

# 利用不同阴极缓冲层来改善 Pentacene/ $C_{60}$ 太阳能电池的性能\*

刘瑞<sup>1)2)</sup> 徐征<sup>1)†</sup> 赵谔玲<sup>1)</sup> 张福俊<sup>1)</sup> 曹晓宁<sup>3)</sup> 孔超<sup>1)</sup> 曹文喆<sup>1)</sup> 龚伟<sup>1)</sup>

1) (北京交通大学发光与光信息技术教育部重点实验室,北京交通大学光电子技术研究所,北京 100044)

2) (榆林职业技术学院神木校区,神木县职业技术教育中心,神木县 719300)

3) (中国科学院电工研究所,太阳能热利用及光伏系统重点实验室,北京 100190)

(2010年7月2日收到;2010年9月1日收到修改稿)

制备了结构为 ITO/Pentacene/ $C_{60}$ /Al 的双层光伏电池器件,在  $C_{60}$ /Al 界面插入了常用的缓冲层材料 bathocuproine (BCP) 作为阴极缓冲层,通过优化 BCP 层的厚度来提高电池的性能并研究了阴极缓冲层的作用机理. 实验发现,BCP 厚度为 10 nm 时器件的效率最高,为 0.46%. 在此基础上,利用 bathophenanthroline (Bphen) 和 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylicdianhydride (PTCDA) 材料取代 BCP,分别研究了缓冲层材料电子迁移率以及光吸收特性对器件性能的影响. 在使用电子迁移率比 BCP 高两个数量级的 Bphen 材料作为缓冲层后,电池效率提高到了 0.56%. 而当使用在可见光区有较强光吸收的 PTCDA 材料作为缓冲层时,可以起到增加电池光吸收的作用,电池短路电流提高至 5.97 mA/cm<sup>2</sup>,效率达 0.87%.

**关键词:** 有机太阳能电池, Pentacene,  $C_{60}$ , 缓冲层

**PACS:** 88.40. jr, 73.30.+ y, 72.20. Jv, 73.50. Pz

## 1. 引言

目前,有机太阳能电池材料普遍存在激子扩散长度短,载流子迁移率低等问题<sup>[1]</sup>. Pentacene 拥有较长的激子扩散长度,载流子迁移率高达 1 cm<sup>2</sup>/Vs<sup>[2,3]</sup>,常用于有机薄膜晶体管中<sup>[4]</sup>,也是一种适于制作有机太阳能电池的材料. 又由于 Pentacene 在 500—700 nm 有较强的光吸收,而  $C_{60}$  的光吸收主要在 400—500 nm,即基于 Pentacene/ $C_{60}$  结的双层光伏电池,其吸收光谱范围将实现对整个可见光光谱范围的较大覆盖,有机功能层良好的光吸收特性是制备高性能有机太阳能电池的基础. 因此,ITO/Pentacene/ $C_{60}$ /Al 这种双层结构的电池目前已有多篇报道<sup>[2,3,5-8]</sup>.

与所有使用  $C_{60}$  材料作为受体的小分子太阳能

电池一样,Pentacene/ $C_{60}$  结中的  $C_{60}$  薄膜会在 Al 电极的蒸镀过程中因为 Al 原子的侵入而引起导电性的下降,进而影响电池性能. 在基于 CuPc/ $C_{60}$  结的双层光伏电池中,通常在  $C_{60}$ /Al 界面插入 BCP 等材料作为阴极缓冲层保护  $C_{60}$  薄膜<sup>[9-14]</sup>,而目前关于 Pentacene/ $C_{60}$  结构电池的阴极缓冲层研究较少.

本文首先采用常用的 BCP 材料作为  $C_{60}$ /Al 界面缓冲层,来改善 ITO/Pentacene/ $C_{60}$ /Al 结构器件的性能,并在此基础上,尝试利用两种不同材料代替 BCP,制备了相应的器件并作对比,研究了具有不同特性的缓冲层材料对器件各性能参数的影响,并探索阴极缓冲层的作用机理.

