

# 梯度掺杂体异质结对有机太阳能电池光电转换效率的影响\*

王鹏 郭闰达 陈宇 岳守振 赵毅<sup>†</sup> 刘式墉

(吉林大学电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点实验室, 长春 130012)

(2012年9月10日收到; 2012年12月6日收到修改稿)

基于传统的体异质结有机太阳能电池结构, 对结构中的混合层改用梯度掺杂的方法, 在 AM1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup> 光照下, 使得器件的短路电流由原来的 7.72 mA/cm<sup>2</sup> 提高到了 9.18 mA/cm<sup>2</sup>, 相应的光电转换效率提高了 25%. 器件性能的提升归因于梯度掺杂体系的引入使得体异质结混合层中同一材料分子之间形成了较好的连续网络结构, 降低了器件的串联电阻, 提高了电极对载流子的收集效率, 从而提高了器件的光电转换效率.

**关键词:** 有机太阳能电池, 体异质结, 梯度掺杂

**PACS:** 88.40.jr, 73.30.+y, 72.40.+w, 72.20.Jv

**DOI:** 10.7498/aps.62.088801

## 1 引言

由于太阳能的清洁性及可再生性, 使太阳能电池成为近几十年来的研究热点. 有机太阳能电池 (organic photovoltaic, OPV) 的主要优势在于制造成本低廉、材料轻、加工性能好, 并可实现柔性, 提高便携性.

近年来已有多家科研机构报道了光电转换效率超过 6% 的 OPV 器件<sup>[1-3]</sup>, 如 2009 年, Chen 等<sup>[4]</sup> 所报道的 OPV 器件光电转换效率达到 6.77%, 2011 年三菱化学和东京大学共同研究的有机太阳能电池效率达到 9.2%<sup>[5]</sup>, 目前 Heliatek 公司最新报道的 OPV 效率已超过了 10%<sup>[6]</sup>. 但是与无机太阳能电池相比, 光电转换效率仍相差较远, 提高 OPV 的光电转换效率是科研人员长久以来的研究重点<sup>[7-12]</sup>.

1986 年 Tang<sup>[13]</sup> 提出了给体 - 受体 (donor-acceptor, D-A) 双有机层异质结的新概念: 利用半导体层间的 D-A 界面有效地提高了激子的分离效率, 使 OPV 器件的光电转换效率达到了 0.95%, 在此之后双有机层异质结结构广泛地应用到了 OPV 器件

中. 但这种双有机层异质结 OPV 的缺点在于, 光生激子的分离只发生在 D-A 界面处, 并且只有在靠近 D-A 界面一个激子扩散距离内的光生激子才可能被利用, 因此激子的利用率很低.

为了改善激子的利用率, 人们引入了体异质结结构, 使用给体、受体材料共同生长形成二者的混合层, 从而在混合层中布满许多由给体受体分子形成的 D-A 界面, 这样在混合层中产生的激子可以很快地扩散到附近的 D-A 界面处分离成自由电子和空穴, 激子扩散效率很高. 如 2005 年 Forrest 小组<sup>[14]</sup> 利用给体材料酞菁铜 (CuPc) 与受体材料富勒烯 (C<sub>60</sub>) 以质量比 1 : 1 的比例生长, 所制备的体异质结 OPV 器件与普通平面异质结 OPV 相比光电转换效率提高了 18.9%.

体异质结 OPV 混合层的成膜情况可能存在以下两种: 如图 1(a), 同种材料的分子可能是以“孤岛”的形式存在, 此时载流子在同种分子间的跳跃不能保证是有效的长距离传输, 在一定程度上限制了体异质结 OPV 光电转换效率的提高; 图 1(b) 为混合层中形成的较为理想的成膜情况, 给体受体分子分别形成了较好的连续“通道”, 分离出来的空穴

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2010CB327701) 和国家自然科学基金 (批准号: 60977024) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: yizhao@jlu.edu.cn

和电子可以分别在给体分子和受体分子中进行长距离迁移,最后被两侧电极收集,载流子具有较好的传输性能<sup>[15]</sup>.

由于体异质结混合层的微观结构不是均匀一致的,成膜后给体或受体分子的连续性无法控制,所以很难保证载流子具有较好的传输性能.

