

Pentacene 掺杂 C60 层迁移率对 有机太阳能电池性能的影响

邓满珍¹, 邹豪杰¹, 王 成², 谭传武¹, 陈卫兵¹

(1. 湖南工业大学 计算机与通信学院, 湖南 株洲 412008; 2. 湖南省电力公司 试验研究院, 湖南 长沙 410007)

摘 要: 采用高真空蒸发的方法, 在 Indium-tin-oxide (ITO) 玻璃上制造了 Pentacene 掺杂的 Copper(II) phthalocyanine (CuPc) / fullerene (C60) 有机太阳能电池。迁移率测量结果表明, 掺杂 Pentacene 在 C60 层有效改变了太阳能电池受主层的载流子迁移率。在 AM1.5 太阳光照下测量器件的电流-电压特性, 结果显示, 太阳能电池的能量转换效率与载流子迁移率密切相关。

关键词: 有机太阳能电池; 掺杂; 迁移率

中图分类号: TM914

文献标识码: A

文章编号: 1673-9833(2008)03-0035-04

Influence on Mobility of the C60 Layer Doped Pentacene to the Organic Solar Cell Characteristics

Deng Manzhen¹, Zou Haojie¹, Wang Cheng², Tan Chuanwu¹, Chen Weibing¹

(1. School of Computer and Communication, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China;
2. Test Research Institute, Hunan Provincial Electric Power Corporation, Changsha 410007, China)

Abstract: A Copper(II) phthalocyanine(CuPc)/fullerene(C60) organic solar cell doped pentacene is fabricated in Indium-tin-oxide(ITO) glass with high-vacuum evaporation technology. Mobility measurement results show that doping pentacene in C60 layer efficiently adjusts the mobility of the acceptor layer of the solar cell. The current-voltage characteristic of the solar cell under AM 1.5 solar illumination at an intensity of 100 mW/cm² shows that the power conversion efficiency is dependent of the mobility of carriers.

Key words: organic solar cell; doping; mobility

0 引言

有机太阳能电池的外量子效率 (η_{EQE}) 定义为 $\eta_{EQE} = \eta_A \cdot \eta_{ED} \cdot \eta_{CC}$, 其中, η_A 、 η_{ED} 和 η_{CC} 分别是光吸收效率、激子扩散效率和载流子收集效率^[1,2]。入射光子的吸收效率主要与光有源层的厚度有关; 激子扩散效率是复合前扩散到给体-受体界面光生激子的几率, 主要由激子扩散长度和光有源层厚度决定^[3], 而激子扩散长度又限制了光有源层厚度^[4,5]。迄今为止, 人们的注意力主要集中在怎样提高 η_A 和 η_{ED} 、进而提高太阳

电池的外量子效应和能量转换效率(η_p)上。为此, 人们提出了许多新颖的器件结构, 如体异质结构、叠层结构和 rubrene 掺杂的太阳电池^[6-8]。其中, 叠层结构和 rubrene 掺杂的太阳电池的能量转换效率达到了 5% 以上^[3,9,10]。

众所周知, 在短路条件下, 硅基太阳能电池的载流子收集效率与载流子迁移率有关, 很难达到 100%。有机材料的载流子迁移率低于硅, 在短路条件下, 人们总是假设异质结有机太阳能电池的载流子收集效率为 100%^[11], 显然, 这是有问题的。有机太阳能电池的 η_{CC}

收稿日期: 2008-03-21

作者简介: 邓满珍 (1966-), 女, 湖南湘潭人, 湖南工业大学助理工程师, 主要研究方向为计算机应用和微电子器件。

应该也与有机材料载流子迁移率有关。

在太阳电池的研究中,广泛使用掺杂技术来提高器件性能^[12,13]。由于Pentacene(并五苯)是少有的几种载流子迁移率可与非晶硅相比的有机材料之一^[14],且性能稳定,分解温度高。我们采用把Pentacene掺进C60中的方法,有效地调整受体材料C60中的载流子迁移率,进而研究受主材料迁移率和有机太阳能量转换效率之间的关系。

1 实验

实验采用带有 $\sim 1500 \text{ \AA}$ 厚、 $40 \text{ \Omega}/\square$ 的导电ITO薄层的玻璃衬底,经过光刻得到有机太阳电池阳极图案。有机太阳电池的结构如图1中的a)所示,其主要制备工艺如下:

