

文章编号: 1000-7032(2010)05-0753-04

倒置异质结有机太阳能电池的电子传输层

吴 冰, 刘彭义*, 李艳武, 侯林涛

(暨南大学 物理系, 广东 广州 510632)

摘要: 制备了结构为 ITO/BCP 或 Alq_3 ($x = 0, 2, 6, 10, 20, 40$ nm)/ C_{60} (50 nm)/Rubrene (50 nm)/ MgO_3 (5 nm)/Al (130 nm) 的倒置异质结有机太阳能电池, 其中 BCP 或 Alq_3 作电子传输层。实验结果表明: 当 BCP 或 $Alq_3 \leq 6$ nm 时, 器件性能随电子传输层厚度的变化不大; 当 BCP 或 $Alq_3 \geq 10$ nm 时, 随电子传输层厚度的增加, 含 Alq_3 器件的性能衰减很快, 含 BCP 器件的性能衰减相对较慢, 且其开路电压保持不变。分析表明: 当电子传输层较薄时, 粗糙的 ITO 使电子较容易从 C_{60} 注入到 ITO; 当电子传输层较厚时, BCP/ C_{60} 之间的能带弯曲使二者之间几乎不存在势垒, 含 BCP 器件性能较差主要源于 BCP 较差的电子迁移率, 而含 Alq_3 器件性能较差主要源于 Alq_3 / C_{60} 之间的势垒。

关键词: 有机太阳能电池; 倒置; 能带弯曲; C_{60}

中图分类号: TM914.4

PACS: 84.60.Jt

PACC: 8630J

文献标识码: A

1 引 言

在正置面异质结有机小分子太阳能电池的电子受体层 C_{60} 与 A 阴极之间插入一层电子传输层 (ETL), 如 BCP, Alq_3 , PBD, $CuPc$ 等^[1~3], 可显著提高器件性能。通常 ETL 材料的 LUMO 能级远高于 C_{60} , 正置器件中金属沉积破坏了 ETL, 产生了低能态的缺陷态, 电子正是通过缺陷态传输至阴极, 形成电子收集通道^[1~3]。在倒置器件中, 金属原子并没有直接沉积在 ETL 上, ETL 没有被破坏, 电子应该难以通过 ETL。我们以 BCP, Alq_3 作为 ETL, 以高功函数的 MgO_3 为阳极修饰层, 以 C_{60} /Rubrene 为活性层, 制备了倒置器件。实验结果表明: BCP 与 C_{60} 之间的能级弯曲, 使二者之间几乎不存在能级势垒, 而 Alq_3 与 C_{60} 之间虽也有能带弯曲, 但仍存在较高的势垒, 当 Alq_3 较厚时, 电子难以被阴极收集。 C_{60} 与有机材料间的能带弯曲可以有效地将电子注入到有机材料, Alq_3 / C_{60} 已被应用于有机发光二极管 (OLEDs)^[4,5], BCP/ C_{60} 也被用于 OLEDs 的空穴阻挡层^[6], 均取得良好的效果。此外, 本实验为制备倒置有机太阳能电池提供了参考。

2 实 验

实验所用阳极是未抛光的 ITO 玻璃。对 ITO 玻璃先用丙酮、无水乙醇和去离子水反复超声清洗后, 用干燥的纯氮气吹干并立即使用。器件采用高真空热蒸发制备, 真空度为 9×10^{-4} Pa。器件受光面积为 $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 。 MgO_3 蒸发速率为 $0.05 \sim 0.2 \text{ nm/s}$, 有机材料蒸发速率为 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/s}$, A 阴极蒸发速率 $> 1 \text{ nm/s}$ 。各层薄膜的沉积速率和厚度由 NFCONXTM/2 石英晶振膜厚仪在线监测, 并经过 Ambios XP-2 台阶仪校正。光源为 150 W 高压球形氙灯, 所有有机太阳能电池均在 100 mW/cm^2 氙灯光照下测试。电压和电流的提供与测量由 Keithley 2400 型数字源表完成。整个测量过程在常温大气环境下进行, 器件未封装。

3 结果与讨论

实验所制备的器件为: ITO/BCP 或 Alq_3 ($x = 0, 2, 6, 10, 20, 40$ nm)/ C_{60} (50 nm)/Rubrene (50 nm)/ MgO_3 (5 nm)/Al (130 nm)。图 1 为器件的能级结构图。实验还制备了正置器件: ITO/ MgO_3

