

文章编号: 1000-7032(2013)02-0192-05

# 基于新型透明导电电极的有机光伏器件的制备与表征

田苗苗<sup>1,2</sup>, 李春杰<sup>1</sup>, 贺小光<sup>1</sup>, 于立军<sup>1</sup>,  
祁金刚<sup>1</sup>, 曲雪松<sup>1</sup>, 孙晓园<sup>1</sup>, 范 翊<sup>3</sup>, 王 宁<sup>4\*</sup>

(1. 长春师范学院 物理学院, 吉林 长春 130032;

2. 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理及化学国家重点实验室, 吉林 长春 130022;

3. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 发光学及应用国家重点实验室, 吉林 长春 130033;

4. 中国科学院长春应用化学研究所 高分子复合材料工程实验室, 吉林 长春 130022)

**摘要:** 介绍了一种高功函数的掺杂钛酸镧的氧化铜透明导电电极并用其制备了有机光伏器件, 详细研究了该材料对器件性能的影响, 同时对比了ITO为阳极的器件性能。由于ILTO具有较好的掺杂、较高的透过率和高有效表面功函数等优异的光电特性, 与基于ITO的器件相比, ILTO的有机光伏器件的填充因子、短路电流及功率转换效率均得到了优化与提升, 填充因子由61.1%提高到63.5%, 短路电流由3.26 mA/cm<sup>2</sup>提高到5.64 mA/cm<sup>2</sup>, 功率转换效率由0.91%提高到1.45%。

**关键词:** 透明导电电极; 有机太阳能电池; 功函数

中图分类号: TN383+.1 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20133402.0192

## Preparation and Characteristics of Organic Solar Cells Based on Novel Transparent Conducting Oxides

TIAN Miao-miao<sup>1,2</sup>, LI Chun-jie<sup>1</sup>, HE Xiao-guang<sup>1</sup>, YU Li-jun<sup>1</sup>, QI Jin-gang<sup>1</sup>,  
QU Xue-song<sup>1</sup>, SUN Xiao-yuan<sup>1</sup>, FAN Yi<sup>3</sup>, WANG Ning<sup>4\*</sup>

(1. College of Physics, Changchun Normal University, Changchun 130022, China;

2. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

3. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

4. Polymer Composites Engineering Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

\* Corresponding Author, E-mail: ningwang@ciac.jl.cn

**Abstract:** Two heterojunction organic solar cells based different anode (ITO and ILTO) were investigated to compare the power conversion efficiency (PCE) of organic solar cell (OSCs) in two types of devices with different hole-extracting electrodes. Except for a slight decrease in the open circuit voltage ( $V_{oc}$ ), the OSC with an ILTO anode exhibits an obvious increase in short-circuit current ( $J_{sc}$ ) and fill factor ( $FF$ ) as comparing with that of the ITO-anode OSC ( $V_{oc}=0.412$  V vs. 0.413 V,  $J_{sc}=5.64$  mA · cm<sup>-2</sup> vs. 3.26 mA · cm<sup>-2</sup>,  $FF=0.635$  vs. 0.611). Sequentially, a power conversion efficiency (PCE) of 1.45% in the ILTO-anode OSC is demonstrated while only 0.91% for

收稿日期: 2012-10-28; 修订日期: 2012-12-05

基金项目: 国家自然科学基金(21104077, 51202019); 吉林省教育厅“十二五”科学技术研究项目(吉教科合字[2012]第226号, 吉教科合字[2013]第257号); 吉林省科技发展计划(201101106)资助项目

作者简介: 田苗苗(1980-), 女, 吉林长春人, 主要从事有机半导体材料受激发射特性的研究。

E-mail: tmm8066@163.com

the ITO-anode OSC is achieved. The improved PCE in the ILTO-anode OSC is mainly attributed to the energy level alignment between the work function of ILTO and the HOMO level of CuPc, and a higher light transmission in the UV region of the ILTO. Our results indicate that a suitable TCO can effectively improve the performance of organic optoelectronic devices.

