

瞬态光电流对有机薄膜光伏器件中肖特基接触的研究*

李博[†] 邵剑峰

(浙江工业大学理学院应用物理系, 杭州 310023)

(2011年8月5日收到; 2011年8月20日收到修改稿)

制备了结构为氧化铟锡 (ITO)/有机半导体/金属的有机薄膜光伏器件, 电流-电压曲线显示其具有整流特性但有机半导体和电极间肖特基接触的内建电场方向很难判定. 为了研究有机半导体和电极的肖特基接触特性, 分别制备了结构为 ITO/有机绝缘层/有机半导体/金属和 ITO/有机半导体/有机绝缘层/金属的器件, 通过调制激光照射下器件的瞬态光电流方向可容易判断有机半导体和电极间肖特基接触的内建电场方向, 外加偏压下瞬态光电流的强度变化进一步证实了判断的正确性.

关键词: 肖特基, 整流接触, 有机光伏器件, 瞬态光电流

PACS: 73.30.+y, 73.40.Ei, 88.40.jr, 72.80.Le

1 引言

有机光伏器件因其具有质量轻、制备工艺简单、价格低廉和易于折叠等优点近几十年来一直是国内外的研究热点^[1-3]. 其中肖特基型有机薄膜光伏器件由于其结构简单至今仍被广泛使用^[4-6]. 在理想接触条件下, 有机半导体和金属分为肖特基接触和欧姆接触. 肖特基型有机光伏器件的工作原理是利用有机半导体和金属的肖特基接触中空间电荷层的内建电场促使光生激子发生电荷分离而产生光电流^[7-9], 光电流方向由内建电场方向决定^[10]. 因此了解肖特基接触中内建电场的方向对判断肖特基型光伏器件外电路光电流方向非常重要. 对于异质结型有机光伏器件, 由于产生光电流所需的光生激子的电荷分离发生在给体和受体的界面处^[11,12], 因此通常要求有机半导体和电极的接触为欧姆接触, 但实际上很难满足有机半导体和阴、阳电极的接触均为欧姆接触, 此时需要判断有机半导体和电极的肖特基接触中空间电荷层的内建电场方向, 若内建电场方向与异质结型器件内由给体/受体产生的光电流方向不一致, 那么需要在有

机半导体和相应电极间加入缓冲层, 降低肖特基势垒, 从而增加该电极对相应载流子的收集率^[13-16]. 因此无论是肖特基型还是异质结型有机光伏器件, 了解有机半导体和阴、阳电极的肖特基接触中空间电荷层的内建电场方向都是非常重要的. 由于有机半导体和两电极均有接触, 因此用常规方法研究其仅和某一电极的接触特性较为困难, 本文提出了研究有机半导体和电极接触特性的新方法, 通过在有机半导体和电极间加入有机绝缘层从而屏蔽该电极对器件的影响, 对于肖特基型有机光伏器件, 光生激子的电荷分离将不会发生在存在有机绝缘层的一端, 这样便于研究有机半导体和另一电极的接触特性, 通过调制激光照射下的瞬态光电流方向可容易判断空间电荷层的内建电场方向, 外加偏压下瞬态光电流的强度变化将进一步证实判断的正确性.

2 实验

酞菁锌 (ZnPc) 是已知的 p 型有机半导体^[17,18], 作为工作物质, 聚偏氟乙稀 (PVDF) 具有良好的绝

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 61008008) 资助的课题.

[†] E-mail: libo@zjut.edu.cn

缘性^[19,20], 作为有机绝缘层, 氧化铟锡 (ITO) 作为阳极电极, 铝 (Al)、金 (Au) 分别作为阴极电极. 有机化合物 ZnPc 和 PVDF 的化学结构如图 1 所示.

