文章编号：1000-7032(2010)02-0291-05

MoO_3 阳极缓冲层对有机太阳电池性能的影响

李　爽，周　翔*
（中山大学 光电材料与技术国家重点实验室，广东 广州　510275）

摘要： 研究了 MoO_3 阳极缓冲层对基于 CuPc/C_{60} 异质结的有机小分子太阳电池器件性能的影响。发现：MoO_3 阳极缓冲层略微降低了器件的短路电流、开路电压及能量转换效率；MoO_3 阳极缓冲层提高了器件的整流比；具有 MoO_3 阳极缓冲层的器件在持续光照条件下连续工作 20 min，其主要性能参数（如短路电流、开路电压、填充因子及能量转换效率）无明显衰减，而没有 MoO_3 阳极缓冲层的对比器件在相同条件下连续工作 20 min，其能量转换效率衰减了大约 45%。研究结果表明：MoO_3 阳极缓冲层明显提高了基于 CuPc/C_{60} 异质结的有机小分子太阳电池器件的稳定性，可能的原因主要是 MoO_3 阳极缓冲层改善了 ITO 阳极和 CuPc 界面，抑制了因持续光照连续工作引起的界面老化，从而提高了器件的稳定性。

关　键　词： 有机太阳电池；MoO_3；阳极缓冲层
中图分类号： O482.7　　**PACS：** 84.60.Jt　　**PACC：** 8630J　　**文献标识码：** A

1　引　　言

有机太阳电池以其轻薄，可绕曲，低成本，可大面积制备等特点备受国内外研究学者的关注[1~6]。目前，聚合物叠层太阳电池的最高能量转换效率已达 6.5%[4]，而有机小分子太阳电池的能量转换效率最高为 5%[5]。近年来，MoO_3 常被作为阳极缓冲层用于聚合物和有机小分子太阳电池中以提高电池的性能。Shrotriya 等[6]报道了 MoO_3 阳极缓冲层可以阻止 ITO 阳极和光敏材料 P3HT: PCBM 之间不利的化学反应并明显提高了聚合物太阳电池的开路电压、短路电流和能量转换效率。Tao 等[7]报道了 MoO_3 阳极缓冲层可以阻止载流子在金属阳极和光敏材料 P3HT: PCBM 界面复合并明显提高了倒置型聚合物太阳电池的性能。Kinoshita 等[8]报道了 ITO 衬底上不同厚度 MoO_3 阳极缓冲层具有不同功函数并导致 H_2TTP/C_{60} 异质结太阳电池内建电场不同从而获得不同开路电压的太阳电池。Li 等[9]报道了 MoO_3 阳极缓冲层可减小 SnPc/C_{60} 异质结太阳电池暗电流从而提高太阳电池的开路电压。

另一方面，虽然有机太阳电池的能量转换效率不断提高，但其稳定性还较差[10~12]。Jorgensen 等[13~15]详细分析了影响聚合物太阳电池稳定性的主要原因，包括由光照及水和氧在整个太阳电池内部的扩散引起的光化学和光氧化反应，材料合成时引入杂质，电极发生电化学反应以及膜层结构和形貌的变化。Heutz 等[11]对 CuPc/C_{60} 双层异质结器件的稳定性做了研究，他们认为器件性能的衰减主要是由于 O_2 从 Al 电极进入并破坏了 C_{60} 层，使 C_{60} 传导电子能力下降，增大了器件的串联电阻，减小了填充因子，从而减小了器件的效率。Song 等[12]研究了阴极缓冲层对有机小分子 CuPc/C_{60} 太阳电池稳定性的影响，他们认为 BCP 的结晶是器件寿命下降的主要原因。

在本论文中，我们研究了 MoO_3 阳极缓冲层对 CuPc/C_{60} 异质结太阳电池性能的影响。我们发现 MoO_3 阳极缓冲层略微降低了器件的短路电流（J_{SC}）、开路电压（V_{OC}）及能量转换效率（*PCE*），具有 MoO_3 阳极缓冲层的器件在持续光照条件下连续工作 20 min，其主要性能参数无明显衰减，而没有 MoO_3 阳极缓冲层的对比器件在相同条件下连续工作 20 min，其 *PCE* 衰减了大约 50%。研究结果表明：MoO_3 阳极缓冲层明显提高了基于

收稿日期： 2009-08-30；**修订日期：** 2009-11-15
基金项目： 广东省科技计划项目(2007A010500011)资助
作者简介： 李爽(1980－)，女，辽宁沈阳人，博士研究生，主要从事有机太阳电池的研究。
*：通讯联系人；E-mail：stszx@mail.sysu.edu.cn，Tel：(020)84115273

