

PTCBI 作为阴极修饰层对 Rubrene/C<sub>70</sub> 器件性能的影响

涂程威 田金鹏 吴明晓 刘彭义

Influence of PTCBI as cathode modification on the performances of Rubrene/C<sub>70</sub> based organic solar cells

Tu Cheng-Wei Tian Jin-Peng Wu Ming-Xiao Liu Peng-Yi

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 208801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.208801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.208801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I20>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化锌掺铝绒面薄膜在有机光伏电池中的应用

ZnO:Al textured films for improved performance in organic photovoltaics

物理学报.2015, 64(17): 178801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.178801>

多温度阶梯退火对有机聚合物太阳能电池器件性能的影响

Effect of multiple temperature-step annealing on the performances of polymer solar cells

物理学报.2014, 63(4): 048801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.048801>

阴极修饰层对 SubPc/C<sub>60</sub> 倒置型有机太阳能电池性能的影响

Effect of various cathode modifying layers on the performances of SubPc/C<sub>60</sub> based inverted organic solar cells

物理学报.2013, 62(12): 128803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.128803>

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

Influence of gradient doping on photoelectric conversion efficiency of organic photovoltaic devices

物理学报.2013, 62(8): 088801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.088801>

44'4?-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺掺杂 MoO<sub>x</sub> 作为空穴传输层对有机太阳电池性能的影响

Analysis of organic photovoltaic devices with MoO<sub>x</sub> doped 44'4?-tris(N-(3-methylphenyl)-N- phenylamin) triphenylamine as hole transport layer

物理学报.2012, 61(8): 088802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.088802>

# PTCBI作为阴极修饰层对Rubrene/C<sub>70</sub>器件性能的影响\*

涂程威 田金鹏 吴明晓 刘彭义†

(暨南大学物理系, 暨南大学思源实验室, 广州 510632)

(2015年5月7日收到; 2015年6月7日收到修改稿)

制备了结构为ITO/MoO<sub>3</sub>(6 nm)/Rubrene(30 nm)/C<sub>70</sub>(30 nm)/PTCBI( $x$  nm)/Al(150 nm)器件, 研究了四羧基芘的衍生物PTCBI作为阴极修饰层对Rubrene/C<sub>70</sub>有机太阳能电池的作用。实验结果显示, 在C<sub>70</sub>与Al电极之间插入PTCBI后, 电池性能得到明显改善; 分析表明, 插入PTCBI后, 活性层与阴极形成了良好的欧姆接触, 提高了器件的内建电场, 同时PTCBI避免了激子与Al电极的接触, 减少了在制备过程中高能Al对C<sub>70</sub>的破坏。进一步考察了PTCBI厚度对电池性能的影响, 结果显示, 厚度为6 nm的PTCBI层器件性能最佳, 其开路电压(V<sub>OC</sub>)、填充因子(FF)、短路电流密度(J<sub>SC</sub>)与功率转换效率(η<sub>P</sub>)与未插入PTCBI修饰层的器件相比分别提高了70.4%, 55.5%, 125.1%, 292.2%。当PTCBI的厚度大于6 nm时, 激子解离后产生的自由电子会在PTCBI与阴极界面积累, 导致器件J-V曲线出现S形。

**关键词:** 有机太阳能电池, 异质结, 阴极修饰, PTCBI

**PACS:** 88.40.jr, 73.40.Lq, 73.20.-r, 73.40.-c

**DOI:** 10.7498/aps.64.208801

## 1 引言

太阳能具有取之不竭、无污染等特点, 太阳能电池作为开发利用太阳能的有效方法, 受到人们的广泛关注, 被认为是解决化石类燃料枯竭的重要途径之一。有机太阳能电池(OSCs)此前由于效率低下一直未受重视, 直到1986年Tang等<sup>[1]</sup>报道以CuPc为给体、PTCBI为受体的双层平面异质结器件的功率转换效率(η<sub>P</sub>)达到了0.9%, OSCs才取得巨大突破。OSCs的特点在于轻巧、衬底柔软、生产耗能相对少、成本低、易于大面积生产等<sup>[2]</sup>。近30年中, 人们通过使用新材料、改变器件结构、修饰电极-活性层界面等方式不断地提高OSCs的η<sub>P</sub>。截至目前, 单结器件的η<sub>P</sub>可达到9.21%<sup>[3]</sup>, 叠层器件的η<sub>P</sub>可达到12%<sup>[4]</sup>。