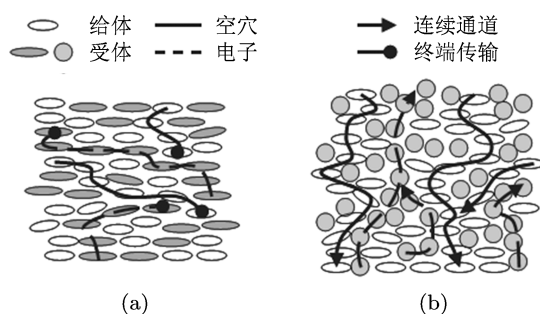


图1 混合层中给体受体分子成膜情况<sup>[14]</sup>

因此为了改善体异质结 OPV 载流子的传输特性,本文基于传统的体异质结 OPV 结构,对其中的混合层采用梯度掺杂的方法,使混合层中同一材料分子之间形成较好的连续网络结构,改善载流子的传输性能,成功提高了 OPV 器件的光电转换效率,相比于传统的体异质结器件,光电转换效率提升了 25%.

## 2 实验

实验中的 OPV 器件均是在 ITO 玻璃上采用真空蒸镀的方法进行制备的.对 ITO 玻璃衬底将要进行以下步骤的处理:首先用丙酮、乙醇、去离子水对 ITO 玻璃衬底反复擦洗,并依次进行超声清洗 10 min,对衬底烘干后再进行紫外臭氧处理 10 min,以提高 ITO 电极的功函数.

有机膜的生长在多源有机分子气相沉积系统中进行,在生长的过程中系统的真空度维持在  $4 \times 10^{-4}$  Pa 左右.有机膜生长的速率和厚度由膜厚控制仪进行检测.金属电极选用功函数较低、性能稳定的金属 Al,在真空镀膜机中进行蒸镀,电极的厚度控制在 100 nm.

为了保证体异质结中形成尽可能多的 D-A 界面,给体受体材料的掺杂浓度不应相差较大,本实验将给体、受体的掺杂浓度控制在 2:1 到 1:2 (质量比)之间.

本实验制作的 OPV 器件结构如图 2 所示.

混合层由 CuPc 给体和 C<sub>60</sub> 受体共同生长,在混合层两侧为 10 nm 厚度的 CuPc 和 30 nm 厚度的 C<sub>60</sub>,8 nm 的 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉 (Bphen) 作为器件的激子阻挡层<sup>[16,17]</sup>,最后生长 100 nm 厚的 Al 作为器件的阴极.

器件的测试是在空气气氛和室温的环境下进行,电池器件的有效面积为  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ .在 AM1.5,光功率  $100 \text{ mW/cm}^2$  的模拟太阳光光源 (光源采用北京畅拓公司生产的 500 W 氙灯) 照射下,利用 Keithley-2400 测试四组 OPV 器件的电流密度-电压 ( $J$ - $V$ ) 特性曲线、开路电压  $V_{OC}$ 、短路电流  $J_{SC}$ ,并由此计算出器件的光电转换效率  $\eta_p$ .



图2 器件结构图

## 3 结果与讨论

实验制备的四组器件的结构如图 3 所示,器件 I 和器件 II 作为对比器件,器件 III 和器件 IV 为使用梯度掺杂体系的器件.图 4 为器件 I, II, III, IV 的  $J$ - $V$  特性曲线,图 5 为器件的能级结构示意图.

由图 4 的  $J$ - $V$  特性曲线可以看出,四组器件的开路电压大小基本一致,但与普通的平面异质结 OPV 器件 (器件 I) 相比,体异质结 OPV (器件 II, III, IV) 具有更大的短路电流  $J_{SC}$ .应用了梯度掺杂体系的体异质结 OPV (器件 III, IV) 短路电流  $J_{SC}$  的提高更为显著,器件 III 的短路电流  $J_{SC}$  达到了  $8.48 \text{ mA/cm}^2$ ,与器件 II 的  $J_{SC}$  (大小为  $7.72 \text{ mA/cm}^2$ ) 相比提高了 9.84%.器件 IV (5 个掺杂层) 与器件 III (3 个掺杂层) 相比,短路电流  $J_{SC}$

有一定的提高, 达到了四组器件中的最大值 9.18 mA/cm<sup>2</sup>, 与器件 II 的  $J_{SC}$  相比提高了 18.91%. 利用所得的实验数据计算光电转换效率  $\eta_p$ , 四组器件的性能参数值如表 1 所示, 由于短路电流  $J_{SC}$  的提高, 器件 IV 的光电转换效率  $\eta_p$  与器件 II 相比提高了 25%. 另一方面器件 IV 的填充因子相比于器件 II 也由 0.30 提高至 0.35. 随后我们进行了多批次同结构对比实验, 实验结果显示出具有较好的一致

性, 引入梯度掺杂体系的 OPV 器件与传统体异质结 OPV 器件相比, 光电转换效率均得到一定的提高, 效率提升误差范围在 4% 以内.