## 2. 实验

实验所用 ITO 制备在玻璃衬底上,厚度为

\* 国家自然科学基金(批准号:60978060,10974013,10804006),教育部博士点基金(批准号:20090009110027),北京市自然科学基金(批准号:1102028),北京市科委(批准号:Z090803044009001),科技部国际合作计划(批准号:2008DFA61420),北京交通大学“红果园双百计划”资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhengxu@bjtu.edu.cn

25 nm, 方块电阻为  $60 \Omega/\square$ , 依次用酒精、丙酮以及去离子水对其进行反复超声清洗, 最后用氮气吹干. 然后对 ITO 表面进行臭氧处理, 时间为 10 min. 再在处理后的 ITO 玻璃衬底上旋涂约 40 nm 厚的空穴传输层 poly(3,4-ethylene-dioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS), 并迅速将其放入真空干燥箱中,  $120^\circ\text{C}$  热退火 10 min. 随后进行有机材

料的蒸镀, 真空度均为  $2 \times 10^{-4}$  Pa, 蒸镀速率控制在  $0.4 \text{ \AA}/\text{s}$  左右. 最后蒸镀 100 nm 的 Al 电极, 真空度为  $3 \times 10^{-3}$  Pa. 蒸镀 Al 电极之前, 使用掩膜板进行掩膜, 有效面积为  $0.09 \text{ cm}^2$ . 图 1 给出了器件结构以及实验中用到的主要材料的分子结构式.

使用 150 W 的氙灯作为宽带光源, 入射光功率为  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$  左右. 器件的电流-电压 ( $I$ - $V$ ) 曲线

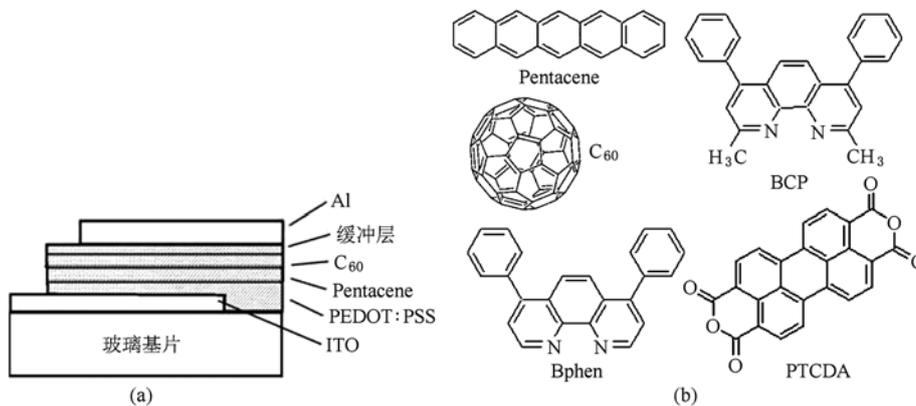


图 1 器件结构(a)及实验中所用材料的分子结构式(b)

由 Keithley 2410 测量, 薄膜的吸收光谱由岛津 UV-3101 型吸收光谱仪测量. 所有测试均在室温大气环境下进行, 电池未封装.

### 3. 结果与讨论

首先测试了 Pentacene,  $C_{60}$  以及 Pentacene/ $C_{60}$  薄膜的吸收光谱图, 如图 2 所示, 在图中可以看出, Pentacene (40 nm)/ $C_{60}$  (40 nm) 双层薄膜的吸收光谱覆盖了 400—700 nm 的可见光光谱范围, 良好的光吸收特性是基于 Pentacene/ $C_{60}$  结太阳能电池的优势.

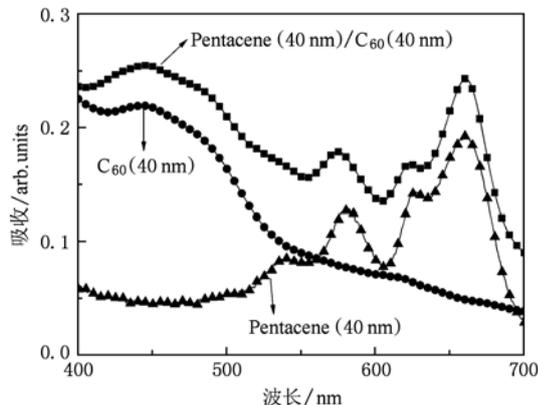


图 2 Pentacene (40 nm)/ $C_{60}$  (40 nm) 薄膜的吸收光谱图

实验所制备的器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/Pentacene/ $C_{60}$ /阴极缓冲层 ( $x \text{ nm}$ )/Al, 其中 Pentacene,  $C_{60}$  及 PEDOT:PSS 厚度均取 40 nm, 保持 Pentacene,  $C_{60}$  和 PEDOT:PSS 的厚度不变, 改变缓冲层材料, 调整缓冲层厚度并进行电池性能参数的测试和对比.

