

doi: 10.3788/gzxb20124108.0972

缓冲夹层影响异质结有机光伏器件性能研究

李卫民^{a,b}, 郭金川^{a,c}, 周彬^{a,c}

(深圳大学 a. 光电子器件与系统(教育部及广东省)重点实验室; b. 机电与控制工程学院;

c. 光电工程学院, 广东 深圳 518060)

摘 要:制备了结构为 CuPc/缓冲层/C₆₀ 异质结的有机光伏器件, 分别选用三氧化钨和红荧烯为缓冲层, 研究了增加缓冲层对器件性能的影响. 结果表明, 增加三氧化钨和红荧烯缓冲层后器件的开路电压和光电转换效率都得到提高, 器件的短路电流密度和填充因子都有所降低. 开路电压从没有缓冲层时的 0.39 V 分别提高到 0.58 V、0.55 V, 转换效率从 0.36% 提高到 0.44%, 短路电流从 1.92 mA/cm² 分别降低到 1.77 mA/cm²、1.81 mA/cm², 填充因子从 0.48 分别减少到 0.43、0.44. 进一步研究表明器件的短路电流密度受缓冲层厚度的影响很大, 当缓冲层厚度很小时, 器件短路电流密度还有所增加, 但随着缓冲层厚度的增加, 短路电流密度逐渐减小, 当缓冲层厚度为 10 nm 时, 器件短路电流密度减少到 0.35 mA/cm². 开路电压随着厚度的增加逐渐增加, 从 1 nm 时的 0.43 V 增加 10 nm 时 0.63 V. 根据整数电荷转移模型和界面能级理论解释有机光伏器件开路电压提高以及短路电流密度减少的原因, 为有机太阳能电池性能的改善提供了研究方法.

关键词:缓冲夹层; 异质结; 有机光伏器件

中图分类号: TM 914

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2012)08-0972-5

0 引言

太阳能是未来最有希望的清洁能源之一, 太阳能电池是利用光伏效应将太阳能转变为电能的器件. 有机太阳能电池因为具有低成本、可弯曲、易于大面积制造等特点倍受国内外研究者的关注^[1-7]. 20 世纪 90 年代, 有机共混体系中光诱导电荷从聚合物向富勒烯转移现象的发现^[8]及复合体异质结双连续网络结构的建立^[9], 使得有机太阳能电池的性能进一步提高, 目前聚合物太阳能电池的最高能量转换效率已经达到 8.3%^[10]. 有机太阳能电池若要获得更大的广泛应用, 还需要进一步提高光电转换效率. 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. 通过制备工艺改进、成膜氛围控制、对器件进行热处理和增加缓冲层等方法, 来提高开路电压和短路电流密度及填充因子, 实现器件光电效率的提高^[11].

本文主要研究在典型的双层结构器件给体受体之间增加较薄的缓冲夹层对有机光伏器件短路电流和开路电压的影响. 制备选用不同材料作缓冲层的有机光伏器件, 与没有缓冲层的光伏器件进行对比

研究. 发现器件开路电压在增加缓冲夹层后有很大提高, 但器件的短路电流密度却减小. 目前一般认为有机光伏器件的开路电压主要由给体材料 HOMO 与受体材料 LUMO 的能级差 ($E_{\text{HOMO}}^{\text{D}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{A}}$) 决定. 本文依据电荷转移模型(Integer Charge Transfer, ICT)^[12-14]来分析光伏器件 D/A 界面及有机材料/ITO 衬底界面特性, 认为在给体受体之间增加缓冲夹层, 改变了光伏器件的界面特性. 由于存在不同的界面偶极子和发生不同的能带弯曲, 能级差 ($E_{\text{HOMO}}^{\text{D}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{A}}$) 比没有缓冲层的双层结构增加, 所以器件开路电压提高. 器件短路电流的减少主要是由于缓冲层使得器件的串联电阻增加, 影响了载流子的输运. 结合实验数据从理论上解释缓冲层对有机光伏器件短路电流和开路电压的影响, 研究提高有机太阳能电池光电转换效率的方法途径.