表 1 器件性能参数

|                                       | 器件 I | 器件 II | 器件 III | 器件 IV |
|---------------------------------------|------|-------|--------|-------|
| $V_{oc}/V$                            | 0.42 | 0.42  | 0.42   | 0.42  |
| $J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ | 5.01 | 7.72  | 8.48   | 9.18  |
| $\eta_p/\%$                           | 0.88 | 1.08  | 1.30   | 1.35  |

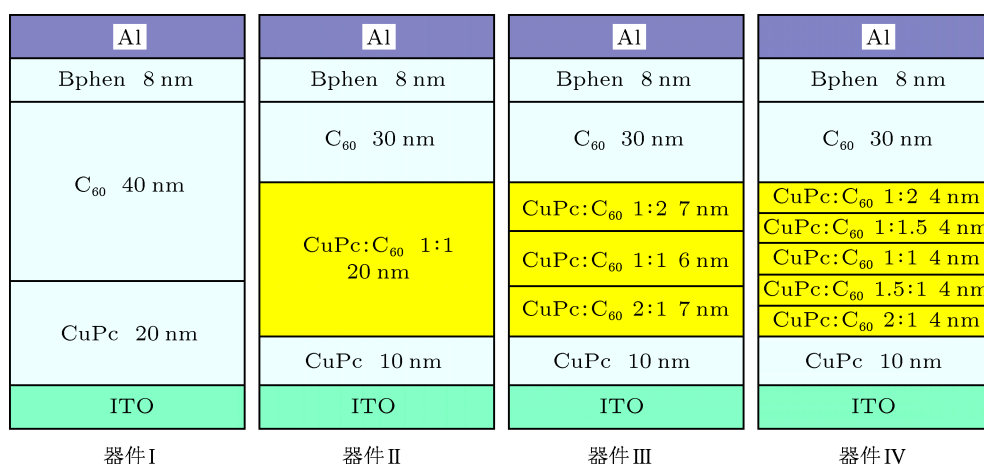


图 3 四组器件结构图

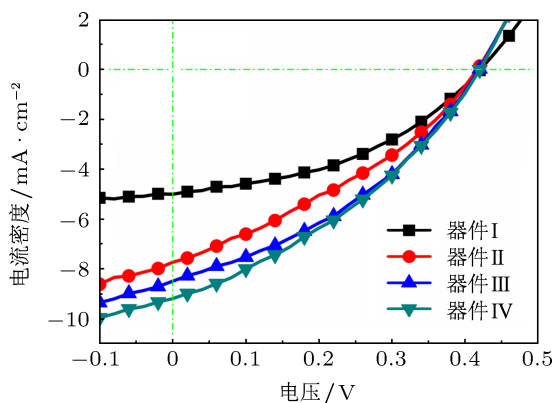


图 4  $J$ - $V$  特性曲线 (AM1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup> 光照下)

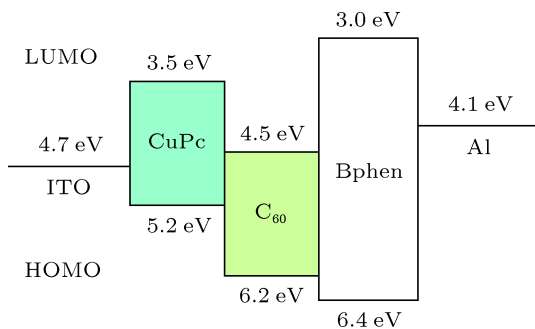


图 5 能级结构示意图

下面分析其实验结果, OPV 的光电转换过程如图 6 所示. 由于 OPV 器件光电转换效率  $\eta_p$  受以下几点因素影响: 光子的吸收效率  $\eta_A$ , 激子的扩散效率  $\eta_{ED}$ , 激子在 D-A 界面处的分离效率  $\eta_{CT}$ , 电极对载流子的收集效率  $\eta_{CC}$ . 这四个效率值的大小决定了 OPV 器件光电转换效率  $\eta_p$  的大小 [18].