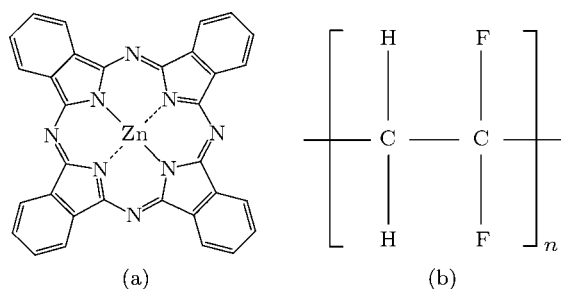


图 1 化学结构图 (a) 酞菁锌; (b) 聚偏氟乙稀

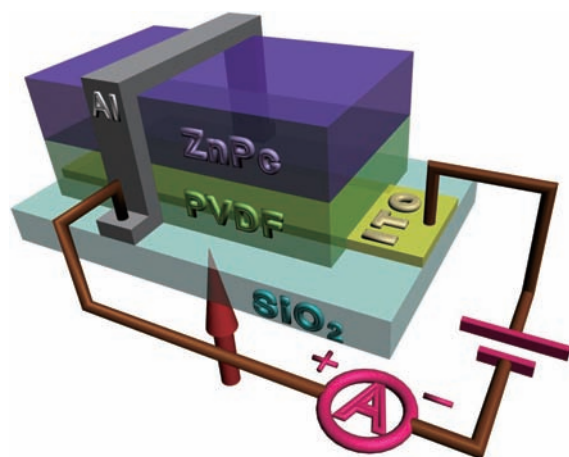


图 2 器件 ITO/PVDF/ZnPc/Al 的结构和电流测量示意图

将镀有 ITO 的玻璃 (SiO₂) 基片依次在 2-丙醇、丙酮和三氯甲烷中经过超声波分别各洗涤 10 min. 经氮气吹干后, 在 ITO 上用真空镀膜法依次镀上相应有机半导体层、有机绝缘层和金属电极层, 控制真空镀膜机 (ULVAC VPC-410) 的蒸发速率为 0.03 nm/s 得到厚度为 200 nm 的 ZnPc 薄膜, PVDF, Al 和 Au 的蒸发速率和膜厚分别为 0.2 nm/s, 200 nm; 0.1 nm/s, 100 nm 和 0.1 nm/s, 100 nm. 膜厚用石英晶振监控, 真空镀膜时的真空度均控制在 3×10^{-4} Pa.

共制备了四个器件, 结构分别为 ITO/ZnPc/Al; ITO/ZnPc/Au; ITO/PVDF/ZnPc/Al 和 ITO/ZnPc/PVDF/Al, 其中 ZnPc 和 PVDF 的厚度均为 200 nm, Al 和 Au 的厚度均为 100 nm. 以 ITO/PVDF/ZnPc/Al 为例, 器件的结构和电流测量示意图如图 2 所示, 外加偏压的正端连接 ITO, 电流测量的正端连接金属电极. 器件的电流 - 电

压曲线由源表 (Keithley 2400) 测量得到, 瞬态光电流由电流放大器 (Keithley 428) 连接示波器 (Tektronix TDS5104B) 测量得到, 偏压由电流放大器的内置电压源提供. 输出波长为 532 nm 的连续激光器 (CrystaLaser CL532-025-L) 经光学斩波器 (NF 5584A) 调制后入射到器件上, 光学斩波器的工作频率为 1000 Hz, 激光器的输出光功率密度为 130 mW/cm².

3 结果与讨论

器件 ITO/ZnPc/Al 的电流 - 电压曲线如图 3 所示, 黑暗条件下该器件具有明显的整流特性, 仅在正向偏压下外电路形成较大的电流, 白光照射下无论是正向还是反向偏压, 光电流均随偏压的增大而明显增大, 说明 ZnPc 和 ITO 以及 Al 均为肖特基接触^[21-24], 且两者的空间电荷层中内建电场方向相反, 因此无论施加哪一方向的偏压都会使得一边的空间电荷层变窄而另一边的变宽, 从而使得相应的光电流增大. 但仅从电流 - 电压曲线很难判断该器件在黑暗条件下的整流特性是来自 ZnPc 和哪个电极的肖特基接触. ZnPc 的最高被占用分子轨道 (HOMO) 和最低未占分子轨道 (LUMO) 的能级