1 实验

制备结构为 ITO/CuPc (35 nm)/缓冲层 (5 nm)/C₆₀ (40 nm)/Al 给体受体异质结有机光伏器件(见图 1). 为了对比研究, 本文还制备了 ITO/CuPc (35 nm)/C₆₀ (40 nm)/Al 双层结构器件. 为研

基金项目: 广东省自然科学基金 (No. 10451806001004778) 和光电子器件与系统(教育部及广东省)重点实验室开放基金项目 (No. 2009L01) 资助

第一作者: 李卫民 (1970-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为有机光伏器件研究. Email: liweimin1021@hotmail.com

导师 (通讯作者): 郭金川 (1964-), 男, 主要研究方向为数字 X 射线成像技术以及光伏器件的研究. Email: jcguo@szu.edu.cn

收稿日期: 2012-01-19; **修回日期:** 2012-03-13

究 D/A 之间缓冲层对能级影响,没有在活性层和金属电极(阴极)之间增加缓冲层,尽管其可以提高器件性能. 缓冲层材料分别选用三氧化钼(Molybdenum trioxide, MoO_3) 和红荧烯(Rubrene, RB). 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(HOMO 为 5.2 eV, LUMO 为 3.5 eV),受体材料 C_{60} 是 n 型有机半导体(HOMO 为 6.2 eV, LUMO 为 4.5 eV). ITO 导电玻璃,方块电阻为 $80\Omega/\square$. 铝片纯度为 99.9%.

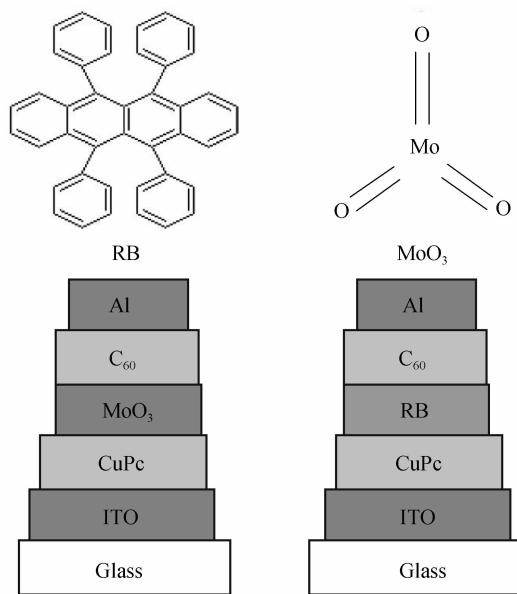


图 1 RB 及 MoO_3 分子结构及有缓冲层的光伏器件结构图
Fig. 1 The structure of RB and MoO_3 , and device structure of a double-layer heterojunction solar cell with buffer layer

将导电玻璃用去离子水煮沸两次,用热去离子水超声振荡三次,然后丙酮超声振荡两次,氯仿超声振荡两次,异丙醇超声振荡一次后真空烘干待用. 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. 依次在 ITO 上蒸镀给体材料 CuPc,缓冲材料分别选用 RB(HOMO 为 5.5 eV, LUMO 为 3.3 eV)或 MoO_3 ,受体材料 C_{60} ,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 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

2 结果与讨论

图 2 与图 3 所示缓冲夹层材料分别选用 MoO_3 和 RB 制备光伏器件的输出电流电压(J - V)特性曲

线,为对比研究,也测试出双层缓冲夹层器件的电流电压特性并绘制特性曲线. 表 1 列出的是器件的开路电压(V_{oc})、短路电流密度(J_{sc})器件能量转换效率(Power Conversion Efficiency, PCE)、填充因子(Fill Factor, FF).

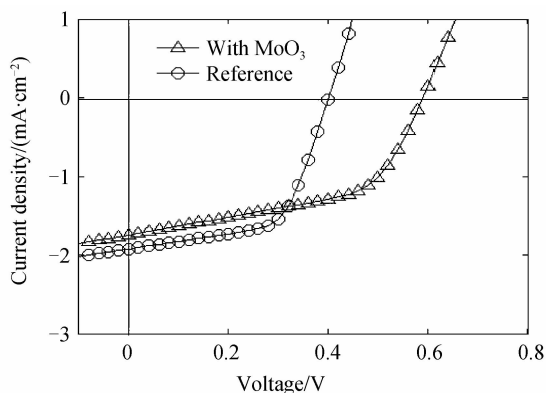


图 2 器件没有缓冲层及有 MoO_3 缓冲层时的电流电压特性
Fig. 2 J - V characteristics of devices with MoO_3 and without buffer layer