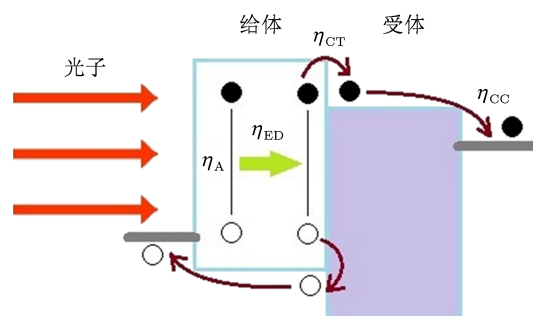


图 6 OPV 的光电转换过程

OPV 器件开路电压  $V_{oc}$  的大小取决于给体材料最高分子占据轨道 (HOMO) 能级与受体材料最低分子未占据轨道 (LUMO) 能级之差 [19,20], 本实验中四组器件的给体、受体材料以及激子阻挡层

材料均相同,理论上四组器件的开路电压  $V_{OC}$  基本一致,所得实验数据与理论相符.

器件 II 相对于器件 I 短路电流的提高,原因归因于体异质结结构的引入. 在有机半导体材料中,激子的扩散距离  $L_D$  很有限,一般在 10 nm 左右 [21],而光的入射深度可达 100 nm [22],所以大部分的光生激子都没有被有效地利用. 传统的双有机层平面异质结 OPV (如器件 I),只有在异质结界面左右两个激子扩散距离  $L_D$  的范围内产生的激子才有可能扩散到 D-A 界面处形成激子的分离,激子的扩散效率  $\eta_{ED}$  较低. 体异质结的引入,使给体、受体材料共同生长成的混合层中形成很多小的 D-A 界面,在混合层中产生的光生激子可以很快地扩散到附近的 D-A 界面处形成激子的分离,激子的扩散效率  $\eta_{ED}$  可认为达到 100% [23],而且在靠近混合层两侧一个扩散长度  $L_D$  的距离内,光生激子仍然可以扩散到混合层 D-A 界面处被利用,激子的利用率也相对较高.

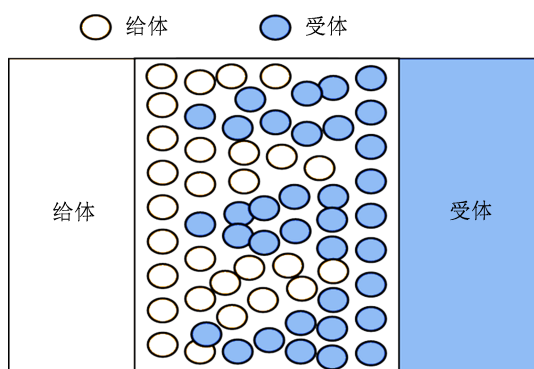


图 7 梯度掺杂体系 OPV 混合层示意图

器件 III, IV 相对于器件 II 短路电流的提高,原因归因于梯度掺杂体系的引入. 本实验在混合层中引入了梯度掺杂体系,在保证形成较多 D-A 界面的同时使得成膜后同种材料的分子间具有较好的连续性,形成如图 7 所示的相互交叉的连续网络结构,提高了电极对载流子的收集效率  $\eta_{CC}$ . 器件 IV 相对于器件 III 具有更大的短路电流,原因归因于在结构上器件 IV 的混合层的浓度梯度变化更为缓慢,而这种较为缓变的浓度变化更有利于同种分子间连续通道的形成. 另一方面,本课题组曾发表关于有机器件迁移率方面的研究工作及成果 [24],此后将以此为基础系统地讨论其对器件结构优化的影响,以期获得器件整体性能的改善.

图 8 为器件的串联电阻  $R_S$  与  $J-V$  曲线的关系,

串联电阻  $R_S$  为当电流密度  $J_{SC}$  为 0 时  $J-V$  特性曲线的斜率的倒数,即  $R_S = (\partial J / \partial V)^{-1} |_{j=0}$ .