**Key words:** transparent conductive anode; organic solar cell; work function

## 1 引言

在有机电子学中,器件的电极修饰或界面调控行为在很大程度上都依赖于金属或者半导体电极的表面有效功函数的大小<sup>[1-5]</sup>。因为在有机与无机材料界面的电荷传输能通过匹配电极的功函数与有机材料的最高占据分子轨道(Highest occupied molecular orbital, HOMO)或最低未被占据分子轨道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)的排列来达到优化电荷传输的目的。在过去的几十年中,有机电子学领域取得了长足的发展,特别是在有机太阳能电池(OSCs)方面的深入研究极大地加强了人们在分子有机半导体材料、器件物理、界面调控行为等方面的认识<sup>[6-11]</sup>。目前,绝大多数作为电极的透明导电氧化物(TCO)材料的表面功函数都在4~5 eV范围内,然而与之相应的是绝大多数的有机半导体材料的HOMO能级都高于5.0 eV<sup>[12-15]</sup>。氧化铟锡(ITO)作为一个n型的宽带隙半导体被广泛地作为接触电极而使用。然而,ITO的功函数通常都位于4.5~4.7 eV内,远远低于常见的空穴传输材料NPB的HOMO能级(5.2 eV)或空穴注入材料Penthalocyanine copper(II)(CuPc)的HOMO能级(5.3 eV)<sup>[16-18]</sup>。ITO的这种低功函数的特性对于有机光电器件的异质结界面的势垒高度有着直接的影响,导致载流子的注入能力较弱,从而使器件的效率较低。

为了降低ITO与之毗邻的有机层之间的载流子势垒高度从而利于载流子的有效注入,最常见的方式就是在ITO的表面吸附一层有机或者无机层以提高其表面功函数<sup>[19]</sup>,如UV plasma处理、poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(styrene sulfonic acid) PEDOT:PSS的使用、自组装分子层(Self-assembled monolayers, SAMs)的引入等<sup>[20-21]</sup>。近来,一些其他的电极修饰方法,如硅烷的使用、过渡金属氧化(MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,

ReO<sub>3</sub>, NiO)等也得到了广泛的应用<sup>[22-24]</sup>。几乎上述所有方法在本质上都是在ITO与其界面中引入界面偶极子(Interfacial dipole),这种偶极子将会在一定程度上降低载流子的注入势垒。然而在很多情况下,由于电极的修饰,界面中经常会发现具有较大值的界面偶极子。这种具有较大值的界面偶极子对器件的性能是极其不利的,因为它们能导致界面的能级弯曲或电荷载流子的诱捕行为<sup>[18-21]</sup>。此外,在一些有机物的表面修饰的处理过程中,如SAMs方法,难免会在界面产生很多不可避免的缺陷。对于比较常见的ITO表面修饰方法——PEDOT:PSS的使用,人们也发现其能刻蚀ITO的表面并释放其中的金属及氧离子进入到相邻的有机层中,最终对器件的性能产生负面的影响<sup>[17-20]</sup>。上述的这些缺点在很大程度上影响了它们的实用性。虽然已有如此多的方法被用于修饰ITO的表面并达到了提高功函数的目的,但是最有效的方法就是去努力寻求一种具有高功函数的TCO材料。

本文以高功函数的掺杂钛酸钡的氧化铟(ILTO)薄膜为阳极制备了有机太阳能电池。与基于商业ITO的器件相比,ILTO器件的功率转换效率、短路电流及填充因子均获得了大幅度的提升,表明ILTO是一种潜在的替代ITO的透明导电材料。

## 2 实验

ILTO样品通过末端离子源辅助(EHIAD)的电子束沉积方法制备在抛光的石英衬底或者硅片上,薄膜的厚度采用MDC-360膜厚监控仪测量。ILTO薄膜的透过率光谱通过Shimadzu UV-3101PC光谱仪测试,薄膜内部的精确化学元素成分含量使用型号为GENE SIS2000 XMS 60S(EDAX Inc.)的能谱仪测定,薄膜的表面形貌使用Hitachi S-4800场发射SEM观察,表面有效功函数采用开尔文探针(KP Technology Ambient