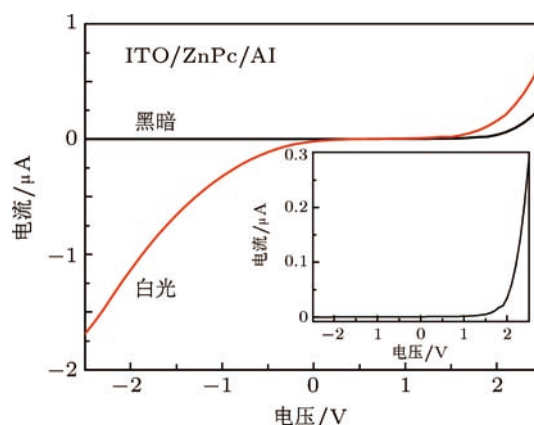


图 3 器件 ITO/ZnPc/Al 在黑暗和白光照射下的电流-电压曲线, 插图为黑暗条件下的放大图

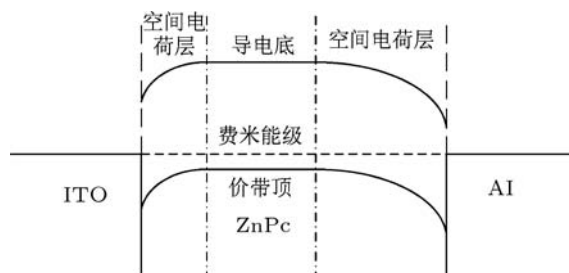


图 4 器件 ITO/ZnPc/Al 的能带图

分别为 -5.2 eV 和 -3.6 eV , ITO 和 Al 的功函数分别为 -4.8 eV 和 -4.3 eV , 在已知 ZnPc 为 p 型有机半导体的前提下, 该器件的能带图如图 4 所示.

ZnPc/Al 具有比 ZnPc/ITO 更高的肖特基势垒, 因而具有更宽的空间电荷层, 在黑暗条件下器件的整流特性主要来自 ZnPc 和 Al 的肖特基接触, 因此当外加正向偏压时外电路具有较大的电流. 在白光照下, 两边空间电荷层中的内建电场均会将光生激子分离为自由载流子从而产生光电流, 由于两边的内建电场方向相反, 即 ZnPc/Al 的内建电场方向是从 Al 指向 ZnPc, 而 ITO/ZnPc 是从 ITO 指向 ZnPc, 因此无论外加正向还是反向偏压均会削弱一边的内建电场而加强另一边的内建电场, 光电流均会随着偏压的增大而增大.

若使用功函数为 -5.1 eV 的 Au 取代 Al, 对于器件 ITO/ZnPc/Au, 可以判断其整流特性主要来自 ZnPc 和 ITO 的肖特基接触, 因为 ZnPc/ITO 具有更高的肖特基势垒, 从而在黑暗条件下外加反向偏压时外电路才会有较大电流, 该器件在黑暗条件下的电流 - 电压曲线如图 5 所示.

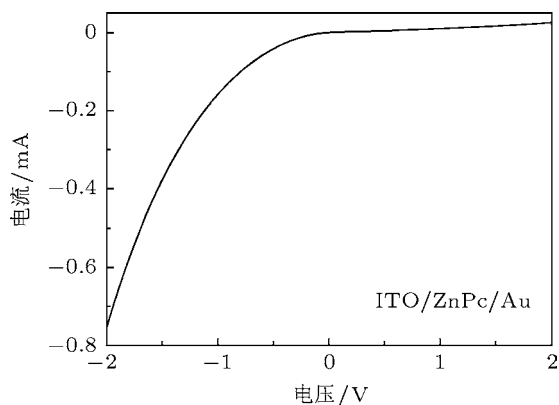


图 5 器件 ITO/ZnPc/Au 在黑暗下的电流 - 电压曲线

以上理论分析的前提是基于 ZnPc 为 p 型有机半导体, 但若 ZnPc 为 n 型有机半导体同样可从理论上解释所测得的两个器件的电流 - 电压曲线, 唯一不同的是肖特基接触中空间电荷层的内建电场方向将反向, 也就是说, 在半导体类型未知的情况下, 仅从电流 - 电压曲线将无法正确判断空间电荷层中的内建电场方向. 为了能正确判断有机半导体和电极肖特基接触的内建电场方向, 最直接的办法是只考虑所要研究界面处的特性而屏蔽掉其他界面处的影响, 以 ZnPc 和 ITO, Al 的

