

基于 CuPc:C₆₀ 的混合层异质结光伏器件性能研究

李卫民^{1,2} 郭金川^{1,3*} 周彬^{1,3}

¹深圳大学光电子器件与系统(教育部、广东省)重点实验室, 深圳 518060
²深圳大学机电与控制工程学院, 深圳 518060
³深圳大学光电工程学院, 深圳 518060

摘要 制备了基于 CuPc:C₆₀ 混合层异质结有机光伏器件, 将其与 CuPc-C₆₀ 双层结构光伏器件进行对比研究。结果表明混合层结构器件性能得到改善, 其开路电压、短路电流密度、填充因子和光电转换效率都有提高, 分别从 CuPc-C₆₀ 双层结构器件的 0.39 V、1.92 mA/cm²、0.36%、0.48 依次提高到 CuPc:C₆₀ 混合层结构器件的 0.48 V、2.21 mA/cm²、0.54%、0.51。根据整数电荷转移模型来分析光伏器件 D/A 界面及有机材料-ITO 衬底界面特性, 认为混合层异质结有机光伏器件给体材料 HOMO 与受体材料 LUMO 的能级差增加使得器件开路电压提高。混合层异质结有机光伏器件 D/A 界面面积增加和给体材料 HOMO 与受体材料 LUMO 的能级差增加都提高了激子的分离效率, 所以器件的短路电流密度增加。

关键词 光学器件; 混合层; 双层; 性能

中图分类号 TN29 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP49.072501

Performance of Heterojunction Organic Photovoltaic Device with the Mixed CuPc:C₆₀ Layer

Li Weimin^{1,2} Guo Jinchuan^{1,3} Zhou Bin^{1,3}

¹Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems of Ministry of Education and Guangdong Province, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China
²College of Mechatronics and Control Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China
³College of Optoelectronics Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China

Abstract CuPc:C₆₀ mixed-layer heterojunction organic photovoltaic devices (OPV) and the different performance with the double-layer device is investigated. The results suggest that OPV with the mixed layer has the enhanced device performance, and the open circuit voltage, short circuit current density, the power conversion efficiency and fill factor have been improved, respectively, from CuPc-C₆₀ double-layer structure devices 0.39 V, 1.92 mA/cm² and 0.36%, 0.48 to CuPc:C₆₀ mixed layer devices 0.48 V, 2.21 mA/cm² and 0.54%, 0.51. The properties of donor-acceptor (D/A) and organic/metal interfaces are studied according to the integer charge transfer model, the open-circuit voltage enhancement of mixed-layer device is due to the increment of HOMO(D)-LUMO(A) offset. The short-circuit current density increase is attributed to the enhancement of the mixed layer heterojunction organic photovoltaic devices D/A interfaces and the increment of HOMO(D)-LUMO(A) offset, leading to the higher photo generated exciton dissociation.

Key words optical devices; mixed layer; double layer; performance

OCIS codes 250.2080; 310.6845; 350.6050

收稿日期: 2012-02-05; 收到修改稿日期: 2012-03-14; 网络出版日期: 2012-04-24

基金项目: 广东省自然科学基金(10451806001004778)和光电子器件与系统(教育部、广东省)重点实验室开放基金(2009L01)资助课题。

作者简介: 李卫民(1970—), 男, 博士, 副教授, 主要从事有机光伏器件、电子技术等方面的研究。

E-mail: liweimin1021@hotmail.com

* 通信联系人。E-mail: jcguo@szu.edu.cn

1 引言

有机太阳能电池因为具有低成本、可弯曲以及易于大面积制造等特点引起更多的关注^[1~6]。有机太阳能电池的光伏效应包括 4 个步骤:活性材料吸收光子产生激子,激子在界面处分离形成载流子,电荷在活性材料中传输,电荷被电极收集。作为有机太阳能电池材料首先要有适当的已占有电子能级最高的分子轨道(HOMO)与未占有电子的能级最低的分子轨道(LUMO),使其吸收光谱与太阳光谱相匹配,要有较低的带隙易于激子的产生,给体(D)材料与受体(A)材料能级相匹配。20 世纪 90 年代,光诱导电荷自聚合物向富勒烯转移现象的发现及复合体异质结双连续网络结构的建立^[7,8],使得聚合物复合体有机太阳能电池的性能进一步提高。复合体异质结器件克服双层异质结器件激子扩散距离的限制,在整个混合体内形成可传输电子和空穴的双连续网络,提高了界面面积,同时可增加光敏层厚度,提高光吸收,从而提高了器件光电转换效率。目前复合体异质结聚合物太阳能电池的最高能量转换效率已经达到 8.3%^[9],而有机小分子太阳能电池的最高转换效率也超过了 5%。和无机太阳能电池相比,有机太阳能电池较低的光电转换效率是目前制约其广泛应用的主要瓶颈。有机太阳能电池光电转换效率的提高主要通过材料的选择和器件结构的优化来实现^[10]。采用有机小分子和具有较长激子扩散距离的受体材料制备不同异质结结构光伏器件,一直是该领域的研究热点。