Kelvin probe system package) 测试。有机太阳能电池的结构为 glass/anode/CuPc (30 nm)/C<sub>60</sub> (30 nm)/2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-Phenanthroline (BCP) (10 nm)/Al (100 nm), 其中阳极分别采用 ITO 与 ILTO。OSC 器件中所有的功能层都是在低于  $5 \times 10^{-4}$  Pa 的真空环境中沉积的, 蒸发速率为 0.1 ~ 0.2 nm/s。器件的 *I-V* 曲线通过 Sciencetech Solar Simulator 在大气室温环境下测试。

### 3 结果与讨论

图 1 所示为 ILTO 薄膜的 SEM 照片, 样品呈现一个多晶的或晶畴尺寸的表面结构, 且具有可分辨的晶粒尺寸。样品表面的颗粒呈聚集特性, 这种薄膜表面晶粒尺寸的不均一性将导致薄膜的迁移率下降, 这可能是由薄膜内部的声子在晶界中的散射造成的<sup>[15-16]</sup>。

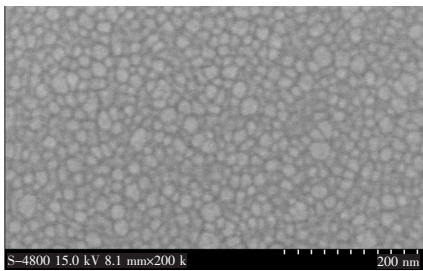


图 1 ILTO 样品的 SEM 图像

Fig. 1 SEM image of ILTO sample

图 2 为采用开尔文探针测试的 ILTO 薄膜样品的功函数统计数据。为获得准确的功函数数据, 测试次数达到了 50 次, 测试环境为室温大气环境。可以看出测试结果具有高度的重复性, 其结果基本呈一条直线。经过多次不同点的测试均获得了均一的测试结果, 表明该薄膜具有良好的

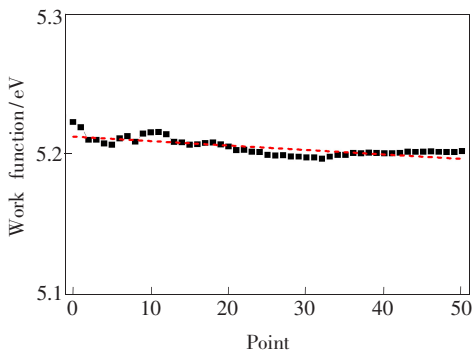


图 2 ILTO 样品的功函数测试结果

Fig. 2 Work function curve of ILTO sample

掺杂特性。从图中可以看出, 拟合后的直线在 *Y* 轴上的截距几乎为 5.2 eV, 这个值明显高于普通商业 ITO 薄膜的功函数值 (~4.7 eV), 与金的表面功函数一致。经过计算, 测量 50 次的 ILTO 薄膜的功函数统计平均值约为 5.20 eV, 其测试结果具有高度的再现性。

样品的紫外-可见-近红外特性曲线如图 3 所示。ILTO 样品在 400 ~ 1100 nm 波长范围内的平均透过率超过了 84%。这个值与传统的 ITO 相当, 考虑到抛光衬底本身的吸收, 其透过率只有 92%。样品的实际透过率应该会更高, 在波长为 400 nm 左右的最大透过率为 91.7%。注意图中可见与近红外部分的透过率曲线的波动性, 这种现象是由空气与 ILTO 薄膜及 ILTO 与衬底的界面的光学干涉造成的。从 ILTO 样品在近紫外波段的光学吸收特性可以推算出 ILTO 薄膜的光学带隙宽度。ILTO 薄膜具有较大的光学禁带宽度 (直接带隙宽度 4.65 eV), 比氧化铜的 3.5 eV 的本征带宽大得多, 这主要是由 Burstein-Moss 展宽效应造成的<sup>[11]</sup>。