收稿日期: 2009-08-24 修订日期: 2009-09-26

基金项目: 广东省自然科学基金 (06025173) 资助项目

作者简介: 吴冰 (1985-), 男, 山东人, 主要从事有机太阳能电池的研究。

E-mail: skdwule@163.com, Tel: (020) 85225146

*: 通讯联系人; E-mail: tlp@jnu.edu.cn, Tel: (020) 85220233

(5 nm)/Rubrene(40 nm)/C₆₀(45 nm)/BCP(6 nm)或 Alq₃(6 nm)/Al(130 nm)。在正置器件中,插入 6 nm BCP 或 Alq₃ 后,相比没有 ETL 时,器件的开路电压从 0.64 V 分别增加到 0.89 V 或 0.89 V;短路电流密度从 0.954 mA/cm² 分别增加到 1.057 mA/cm² 或 1.061 mA/cm²;填充因子从 0.485 分别增加到 0.578 或 0.567;能量转换效率从 0.296% 分别增加到 0.543% 或 0.535%。器件的性能显著改善,这是因为,(1) C₆₀ 与 Al 接触可形成高功函数的阴极,这会导致器件的内建电场弱化甚至反向,插入 ETL 可分离 C₆₀/Al^[7,8];(2) ETL 阻挡金属铝热原子蒸发过程中对 C₆₀ 的破坏^[9]。但从图 1 的能级图可知,BCP 或 Alq₃ 的 LUMO 能级远高于 C₆₀,电子应该很难被阴极收集。有研究者认为,热的 Al 原子沉积时破坏了 ETL 阻挡层,形成了缺陷态能级,并且缺陷态能级可能低于 C₆₀ 的 LUMO 能级^[2]。电子在 ETL 的迁移率与 C₆₀/ETL 界面附近的缺陷态密度成比例,而缺陷态密度与离 ETL/Al 界面的距离 d 成指数关系^[3]。

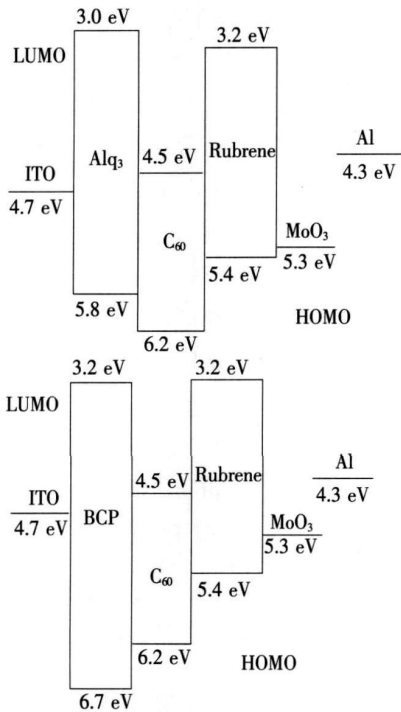


图 1 器件的能级结构图

Fig 1 Energy level diagram of the devices

从图 1 可见,有机小分子 C₆₀ 在 BCP 或 Alq₃ 之后蒸镀,因此作为倒置器件 ETL 的 BCP 或 Alq₃ 并没有被破坏。图 2 和图 3 为倒置器件的主要性能参数(短路电流密度、开路电压、填充因子、能

量转换效率)随 ETL 厚度改变而变化的特性图。从图 2 和图 3 可见,当 ETL 层为 0 nm 时,器件性能较好,开路电压、短路电流密度、填充因子、能量转换效率分别为 0.86 V、1.184 mA/cm²、0.601、0.611%,除开路电压外,其它三项性能参数略高于插入 6 nm BCP 或 Alq₃ 后的正置器件。这是因为 MoO₃ 的功函数为 5.3 eV^[10],较好地修饰了器件的阳极,使倒置器件即使没有阴极缓冲层,也获得了较好的效果。而正置器件中,虽然阳极也使用 MoO₃ 修饰,但当没有插入 ETL 时,热的 Al 原子蒸镀破坏了 C₆₀,形成了绝缘层,降低了器件性能^[9]。

从图 2 可见,插入 BCP 的倒置器件的短路电流密度高于插入相同厚度的 Alq₃ 的器件。相比插入 Alq₃ 后的器件,含 BCP 的器件的短路电流密度随厚度的衰减更缓慢。如当 BCP 为 20 nm 时,器件的短路电流密度为 1.059 mA/cm²,为含 BCP 器件的最大值(1.277 mA/cm²)的 82.9%,而当 Alq₃ 为 20 nm 时,器件的短路电流密度为 0.343 mA/cm²,仅为含 Alq₃ 器件的最大值(1.175 mA/cm²)的 29.2%。从图 2 还可见,倒置器件的开路电压并不随 BCP 厚度的改变而变化,但却会随着 Alq₃ 厚度的增加而迅速衰减,在 Alq₃ 厚为 40 nm 时,器件的开路电压仅为 0.34 V。未被破坏 ETL 层与 C₆₀ 能级不匹配,插入 BCP 后,器件性能应该显著恶化,开路电压也不应该保持不变,因此,我们认为,C₆₀ 与 BCP 之间的能带弯曲导致了二者之间没有或只有很小的势垒。Tang 等^[11] 的 UPS 测量结果,也表明 C₆₀ 与 BCP 接触时发生了能带弯曲。我们曾经制备了结构为 ITO/CuPc/NPB/Alq₃/