计算出实验中的三组体异质结 OPV 器件的串联电阻值,如表 2 所示. 由此可以看出,梯度掺杂体系的引入使得在混合层中分离出的自由电子和空穴在被两侧电极收集的过程中形成了较好的“通道”,降低了器件的串联电阻  $R_S$ ,提高了载流子的收集效率  $\eta_{CC}$ ,进而提高了短路电流  $J_{SC}$  以及光电转换效率  $\eta_p$ ,提升了 OPV 器件的整体性能.

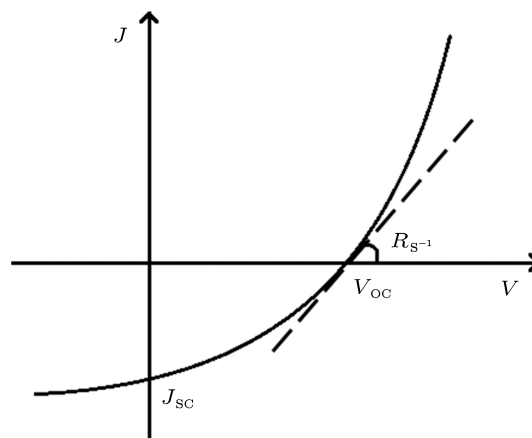


图 8 器件串联电阻  $R_S$  的计算

表 2 三组体异质结 OPV 的串联电阻值

|                                  | 器件 II | 器件 III | 器件 IV |
|----------------------------------|-------|--------|-------|
| $R_S / \Omega \cdot \text{cm}^2$ | 25.07 | 22.15  | 19.38 |

## 4 结论

本文基于传统的体异质结 OPV 结构,在混合层中引入梯度掺杂体系,制备了结构为 ITO/CuPc(10 nm)/CuPc : C<sub>60</sub> (2 : 1) (4 nm)/CuPc : C<sub>60</sub> (1.5 : 1) (4 nm)/CuPc : C<sub>60</sub> (1 : 1) (4 nm)/CuPc : C<sub>60</sub> (1 : 1.5) (4 nm)/CuPc : C<sub>60</sub> (1 : 2) (4 nm)/C<sub>60</sub> (30 nm)/Bphen(8 nm)/Al(100 nm) 的 OPV 器件,在 AM1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup> 模拟太阳光照射的条件下器件的性能参数达到了  $V_{OC} = 0.42$  V,  $J_{SC} = 9.18$  mA/cm<sup>2</sup>,与传统的体异质结结构 OPV 器件相比光电转换效率  $\eta_p$  提高了 25%.  $J_{SC}$  以及  $\eta_p$  的提升归因于梯度掺杂体系的引入改善了混合层内部同一种材料分子间的连续性,提高了电极对载流子的收集效率  $\eta_{CC}$ ,降低了器件的串联电阻  $R_S$ ,从而改善了器件的光电转换效率.