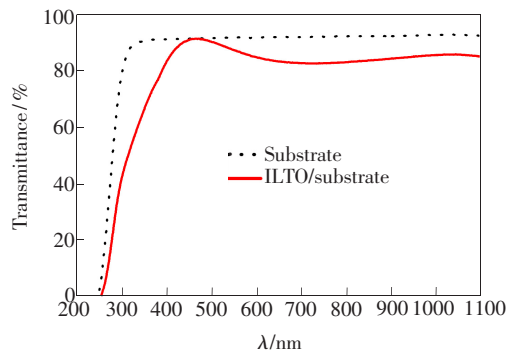


图 3 ILTO 样品的透过率曲线

Fig. 3 Transmittance curve of ILTO sample

以 ILTO 为阳极, 我们制备了有机太阳能电池, 器件中所使用的材料 CuPc、C<sub>60</sub>、BCP 的化学结构如图 4 所示。采用如此经典的结构是为了验证该高功函数的 ILTO 材料在有机光伏中的适用性及普适性。基于 ITO 与 ILTO 为阳极的器件电流密度-电压曲线如图 5 所示, 除了在开路电压上的轻微降低 (0.412 V 与 0.413 V), ILTO 阳极器件的短路电流 ( $5.64 \text{ mA/cm}^2$  与  $3.26 \text{ mA/cm}^2$ ) 与填充因子 (63.5% 与 63.1%) 均获得较大的提升, 从而最终导致基于 ILTO 阳极器件的光电转换效率高于以 ITO 为阳极的器件 (1.45% 与 0.91%)。与 ITO 器件相比, 我们认为 ILTO 器件性能的提升

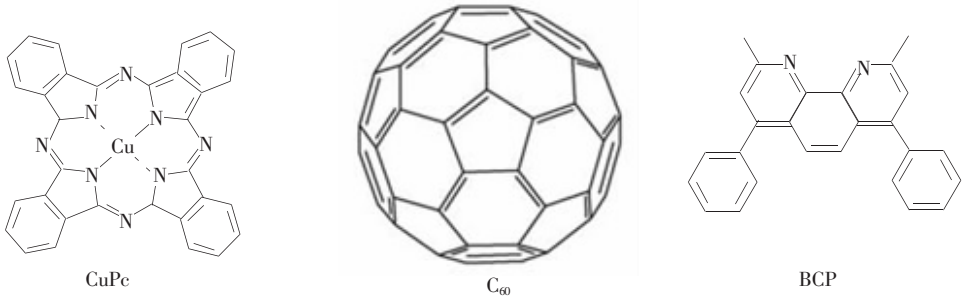


图4 CuPc、C<sub>60</sub>、BCP 的化学结构示意图。

Fig. 4 Chemical structure of CuPc, C<sub>60</sub> and BCP.

