heterojunction as buffer layer [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(10): 3320-3323.
- [11] Peumans P, Uchida S, Forrest S R. Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using smallmolecular-weight organic thin films [J]. *Nature*, 2003, **425**(6954): 158-162.
- [12] Mao H Y, Bussolotti F, Qi D C, *et al.* Mechanism of the Fermi level pinning at organic donor-acceptor heterojunction interfaces [J]. *Org. Electron.*, 2011, **12**(3): 534-540.
- [13] Kinoshita Y, Takenaka R, Murata H. Independent control of open-circuit voltage of organic solar cells by changing film thickness of MoO₃ buffer layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(24): 243309-1-3.
- [14] Rand B P, Xue J, Uchida S, *et al.* Mixed donor acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. I. Material properties [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**(12): 124902-1-7.

Significant Enhanced Performance of Organic Solar Cells with F₁₆CuPc as The Anode Buffer Layer

LIU Ya-dong^{1,2}, SU Zi-sheng¹, ZHUANG Tao-jun^{1,2}, CHU Bei¹, LI Wen-lian¹

(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: Significant enhanced performance of organic solar cells with F₁₆CuPc as the anode buffer layer was demonstrated. On the one hand, the adopted F₁₆CuPc anode buffer layer leads to the oriented growth of the CuPc molecules, resulting in the increased crystallinity and hence the hole mobility of the CuPc film. On the other hand, a dipole layer can be formed in the F₁₆CuPc/CuPc interface, which can improve the hole extraction efficiency from CuPc to ITO. Owing to these two effects, the charge carriers collection efficiency was raised, while the series resistance and the photogenerated charge carrier recombination probability were de-

creased. Consequently, the short-circuit current and the fill factor were increased. Meanwhile, the built-in potential of the devices was also increased by the introduction of $F_{16}CuPc$, leading to an increased open-circuit voltage.

Key words: anode buffer layer; $CuPc$; $F_{16}CuPc$; crystallinity

CLC number: O631.23

PACS: 73.50.Pz

PACC: 7360R

Document code: A

DOI: 10.3788/fgxb20113211.1176

Received date: 2011-08-09

向您推荐《液晶与显示》——中文核心期刊

《液晶与显示》是中国最早创办的液晶学科专业期刊,也是中国惟一的液晶学科和显示技术领域综合性专业学术期刊。它由中国科学院长春光学精密机械与物理研究所、中国光学光电子行业协会液晶专业分会和中国物理学会液晶分会主办,科学出版社出版。

《液晶与显示》以研究报告、研究快报、综合评述和产品信息等栏目集中报道国内外液晶学科和显示技术领域最新理论研究、科研成果和创新技术,及时反映国内外本学科领域及产业信息动态,是宣传、展示我国该学科领域和产业科技创新实力与硕果,进行国际交流的平台。本刊是英国《科学文摘》(INSPEC)、美国《化学文摘》(CA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、“中国科技论文统计源期刊”等 20 余种国内外著名检索刊物和文献数据库来源期刊。

《液晶与显示》征集有关各类显示材料及制备方法、液晶显示、等离子体显示、阴极射线管显示、发光二极管显示、有机电致发光显示、场发射显示、微显示、真空荧光显示、电致变色显示及其他显示、各类显示器件物理和制作技术、各类显示新型模式和驱动技术、显示技术应用、显示材料和器件的测试方法与技术、成像技术和图像处理等研究论文。《液晶与显示》热忱欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。同时,竭诚欢迎社会各界洽谈广告业务、合作组织技术交流与信息发布活动。

《液晶与显示》为双月刊,国内定价 40 元。国内邮发代号:12-203;国外发行代号:4868BM。广告经营许可证号:2200004000068。

地 址:长春市东南湖大路 3888 号

《液晶与显示》编辑部

邮 编:130033

电 话:(0431)86176059

E-mail: yjxs@ciomp.ac.cn

国内统一刊号:CN 22-1259/04

国际标准刊号:ISSN 1007-2780

国际刊名代码(CODEN):YYXIFY

传 真:(0431)84695881

网 址:www.yjxs.com