#### 3.1. BCP 材料为阴极缓冲层

以 BCP 材料为阴极缓冲层, 制备了系列 ITO/PEDOT:PSS/Pentacene/ $C_{60}$ /BCP ( $x \text{ nm}$ )/Al 器件, 其中 BCP 厚度  $x$  分别为 0 nm, 2 nm, 10 nm, 20 nm 和 30 nm. 不同厚度 BCP 作为缓冲层时器件的  $J$ - $V$  曲线如图 3 所示. 从图 3 中可以看出无阴极缓冲层时, ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/Pentacene (40 nm)/ $C_{60}$  (40 nm)/Al 器件的各参数分别为  $V_{oc} = 0.28 \text{ V}$ ,  $J_{sc} = 1.95 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,  $\text{FF} = 20.58\%$ . 而在引入了 BCP 缓冲层后, 器件短路电流密度  $J_{sc}$ 、填充因子 FF 和开路电压  $V_{oc}$  呈规律性变化. BCP 厚度为 10 nm 时器件性能最佳, 此时的开路电压为  $V_{oc} = 0.34 \text{ V}$ , 短路电流密度为  $J_{sc} = 4.29 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 填充因子为  $\text{FF} = 31.31\%$ , 与未加缓冲层时相比, 开路电压提高了 0.06 V, 短路电流密度约为原来的 2.2 倍, 填充因子约为原来的 1.5 倍.

下图 4 给出了不同厚度 BCP 作为缓冲层时, 器

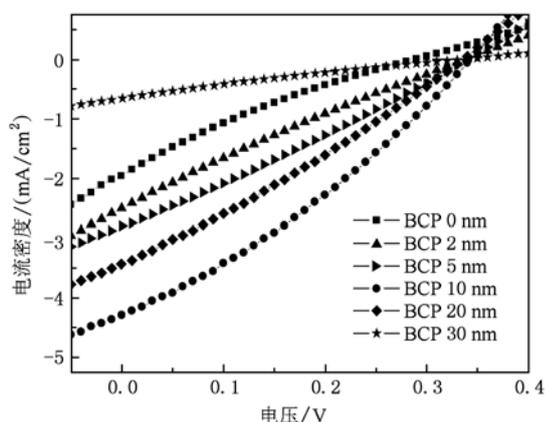


图3 不同厚度BCP作为缓冲层时器件的伏安特性曲线

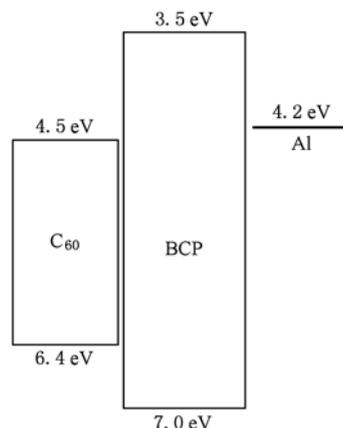


图5 BCP能级结构图

件各性能参数开路电压  $V_{oc}$ 、短路电流密度  $J_{sc}$ 、填充因子 FF 及效率  $\eta$  的变化趋势.