肖特基接触为例, 若要研究 ZnPc 和 ITO 的接触特性, 就屏蔽掉 ZnPc/Al 的影响, 反之亦然. 将透明有机绝缘层 PVDF 插入 ZnPc 和 Al 之间, 构造结构为 ITO/ZnPc/PVDF/Al 的器件, PVDF 对可见光均无吸收, 因此在光照下, 光生激子的电荷分离只发生在 ITO/ZnPc 处, 研究该器件的光电流, 从光电流的方向和在偏压下光电流强度的变化即可判断 ITO/ZnPc 的内建电场方向. 由于 PVDF 是绝缘层, 在电路中相当于一个电容器, 因此稳态的传导电流将无法通过该器件, 但交变的位移电流可以通过, 用光学斩波器调制连续激光得到周期性的光开关信号, 入射到器件上即可以得到周期性的交变光电流, 称之为瞬态光电流, 光开时瞬态光电流方向即为肖特基接触中内建电场的方向.

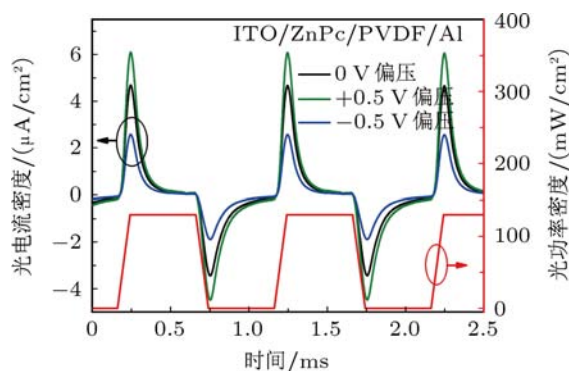


图 6 器件 ITO/ZnPc/PVDF/Al 在偏压下的瞬态光电流密度和入射光功率密度, 其中黑、绿和蓝线分别代表 0, +0.5 和 -0.5 V 偏压; 红线代表入射光功率密度随时间的变化曲线

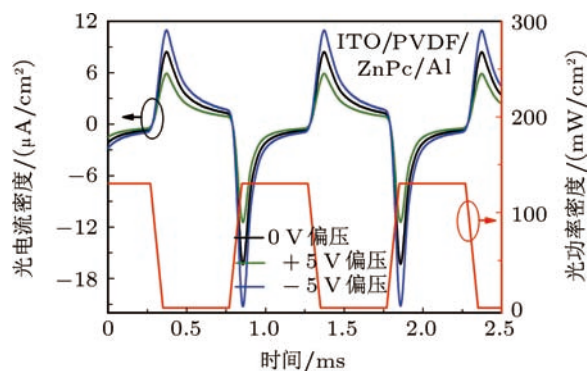


图 7 器件 ITO/PVDF/ZnPc/Al 在偏压下的瞬态光电流密度和入射光功率密度, 其中黑、绿和蓝线分别代表 0, +5 和 -5 V 偏压; 红线代表入射光功率密度随时间的变化曲线

图 6 所示为器件 ITO/ZnPc/PVDF/Al 在不同偏压下的瞬态光电流和入射光功率密度, 光开时观察到正的光电流表明外电路电流方向是从 Al 流

向 ITO, 因此 ITO/ZnPc 肖特基接触中空间电荷层的内建电场方向是从 ITO 指向 ZnPc, 外加正向偏压将增强内建电场导致光电流变大, 外加反向偏压将减弱内建电场使得光电流变小.

图 7 所示为器件 ITO/PVDF/ZnPc/Al 在不同偏压下的瞬态光电流和入射光功率密度, 光开时观察到负的光电流表明外电路电流方向是从 ITO 流向 Al, 因此 ZnPc/Al 肖特基接触中空间电荷层的内建电场方向是从 Al 指向 ZnPc, 外加正向偏压将减弱内建电场使得光电流变小, 外加反向偏压将增强内建电场导致光电流变大.

从图 6 和图 7 可方便的判断 ZnPc/ITO 和 ZnPc/Al 肖特基接触中空间电荷层的内建电场方向, 而无需知道 ZnPc 的半导体类型, 其结果和在已知半导体类型的前提下用传统的方法得到的

结果一致.