1) 采用甲苯、丙酮和乙醇等有机溶剂多次、反复超声清洗,每次超声时间为5 min,最后用去离子水超声清洗3遍,每遍10 min;

2) 氮气吹干,将ITO玻璃放入紫外、臭氧环境中清洗15 min;

3) 小心取出ITO玻璃,放入夹具,然后装入Edwards Auto360的蒸发腔中;

4) 在高真空环境($\sim 5 \times 10^{-6}$ 托)淀积所有有机层和金属层。采用两个蒸发源联合蒸发淀积就得到混合层薄膜;

5) 有源层淀积后,真空蒸发淀积一层激子阻挡层bathocuproine (BCP);

6) 最后,使用掩模版、热蒸发淀积带有 0.0867 cm^2 有源面积铝(Al)阴极;

7) 淀积过程中,所有有机层和金属层的淀积速率、膜厚,由石英晶体振荡器膜厚监测仪监测和控制,薄膜淀积速率控制在 $0.1 \sim 0.2 \text{ nm/s}$;

有机材料的能带图如图1中的b)所示^[15,16],图中的虚线表示Pentacene的能级。所有有机材料都是在收到后就立即使用,混合层的配比是基于物质的摩尔数量之比。

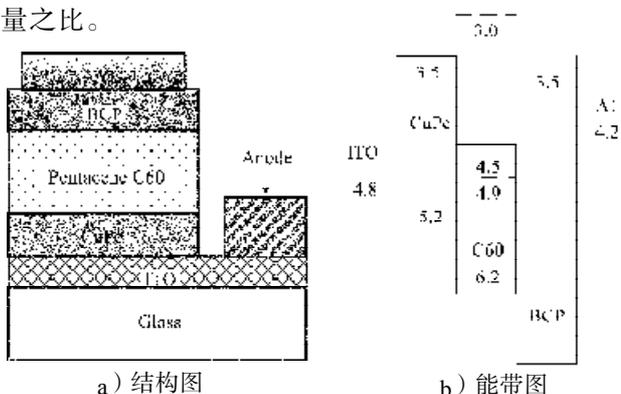


图1 掺杂Pentacene的CuPc/C60器件结构图和能带图
Fig. 1 Schematic structure and energy level diagram of the pentacene-doped CuPc/C60

室温下,使用有可调Oriel 69907电源模块的Oriel 150 W太阳光模拟器,分别在暗环境和AM1.5太阳光照下测量器件的电流-电压特性。太阳光密度采用Oriel辐射功率表进行测量。ITO玻璃上混合层的光吸收谱采用Perkin-Elmer Lambda 19 UV/vis光谱仪进行测量。淀积在硅(Si)上的混合层表面形貌,采用LEO1530 SEM进行检测。另一方面,为了测量有机器件的迁移率,在覆盖100 nm厚二氧化硅(SiO_2)的Si片上高真空($\sim 5 \times 10^{-6}$ 托)热蒸发淀积50 nm厚有机薄膜层,形成有机场效应晶体管。在氮气(N_2)氛围的Glove box (Mbraun MB20G)中,采用Keithley 4200 SCS半导体参数分析仪,测量场效应晶体管的输出特性和转移特性。使用公式 $I_{ds} = \frac{W}{2L} C_i \mu (V_g - V_t)^2$ (I_{ds} 是源漏电流, W 是沟道长度, L 是沟道宽度, C_i 是绝缘层电容, V_g 是栅电压, V_t 是阈值电压),在输出特性的饱和区(漏源电压 $V_{ds} = V_g = -40 \text{ V}$)提取载流子场效应迁移率。

器件结构如下:

1) 标准器件: ITO/CuPc (20 nm)/C60 (60 nm)/BCP (8 nm)/Al (80 nm)。

2) Pentacene掺杂C60的器件: ITO/CuPc (20 nm)/Pentacene: C60 (60 nm)/BCP (8 nm)/Al (80 nm)。