主要来自两个方面:首先是源于 ILTO 的高功函数,该高功函数的特性可导致 ILTO 与空穴传输材料 CuPc 的 LUMO 能级匹配要优于低功函数的

ITO 与 CuPc 的匹配;其次,ILTO 样品在近紫外区的高透过率可能也是导致其获得高转换效率的有利因素之一。

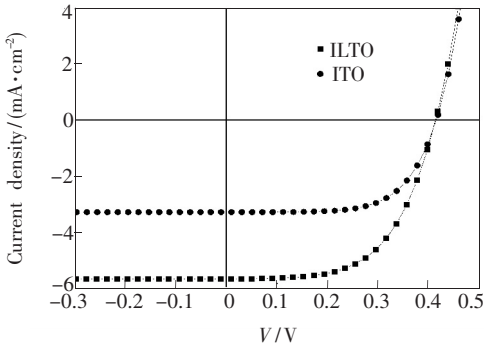


图5 基于 ILTO 与 ITO 的 OSC 的电流-电压曲线

Fig. 5 Current density-voltage curves of OSCs based on ITO and ILTO anodes

## 4 结 论

以 ILTO 为阳极制备了结构为 glass/anode/CuPC/C<sub>60</sub>/BCP/Al 的有机光伏器件。与传统的采用 ITO 为阳极的器件相比,ILTO 光伏器件的短路电流密度、填充因子、功率转换效率均获得了提升,填充因子由 61.1% 提高到 63.5%,短路电流由 3.26 mA/cm<sup>2</sup> 提高到 5.64 mA/cm<sup>2</sup>,功率转换效率由 0.91% 提高到 1.45%。实验结果表明:ILTO 为一种优异的透明导电光电材料,有望在有机光伏中得到广泛的应用。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] de Boer B, Hadipour A, Mandoc M M, *et al.* Tuning of metal work functions with self-assembled monolayers [J]. *Adv. Mater.*, 2005, 17(22):621-625.
- [ 2 ] Koch N, Elschner A, Rabe J P, *et al.* Work function independent hole-injection barriers between pentacene and conducting polymers [J]. *Adv. Mater.*, 2005, 17(22):330-335.
- [ 3 ] Hohert D Z, Gao J. How electrode work function affects doping and electroluminescence of polymer light-emitting electrochemical cells [J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20(25):3298-3302.
- [ 4 ] Hotchkiss P J, Li H, Paramonov P B, *et al.* Modification of the surface properties of indium tin oxide with benzylphosphonic acids: A joint experimental and theoretical study [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(26):4496-4501
- [ 5 ] Sushko M L, Shluger A L. Rough and fine tuning of metal work function via chemisorbed self-assembled monolayers [J]. *Adv. Mater.*, 2008, 21(25):1111-1114.
- [ 6 ] Baldo M A, O'Brien D, You F Y, *et al.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent device [J]. *Nature*, 1998, 395(67):151-154.
- [ 7 ] Gustafsson G, Cao Y, Treacy G M, *et al.* Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers [J]. *Nature*, 1992, 357(61):477-479.
- [ 8 ] Kim J S, Park J H, Lee J H, *et al.* Control of the electrode work function and active layer morphology via surface modification of indium tin oxide for high efficiency organic photovoltaics [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(34):112111-1-3.
- [ 9 ] Ohta H, Hosono H. Transparent oxide optoelectronics [J]. *Mater. Today*, 2004, 7(6):42-51.

- [10] Zheng D, Gao Z, He X, *et al.* Surface and interface analysis for copper phthalocyanine (CuPc) and indium-tin-oxide (ITO) using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, 211(24):24-30.
- [11] Burstein E. Anomalous optical absorption limit in InSb [J]. *Phys. Rev.*, 1954, 93(31):632-633.
- [12] Tian M M, Fan Y, Liu X Y. Fabrication and characteristics of transparent conducting bismuth-doped thin indium oxide film [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(4):605-608 (in Chinese).
- [13] Tian M M, Liu X Y. High efficiency tandem organic light-emitting diode based on a new charge connecting layer [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(5):651-654 (in Chinese).
- [14] Tian M M, Fan Y, Gao J, *et al.* Electroplex in organic light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(6):779-783 (in English).
- [15] Elangovan E, Gonçalves G, Martins R, *et al.* RF sputtered wide work function indium molybdenum oxide thin films for solar cell applications [J]. *Solar Energy*, 2009, 83(24):726-731.
- [16] Adamovich V I, Cordero S R, Djurovich P I, *et al.* New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs [J]. *Org. Electron.*, 2003, 4(5):77-87.
- [17] Milliron D J, Hill I G, Shen C, *et al.* Surface oxidation activates indium tin oxide for hole injection [J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, 87(1):572-576.
- [18] Parker I D. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, 75(39):1656-1666.
- [19] Malliaras G G, Scott J C. The roles of injection and mobility in organic light emitting diodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, 83(42):5399-5403.
- [20] Koch N, Kahn A, Ghijsen J, *et al.* Conjugated organic molecules on metal versus polymer electrodes: Demonstration of a key energy level alignment mechanism [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82(31):70-72.
- [21] Ho P K H, Kim J S, Burroughes J H, *et al.* Molecular-scale interface engineering for polymer light-emitting diodes [J]. *Nature*, 2000, 404(68):481-485.
- [22] Tang C W, VanSlyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, 65(36):3610-3612.
- [23] Peisert H, Knupfer M, Zhang F, *et al.* Charge transfer and doping at organic/organic interfaces [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(49):3930-3932.
- [24] He X G, Tian M M, Xuan X C, *et al.* Effects of inserted LiF thin film between EML and ETL on OLEDs performance [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(2):192-196 (in Chinese).