OSCs的阴极修饰一直是改善器件性能有效方式之一, 一种理想的阴极修饰材料需要具备以下

四个特点: 1) 能级匹配; 2) 激子阻挡; 3) 保护活性层; 4) 较高的电导率。但现实中能够全部达到上述四点的材料目前不存在。LiF<sup>[5]</sup>, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>[6]</sup>都是常用的阴极修饰层, 但它们作为修饰层厚度必须低于1 nm且薄膜要有较好的连续性, 现有工艺在制备薄层可能不连续导致形成孤岛, 使蒸镀过程中的金属分子破坏活性层。由于此类材料导电性不佳, 厚度过大会影响载流子的传递, 用这类材料修饰器件并不便利。虽然有一些倒置OSCs使用TiO<sub>x</sub><sup>[7]</sup>, ZnO等<sup>[8]</sup>材料作为阴极修饰, 但其制备过程较复杂。于是像Bphen, BCP<sup>[9]</sup>, Alq<sub>3</sub><sup>[10]</sup>, Rubrene<sup>[11]</sup>等宽带隙、热稳定性好的材料被用于OSCs的阴极修饰层, 其中BCP在OSCs中应用最为广泛。这些材料的最低未占据分子轨道(LUMO)能级往往与阴极功函数不匹配, 能够作为阴极修饰层的原因在于它们能够与金属发生反应形成复合物<sup>[12]</sup>, 产生与阴极功函数较匹配的缺陷态能级<sup>[13]</sup>, 这种

\* 广东省自然科学基金(批准号: S2013010012856)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: tlp@jnu.edu.cn

载流子输运方式导致修饰层厚度受限制。于是本身导电性较好、LUMO能级与阴极功函数较为匹配的稠环芳香化合物开始被用于OSCs的阴极修饰。目前已多个对于此类修饰层的报道,如Mori等<sup>[14]</sup>利用PTCDA作为CuPc/C<sub>60</sub>器件的阴极修饰层取得了不错的效果。Liu等<sup>[15]</sup>将PTCDA插入Pentacene/C<sub>60</sub>器件,并与BCP,Bphen对比,结果显示,PTCDA的插入导致器件在400—700 nm存在光吸收,从而提升了器件性能。

稠环芳香化合物PTCBI本身导电性较高,其作为OSCs的受体已被广泛报道<sup>[16—18]</sup>。但目前将PTCBI用于阴极修饰的报道极少。本实验中采用PTCBI作为Rubrene/C<sub>70</sub>异质结OSCs器件的阴极修饰层改善其性能,并研究了在PTCBI厚度不同时对器件性能的影响。

## 2 实验

采用真空热蒸发的方式制备了结构为ITO/MoO<sub>3</sub>/Rubrene/C<sub>70</sub>/PTCBI( $x$  nm)/Al的系列异质结OSCs ( $x = 0, 3, 6, 9, 15, 21$ )。实验采用的ITO玻璃的方阻为10 Ω/sq, Rubrene与C<sub>70</sub>的纯度均为99%,分别作为电子给体与受体; MoO<sub>3</sub>纯度99.9%; PTCBI的纯度大于99%,器件所用的材料未做进一步的纯化处理。Al作为器件的阴极, ITO作为器件的阳极。器件的能级结构图与阴极修饰材料的分子结构如图1。

器件制备过程如下:用弱碱性洗涤剂擦拭ITO表面,去离子水冲洗,再浸没到5%弱碱性洗涤剂中超声清洗15 min,去离子水、丙酮与异丙醇中超声15 min,放入真空干燥箱中干燥后送入真空室中,当腔内气压低于10<sup>-3</sup> Pa,开始依次蒸镀MoO<sub>3</sub>, Rubrene, C<sub>70</sub>, PTCBI, Al。厚度与速率通过INFICON XTM/2(美国美泰克公司)监测,XP-2台阶仪校准(美国KLA-Tencor公司),MoO<sub>3</sub>的蒸发速率为0.03—0.06 nm/s; Rubrene, C<sub>70</sub>和PTCBI的蒸发速率为0.05—0.10 nm/s; Al的蒸发速率与厚度为1.00—4.00 nm/s。