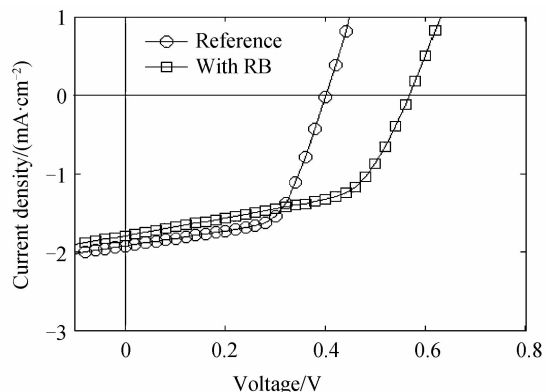


图 3 器件没有缓冲层及有 RB 缓冲层时的电流电压特性
Fig. 3 J - V characteristics of devices with Rb and without buffer layer

表 1 三种光伏器件的参量值

Table 1 Photovoltaic characteristics of three kinds of devices

Device structure	$V_{oc}/$ V	$J_{sc}/$ ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	PCE/ (%)	FF
Without	0.39	1.92	0.36	0.48
MoO_3	0.58	1.77	0.44	0.43
RB	0.55	1.81	0.44	0.44

从表 1 可以看到,没有缓冲层双层结构器件和增加 MoO_3 缓冲层以及增加 RB 层器件的开路电压(V_{oc})分别为 0.39 V、0.58 V、0.55 V,增加了缓冲层后器件的开路电压明显提高. 没有缓冲层双层结构器件和增加 MoO_3 缓冲层及增加 RB 缓冲层器件的短路电流密度(J_{sc})依次为 $1.92 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 $1.77 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 $1.81 \text{ mA}/\text{cm}^2$,增加缓冲层后器件的短路电流密度有所减少. 增加了缓冲层后器件的转换效率都是 0.44%,都比没有缓冲层双层结构器件高. 但是增加了缓冲层后填充因子都有下降,分别为

0.43, 0.44.

为了进一步分析器件短路电流与夹层厚度的关系, 采用不同厚度的 Rubrene 缓冲层(分别为 1 nm、2 nm、4 nm、6 nm、10 nm), 制备 ITO/CuPc/Rubrene/C₆₀/Al 器件, 输出电流电压(*J-V*)特性曲线见图 4. 短路电流开路电压与缓冲层厚度见表 2.

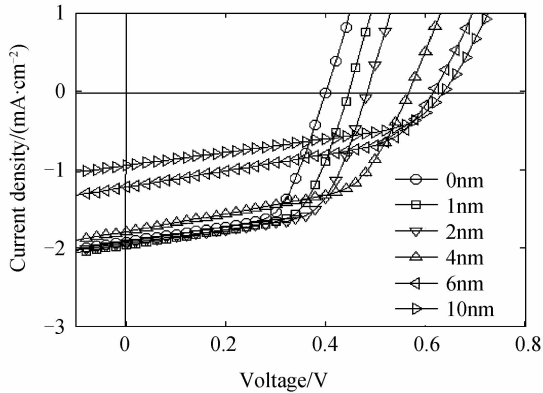


图 4 不同缓冲层厚度器件电流电压特性

Fig. 4 *J-V* characteristics of devices with different thickness buffer layer

表 2 具有不同厚度缓冲层器件的光伏参量值

Table 2 Photovoltaic characteristics of devices with different thickness buffer layer

Thickness/nm	V_{oc}/V	$J_{sc}/(mA \cdot cm^{-2})$
0	0.39	1.90
1	0.43	1.95
2	0.48	1.91
4	0.55	1.81
6	0.60	1.21
10	0.63	0.90

从表 2 可以看出, 器件的短路电流密度受缓冲层厚度的影响很大, 当缓冲层厚度为 1 nm 时, 器件短路电流密度为 1.95 mA/cm², 还稍大于没有缓冲层双层结构的 1.90 mA/cm². 随着厚度的增加, 短路电流密度逐渐减小, 当缓冲层厚度为 10 nm 时, 器件短路电流密度为 0.35 mA/cm². 而开路电压随着厚度的增加却逐渐增加, 从 1 nm 时的 0.43 V 增加 10 nm 时 0.63 V.

在有机光伏器件中, 器件开路电压受多方面因素确定, 与给体材料和受体材料的能级、给体材料和受体材料比例、器件的结构、电极的功函数等因素有关, 但是一般认为给体材料 HOMO 与受体材料 LUMO 的能级差决定开路电压的数值. 用式(1)所示方程来表示开路电压^[15]

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

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量及电子空穴的初始分离距离. 从方程可以看出, 开路电压的提高, 肯定和能级

差($E_{HOMO}^D - E_{LUMO}^A$)的增大有直接关系.