本文主要研究了将给体材料 CuPc 与受体材料 C₆₀ 按照 1:1 掺杂,制成基于 CuPc:C₆₀ 混合层异质结有机光伏器件性能,同时制备 CuPc-C₆₀ 双层结构光伏器件进行对比研究。尽管影响光伏器件开路电压的因素目前还没有完全清楚,但是一般认为给体材料 HOMO 与受体材料 LUMO 的能级差($E_{\text{HOMO}}^{\text{D}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{A}}$)可以决定开路电压的数值。因此次采用相同给体材料 CuPc 和受体材料 C₆₀ 的双层器件与混合层体异质结器件的开路电压从理论上应该是一致的。依据电荷转移模型(ICT)^[11~13]来分析光伏器件 D/A 界面及有机材料-ITO 衬底界面特性,认为基于 CuPc:C₆₀ 混合异质结光伏器件界面电子结构与 CuPc-C₆₀ 双层器件界面截然不同,产生不同能级偏移和界面偶极子,使得 CuPc:C₆₀ 混合层异质结能级差($E_{\text{HOMO}}^{\text{D}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{A}}$)不同于双层结构器件能级差,从而改变器件开路电压。混合层结构还增加了 D/A 界面面积,提高激子分离效率,所以短路电流密度也不同于双层结构器件。结合实验数据从理论上分析混合层有机光伏器件参数改变的原因,研究有机太阳能电池光电转换效率获得改善的机制。

2 实验

分别制备结构为 ITO-CuPc(35 nm)-C₆₀(40 nm)-Al 给体受体双层异质结有机光伏器件及结构为 ITO-CuPc:C₆₀(75 nm)-Al 混合层异质结有机光伏器件(图 1)。为研究 D/A 界面能级特性,没有在活性层和金属电极之间增加缓冲层,尽管其可以提高器件性能。所需材料从贸易公司购买均未经提纯而直接使用。其中给体材料 CuPc 是 p 型有机半导体,受体材料 C₆₀ 是 n 型有机半导体,ITO 导电玻璃方块电阻为 80 Ω ,铝片纯度为 99.9%。

将导电玻璃用去离子水煮沸 2 次,用热去离子水超声振荡 3 次,用丙酮超声振荡 2 次,氯仿超声振荡 2 次,

异丙醇超声振荡 1 次后真空烘干。在真空条件下(本底压强约为 1.0×10^{-3} Pa)将有机材料置于钨丝加热的坩埚内,通过调节蒸发源电流大小控制蒸发速率,薄膜厚度由石英晶体膜厚仪测量。双层结构器件依次在 ITO 上蒸镀给体材料 CuPc(厚度 35 nm),受体材料 C₆₀(厚度 40 nm),铝电极。混合层结构器件在 ITO 上共蒸镀 CuPc 与 C₆₀(掺杂比 1:1,厚度 75 nm),形成混合层,再蒸镀铝电极。器件制备完毕后直接转移到氮气手套箱中进行测试。电流-电压特性测量采用 Keithley 236 测量单元测量。用卤素灯(OSRAM DECOSTAR, 50 W)模拟太阳光源,用不同光密度的滤光器改变到达器件表面的光辐射强度,辐照在器件表面的功率密度约为 100 mW/cm²[大气质量(AM)1.5]。

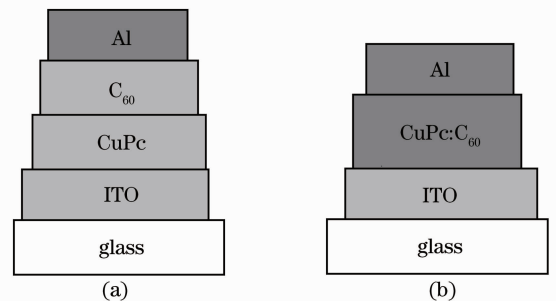


图 1 双层(a)与混合层(b)异质结有机光伏器件结构图
Fig. 1 Device structure of double-layer (a) and mixed layer (b) heterojunction organic photo-voltaic device