2 结果和讨论

表1列出了所有样品的开路电压、短路电流、填充因子和能量转换效率。在AM1.5太阳光照下,标准器件的短路电流密度(J_{sc})、开路电压(V_{oc})、填充因子(FF)和电源转换效率(η_p)分别为 $7.75 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 0.52 V , 0.43 和 1.73% 。

表1 有机太阳电池的开路电压、短路电流密度、填充因子和能量转换效率

Tab. 1 V_{oc} 、 J_{sc} 、 FF and η_p of the organic solar cells

器件类型	Pentacene / (%)	V_{oc} / V	J_{sc} / ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	FF	η_p / (%)
标准器件	0	0.52	7.75	0.43	1.73
Pentacene 掺杂的	4	0.52	7.40	0.42	1.62
	20	0.50	7.07	0.42	1.48
C60 器件	50	0.46	6.63	0.40	1.22
	80	0.40	4.36	0.31	0.54

从表1可看出,Pentacene掺杂C60器件的各项参数都随着Pentacene掺杂浓度的增加而减小,并且各项标准都低于标准器件。Pentacene掺杂浓度大于50%以后短路电流 J_{sc} 有一个大的减少,填充因子有一个大的下降,从而导致能量转换效率急剧减少。这些现象可通过表2中测量的C60混合层载流子场效应迁移率 μ 来解释。

表 2 不同有源层的有机薄膜晶体管(OTFT)器件的载流子迁移率

Tab. 2 Carrier mobility in OTFTs with different active layer

有源层类型	纯 CuPc	纯 Pentacene	纯 C60	C60 薄膜中的 Pentacene 含量			
				4 %	20 %	50 %	80 %
$\mu / (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	2.4×10^{-4}	0.35	8.5×10^{-2}	2.8×10^{-2}	5.2×10^{-3}	4.3×10^{-4}	4.8×10^{-5}

迄今为止, 已报道的有机太阳能电池器件中 CuPc、C60 和 Pentacene 最好的场效应迁移率分别为 $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, $0.5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 和 $1.5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[17]。

表 2 的结果与此类似, 只是数值上小了些, 可能是由于制备工艺的不同而导致的。表 2 显示, Pentacene 的加入导致了 C60 层的载流子迁移率的降低, 可能是 Pentacene 的加入导致 C60 晶格结构的损坏, 从而使 C60 层载流子迁移率降低和激子扩散长度缩短, 使得器件 J_{sc} 下降。

Pentacene 掺杂浓度低于 50 % 时, J_{sc} 下降比较缓慢; 但当 Pentacene 掺杂浓度大于 50 %, 达到 80 % 时, J_{sc} 下降很快。主要是因为 Pentacene 掺杂浓度小于等于 50 % 时, 掺杂的 C60 层载流子迁移率大于 CuPc 层载流子迁移率, 到 Pentacene 掺杂浓度等于 50 % 时, 两者的迁移率大致相等, 因此, 这个阶段的器件的 J_{sc} 主要由 CuPc 层决定, Pentacene 掺入 C60 层对器件的影响体现在 CuPc 与 C60 接触界面的降低, 使得形成的器件的 J_{sc} 下降比较缓慢 (CuPc/C60 太阳能电池的光吸收主要由 CuPc 层决定, C60 层的组分变化并不会导致光吸收有大的变化)。

当 Pentacene 掺杂 C60 的浓度大于 50 % 时, 掺杂层的载流子迁移率已经接近 CuPc 层的载流子迁移率, 达到 80 % 时, C60 层的载流子迁移率已经比 CuPc 层的载流子迁移率低一个数量级。这时器件的 J_{sc} 主要由 C60 掺杂层的载流子迁移率确定, 所以掺杂 80 % Pentacene 的 C60 器件的 J_{sc} 下降比纯 C60、4 %、20 %、50 % 掺杂等更严重。为此, 图 2 示出了 C60 层载流子迁移率和 J_{sc} 之间的关系, 从图 2 中可以清晰地看出这种趋势。同时, 图 2 也显示, 由于迁移率的持续下降, 导致了这些器件的填充因子 FF 的下降, 并且下降趋势和 J_{sc} 的下降趋势很相似。即在 Pentacene 掺杂浓度低于 50 % 时, 下降趋势比较慢; 当掺杂浓度大于 50 % 以后, 下降趋势明显加快。