CuPc/C_{60}异质结的有机小分子太阳电池器件的稳定性,可能的原因主要是 MoO_3 阳极缓冲层改善了 ITO 阳极和 CuPc 界面,抑制了因持续光照连续工作引起的界面老化,从而提高了器件的稳定性。

2 实 验

经过丙酮、乙醇和去离子水超声清洗的 ITO(厚度约为 40 nm,方块电阻约为 50 Ω/□)玻璃,用氮气吹干后,在 180 ℃下烘烤 30 min。在本底压强为 5×10^{-4} Pa 的条件下,采用真空热蒸发的方法制备结构为 ITO/MoO_3(0 或 10 nm)/CuPc(30 nm)/C_{60}(40 nm)/TPBI(8 nm)/Al 的有机太阳电池。依次蒸镀 MoO_3,CuPc,C_{60},TPBI 和 Al,相应的蒸镀速率分别为 0.05,0.1 ~ 0.2,0.1,1 nm/s。生长速率和薄膜厚度由石英晶体膜厚仪实时监控。实验中所涉及的材料均未经提纯而直接使用。器件的有效面积为 0.36 cm^2。器件制备完毕后直接转移到氮气手套箱中进行测试,有机太阳电池器件的电流-电压(*J-V*)特性由经电脑控制的 Keithley 236 电源测量单元获得,测试用光源为卤素灯(OSRAM DECOSTAR,50 W),辐照在器件表面的功率密度约为 130 mW/cm^2。

3 结果与讨论

图 1 所示是无 MoO_3 缓冲层的对比器件(器件 A:ITO/CuPc(30 nm)/C_{60}(40 nm)/TPBI(8 nm)/Al)和具有 MoO_3 缓冲层的器件(器件 B:ITO/MoO_3(10 nm)/CuPc(30 nm)/C_{60}(40 nm)/TPBI(8 nm)/Al)在无光照[图 1(a)]和光照[图 1(b)]条件下的 *J-V* 特性。从图 1(a)器件的暗电流特性可以看出,器件 B 的反向电流明显小于器件 A,器件 B 在 ±1 V 的整流比约为 1 000,而器件 A 在 ±1 V 的整流比约为 100,两者相差一个数量级,这可能是由于 MoO_3 和 CuPc 的最低未占有分子轨道(LUMO)能级分别为真空能级以下 2.3 eV 和 3.2 eV[8],MoO_3 缓冲层能够有效的阻挡反向偏压下由 ITO 向 CuPc 注入电子。在 130 mW/cm^2 的光照下,器件 A 的 J_{SC}、V_{OC}、填充因子(*FF*)分别为 2.82 mA/cm^2、0.47 V 和 0.51,对应的 *PCE* 为 0.52%。在同样的光照条件下,器件 B 的 J_{SC}、V_{OC}、*FF* 分别为 2.45 mA/cm^2、0.41 V 和 0.50,对应的 *PEC* 为 0.39%。除了 *FF* 基本没有

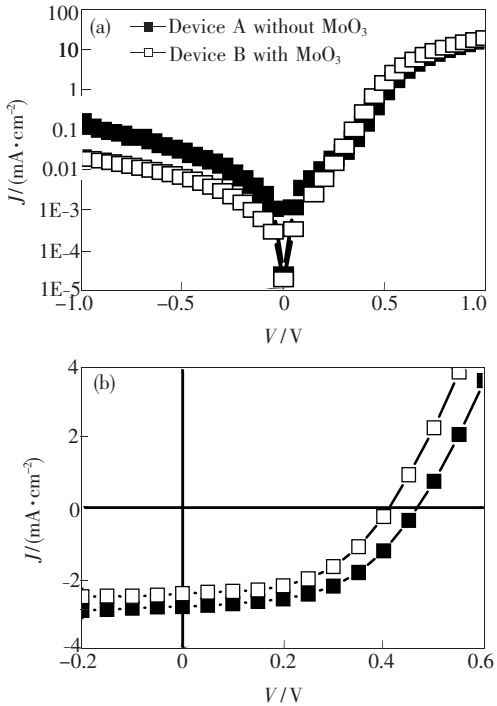

图 1 器件 *J-V* 特性:(a)无光照和(b)光照。

Fig. 1 The *J-V* characteristics of devices in the dark (a) and under illumination (b)