3 结果与讨论

图 2 与图 3 所示分别为双层结构器件和混合层结构器件的输出电流电压(J-V)特性曲线,表 1 列出了两种器件的开路电压 V_{oc} 、短路电流密度 J_{sc} 的值。从表 1 可以看到,双层结构器件和混合层器件的开路电压 V_{oc} 分别为 0.39 V、0.48 V,混合层器件的开路电压明显提高。双层结构器件和混合层器件的短路电流密度 J_{sc} 依次为 1.92 mA/cm²、2.21 mA/cm²,混合层器件的短路电流也提高。器件的光电转换效率 P_{CE} 和填充因子(FF)也都有所提高,分别从双层结构的 0.36%、0.48 提高到混合层结构的 0.54%、0.51。

表 1 混合层及双层结构器件光伏参数值

Table 1 Photovoltaic parameters of double layer and mixed layer devices

Device structure	V_{oc}/V	$J_{sc}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$P_{CE}/\%$	f_{FF}
Double layer	0.39	1.92	0.36	0.48
Mixed layer	0.48	2.21	0.54	0.51

尽管影响光伏器件开路电压的因素目前还没有完全清楚,但是一般认为给体材料 HOMO 与受体材料 LUMO 的能级差 ($E_{HOMO}^D - E_{LUMO}^A$) 直接决定开路电压的数值。开路电压可表示为^[14]

$$qV_{oc} = (E_{HOMO}^D - E_{LUMO}^A) - E_B, \quad (1)$$

式中 E_B 为激子(电子空穴对)的结合能,其大小取决于有机材料的介电常数及电子空穴的初始分离距离。从(1)式可以看出,开路电压的提高和能级差($E_{HOMO}^D - E_{LUMO}^A$)的增大有关。采用同样给体材料 CuPc 和受体材料 C₆₀ 的双层器件与混合层体异质结器件的开路电压从理论上应该是一致的,但是实验结果却表明两种结构器件的开路电压有很大不同。最近界面整数电荷转移模型(ICT)^[11~13] 提出并被应用分析各种有机-金属界面及有机-有机界面。依据 ICT 研究混合层结构及双层结构界面特性,分析前者能级差($E_{HOMO}^D - E_{LUMO}^A$)增大的原因。

根据整数 ICT,一个有机-衬底界面的能级平衡取决于衬底的功函数 Φ_{sub} 及电荷转移态。当衬底的功函数 Φ_{sub} 处于有机材料的传输带隙之间时,没有电荷转移发生,真空能级保持平衡,衬底涂上一层有机层的有效功函数 Φ_{sub}^{EFF} 等于衬底的功函数 Φ_{sub} 。但是当 Φ_{sub} 没有在带隙之间时,就会发生电荷转移,产生界面偶极子,使得真空能级改变,有效功函数不等于衬底的功函数^[15]。由于混合层材料与衬底同时形成 CuPc-衬底界面和 C₆₀-衬底界面以及 CuPc-C₆₀ 界面,而双层结构形成的是 CuPc-衬底界面及 CuPc-C₆₀ 界面,所以两种结构器件形成了不同的界面。由于费米钉效应混合层异质结器件产生的能带弯曲与界面偶极子与双层结构器件不同,混合层界面电子结构使得 $E_{HOMO}^D - E_{LUMO}^A$ 增大,从而得到比双层结构大的开路电压。

Ng 等^[16] 依据 UPS 及 XPS 结果,计算出混合层器件 ITO-CuPc:C₆₀-Al 及 ITO-CuPc-CuPc:C₆₀-C₆₀-Al 结构光伏器件的 $E_{HOMO}^D - E_{LUMO}^A$ 分别为 1.13 eV 和 1.05 eV,都大于双层结构的能级差 0.64 eV。Liu 等^[14] 在给体 CuPc 与受体材料 C₆₀ 之间增加 MoO₃ 夹层,认为由于存在界面偶极子及界面能带弯曲,增加 MoO₃ 夹层使得 $E_{HOMO}^D - E_{LUMO}^A$ 由 0.64 eV 增大到 1.16 eV。相关参数如表 2 所列。