在 C60 的体异质结中, V_{oc} 与 C60 的含量有关, C60 含量越高, V_{oc} 越高^[18-21]。因此, 随着 Pentacene 含量的提高, V_{oc} 下降。Kobayashi^[22] 和 Brabec^[23] 已经报道, 异质结太阳能电池 V_{oc} 强烈地依靠受主的最低没有占据分子轨道(LUMO)和施主的最高占据分子轨道(HOMO)。从图 1 可见, Pentacene 的 HOMO 和 C60 的 LUMO 差与 CuPc 的 HOMO 和 C60 的 LUMO 差相比更小, 由此导致了 Pentacene 掺杂的 C60 器件的 V_{oc} 随 Pentacene 浓度的

上升而单调下降。随着 Pentacene 浓度的上升, 器件从面异质结器件向带有一层 CuPc 的 Pentacene/C60 体异质结器件转化。由于器件的光吸收主要由 CuPc 实现, 所以器件的总体性能下降。

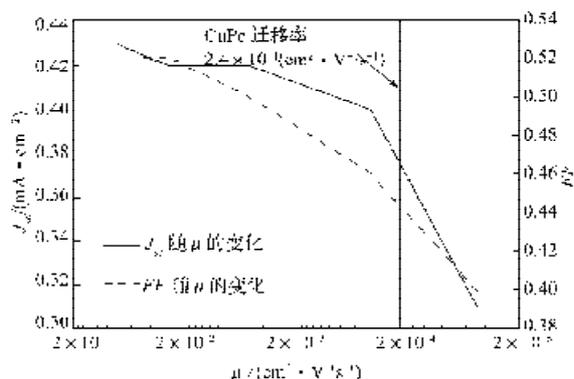


图 2 CuPc/C60(Pentacene)器件的电流密度 J_{sc} 、填充因子 FF 与掺杂 Pentacene 的 C60 层载流子迁移率之间的关系

Fig. 2 Relationship between J_{sc} and FF of CuPc/C60 (Pentacene) solar cell on acceptor mobility of C60(Pentacene) layer

图 3 显示了掺杂 Pentacene 的 C60 层载流子迁移率和 CuPc/C60(Pentacene)器件的能量转换效率之间的关系。从图 3 可见, 在 C60 掺杂层的载流子迁移率大于 CuPc 层的载流子迁移率时, 器件的能量转换效率下降比较缓慢, 但当 C60 掺杂层的载流子迁移率小于 CuPc 层的载流子迁移率时, 器件的能量转换效率下降很显著。这主要是 C60 掺杂层的载流子迁移率对 J_{sc} 、 FF 和 V_{oc} 综合影响的结果。

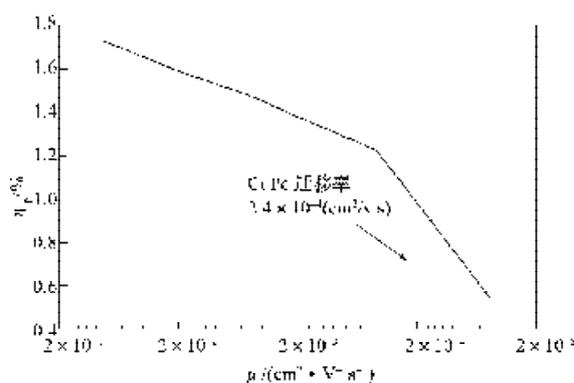


图 3 CuPc/C60 (Pentacene)器件的能量转换效率与掺杂 Pentacene 的 C60 层载流子迁移率之间的关系

Fig. 3 Relationship between η_p of CuPc/C60(Pentacene) solar cell on acceptor mobility of C60(Pentacene) layer

3 结论

通过对 Pentacene 掺杂 C60 层的有机太阳能电池进行实验分析, 结果表明, 在保持 CuPc 层厚度一致, 即保持光吸收一致的前提下, Pentacene 掺杂 C60 层将导致 CuPc/C60 (Pentacene) 有机太阳能电池器件 C60 混合层载流子迁移率的改变。当 C60 混合层的载流子迁移率大于 CuPc 层的载流子迁移率时, 器件的性能主要由迁移率小的 CuPc 层起决定作用; 当 C60 混合层的载流子迁移率小于 CuPc 层的载流子迁移率时, 器件的性能主要由混合层的载流子迁移率决定。因此, 在有机太阳能电池的制备过程中, 保持器件给体和受体层有高的载流子迁移率与保持给体和受体层的载流子迁移率平衡是很关键的。