变化外,加入 MoO_3 缓冲层后,器件的 J_{SC} 和 V_{OC} 都有一定程度的减少,导致 *PCE* 下降了约 25%。

图 2(a)和(b)分别是器件 A 和器件 B 在持续光照条件下连续工作 20 min 的 *J-V* 特性。可以看出,器件 A 的 V_{OC}、*FF* 和 *PCE* 随着连续工作时间增加而不断减小,而其串联电阻[16]随着连续工作时间增加而不断增大。连续工作 20 min 前后,器件 A 的串联电阻由初始的 ~ 45 Ω · cm^2 增大到 ~129 Ω · cm^2,器件 A 的串联电阻增大的原因可能是因为 ITO 阳极和 CuPc 界面老化所致。而器件 B 连续工作 20 min 前后的 *J-V* 特性和主要性能参数没有明显的变化,其串联电阻则始终保持 ~ 41 Ω · cm^2。上述结果表明 MoO_3 阳极缓冲层明显提高了基于 CuPc/C_{60}异质结的有机小分子太阳电池器件的稳定性,可能的原因主要是 MoO_3 阳极缓冲层改善了 ITO 阳极和 CuPc 界面,抑制了因持续光照连续工作引起的界面老化,从而提高了器件的稳定性。

图 3 所示为器件 A 和器件 B 在持续光照条件下连续工作的 20 min 内,其主要性能参数,J_{SC}[图 3(a)]、V_{OC}[图 3(b)]、*FF*[图 3(c)]及 *PCE*[图 3(d)]随连续工作时间的变化。可以看出,

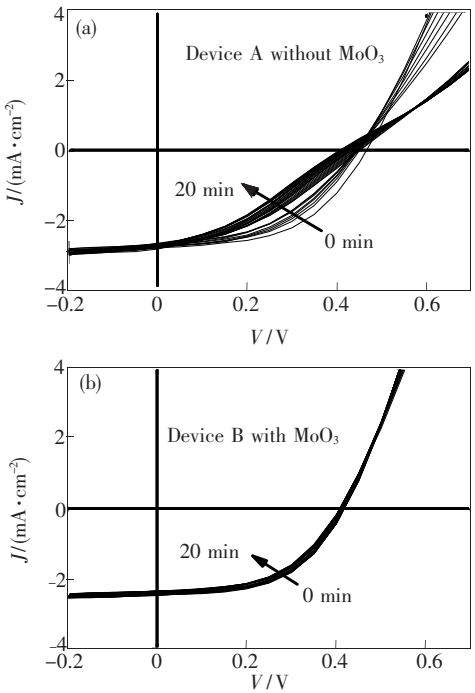

图 2　持续光照 20 min 内器件的 *J-V* 特性.（a）器件 A；（b）器件 B

Fig. 2　The *J-V* characteristics of device A（a）and device B（b）under uninterrupted illumination for 20 min

器件 A 和器件 B 的 J_{SC}基本不随连续工作时间的变化；器件 A 连续工作 20 min 后其 V_{OC}下降了 15%（由初始的 ~ 0.47 V 减小为 ~0.40 V），而器件 B 的 V_{OC}基本不随连续工作时间变化（始终保持 ~ 0.41 V，且略有上升）；器件 A 连续工作 20 min 后其 *FF* 下降了 30%（由初始的 ~ 0.50 减小为 ~0.35），而器件 B 的 *FF* 基本不随连续工作时间变化（始终保持 ~ 0.50，且略有上升）；这样，器件 A 连续工作 20 min 后其 *PCE* 下降了（来自 V_{OC}和 *FF* 随连续工作时间的减小）大约 45%（由初始的 ~ 0.52% 减小为 ~0.30%），而器件 B 的 *PCE* 基本不随连续工作时间变化（始终保持 ~ 0.40%，且略有上升）。

最近，Kanai 等[17]通过对空穴单载流子器件的稳定性研究发现，光照有可能使 ITO/α-NPD 界面发生某种化学反应，使 α-NPD 真空能级偏移，增大空穴注入的势垒，而 MoO_3 阳极缓冲层能够有效阻止 ITO/α-NPD 或 ITO/p-型有机层（如 H_2TTP）界面的老化，提高有机太阳电池的稳定性。You 等[18]在对具有 MoO_3 阳极缓冲层的 OLEDs 器件的稳定性的研究中发现 MoO_3 阳极缓冲层能够有效的抑制空穴传输层 NPB 的结晶，改善 ITO/NPB 界面的稳定性。