OSCs工作面积大小为6 mm × 5 mm,在ABET Technologies公司的Sun2000太阳能模拟器提供的AM 1.5光照下( $P = 100 \text{ mW/cm}^2$ ),使用Keithley 2400数字源表测试器件的J-V特性曲线。每次实验可得四组共8个OSCs器件,所有J-V特性曲线的数据为8个器件的平均值。器件未封装,

测试环境为常温大气。相关材料的吸收光谱由岛津UV-2550紫外-可见分光光度计测试,测试之前使用两块透明石英玻璃校准,之后将待测组的透明玻璃更换成蒸镀了材料的玻璃进行测试,起扫波长与止扫波长分别为400与800 nm,步长为0.5 nm。器件的外量子效率(EQE)由光焱科技QE-R太阳能电池全方位量子效率测量仪测试,测试前用标准太阳能电池校准器件,之后将测试光束照射到OSCs表面的有效范围内开始测试,测试的入射光波长范围为300—800 nm,步长为10 nm。

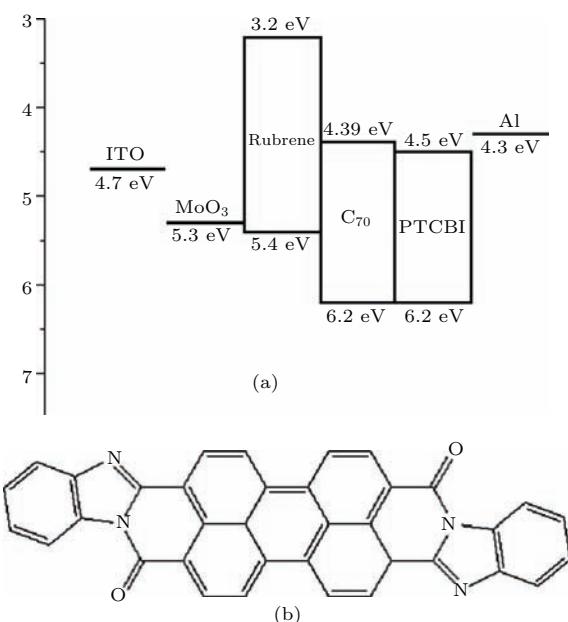


图1 OSCs能级结构(a)与PTCBI分子结构(b)  
Fig. 1. Energy level of OSCs (a) and molecular structure of PTCBI (b).

## 3 结果与讨论

### 3.1 PTCBI对Rubrene/C<sub>70</sub>器件性能的改善

Rubrene, C<sub>70</sub>与PTCBI薄膜的吸收光谱如图2。由图2可知, Rubrene与C<sub>70</sub>吸收光谱主要在450—500 nm之间,其中Rubrene在495与529 nm处存在吸收峰, C<sub>70</sub>在450—550 nm之间光吸收最强, PTCBI在可见光范围内存在光吸收,除在533 nm处吸收主峰,在660 nm处还有一个较强的吸收肩峰。由图2可见, PTCBI比Rubrene与C<sub>70</sub>吸收光谱更加宽, PTCBI作为阴极修饰层加入器件可增强器件的光吸收,有可能为器件提供更多的激子。ITO/MoO<sub>3</sub>/Rubrene/C<sub>70</sub>/PTCBI(6 nm)/Al器件的外量子效率EQE如

图3, 在400 nm处的EQE最大, 在500与525 nm处的EQE次强, 650 nm时EQE依然有5%, 直到700 nm后EQE才降为0. 而Rubrene与C<sub>70</sub>在650 nm以上几乎没有吸收, 说明这部分贡献来自PTCBI的光吸收.

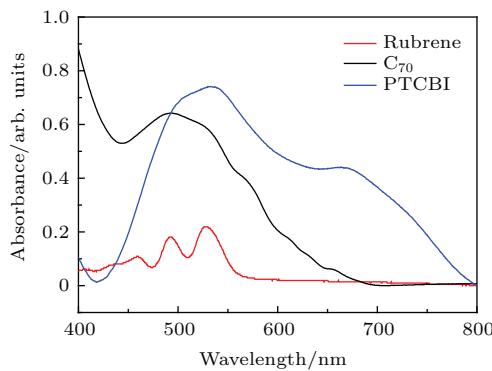


图2 (网刊彩色) Rubrene, C<sub>70</sub> 与 PTCBI 薄膜的吸收光谱  
Fig. 2. (color online) Absorption spectra of the Rubrene, C<sub>70</sub>, and PTCBI thin films.