- [1] Park S H, Roy A, Beaupre S, Cho S, Coates N, Moon J S, Moses D, Leclerc M, Lee K, Heeger A J 2009 *Nature Photon.* **3** 297
- [2] Brabec C J, Gowrisanker S, Halls J J M, Laird D, Jia S, Williams S P 2010 *Adv. Mater.* **22** 3839
- [3] Liang Y Y, Xu Z, Xia J B, Tsai S T, Wu Y, Li G, Ray C, Yu L P 2010 *Adv. Mater.* **22** E135
- [4] Chen H Y, Hou J H, Zhang S Q, Liang Y Y, Yang G W, Yang Y, Yu L P, Wu Y, Li G 2009 *Nature Photon.* **3** 649
- [5] Service R F 2011 *Science* **332** 293
- [6] Heliatek erzielt mit 10.7% Effizienz neuen Weltrekord für seine organische Tandemzelle, Heliatek [http://www.heliatek.com/newscenter/latest\\_news/heliatek-erzielt-mit-107-effizienz-neuen-weltrekord-fur-seine-organische-tandemzelle/](http://www.heliatek.com/newscenter/latest_news/heliatek-erzielt-mit-107-effizienz-neuen-weltrekord-fur-seine-organische-tandemzelle/)[2012-7-24]
- [7] Xing H W, Peng Y Q, Yang Q S, Ma C Z, Wang R S, Li X S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7374 (in Chinese) [邢宏伟, 彭应全, 杨青森, 马朝柱, 汪润生, 李训栓 2008 物理学报 **57** 7374]
- [8] Drechsel J, Männig B, Kozlowski F, Pfeiffer M, Leo K, Hoppe H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 244102
- [9] Xu Z, Zhao S L, Zhang F J, Kong C, Cao W Z, Gong W, Liu R, Cao X N 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 058801 (in Chinese) [徐征, 赵谔玲, 张福俊, 孔超, 曹文喆, 龚伟, 刘瑞, 曹晓宁 2011 物理学报 **60** 058801]
- [10] Hao Q Y, Hu Z Y, Zhang J J, Zhao Y, Hao Z H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 117106 (in Chinese) [郝秋艳, 胡子阳, 张建军, 赵颖, 郝志红 2011 物理学报 **60** 117106]
- [11] Taima T, Toyoshima S, Hara K, Saito K, Yase K 2006 *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** L217
- [12] Uchida S, Xue J G, Rand B P, Forrest S R 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4218
- [13] Tang C W 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 183
- [14] Xue J G, Rand B P, Uchida S, Forrest S R 2005 *Adv. Mater.* **17** 66
- [15] Gebeyehu D, Maennig B, Drechsel J, Leo K, Pfeiffer M 2003 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **79** 81
- [16] Forrest S R, Peumans P 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 126
- [17] Wang Y, Yu J C, Zhang Y 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 263
- [18] Peumans P, Yakimov A, Forrest S R 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3693
- [19] Huang J, Yu J S, Guan Z Q, Jiang Y D 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 143301
- [20] He Y J, Chen H, Hou J H, Li Y F 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 1377
- [21] Haugeneder A, Neges M, Kallinger C, Spirkl W, Lemmer U, Feldmann J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 15346
- [22] Kippelen B, Brédas J L 2009 *Energy Environ. Sci.* **2** 251
- [23] Peumans P, Uchida S, Forrest S R 2003 *Nature* **425** 158
- [24] Luo Y, Duan Y, Chen P, Zang C L, Xie Y, Zhao Y, Liu S Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 147801 (in Chinese) [骆杨, 段羽, 陈平, 臧春亮, 谢月, 赵毅, 刘式埔 2012 物理学报 **61** 147801]

# Influence of gradient doping on photoelectric conversion efficiency of organic photovoltaic devices\*

Wang Peng Guo Run-Da Chen Yu Yue Shou-Zhen  
Zhao Yi<sup>†</sup> Liu Shi-Yong

(State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 10 September 2012; revised manuscript received 6 December 2012)

## Abstract

On the basis of the traditional bulk heterojunction structure, we introduce a method of gradient doping in the mixing layer to improve photoelectric conversion efficiency ( $\eta_p$ ) of organic photovoltaic device (OPV). One of the devices with the structure of ITO/CuPc (10 nm)/CuPc : C<sub>60</sub> (2 : 1) (4 nm)/CuPc : C<sub>60</sub> (1.5 : 1) (4 nm)/CuPc : C<sub>60</sub> (1 : 1) (4 nm)/CuPc : C<sub>60</sub> (1 : 1.5) (4 nm)/CuPc : C<sub>60</sub> (1 : 2) (4 nm)/C<sub>60</sub> (30 nm)/Bphen (8 nm)/Al (100 nm) show the improvement on performance: short-circuit current  $J_{SC} = 9.18 \text{ mA/cm}^2$ , photoelectric conversion efficiency  $\eta_p = 1.35\%$  under AM1.5 solar illumination. Compared with  $\eta_p$  of the traditional bulk heterojunction OPV ITO/CuPc(10 nm)/CuPc : C<sub>60</sub> (1 : 1) (20 nm)/C<sub>60</sub>(30 nm)/Bphen(8 nm)/Al(100 nm), the  $\eta_p$  of the present structure is improved by 25%, which is attributed to the improvement on percolating paths of donor and acceptor molecules across the entire mixing layer, thus increasing the charge collection efficiency. Consequently, the overall device series resistance is reduced and the photoelectric conversion efficiency is enhanced.

**Keywords:** organic solar cells, bulk heterojunction, gradient doping

**PACS:** 88.40.jr, 73.30.+y, 72.40.+w, 72.20.Jv

**DOI:** 10.7498/aps.62.088801

\* Project supported by National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB327701) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60977024).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: yizhao@jlu.edu.cn