混合层器件短路电流比双层结构器件也有所提高,短路电流密度从 1.92 mA/cm² 提高到 2.21 mA/cm² (表 1)。决定光伏器件电流密度的因素较多,主要包括光敏层的光吸收、激子的产率、激子的分离效率、载流子的浓度、有机材料的迁移率和电极的收集效率等。双层异质结器件受到激子扩散距离的限制,只有在界面附近的激子才能有效分离,而远离界面的激子在未能到达界面就以辐射跃迁或无辐射跃迁回到基态,对光电流

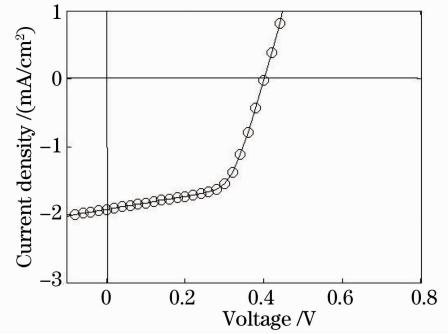


图 2 双层结构器件电流电压特性

Fig. 2 J-V characteristics of double-layer devices

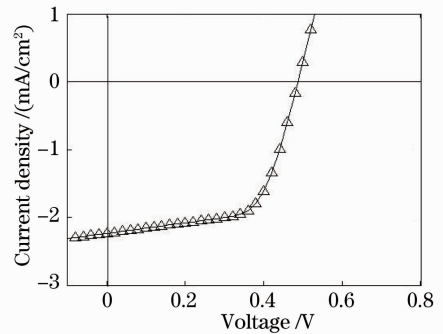


图 3 混合层结构器件电流电压特性

Fig. 3 J-V characteristics of mixed layer device

没有贡献,所以双层结构器件短路电流密度较低。与双层结构器件相比,混合层器件虽然在光吸收、激子产率及材料的迁移率等变化不大,但是混合层器件短路电流密度比双层结构提高,主要有两方面原因:混合层增加了 D/A 界面面积,减少了激子的复合,提高了激子分离效率,使得载流子的浓度增加,短路电流也相应提高;混合层异质结器件发生界面电荷转移,产生界面偶极子,使得 $E_{\text{HOMO}}^{\text{D}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{A}}$ 增大,促进激子的分离。应用理想二极管方程来描述光伏器件电流密度,可表示为^[17]

$$J = J_{\text{S}} \{ \exp[q(V_{\text{a}} - JR_{\text{S}})/nk_{\text{b}}T] - 1 \} - q\eta_{\text{PPd}}J_{\text{X}}, \quad (2)$$

式中 J_{S} 为反向饱和电流, V_{a} 偏置电压, n 是理想二极管系数, R_{S} 为串联电阻, T 是温度, η_{PPd} 为激子分离效率, J_{X} 为到达界面处的激子电流。由于混合层异质结器件有较大的激子分离效率 η_{PPd} , 所以电流密度也提高。

表 2 文献[16]和文献[14]得到的不同结构 $E_{\text{HOMO}}^{\text{D}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{A}}$ 值

Table 2 Values of $E_{\text{HOMO}}^{\text{D}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{A}}$ of different structure devices from Ref. [16] and Ref. [14]

Literature	Device structure	$E_{\text{HOMO}}^{\text{D}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{A}}/\text{eV}$
Ref. [16]	ITO-CuPc-C ₆₀ -Al	0.64
Ref. [16]	ITO-CuPc:C ₆₀ -Al	1.13
Ref. [16]	ITO-CuPc-CuPc:C ₆₀ -C ₆₀ -Al	1.05
Ref. [14]	ITO-CuPc-C ₆₀ -Al	0.66
Ref. [14]	ITO-CuPc-MoO ₃ -C ₆₀ -Al	1.16