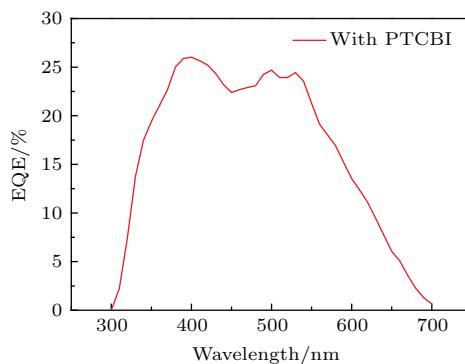


图3 插入PTCBI的OSC的外量子效率  
Fig. 3. EQE of OSCs with PTCBI.

图4为插入与未插入PTCBI修饰层器件的J-V特性曲线对比, 其中, 器件A为插入修饰层的器件, 器件B为未插入修饰层的器件. 表1为器件A与器件B的详细参数. 对比图4中的曲线和表1中的数据, 可以看出, 插入PTCBI的器件比未插入器件的各项性能指标均有较大提升,  $V_{OC}$ 提高了70.4%,  $J_{SC}$ 提高了125.1%, FF提高了55.5%,  $\eta_P$ 提高了292.2%. 平面异质结有机太阳能电池的 $V_{OC}$

经验公式为<sup>[19]</sup>

$$V_{OC} = \frac{1}{q}(E_{\text{donor}}^{\text{HOMO}} - E_{\text{acceptor}}^{\text{LUMO}}) - b, \quad (1)$$

这里 $q$ 为电子电量,  $E_{\text{donor}}^{\text{HOMO}}$ 为给体的最高已占分子轨道(HOMO)能级,  $E_{\text{acceptor}}^{\text{LUMO}}$ 为受体的LUMO能级, (1)式中的第一项表明器件的 $V_{OC}$ 与给体HOMO与受体LUMO之差相关, 第二项是与器件中有机材料与电极界面的接触有关的常数. 如果有机材料与电极界面为理想的欧姆接触,  $b$ 接近于0, 器件的 $V_{OC}$ 约为 $(1/q)(E_{\text{donor}}^{\text{HOMO}} - E_{\text{acceptor}}^{\text{LUMO}})$ . 在本文的器件中, Rubrene的HOMO能级为5.4 eV<sup>[20]</sup>, C<sub>70</sub>的LUMO能级为4.39 eV<sup>[21]</sup>, 该器件的最大 $V_{OC}$ 应该为1.01 V. 未插入PTCBI修饰层的器件B的 $V_{OC}$ 为0.523 V, 意味着C<sub>70</sub>与Al电极界面上有0.49 V的电压损失. 插入PTCBI修饰层后, 器件B的 $V_{OC}$ 为0.891 V, 电压损失显著减少, 意味着插入PTCBI修饰层后有机材料与电极界面的接触得到改善. PTCBI的HOMO与LUMO能级分别为6.2和4.5 eV<sup>[18]</sup>, HOMO能级与C<sub>70</sub>的匹配, LUMO能级差距也很小, 且其LUMO能级也与Al电极的功函数相差较小, 见图1(a). 这导致激子在异质结界面解离以后产生的电子从C<sub>70</sub>层经过PTCBI传递到阴极无须克服过大的能隙, 形成欧姆接触, 提高了载流子传递到电极的效率, 器件的性能得到改善.

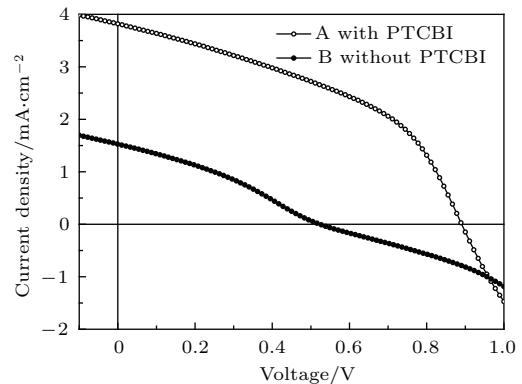


图4 插入与未插入PTCBI的OSC的J-V曲线  
Fig. 4. Current density-voltage characteristics of OSCs with and without PTCBI.

表1 插入与未插入PTCBI的OSC的性能参数

Table 1. Characteristic parameters of OSCs with and without PTCBI.