参考文献:

- [1] Peumans P, Yakimov A, Forrest S R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells[J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 93: 3693-3723.
- [2] Moliton A, Nunzi J M. Review: How to model the behaviour of organic photovoltaic cells[J]. *Polym. Int.*, 2006, 55: 583-600.
- [3] Chan M Y, Lai S L, Fung M K, et al. Doping-induced efficiency enhancement in organic photovoltaic devices[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90: 023504-023506.
- [4] Shao Y, Yang Y. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells[J]. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, 2005, 17: 2841-2844.
- [5] Xue J, Rand B P, Uchida S, et al. A Hybrid Planar-Mixed Molecular Heterojunction Photovoltaic Cell[J]. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, 2005, 17: 66-71.
- [6] Peumans P, Uchida S, Forrest S R. Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films[J]. *Nature (London)*, 2003, 425: 158-162.
- [7] Uchida S, Xue J, Rand B P, et al. Organic small molecule solar cells with a homogeneously mixed copper phthalocyanine: C60 active layer[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84: 4218-4220.
- [8] Sullivan P, Heutz S, Schultes S M, et al. Influence of codeposition on the performance of CuPc/C60 heterojunction photovoltaic devices[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84: 1210-1212.
- [9] Xue J, Uchida S, Rand B P, et al. Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85: 5757-5759.
- [10] Drechsel J, Männig B, Kozlowshi F, et al. Efficient organic solar cells based on a double p-i-n architecture using doped wide-gap transport layers[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86: 244102-244104.
- [11] Hoppe H, Sariciftci N S. Organic solar cells: An overview[J]. *J. Mater. Res.*, 2004, 19(7): 1924-1945.
- [12] Hiramoto M, Kishigami Y, Yokoyama M. Doping effect on the two-layer organic solar cell[J]. *Chemistry Letters*, 1990, 19: 119-122.
- [13] Rudiono, Kaneko F, Takeuchi M. Morphological characteristic of perylene-doped phthalocyanine thin films and their photovoltaic effect[J]. *Applied Surface Science*, 1999, 142: 598-602.
- [14] Pandey A K, Dabos-Seignon S, Nunzi J M. Pentacene: PTCDI-C13H27 molecular blends efficiently harvest light for solar cell applications[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89: 113506-113507.
- [15] Peumans P, Forrest S R. Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79: 126-128.
- [16] Yoo S, Domercq B, Kippelen B. Efficient thin-film organic solar cells based on pentacene/C60 heterojunctions[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85: 5427-5429.
- [17] Lin Y Y, Gundlach D J, Nelson S F, et al. Stacked Pentacene Layer Organic Thin-Film Transistors with Improved Characteristics[J]. *IEEE Electron Device Lett.*, 1997, 18(12): 606-608.
- [18] Gao J, Hide F, Wang H. Efficient photodetectors and photovoltaic cells from composites of fullerenes and conjugated polymers, Photoinduced electron transfer[J]. *Synth. Met.*, 1997, 84: 979-980.
- [19] Liu J, Shi Y, Yang Y. Solvation-induced morphology effects on the performance of polymer-based photovoltaic devices [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2001, 11: 420-424.
- [20] Scharber M C, Schulz N A, Sariciftci N S, et al. Optical- and photocurrent-detected magnetic resonance studies on conjugated polymer/fullerene composites[J]. *Phys. Rev. B*, 2003, 67: 085202-085208.
- [21] Hoppe H, Niggemann M, Winder C, et al. Nanoscale morphology of conjugated polymer/fullerene based bulk-heterojunction solar cells[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2004, 14: 1005-1011.
- [22] Kobayashi S, Takenobu T, Mori S, et al. C60 thin-film transistors with high field-effect mobility, fabricated by molecular beam deposition[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2003, 4: 371-375.
- [23] Brabec C J, Cravino A, Meissner D, et al. The influence of materials work function on the open circuit voltage of plastic solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 403-404: 368-372.

(责任编辑: 廖友媛)