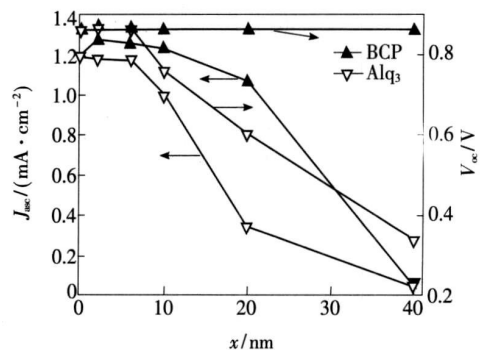


图 2 ETL 层厚度 x 对器件的短路电流密度 (J_{sc}) 和开路电压 (V_{oc}) 的影响

Fig 2 Influence of ETL thickness x on short circuit density (J_{sc}) and open circuit voltage (V_{oc})

C₆₀/LiF/Al 的有机发光二极管, 发现在 Alq₃ 和 LiF 之间插入 15 nm 的 C₆₀ 几乎不影响器件的 J-V 曲线。如果 Alq₃/C₆₀ 界面没有能带弯曲, C₆₀ 的 LUMO 能级为 4.5 eV, 电子注入到 Alq₃ 层要克服 1.5 eV 的势垒, 由此说明, Alq₃/C₆₀ 之间也存在着能带弯曲, 但二者之间仍存在着一定的势垒, 而对于太阳能电池来说, 这一势垒足够阻挡阴极对电子的收集, 因此倒置器件性能随 Alq₃ 厚度的增加迅速衰减。

如图 3 所示, 在 Alq₃ 厚为 10 nm 时, 器件的填充因子和能量转换效率分别下降到 0.25 和 0.188%, 远小于 BCP 厚为 10 nm 的器件 (分别为 0.587 和 0.618%)。这进一步证明了上述观点。当 BCP 的厚度增加时, 器件的短路电流密度和填充因子均下降, 尤其是当其厚为 40 nm 时, 器件的短路电流密度和填充因子大幅下降, 但此时开路电压并没有下降。这是因为 BCP 的电子迁移率较小 ($\sim 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 增加其厚度会导致器件内部串联电阻的增加, 这使得短路电流密度和填充因子显著下降, 但并不会影响开路电压。

从图 2 和图 3 还可知, Alq₃ 的厚度增加到 10 nm

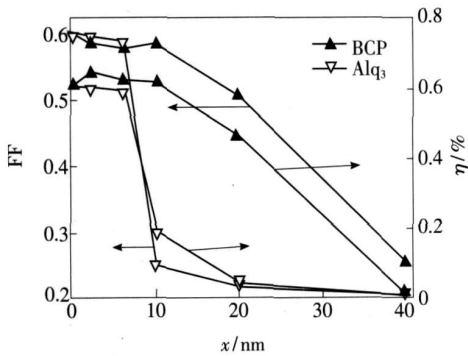


图 3 ETL 层厚度 x 对器件的填充因子 (FF) 和能量转换效率 (η) 的影响

Fig 3 Influence of ETL thickness x on fill factor (FF) and power conversion efficiency (η)

时, 器件的性能才开始明显下降, 这可能是因为我们所使用的 ITO 玻璃的表面较粗糙 (AFM 图显示实验所用 ITO 玻璃的表面较高的突起峰高度为 10~15 nm), 而插入 2~10 nm BCP 后, 器件的短路电流甚至较没有 ETL 时明显增加, 这是因为 BCP 隔离了 ITO 和 C₆₀, 使其不能形成高功函数阴极 (ITO/C₆₀ 功函数可达 $5.1 \text{ eV}^{[12]}$), 增强了内建电场。为进一步说明粗糙 ITO 对器件的影响, 以 10 nm NPB 作为 ETL 层, 制备的倒置器件的开路电压、短路电流密度、填充因子、能量转换效率分别为 0.70 V、0.938 mA/cm²、0.262、0.172%, 接近于含 10 nm Alq₃ 的倒置器件 (分别为 0.76 V、0.99 mA/cm²、0.250、0.188%)。NPB 的 LUMO 能级为 2.3 eV^[13], 电子从 C₆₀ 注入到 NPB 要克服更大的势垒, 但插入 10 nm NPB 后器件性能与插入 10 nm Alq₃ 时相当, 这也说明当 ETL 层较薄 ($\leq 6 \text{ nm}$) 时, 即使 ETL/C₆₀ 层之间存在较高的势垒, 电子仍然可以被 ITO 收集, 器件的短路电流可能源于: (1) ITO 突起峰尖直接与 C₆₀ 接触而导通; (2) 不连续的 ETL 膜存在较薄部分, 电子通过隧穿效应被阴极收集; (3) ETL 层存在缺陷或针孔。