4 结论

提出了一种研究肖特基型有机光伏器件有机半导体和电极肖特基接触特性的新方法, 即通过在有机半导体和电极间插入透明有机绝缘层从而屏蔽该电极对有机半导体的影响, 进而可方便的研究有机半导体和另一电极的接触特性, 利用瞬态光电流的方向和外加偏压下瞬态光电流强度的变化可容易判断有机半导体和电极肖特基接触中空间电荷层的内建电场方向, 并用有机半导体酞菁锌成功论证了该方法的可行性, 该方法对研究有机半导体和电极的肖特基接触将具有一定的应用价值.

- [1] Gong X, Tong M H, Xia Y J, Cai W Z, Moon J S, Cao Y, Yu G, Shieh C L, Nilsson B, Heeger A J 2009 *Science* **325** 1665
- [2] Peumans P, Uchida S, Forrest S R 2003 *Nature* **425** 158
- [3] 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]
- [4] 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]
- [5] Zhang M L, Irfan, Ding H J, Gao Y L, Tang C W 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 183301
- [6] Sulaiman K, Fakir M S 2011 *Thin Solid Films* **519** 5219
- [7] Racko J, Donoval D, Barus M, Nagl V, Grmanova A 1992 *Solid State Electron.* **35** 913
- [8] Horowitz G 1990 *Adv. Mater.* **2** 287
- [9] Chen S A, Fang Y 1993 *Synthetic Met.* **60** 215
- [10] Wöhrle D, Meissner D 1991 *Adv. Mater.* **3** 129
- [11] Thompson B C, Fréchet J M J 2008 *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** 58
- [12] Sommer M, Huettner S, Thelakkat M 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 10788
- [13] Park J Y, Han S H, Senthilarasu S, Lee S H 2007 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **91** 751
- [14] Brabec C J, Shaheen S E, Winder C, Sariciftci N S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1288
- [15] Godoy A, Cattin L, Toumi L, D'iaz F R, Valle M A D, Soto G M, Kouskoussa B, Morsli M, Benchouk K, Khelil A, Bernède J C 2010 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **94** 648
- [16] Sharma G D, Balaraju P, Sharma S K, Roy M S 2008 *Synthetic Met.* **158** 620
- [17] Taima T, Chikamatsu M, Yoshida Y, Saito K, Yase K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1832
- [18] Itoh E, Ohmori Y, Miyairi K 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 817
- [19] Dang Z M, Lin Y H, Nan C W 2003 *Adv. Mater.* **15** 1625
- [20] Gregorio R, Ueno E M 1999 *J. Mater. Sci.* **34** 4489
- [21] Westphalen M, Kreibig U, Rostalski J, Lüth H, Meissner D 2000 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **61** 97
- [22] Aziz M S 2006 *Solid State Electron.* **50** 1238
- [23] Hiromitsu I, Kinugawa G 2005 *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** 60
- [24] Murtaza I, Qazi I, Karimov K S, Sayyad M H 2011 *Physica B* **406** 533

Investigation on Schottky contacts in organic thin film photovoltaic devices by transient photocurrent*

Li Bo[†] Shao Jian-Feng

(Department of Applied Physics, College of Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China)

(Received 5 August 2011; revised manuscript received 20 August 2011)

Abstract

The organic thin film photovoltaic device with a structure of tin indium oxide (ITO)/organic semiconductor/metal is fabricated. A rectifying behavior of the device is observed from the current-voltage characteristics. However, it is hard to judge the direction of internal electric field between the organic semiconductor and electrodes under Schottky contacts. In order to investigate the characteristics of Schottky contacts between the organic semiconductor and electrodes, the devices with the structures of ITO/organic insulator layer/organic semiconductor/metal and ITO/organic semiconductor/organic insulator layer/metal are fabricated. It is easy to judge the direction of internal electric field between the organic semiconductor and electrodes under Schottky contacts by the direction of transient photocurrent which is produced under the irradiation from the modulated laser. The correctness of judgement is further proved by the change of transient photocurrent intensity with a bias voltage applied.

Keywords: Schottky, rectifying contact, organic photovoltaic device, transient photocurrent

PACS: 73.30.+y, 73.40.Ei, 88.40.jr, 72.80.Le

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61008008).

[†] E-mail: libo@zjut.edu.cn