相类似地，我们初步认为持续光照连续工作可能会造成 ITO/CuPc 界面老化，增大器件 A（无 MoO_3 缓冲层）的串联电阻，减小器件 A 的 *FF*、V_{OC}和 *PCE*，而 MoO_3 阳极缓冲层可能改善了 ITO

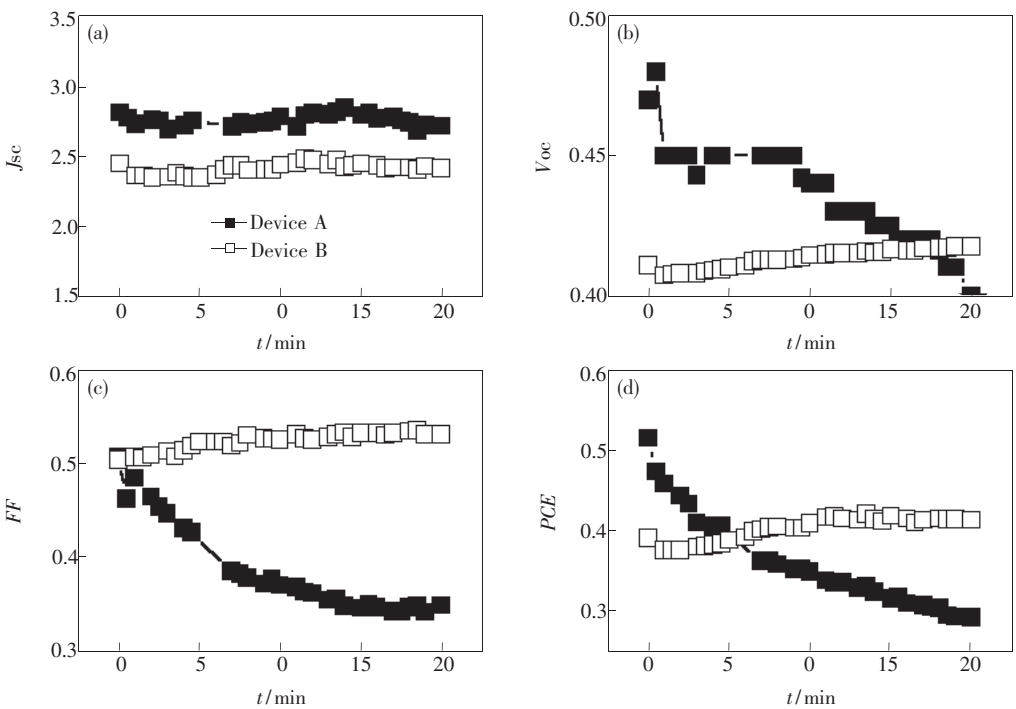

图 3　器件 A 和器件 B 的 J_{SC}（a）、V_{OC}（b）、*FF*（c）及 *PCE*（d）随连续工作时间的变化。

Fig. 3　The dependence of J_{SC}（a），V_{OC}（b），*FF*（c），and *PCE*（d）of the device A and B with operating time.

阳极和 CuPc 界面,抑制了因持续光照连续工作引起的界面老化,从而提高了器件 B(有 MoO_3 缓冲层)的稳定性。

4 结 论

研究了 MoO_3 阳极缓冲层对基于 CuPc/C_{60}异质结有机太阳电池性能的影响。我们发现,MoO_3 阳极缓冲层略微降低了器件的 J_{SC}、V_{OC}及 *PCE*,但是却提高了器件的整流比,并明显提高了器件的稳定性;无 MoO_3 阳极缓冲层的对比器件在持续光照条件下连续工作其 *PCE* 不断下降(由于其 V_{OC}和 *FF* 不断减小),而有 MoO_3 阳极缓冲层的器件在持续光照条件下连续工作其主要性能参数均保持稳定。初步认为,器件稳定性提高的原因主要是由于 MoO_3 阳极缓冲层可能改善了 ITO 阳极和 CuPc 界面,抑制了因持续光照连续工作引起的界面老化。我们将进一步研究 ITO/CuPc 及 ITO/MoO_3/CuPc 界面特性,以期对其有更深的理解。

参 考 文 献:

[1] Huang Q X, Yuan Y B, Lian J R, *et al.* The effects of CuPc thin film deposition rate on organic photovoltaic device performance [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):433-436 (in Chinese).

[2] Deng M Z, Zou H H, Wang C, *et al.* Influence on mobility of the C_{60} layer doped pentacene to the organic solar cell characteristics [J]. *J. Hunan University of Technology* (湖南工业大学学报), 2008, **22**(3):35-38 (in Chinese).