Braun S 等^[12-14]建立界面整数电荷转移模型分析研究各种有机/有机界面及有机/金属界面. Sista S 等^[16]研究层叠能级结构器件光伏电池特性. 本文依据以上相关理论分析研究增加缓冲夹层后器件开路电压增加而短路电流密度减少的原因.

根据 ICT 模型, 一个有机/衬底界面的能级平衡取决于衬底的功函数及电荷转移态. 当衬底的功函数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等于衬底的功函数. 但是当衬底的功函数没有在带隙之间时, 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. 对于没有缓冲层的双层结构器件, 存在 ITO/给体界面、受体/给体界面. 由于增加缓冲层处在给体材料和受体材料之间, 所以有缓冲夹层的器件又分别增加给体/缓冲层界面、缓冲层/受体界面. 本文认为缓冲层的增加产生了不同与双层结构的能级界面, 从而形成不同的界面偶极子及产生不同的能带弯曲. 增加缓冲夹层使得给体受体材料能级差($E_{HOMO}^D - E_{LUMO}^A$)增大, 从而得到较大的器件开路电压.

Liu Z T 等^[15]依据 UPS 及 XPS 结果, 计算出在给体 CuPc 与受体材料 C₆₀ 之间增加 M₂O₃ 夹层后相关能级值, 认为增加 M₂O₃ 夹层使得 $E_{HOMO}^D - E_{LUMO}^A$ 由 0.66 eV 增大到 1.16 eV, 最终其制备的光伏电池开路电压提高了 0.5 V.

Lai S L 等^[17]系统研究了在给体受体之间增加六种不同缓冲层对器件性能的影响. 认为选用缓冲夹层的材料电离能(I_P)和电子亲和能(E_A)有严格要求, 只有夹层材料的电离能大于给体材料的电离能且其电子亲和能要小于受体材料的电子亲和能, 即夹层(I_P) > 给体(I_P); 夹层(E_A) < 给体(E_A), 才能形成较好的层叠能级结构, 提高器件的性能. 开路电压的增加是合适的缓冲夹层提高了激子分离效率.

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、电极的收集效率等. 根据 Lai S L 等^[17]分析, 虽然选择合适的缓冲夹层可以提高激子的分离效率, 但缓冲夹层使载流子的迁移率降低, 器件的串联电阻增加, 所以使得器件的短路电流密度有显著的减小. Rand B P 等^[18]改变缓冲夹层的厚度进行研究, 认为若缓冲夹层的厚度不超过 5 nm, 短路电流密度不会下降太多.

3 结论

制备了基于 CuPc/缓冲层/C₆₀ 异质结有机光伏器件,将其与没有缓冲层的双层结构器件对比研究,结果表明增加缓冲层使器件开路电压明显提高,从双层结构的 0.39 V 提高到 0.58 V 和 0.55 V. 短路电流密度却从没有缓冲夹层器件的 1.92 mA/cm² 增减少为 1.77 mA/cm² 和 1.81 mA/cm². 根据整数电荷转移模型和界面能级理论解释有机光伏器件开路电压提高以及短路电流密度减少的原因,认为由于增加缓冲层使得界面特性改变,发生不同的电荷转移,产生与双层结构不同的界面偶极子和发生不同能带弯曲,能级差 ($E_{\text{HOMO}}^{\text{D}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{A}}$) 增大,从而得到较大的器件开路电压. 同时增加缓冲夹层使器件的串联电阻增加,器件的短路电流密度减小. 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的变化,为有机太阳能电池性能的改善提供了研究基础.