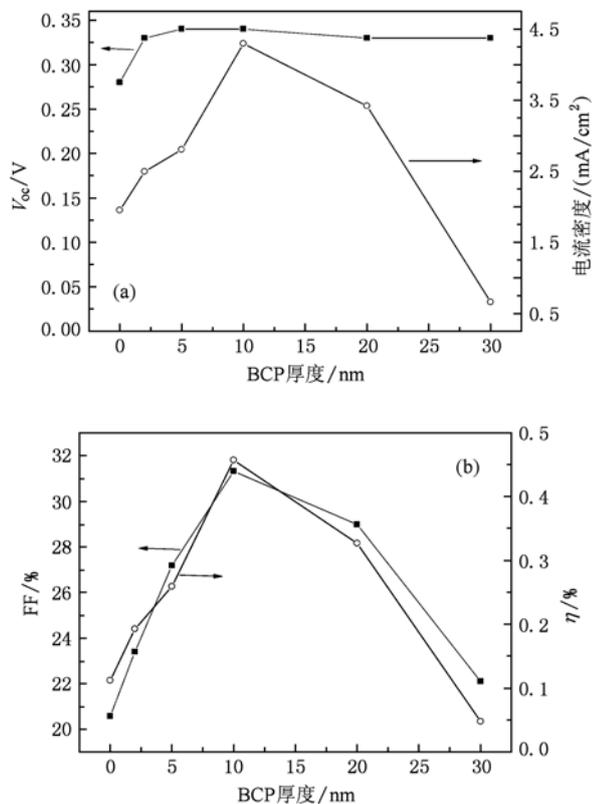


图4 不同厚度BCP作为缓冲层时器件的各性能参数变化趋势 (a)开路电压及短路电流密度变化趋势;(b)填充因子及效率变化趋势

从图4(a)可以看出,插入缓冲层后,器件的开路电压有明显的提高. BCP的能级结构如图5所示,它的HOMO与LUMO之差为3.5 eV,而 $C_{60}$ 的则为1.7 eV,BCP能起到激子阻挡的作用,减少了电极附

近激子的复合,相当于增大了有机光伏电池等效电路中的分流电阻,从而提高了开路电压. 开路电压的提高主要归因于BCP的激子阻挡作用,但随着BCP厚度的增加,电池开路电压不再有明显变化,而是趋于一个固定值,这是因为开路电压主要是由给体HOMO和受体LUMO之间的差值决定的.

从能级结构图5分析, $C_{60}$ 的LUMO为4.5 eV,电子从 $C_{60}$ 注入到BCP存在1 eV的势垒,电子注入应该是困难的,但实验结果表明一定厚度的BCP的插入提高了器件的性能,因此,Forrest小组在研究BCP材料作为CuPc/ $C_{60}$ 结双层光伏电池时提出<sup>[9]</sup>,BCP材料在Al原子蒸镀时形成了缺陷态能级,这些缺陷态能级低于BCP原来的LUMO能级,电子通过这些缺陷态传输至Al电极,并且电子迁移率与缺陷态密度成比例,而缺陷态密度随着距BCP/Al界面的距离的增大而呈指数减小<sup>[10]</sup>. Forrest小组的缺陷态假设能够很好地解释目前所得的实验现象,因此人们在类似的缓冲层研究中均采用这一假设进行解释<sup>[11-15]</sup>.

已有的基于CuPc/ $C_{60}$ 结双层光伏电池的研究结果表明,BCP作为缓冲层,可以减轻 $C_{60}$ 层在Al电极制作过程中由于金属原子侵入而引起的导电性的下降,相当于减小了有机光伏电池的串联电阻从而提高了短路电流. 我们认为BCP在我们制备的器件中具有缓冲保护 $C_{60}$ 层的作用.

插入BCP缓冲层后,所制备的器件的短路电流密度如图4(a)所示,先增大后减小. BCP厚度为2 nm时,Al电极蒸镀时BCP缓冲层对 $C_{60}$ 的保护作用不强,因此对器件短路电流的提高有限. 随着BCP厚度的增加,保护作用加强,因此在BCP厚度为

10 nm时短路电流取得了极大值. BCP 厚度为 30 nm 时,由 Forrest 缺陷态假设,BCP 材料在远离 BCP/Al 界面处的缺陷态密度较小,又由于 BCP 此时的电子迁移率与缺陷态密度成比例,因此远离 BCP/Al 界面处,即 C<sub>60</sub>/BCP 界面附近的 BCP 材料导电性较差,电子在 BCP 缓冲层中的传输受到阻碍,从而降低了电池的短路电流,缺陷态密度假设与实验现象

相符合.

填充因子 FF 大小的变化规律如图 4(b) 所示,利用 *J-V* 特性曲线,计算得到了不同厚度 BCP 作为缓冲层时对应器件的串并联电阻及其比值如表 1 所示. FF 大小的变化规律与串并联电阻比值的变化规律相符合,串联电阻越小,并联电阻越大,填充因子则越高.