[3] Su M C, Yi L X, Wang Y, *et al.* Investigation on performance enhancement of bulk heterojunction organic solar cells [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2008, **28**(4):740-744 (in Chinese).

[4] Kim J Y, Lee K H, Coats N E, *et al.* Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing [J]. *Science*, 2007, **317**(5835):222-225.

[5] Xue J G, Rand B P, Uchida S, *et al.* Mixed donor-acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications Ⅱ. device performance [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**(12):124903-1-9.

[6] Shrotriya V, Li G, Yao Y, *et al.* Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(7):073508-1-3.

[7] Tao C, Ruan S P, Zhang X D, *et al.* Performance improvement of inverted polymer solar cells with different top electrodes by introducing a MoO_3 buffer layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(19):193307-1-3.

[8] Li N, Lassiter B E, Lunt R R, *et al.* Open circuit voltage enhancement due to reduced dark current in small molecule photovoltaic cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(2):023307-1-3.

[9] Kinoshita Y, Takenaka R, Murata H. Independent control of open-circuit voltage of organic solar cells by changing film thickness of MoO_3 buffer layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(24):243309-1-3.

[10] Hansel H, Zettl H, Krausch G, *et al.* Combinatorial study of the long-term stability of organic thin-film solar cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(11):2106-2108.

[11] Heutz S, Sullivan P, Sanderson B M, *et al.* Influence of molecular architecture and intermixing on the photovoltaic, morphological and spectroscopic properties of CuPc-C_{60} heterojunctions [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2004, **83**(2-3): 229-245.

[12] Song Q L. Study of the interfaces of small molecular weight organic solar cells [D]. Shanghai: Fudan University (复旦大学), 2007 (in Chinese).

[13] Jorgensen M, Norrman K, Krebs F C. Stability/degradation of polymer solar cells [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2008, **92**(7):686-714.

[14] Krebs F C, Norrman K. Analysis of the failure mechanism for a stable organic photovoltaic during 10 000 h of testing [J]. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2007, **15**(8):697-712.

[15] Krebs F C, Carle J E, Bagger N C, *et al.* Lifetimes of organic photovoltaics: photochemistry, atmosphere effects and barrier layers in ITO-MEHPPV: PCBM-aluminium devices [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2005, **86**(4):499-516.

[16] Moliton A, Nunzi J. How to model the behaviour of organic photovoltaic cells [J]. *Polym. Int.*, 2006, **55**(6):583-600.

[17] Kanai Y, Matsushima T, Murata H. Improvement of stability for organic solar cells by using molybdenum trioxide buffer

layer [J]. *Thin Solid Films*, 2009, **518**(2):534-540.

[18] You H, Dai Y F, Zhang Z Q, *et al.* Improved performances of organic light-emitting diodes with metal oxide as anode buffer [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**(2):026105-1-3.

Effects of Molybdenum Oxide Anode Buffer Layer on Performance of Organic Solar Cells

LI Shuang, ZHOU Xiang

(*State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies*, *Sun Yat-Sen University*, *Guangzhou* 510275, *China*)

Abstract: Organic solar cells (OSCs) have attracted considerable attention due to their potential for low-cost and large-area solar energy conversion. A lot of work has been undertaken on the electrode buffer layer, which could improve the interface between the electrode and the organic active materials, block exciton to prevent exciton quench at the interface and increase the charge collection, leading to enhanced performance of the OSCs. In this article, the effect of molybdenum oxide (MoO_3) buffer layer on the performance of the OSCs with a heterojunction of CuPc/C_{60} was investigated. It was found that the OSCs, with a 10 nm thick MoO_3 anode buffer layer, showed a little smaller short current, open voltage and power conversion efficiency compared to the control devices without the MoO_3 anode buffer layer. However, the stability of the devices with a 10 nm thick MoO_3 anode buffer layer is significantly improved: under uninterrupted illumination, the fill factor, open voltage, and power conversion efficiency of the device without MoO_3 buffer layer decreases 45% during 20 minute continuous operating, while the fill factor, open voltage, and power conversion efficiency of the device with a 10 nm MoO_3 anode buffer layer keeps nearly constant, which is attributed to the suppression of the degradation of the interface between ITO and CuPc caused by the uninterrupted illumination, by inducing a MoO_3 buffer layer into the interface.

Key words: organic solar cells; MoO_3; anode buffer layer

CLC number: O482.7　　**PACS**: 84.60.Jt　　**PACC**: 8630J　　**Document code**: A

Received date: 2009-08-30