4 结 论

以倒置结构的器件为对象, 研究发现: BCP/C₆₀ 之间的能带弯曲, 使界面的电子注入势垒为零或者几乎没有, 倒置器件性能随 BCP 厚度增加而衰减主要是因为 BCP 较低的电子迁移率; Alq₃/C₆₀ 之间也存在能带弯曲, 但仍然有较高的势垒要克服, 电子难以从 C₆₀ 层注入 Alq₃ 层, 这是倒置器件性能随 Alq₃ 厚度增加而迅速衰减的主要原因。实验还发现, 当 ETL 层较薄 ($\leq 6 \text{ nm}$) 时, 即使它与 C₆₀ 层之间存在较高的势垒, 粗糙的 ITO 表面也使得 ITO 与 C₆₀ 层通过突起峰、隧穿效应和缺陷导通, 器件性能并不受太大影响。

参 考 文 献:

[1] Song Q L, Li F Y, Yang H. Small molecule organic solar cells with improved stability [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **416**(1-3): 42-46

[2] Hong Z R, Huang Z H, Zeng X T. Investigation into effects of electron transporting materials on organic solar cells with copper phthalocyanine/C₆₀ heterojunctions [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **425**(1-3): 62-65

[3] Peumans P, Yakimov A, Forrest S R. Small molecular weight organic thin film photodetectors and solar cells [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(7): 3693-3723

- [4] Feng X D, Huang C J, Liu V, *et al* Ohmic cathode for low-voltage organic light emitting diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **86**(14): 143511-1-3.
- [5] Yan Lingling, Li Hongjian, Zhang Jianhua, *et al* Electroluminescence spectra in microcavity organic light emitting devices [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2007, **28**(2): 173-178 (in English).
- [6] Tang Xiaoping, Yu Junsheng, Li Lu, *et al* Effect of an ultrathin BCP layer on organic light emitting devices performance [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2008, **29**(2): 253-258 (in Chinese).
- [7] Song Q L, Li C M. Role of buffer in organic solar cells using C_{60} as an acceptor [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **90**(7): 071109-1-3.
- [8] Wang M L, Song Q L, Wu H R. Small molecule organic solar cells with C_{60} /Al composite anode [J]. *Organic Electronics* 2007, **8**(4): 445-449.
- [9] Maxwell A J, Brühwiler P A, Arvanitis D, *et al* Electronic and geometric structure of C_{60} on Al(111) and Al(110) [J]. *Phys Rev B*, 1998, **57**(12): 7312-7326.
- [10] 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.
- [11] Tang J X, Zhou Y C, Liu Z T, *et al* Interfacial electronic structures in an organic double-heterostructure photovoltaic cell [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, **93**(4): 043512-1-3.
- [12] Hong IH, Lee M W, Koo Y M, *et al* Effective hole injection of organic light emitting diodes by introducing buckminsterfullerene on the indium tin oxide anode [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **87**(6): 063502-1-3.
- [13] Li Lu, Yu Junsheng, Li Weizhi, *et al* Modification effect of NBP film thickness on charge carrier recombination zone of heterostructure OLEDs [J]. *Chin. J. Lum in* (发光学报), 2007, **28**(3): 341-344 (in Chinese).

Electron Transport Layers of Inverted Heterojunction Organic Solar Cells

WU Bing, LIU Peng-yi, LI Yan-wu, HOU Lin-tao

(Department of Physics, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract Inverted heterojunction organic solar cells with a structure of ITO/BCP or Alq₃ ($x = 0, 2, 6, 10, 20, 40$ nm) / C_{60} (50 nm) / Rubrene (50 nm) / MoO₃ (5 nm) / Al (130 nm) were prepared, in which BCP or Alq₃ was used as electron transport layer. The experiment results show that when BCP or Alq₃ ≤ 6 nm, device performance hardly changes with the increase of thickness of electron transport layers. When BCP or Alq₃ ≥ 10 nm, device performance degrades quickly with the increase of thickness of Alq₃, but slower and open circuit voltage remains unchanged with the increase of thickness of BCP. When electron transport layer is thin, the roughness of ITO makes electrons injection from C_{60} into ITO easy; when electron transport layer is thick, since band bending of BCP/ C_{60} almost make that potential barrier between BCP and C_{60} does not exist, the bad device performance with BCP mainly comes from poor BCP electron mobility, that of one with Alq₃ was primarily due to potential barrier between Alq₃ and C_{60} .

Key words organic solar cells; inverted; band bending; C_{60}

CLC number TM 914.4

PACS 86.40.Jt

PACC 8630J

Document code A