表 1 不同厚度 BCP 所制备器件的串并联电阻及串并联电阻的比值

BCP 厚度/nm	0	2	5	10	20	30
串联电阻 $R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	217.39	156.25	91.74	51.54	66.66	666.66
并联电阻 $R_{sh}/\Omega \cdot \text{cm}^2$	104.16	112.36	131.57	142.85	133	400
串并联电阻比值	0.48	0.72	1.43	2.77	2.00	0.60
FF/%	20.58	23.4	27.17	31.31	28.98	22.1

### 3.2. 电子迁移率较高的 Bphen 材料作为阴极缓冲层

通过对不同厚度 BCP 作为缓冲层时电池性能的研究发现,BCP 导电性的大小会对电池的性能产生影响.虽然 BCP 缓冲层的导电性主要与 BCP 中的缺陷态密度有关,但是我们相信材料本身的电子迁移也会对其有影响.在基于 CuPc/C<sub>60</sub> 结的双层光伏电池中,用电子迁移率较高的 Bphen 作为缓冲层已经取得了较好的效果<sup>[10,13]</sup>. Bphen 与 BCP 的 HOMO, LUMO 相似<sup>[10]</sup>,并且 Bphen 具有良好的成膜性能及电子传输能力,在电场大小为  $3.6 \times 10^5 \text{ V/cm}$  时,其电子迁移率为  $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,比 BCP 的迁移率高两个数量级<sup>[16]</sup>.因此本实验尝试选用 Bphen 代替 BCP 作为缓冲层来提高 ITO/PEDOT: PSS/Pentacene/C<sub>60</sub>/Al 结构器件的性能.

制备了 Bphen 厚度分别为 0 nm, 2 nm, 5 nm,

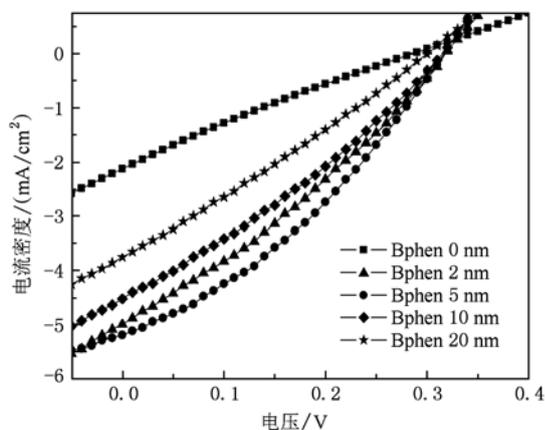


图 6 不同厚度 Bphen 作为缓冲层时器件的伏安特性曲线

10 nm 和 20 nm 的器件,我们对 Bphen 的厚度进行了优化.在 Bphen 厚度为 5 nm 时得到电池的最佳能量转换效率,器件的开路电压为 0.31 V,短路电流密度为  $5.19 \text{ mA/cm}^2$ ,填充因子为  $\text{FF} = 34.92\%$ ,与未加缓冲层时相比,开路电压提高了 0.03 V,短路电流密度约为原来的 2.44 倍,填充因子约为原来的 1.63 倍.

从图 6 *J-V* 曲线可以看出不同厚度 Bphen 作为缓冲层时,器件各性能参数的变化规律与使用 BCP 时类似,我们认为此时 Bphen 与 BCP 在器件中所起的作用一样,一方面起激子阻挡作用,另一方面在 Al 电极蒸镀过程中对 C<sub>60</sub> 薄膜起缓冲保护作用.

5 nm 的 Bphen 作为缓冲层时器件性能最佳,与用 5 nm 的 BCP 修饰时相比,电池短路电流由  $2.81 \text{ mA/cm}^2$  提升至  $5.19 \text{ mA/cm}^2$ ,效率由 0.26% 提升至 0.56%.我们用 5 nm 的 Bphen 和 BCP 所制备器件的暗特性曲线,计算了在 1 V 附近各自  $dV/dJ$  的值,分别为  $19.84 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $51.02 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,可以看出由 Bphen 作为缓冲层时器件的电阻值要小一些.我们认为 Bphen 作为缓冲层时,由于 Bphen 的电子迁移率比 BCP 的高出两个数量级,使电池整体的电阻要小一些,因此有利于电池短路电流及效率的提高.

### 3.3. PTCDA 材料作为阴极缓冲层

研究表明,激子阻挡层不仅可以对有机光伏电池的有机层起缓冲保护的作用,而且当使用一些有光吸收的材料作缓冲层时,可以起到增加电池光吸收的作用<sup>[17]</sup>. PTCDA 是一种茈类材料,既拥有较高电子迁移率又在可见光区具有光吸收.因此,用

PTCDA 材料作为缓冲层制备了相同结构的系列器件. PTCDA 的厚度不同时, 器件的  $J$ - $V$  曲线如图 7 所示. 当 PTCDA 材料厚度为 10 nm 时, 器件的开路电压为  $V_{oc} = 0.38$  V, 短路电流密度为  $J_{sc} = 5.97$  mA/cm<sup>2</sup>, 填充因子为  $FF = 38.23\%$ , 与未加缓冲层时相比, 开路电压提高了 0.1 V, 短路电流密度约为原来的 2.5 倍, 填充因子约为原来的 1.79 倍.