Device treatment	$J_{SC}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	$V_{OC}/\text{V}$	FF/%	$\eta_P/\%$
Without PTCBI	1.696	0.523	28.8	0.255
With PTCBI	3.818	0.891	43.3	1.472

为了分析PTCBI的导电能力, 考察了器件的电学性能。从图4中取器件A与器件B的J-V曲线在 $J=0$ 时的斜率倒数可以得到器件的串联电阻 $R_S$ , 器件A, B的 $R_S$ 分别为62.93和 $373.32\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ , 可见器件A的 $R_S$ 约为器件B的6倍。由于花类材料是拥有大环共轭平面分子结构的材料, 有较多且活跃的非定域 $\pi$ 电子<sup>[22]</sup>, 表现出n型半导体的特性, 其中PTCBI是纯粹的平面结构, 不存在类似于PTCDI-R中的R取代基在空间上延展而破坏分子之间的平行堆积, 降低载流子迁移率的情况<sup>[22]</sup>, 所以花类材料中PTCBI的导电能力最强, 无须像BCP等材料一样过于依赖蒸发电极时有机材料与金属发生反应形成复合物来增强导电性<sup>[10]</sup>。另一方面, PTCBI的存在阻挡了Al扩散到 $C_{70}$ 层, 防止 $C_{70}$ 中的激子与来自Al电极的自由电子相遇引起猝灭<sup>[23,24]</sup>。同时也避免在阴极蒸镀过程中高动能的Al原子破坏 $C_{70}$ 层形成绝缘区, 降低器件性能<sup>[25]</sup>。

### 3.2 PTCBI厚度优化

为了获得最优化的修饰厚度, 分别制备了3, 6, 9, 15, 21 nm的PTCBI修饰OSCs器件, 图5为不同厚度PTCBI作为修饰层的J-V特性曲线。由图5中可见, 插入PTCBI后, 器件各项性能指标的变化存在规律, 其中插入厚度为6 nm的PTCBI时器件性能最优。图6为器件各项性能指标随PTCBI厚度变化的曲线, 其中图6(a)是器件的 $V_{OC}$ 与 $J_{SC}$ 随PTCBI厚度变化的曲线。由图6(a)可见, 加入PTCBI,  $V_{OC}$ 显著增大, 随PTCBI厚度的增加,  $V_{OC}$ 变化不明显;  $J_{SC}$ 随PTCBI厚度的增加先增加, 当PTCBI的厚度达到6 nm之后, 器件的 $J_{SC}$ 开始减小, 可见过厚的修饰层会阻碍载流子的运输。图6(b)是器件FF与 $\eta_P$ 随PTCBI厚度变化的曲线。由图6(b)可见: FF因子随PTCBI厚度的增加先增加, 当PTCBI的厚度超过3 nm之后, FF开始减小;  $\eta_P$ 随PTCBI厚度变化的趋势与 $J_{SC}$ 相似, 即随PTCBI厚度的增加先增加, 当PTCBI的厚度达到6 nm之后,  $\eta_P$ 开始减小。

进一步观察图5发现, 随着PTCBI厚度增加, 各曲线从0.7 V开始 $J$ 的变化趋于平缓, 当PTCBI厚度为9 nm时, 在 $V_{OC}$ 值附近区间开始出现了S形曲线, 且随着PTCBI厚度增加S形曲线愈发明显。考察器件的电学性能, 发现随着PTCBI厚度

增加器件的串联电阻 $R_S$ 先变小, 然后不断增大(见表2)。根据这种现象, 我们可以推测, 器件中的PTCBI层应该分为两个部分, 即被阴极的Al渗透的部分与未被渗透的部分。被渗透的部分由于PTCBI与Al反应形成复合物, 导电能力要增强, 而未渗透的部分保持PTCBI原有的性能。基于以上推测, 我们分析得出: 没有PTCBI层时, Al直接渗

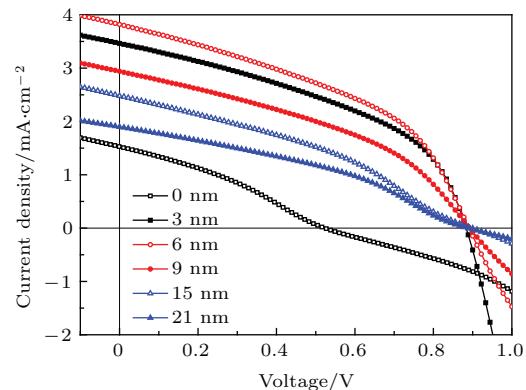


图5 (网刊彩色) 插入不同厚度PTCBI的OSCs的J-V特性曲线

Fig. 5. (color online) Current density-voltage characteristics of OSCs with various thickness of PTCBI.