参考文献

- [1] SPANGGARD H, KREBS F C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics [J]. *Solar Energy Materials&Solar Cells*, 2004, **83**(2): 125-146.
- [2] BAREC C J. Organic photovoltaics: technology and market [J]. *Solar Energy Materials&Solar Cells*, 2004, **83**(2): 273-292.
- [3] MONSTIER F, SIMON J J, TORCHIO P, *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.
- [4] KOSTER L J A, SMITS E C P, MIHAILETCHI V D, *et al.* Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells[J]. *Physical Review B*, 2005, **72**(8): 085205(9).
- [5] FENG Wei, GAO Zhong-kuo. Simulation of physical properties of organic photovoltaic cell [J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(4): 2567-2573.
封伟,高中扩. 有机光伏电池物理性能的模拟[J]. *物理学报*, 2008, **57**(4): 2567-2573.
- [6] LI Xiao-feng, LIU Ru-biao, ZHAO Xue-feng. Photoemission mechanism of mult-alkali cathode[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(9): 1438-1441.
李晓峰,刘如彪,赵学锋. 多碱阴极光电发射机理研究[J]. *光子学报*, 2011, **40**(9): 1438-1441.
- [7] HE Zhuo-ming, JIN Shang-zhong, LIANG Pei, *et al.* Structural simulations of amorphous silicon solar cells[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(2): 204-208.
何卓铭,金尚忠,梁培,等. 非晶硅太阳能电池结构模拟设计[J]. *光子学报*, 2011, **40**(2): 204-208.
- [8] SARICIFTCI N S, SMILOWITZ L, HEEGER A J. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene[J]. *Science*, 1992, **258**(27): 1474-1476.
- [9] YU G, GAO J, HUMMELEN J C, *et al.* Polymer Photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions[J]. *Science*, 1995, **270**(5243): 1789-1491.
- [10] GREEN M A, EMERY K, HISHIKAWA Y, *et al.* Solar cell efficiency tables (version 37) [J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Application*, 2011, **19**: 84-92.
- [11] YU Huang-zhong, PENG Jun-biao, ZHOU Xiao-ming. The performance of solar cell based on blends of MEH-PPV and PCBM of various compositions [J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(6): 3898-3904.
於黄忠,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.
- [12] TENGSTEDT C, OSIKOWICZ W, SALANECK W R, *et al.* Fermi-level pinning at conjugated polymer interfaces[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **88**(5): 053502(4).
- [13] BRAUN S, de JONG M P, OSIKOWICZ W, *et al.* Influence of the electrode work function on the energy level alignment at organic-organic interfaces[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **91**(20): 202108(5).
- [14] BRAUN S, SAKABECJ W R, FAHLMAN M. Energy-level alignment at organic/metal and organic/organic interfaces [J]. *Advanced Materials*, 2009, **21**(14): 1450-1472.
- [15] LIU Z T, LO M F, WANG H B, *et al.* Influence of the donor/acceptor interface on the open-circuit voltage in organic solar cells [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **95**(9): 093307(6).
- [16] SISTA S, YAO Y, YANG Y, *et al.* Enhancement in open circuit voltage through a cascade-type energy band structure [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **91**(22): 223508(4).
- [17] LAI S L, LO M F, CHAN M Y, *et al.* Impact of dye interlayer on the performance of organic photovoltaic devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **95**(15): 153303, 1-6.
- [18] RAND B, XUE J, YANG F, *et al.* Organic solar cells with sensitivity extending into near infrared[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **87**(23): 233508(5).

Impact of Buffer Interlayer on the Performance of Heterojunction Organic Photovoltaic Devices

LI Wei-min^{a,b}, GUO Jin-chuan^{a,c}, ZHOU Bin^{a,c}

(a. *Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems, (Ministry of Education & Guangdong Province)*;

b. *The College of Mechatronics and Control Engineering*; c. *The College of*

Optoelectronics Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518060, China)

Abstract: The CuPc/buffer interlayer/C60 heterojunction organic photovoltaic devices are fabricated by inserting a MoO₃ or RB interlayer and investigated the impact of buffer interlayer on the performance of heterojunction organic photovoltaic devices. The results suggest that OPV with the buffer interlayer has higher open-circuit voltage and power conversion efficiency, lower short-circuit current density and fill factor. The open-circuit voltage increases from 0.39 V to 0.58 V and 0.55 V, respectively, and the power conversion efficiency reaches 0.44%, in comparison with a power conversion efficiency of 0.36% for OPV without interlayer. The short-circuit current density decreases from 1.92 mA/cm² to 1.77 mA/cm² and 1.81 mA/cm², and from 0.48 to 0.43 and 0.44 in fill factor, respectively. Further research shows that the short-circuit current density strongly depends on the thickness of buffer layer. The short-circuit current density increases when the interlayer thickness is small, while it gradually decreases as the buffer layer thickness increasing. When the interlayer thickness is 10 nm, the short-circuit current density decreases to 0.35 mA/cm². The open-circuit voltage enhances as the buffer layer thickness increasing, from 0.43 V with 1 nm interlayer to 0.63 V 10 nm interlayer. Open-circuit voltage enhancement and the short-circuit current density decrease are studied according to the integer charge transfer model and interfacial energy level theory, which provide a research foundation for the performance improvement of organic solar cells.

Key words: Buffer interlayer; Heterojunction; Organic photovoltaic devices