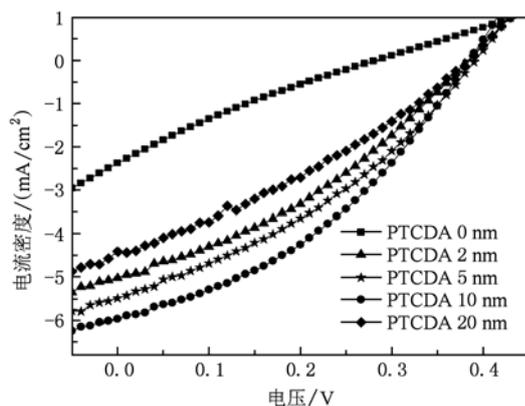


图 7 不同厚度 PTCDA 作为缓冲层时器件的伏安特性曲线

PTCDA 材料的 HOMO, LUMO 之差为 2.2 eV, 与 BCP 及 Bphen 一样既能起到激子阻挡的作用, 又能在 Al 电极蒸镀过程中对 C<sub>60</sub> 薄膜形成缓冲保护作用. 为了研究 PTCDA 光吸收特性对器件性能的影响, 我们分别测试了 BCP, Bphen, PTCDA 三种材料的吸收光谱, 如图 8 所示.

从三种材料的吸收光谱图中, 我们发现 BCP 和 Bphen 对可见光区几乎透明, 而 10 nm 的 PTCDA 在可见光区则有非常明显的光吸收, 因而从产生激子的角度来考虑, BCP 和 Bphen 不能被可见光激发产生激子, 而 PTCDA 却可以, PTCDA 的插入有助于增

加有机光伏器件中产生的激子的数量, 从而提高器件的开路电压<sup>[18]</sup>, 短路电流与效率.

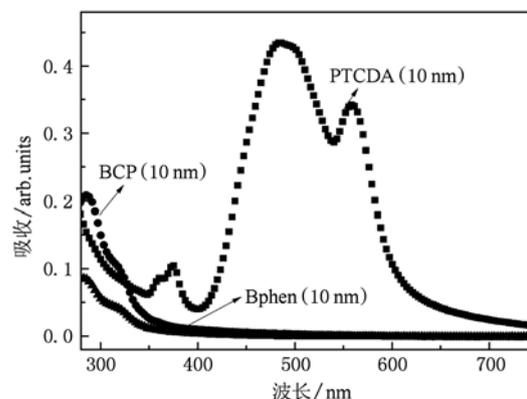


图 8 BCP, Bphen, PTCDA 薄膜的吸收光谱图

## 4. 结 论

从常用的缓冲层材料 BCP 出发, 研究了几种不同阴极缓冲材料对基于 Pentacene/C<sub>60</sub> 结的太阳能电池性能的改善作用. 发现使用缓冲层时, 电池开路电压、短路电流及效率的提高主要归因于缓冲层的激子阻挡以及对 C<sub>60</sub> 层的缓冲保护作用. 进一步研究发现, 虽然缓冲层主要依靠在 Al 电极制备时所形成的缺陷态进行电子的传输作用, 但是缓冲层本身的迁移率大小也会对电子的传输存在影响. 当使用电子迁移率比 BCP 高出两个数量级的 Bphen 材料时, 得到的器件短路电流要优于使用 BCP 时的情况. 另外, 当使用在可见光区有光吸收的 PTCDA 材料作缓冲层时, 可以起到增加电池光吸收的作用, 从而提高电池效率.