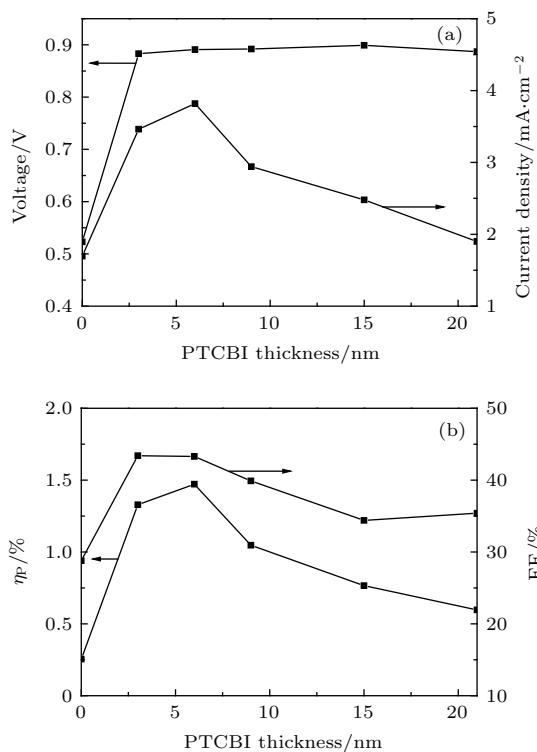


图6 插入不同厚度PTCBI时器件各性能参数 (a)  $J_{SC}$ 与 $V_{OC}$ ; (b) FF与 $\eta_P$

Fig. 6. Characteristic of OSCs with various thickness of PTCBI: (a)  $J_{SC}$  and  $V_{OC}$ ; (b) FF and  $\eta_P$ .

透到了C<sub>70</sub>层，损毁C<sub>70</sub>导致了激子的猝灭，器件的各项指标都比较差；当PTCBI为3 nm时，修饰层偏薄，Al可以部分穿过修饰层渗透到了C<sub>70</sub>层，C<sub>70</sub>得到部分保护，器件的各项指标得到明显改善，V<sub>OC</sub>, J<sub>SC</sub>, FF, η<sub>P</sub>显著提高；当PTCBI厚度增加到6 nm时，器件的Al只能渗透外层的部分PTCBI修饰层，C<sub>70</sub>层得到保护，避免了激子猝灭，器件的各项指标得到进一步的提升，V<sub>OC</sub>, J<sub>SC</sub>, FF, η<sub>P</sub>显著提高，达到最大值，由于这时有完整的PTCBI修饰层，器件的串联电阻R<sub>S</sub>值也随之升高；进一步增加修饰层厚度，PTCBI层中未被渗透的部分越来越厚，器件的串联电阻R<sub>S</sub>值越来越大、性能开始下降、J-V曲线开始出现S形。根据已有的研究，导致器件的J-V曲线出现S形的原因有三种：1)活性层被Al渗透和破坏<sup>[25]</sup>；2)界面存在能隙差导致电荷累积<sup>[26]</sup>；3)载流子迁移率不匹配导致电荷累积<sup>[27]</sup>。在本文的实验中，插入PTCBI目的就是避免活性层被电极渗透和破坏，所以第一种原因可以排除。PTCBI的LUMO能级与C<sub>70</sub>相差很小，不存在能隙差，也不会出现电荷累积，所以第二种原因也可以排除。实验中用于器件传输电子的材料PTCBI的电子迁移率比传输空穴的Rubrene的空穴迁移率低2个数量级，这会导致激子解离后产生的自由电子会在PTCBI与阴极界面积累，并在此界面形成载流子复合。Wagenpfahl等<sup>[28]</sup>指出：OSCs在光照射下从电极被引出的电流密度(J<sub>E</sub>)为光生电流密度(J<sub>G</sub>)与电荷聚集引起的载流子复合电流(J<sub>R</sub>)之差，即

$$J_E = J_G - J_R, \quad (2)$$

其中J<sub>R</sub>可以表示为<sup>[26]</sup>

$$J_R = q \frac{\Delta n}{\tau} L, \quad (3)$$

Δn为受体与阴极之间区域电荷累积密度，τ为受体中电子的寿命，L为累积电荷层的厚度。根据实验结果，在PTCBI厚度小于等于6 nm时，Δn与L对载流子复合的影响很小，可以忽略。但随着厚度的增加，L增加，电子传输到阴极更困难，电荷累积愈发明显，Δn将增加，载流子复合加剧，导致J<sub>R</sub>增大，J<sub>E</sub>降低，于是在J-V特性曲线中出现S形。

表2 插入不同厚度PTCBI时OSCs的串联电阻  
Table 2. R<sub>S</sub> of OSCs with various thickness of PTCBI.