4 结 论

本文制备了基于 CuPc:C₆₀ 混合层异质结有机光伏器件,将其与 CuPc-C₆₀ 双层结构光伏器件进行对比研究。结果表明双层结构器件和混合层器件的开路电压分别为 0.39 V、0.48 V,双层结构器件和混合层器件的短路电流密度依次为 1.92 mA/cm²、2.21 mA/cm²,混合层结构器件开路电压和短路电流都有提高,器件的光电转换效率和填充因子也都有所提高,分别从双层结构的 0.36%、0.48 提高到混合层结构的 0.54%、0.51。依据 ICT 来分析光伏器件 D/A 界面及有机材料-ITO 衬底界面特性,分析器件开路电压和短路电流密度提高的原因。认为基于 CuPc:C₆₀ 混合层异质结光伏器件形成的界面与 CuPc-C₆₀ 双层结构形成的界面不同,由于存在界面偶极子和发生了能带弯曲,能级差 ($E_{\text{HOMO}}^{\text{D}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{A}}$) 比双层结构显著增加,所以器件开路电压提高。混合层异质结有机光伏器件 D/A 界面面积增加和给体材料 HOMO 与受体材料 LUMO 的能级差增加都提高了激子的分离效率,所以器件的短路电流密度增加。结合实验数据从理论上解释有机光伏器件短路电流和开路电压提高的原因,研究有机太阳能电池光电转换效率获得改善的机制,为得到高效有机太阳能电池提供研究基础。

参 考 文 献

- Holger Spanggaard, Frederik C. Krebs. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004, **83**(2): 125~146
- Christoph J. Barec. Organic photovoltaics: technology and market[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004, **83**(2): 73~292
- F. Monestier, J. J. Simon, P. Torchio *et al.*. Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on P3HT:PCBM blend[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2007, **91**(5): 405~410
- L. J. A. Koster, J. J. Simon, E. C. P. Smits *et al.*. Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells[J]. *Phys. Rev. B*, 2005, **72**(8): 085205
- Lu Baowen, Xu Xueke, Yu Xiang *et al.*. Optical properties and structures of silver thin films deposited by thermal evaporation with different deposition rate[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(1): 283~286
卢宝文, 徐学科, 余祥等. 不同沉积速率下热蒸发银膜的光学性能和结构分析[J]. *光学学报*, 2010, **30**(1): 283~286
- Xue Chunrong, Yi Kui, Shao Jianda *et al.*. 193 nm fluoride high reflection mirror[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 2068~2072
薛春荣, 易葵, 邵建达等. 193 nm 氟化物高反膜研究[J]. *中国激光*, 2010, **37**(8): 2068~2072

- 7 Sariciftci N. S., Smilowitz L., Heeger A. J.. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene[J]. *Science*, 1992, **258**(5087): 1474~1476
- 8 G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen *et al.*. Polymer photovoltaic cells; enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions[J]. *Science*, 1995, **270**(5243): 1789~1491
- 9 Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa *et al.*. Solar cell efficiency tables (version 37)[J]. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2011, **19**: 84~92
- 10 Yu Huangzhong, Peng Junbiao, Zhou Xiaoming. The performance of solar cell based on blends of MEH-PPV and PCBM Oof various compositions[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(6): 3898~3904
於黃忠, 彭俊彪, 周晓明. 不同比例的 MEH-PPV 与 PCBM 共混体系光电性能研究[J]. *物理学报*, 2008, **57**(6): 3898~3904
- 11 Carl Tengstedt, Wojciech Osikowicz, William R. Salaneck *et al.*. Fermi-level pinning at conjugated polymer interfaces[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **88**(5): 053502
- 12 Slawomir Braun, Michel P. de Jong, Wojciech Osikowicz *et al.*. Influence of the electrode work function on the energy level alignment at organic-organic interfaces[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(20): 202108
- 13 Slawomir Braun, William R. Salaneck, Mats Fahlman. Energy-level alignment at organic/metal and organic/organic interfaces[J]. *Adv. Mater.*, 2009, **21**(14): 1450~1472
- 14 Z. T. Liu, M. F. Lo, H. B. Wang *et al.*. Influence of the donor/acceptor interface on the open-circuit voltage in organic solar cells[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(9): 093307
- 15 Zheng Xu, Limin Chen, Gang Li *et al.*. Energy level alignment of poly(3-hexylthiophene):[6,6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester bulk heterojunction[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(1): 013301
- 16 T. W. Ng, M. F. Lo, M. K. Fung *et al.*. Eletronic properties and open-circuit voltage enhancement in mixed copper phthalocyanine: fullerene bulk heterojunction photovoltaic devices[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(9): 093307
- 17 N. C. Giebink, B. E. Lassiter, G. P. Wiederrech *et al.*. Ideal diode equation for organic heterojunctions. I. Derivation and application[J]. *Phys. Rev. B*, 2010, **82**(15): 155305