- [1] Terao Y, Sasabe H, Adachi C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 103515
- [2] Yoo S, Domercq B, Kippelen B 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5427
- [3] Pandey A K, Nunzi J M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 213506
- [4] Tao C L, Zhang X H, Dong M J, Liu Y Y, Sun S, Ou G P, Zhang F J, Zhang H L 2008 *Chin. Phys. B* **17** 281
- [5] Yang J, Nguyen T Q 2007 *Organic Electronics* **8** 566
- [6] Potscavage W J, Yoo S, Domercq B, Kippelen B 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 253511
- [7] Sullivan P, Jones T S 2008 *Organic Electronics* **9** 656
- [8] Cantrell R, Clancy P 2008 *Surface Science* **602** 3499
- [9] Peumans P, Forrest S R 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 126
- [10] Peumans P, Yakimov Y, Forrest S R 2003 *Appl. Phys. Lett.* **93** 3693
- [11] Chan M Y, Lee C S, Lai S L, Fung M K, Wong F L, Sun H Y, Lau K M, Lee S T 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 094506
- [12] Song Q L, Li C M, Wang M L, Sun X Y, Hou X Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 071109
- [13] Tatsuo Mori, Kohei Kato 2007 *Journal of Photopolymer Science and Technology* **20** 61
- [14] Wang N N, Yu J S, Lin H, Jiang Y D 2010 *Chin. J. Chem. Phys.* **23** 84
- [15] Li Y W, Liu P Y, Hou L T, Wu B 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1248 (in Chinese) [李艳武, 刘彭义, 侯林涛, 吴冰 2010 物

理学报 59 1248 ]

[16] Naka S, Okada H, Onnagawa H, Tsutsui T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 197[17] Christopher J. Musto, *Organic Photovoltaic Solar Cells: Recent Advancements in Efficiency*, Literature Seminar, November, 2007  
[http://chemistry.illinois.edu/research/materials/seminar\\_abstracts/](http://chemistry.illinois.edu/research/materials/seminar_abstracts/)

2007-2008/Musto.pdf.

[18] Li R H, Meng W M, Peng Y Q, Ma C Z, Wang R S, Xie H W, Wang Y, Ye Z C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2126 (in Chinese)  
[李荣华、孟卫民、彭应全、马朝柱、汪润生、谢宏伟、王颖、叶早晨 2010 物理学报 **59** 2126]

## Inserting various cathodic buffer layers to enhance the performance of Pentacene/C<sub>60</sub> based organic solar cells \*

Liu Rui<sup>1)2)</sup> Xu Zheng<sup>1)†</sup> Zhao Su-Ling<sup>1)</sup> Zhang Fu-Jun<sup>1)</sup> Cao Xiao-Ning<sup>3)</sup>  
Kong Chao<sup>1)</sup> Cao Wen-Zhe<sup>1)</sup> Gong Wei<sup>1)</sup>

1) (Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Beijing Jiaotong University, Ministry of Education, Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

2) (Yulin Polytechnic (Shenmu Campus), Shenmu Vocational Education Center, Shenmu County in Shaanxi Province 719300, China)

3) (Key Laboratory Solar Thermal Energy and Photovoltaic Systems, Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 2 July 2010; revised manuscript received 1 September 2010)

### Abstract

Devices with the structure of ITO/Pentacene/C<sub>60</sub>/Al were prepared. Then, in order to enhance the performance of these cells and study the mechanism of the cathodic buffer layer, bathocuproine (BCP) of different thickness were inserted between C<sub>60</sub> and Al. When inserting 10 nm BCP, the power conversion efficiency of the cell is as high as 0.46%. On this basis, bathophenanthroline (Bphen) and 3, 4, 9, 10-Perylenetetracarboxylicdianhydride (PTCDA) are used instead of BCP, so as to compare and discuss the effects on the performance of the solar cells caused by the electron mobility and optical absorption properties of the cathodic buffer layers. As the electron mobility of Bphen is two orders of magnitude higher than that of BCP, the efficiency of devices with Bphen as the buffer layer was improved to 0.56%. Furthermore, the absorption spectrum of devices was obviously enhanced by inserting PTCDA material which has large absorption in visible light region, and the highest current density of such device was enhanced to 5.97 mA/cm<sup>2</sup> and the efficiency was 0.87%.

**Keywords:** organic solar cells, Pentacene, C<sub>60</sub>, buffer layer

**PACS:** 88.40.jr, 73.30.+y, 72.20.Jv, 73.50.Pz

\* Project supported by the NNSFC (Grant Nos. 60978060, 10974013, 10804006), RFDP (Grant No. 20090009110027), BMNSF (Grant No. 1102028), BMSTC (Grant No. Z090803044009001), the International S&T Cooperation Program (Grant No. 2008DFA61420) and the Hong Guo Yuan Project of Beijing Jiaotong University.

† Corresponding author. E-mail: zhengxu@bjtu.edu.cn