PTCBI thickness/nm	0	3	6	9	15	21
R <sub>S</sub> /Ω·cm <sup>2</sup>	373.32	42.76	62.93	109.95	398.76	500.89

## 4 结 论

PTCBI作为阴极修饰层隔离了C<sub>70</sub>与Al，使Al与C<sub>70</sub>之间形成欧姆接触，可显著提高Rubrene/C<sub>70</sub>异质结OSCs器件的V<sub>OC</sub>。PTCBI的LUMO能级与C<sub>70</sub>更匹配，使得电子能有效被Al抽取，提高了J<sub>SC</sub>。优化PTCBI的厚度，可显著提升器件的性能，当PTCBI厚度为6 nm时，器件的J<sub>SC</sub>, V<sub>OC</sub>, FF与η<sub>P</sub>分别为3.818 mA·cm<sup>-2</sup>, 0.891 V, 43.3%, 1.472%，与未插入的器件相比，分别提高了125.1%, 70.4%, 55.5%, 292.2%。PTCBI的电子迁移率比Rubrene的空穴迁移率低2个数量级，激子解离后产生的自由电子会在PTCBI与阴极界面积累，形成载流子复合导致器件J-V曲线出现S形。

## 参考文献

- [1] Tang C W 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 183
- [2] Kim J Y, Lee K, Coates N E, Moses D, Nguyen T Q, Dante M, Heeger A J 2007 *Science* **317** 222
- [3] He Z C, Zhong C M, Su S J, Xu M, Wu H B, Cao Y 2012 *Nature Photon.* **6** 591
- [4] Heliatek Consolidates Its Technology Leadership by Establishing A New World Record for Organic Solar Technology with A Cell Efficiency of 12%, Heliatek [http://www.heliatek.com/newscenter/latest\\_news/neuer-weltrekord-fur-organische-solarzellen-heliatek-behauptet-sich-mit-12-zelleffizienz-als-technologiefuehrer/?lang=en#](http://www.heliatek.com/newscenter/latest_news/neuer-weltrekord-fur-organische-solarzellen-heliatek-behauptet-sich-mit-12-zelleffizienz-als-technologiefuehrer/?lang=en#) [2013-01-16]
- [5] Ahlsweide E, Hanisch J, Powalla M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 163504
- [6] Li Q, Li H Q, Zhao J, Huang J, Yu J S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 128803 (in Chinese) [李青, 李海强, 赵娟, 黄江, 于军胜 2013 物理学报 **62** 128803]
- [7] Hayakawa A, Yoshikawa O, Fujieda T, Uehara K, Yoshikawa S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 163517
- [8] Yu X, Hu Z Y, Huang Z H, Yu X M, Zhang J J, Zhao G S, Zhao Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 118801
- [9] Zhan Z, Liu P Y, Ye Q, Chen Z G 2012 *J. Optoelectron. Laser* **23** 1696 (in Chinese) [詹真, 刘彭义, 叶勤, 陈子国 2012 光电子·激光 **23** 1696]
- [10] Wu B, Liu P Y, Li Y W, Hou L T 2010 *J. Optoelectron. Laser* **21** 363 (in Chinese) [吴冰, 刘彭义, 李艳武, 侯林涛 2010 光电子·激光 **21** 363]
- [11] 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]
- [12] Wang Y M, Teng F, Zhou Q C, Wang Y S 2006 *Appl. Surf. Sci.* **252** 2355
- [13] Hong Z R, Huang Z H, Zeng X T 2006 *Chem. Phys. Lett.* **425** 62

- [14] Mori T, Kato K 2007 *J. Photopolym. Sci. Tech.* **20** 61
- [15] Liu R, Xu Z, Zhao S L, Zhang F J, Cao X N, Kong C, Cao W Z, Gong W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 058801 (in Chinese) [刘瑞, 徐征, 赵谡玲, 张福俊, 曹晓宁, 孔超, 曹文喆, 龚伟 2011 物理学报 **60** 058801]
- [16] Peumans P, Uchida S, Forrest S R 2003 *Nature* **425** 158
- [17] Yang F, Shtein M, Forrest S R 2005 *Nat. Mater.* **4** 37
- [18] Yakimov A, Forrest S R. 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1667
- [19] Hoppe H, Sariciftci N S 2004 *J. Mater. Res.* **19** 1924
- [20] Wang D D, Wu Z X, Zhang X W, Wang D W, Hou X 2010 *J. Lumin.* **130** 321
- [21] Ding C G, Yang Y L, Han R S, Wang K L 2001 *Phys. Rev. A* **64** 043201
- [22] Huang W, Mi B X, Gao Z Q 2011 *Organic Electronic* (Beijing: Scinece Press) p251 (in Chinese) [黄维, 密保秀, 高志强 2011 有机电子学(北京: 科学出版社) 第 251 页]
- [23] Song Q L, Li C M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 071109
- [24] Wang M L, Song Q L, Wu H R 2007 *Org. Electron.* **8** 445
- [25] Maxwell A J, Brühwiler P A, Arvanitis D, Hasselström J, Johansson M K J, Mårtensson N 1998 *Phys. Rev. B* **57** 7312
- [26] Wang J C, Ren X C, Shi S Q, Leung C W, Paddy K L, Chan 2011 *Org. Electron.* **12** 880
- [27] Finck B Y, Schwartz B J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 053306
- [28] Wagenpfahl A, Rauh D, Binder M, Deibel C, Dyakonov V 2010 *Phys. Rev. B* **82** 115306

## Influence of PTCBI as cathode modification on the performances of Rubrene/C<sub>70</sub> based organic solar cells\*

Tu Cheng-Wei Tian Jin-Peng Wu Ming-Xiao Liu Peng-Yi<sup>†</sup>

(Siyuan Laboratory, Department of Physics, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

(Received 7 May 2015; revised manuscript received 7 June 2015)

### Abstract

Organic solar cells (OSCs) with the structure of ITO/ MoO<sub>3</sub>(6 nm)/ Rubrene(30 nm)/ C<sub>70</sub>(30 nm)/ PTCBI( $x$  nm)/ Al(150 nm) are fabricated. Role of perylenebisimide with extended pi system (PTCBI) modified cathode layer in Rubrene/C<sub>70</sub> based organic solar cells is investigated. Experimental results show that the insertion of PTCBI between C<sub>70</sub> and Al electrode can significantly improve the performance of the devices. PTCBI contributes to an Ohmic contact between the C<sub>70</sub> layer and Al cathode, which enhances the built-in potential in OSCs. Furthermore, PTCBI avoids the contact between the excitons and the Al electrode, and reduces the damage of high energy Al ions to C<sub>70</sub> in the cathode preparation process. The effect of PTCBI thickness on the performances of OSC is also studied. The results indicate that the optimized PTCBI thickness is 6 nm. Compared with the performances of OSC without PTCBI, the open circuit voltage (V<sub>oc</sub>), fill factor (FF), short current density ( $J_{sc}$ ), and power conservation efficiency ( $\eta_P$ ) of the optimum device are ameliorated by 70.4%, 55.5%, 125.1%, 292.2%, respectively. The cause of S-shape  $J$ - $V$  curve in organic solar cells with thick modified cathode layer is analyzed. The modified cathode layer can be divided into two regions: the PTCBI layer and the Al permeated PTCBI layer. The electron mobility of PTCBI layer is lower than the hole mobility of Rubrene layer, which results in the charge accumulation on the unaffected PTCBI layer. When the thickness value of PTCBI layer is small, the whole modified cathode layer is permeated by Al ions, and this layer has better electron mobility than the unaffected one. When the thickness of PTCBI layer is 6 nm or more, the series resistance of OSC will increase and the S-shape  $J$ - $V$  curve appears.

**Keywords:** organic solar cells, heterojunctions, cathode modification, PTCBI

**PACS:** 88.40.jr, 73.40.Lq, 73.20.-r, 73.40.-c

**DOI:** 10.7498/aps.64.208801

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. S2013010012856).

† Corresponding author. E-mail: tlpj@jnu.edu.cn