

掺杂 CuPc 的 MEH-PPV/PCBM 有机太阳能电池研究*

陈卫兵^{1)†} 杨伟丰¹⁾ 邹豪杰¹⁾ 汤建新¹⁾ 邓林峰²⁾ 黎沛涛²⁾

1) (湖南工业大学计算机与通信学院, 株洲 412008)

2) (香港大学电机与电子工程系, 香港 薄扶林路)

(2010 年 12 月 12 日收到; 2011 年 2 月 21 日收到修改稿)

采用旋涂法制备了掺杂铜酞菁 (CuPc) 的聚(2-甲氧基, 5-(2-乙基-乙氧基)-对苯乙炔) (MEH-PPV)/富勒烯衍生物 (PCBM) 有机太阳能电池. 测试结果表明: 掺杂 15% CuPc 的 MEH-PPV/PCBM 太阳能电池效率 (1.41%) 比标准的 MEH-PPV/PCBM 太阳能电池 (1.26%) 提高 12%. 器件的吸收谱和迁移率测试表明 CuPc 导致的吸收谱增强和迁移率提高是器件效率提高的主要原因.

关键词: 有机太阳能电池, CuPc 掺杂, MEH-PPV/PCBM 器件

PACS: 71.35. Cc, 73.50. Pz, 73.61. Ph

1. 引言

有机太阳能电池以其轻量化、面积大、花费低和柔性衬底等特性受到了人们越来越多的关注^[1]. 尽管过去 10 年的研究已经大大提升了有机太阳能电池效率^[2-11], 对于实际应用来说, 有机太阳能电池的效率仍然太低. 为此, 包括体异质结构在内的许多新颖结构被提出来提高有机太阳能电池的效率^[2,3]. 同时, 包括聚(2-甲氧基, 5-(2-乙基-乙氧基)-对苯乙炔) (MEH-PPV) 的许多有机聚合物^[4-9] 已经广泛应用到了有机太阳能电池中作为给体材料, 富勒烯衍生物 (PCBM) 一般作为电子受体材料. MEH-PPV 有机聚合物薄膜的主要吸收谱小于 550 nm^[12], 迁移率在 10^{-4} cm²/Vs 数量级^[13]. 为了扩展有机太阳能电池器件的光吸收谱范围和提高器件迁移率, 掺杂是一个非常有效的方法. 掺杂空穴传输材料三苯胺 (TPA) 到 MEH-PPV/PCBM 器件中对器件性能有一定程度的提高^[13], 但是这种掺杂没有考虑 MEH-PPV 的吸收谱小于 550 nm, 有很大一部分的太阳光能量浪费掉了. 考虑到铜酞菁 (CuPc) 的吸收光谱范围在 550—800 nm^[14], 与 MEH-PPV 的吸收谱范围能形成有效的互补, 掺杂 CuPc 的 MEH-PPV 器件的吸收谱范围能得到有效的扩展, 且 CuPc 的迁移率为 10^{-3} cm²/Vs 数量级, 掺入进去对迁移率的提

高也应有一定的帮助. 为此, 本文研究了掺杂 CuPc 到 MEH-PPV/PCBM 器件的旋涂法工艺. 器件的电流密度-电压测量结果表明掺杂适量的 CuPc 在 MEH-PPV/PCBM 中能有效提高器件的短路电路, 虽然器件开路电压有轻微的减少, 但在填充因子保持不变的情况下, 器件效率能有效地提升到 1.41%.

2. 实验

2.1. 溶液配制

将 MEH-PPV 和 PCBM 超声 24 小时溶解在氯苯中制成溶液, 将 CuPc 超声一周均匀分散在氯苯中. 按照 CuPc/(CuPc + MEH-PPV) 重量比 (0%, 15%, 33.3%) 将 CuPc 氯苯溶液加入到 MEH-PPV 和 PCBM 混合溶液中, 对应于这个比例的器件称为 A, B 和 C 器件. 在溶液中, 总的器件给体材料 (CuPc + MEH-PPV) 与受体材料之重量比为 1:4.

2.2. 制备工艺

带有 35 nm 厚 PEDOT:PSS 薄膜的 ITO 玻璃 (ITO 方块电阻为 35 $\Omega/\square$) 用作衬底. 采用 WS-400B-8TFM/LITE 旋涂机旋涂大约 120 nm 掺杂不同比例 CuPc 的 MEH-PPV/PCBM 有源层薄膜, 在 N₂ 氛围下将有源层薄膜晾干, 然后装入 (Edwards

* 国家自然科学基金 (批准号: 60871007) 资助的课题.

† E-mail: wb_cheng@163.com

AUTO 500)真空腔中,在高真空环境($\sim 5 \times 10^{-6}$ torr, 1 torr = 133.322 Pa)使用热蒸发淀积 1 nm 厚的 LiF. 最后,使用掩模板、热蒸发淀积有源面积为 0.0867 cm^2 的 Al 阴极;淀积过程中,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 $0.1\text{--}0.2 \text{ nm/s}$.

2.3. 器件测试

室温下,使用带有可调 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采用 Perkin-Elmer Lambda 900 紫外-可见光-红外 (UV-Vis-NIR) 光谱仪进行测量. 采用 Dektak3 ST 台阶仪测量薄膜厚度. 淀积于 Si 上的混合层表面形貌采用 HITACHI S-4800 SEM 进行检测. 有源层薄膜的 X 射线衍射图片由 Bruker D8 Advance (θ/θ) 低掠角 X 射线衍射仪测试得到,测试时 $\text{CuK}\alpha 1,2$ X 射线($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)入射掠角采用 1.000° ,探测器在 $3^\circ\text{--}20^\circ$ 范围内收集衍射信号. 另一方面,为了测量有机器件的迁移率,在覆盖 100 nm SiO_2 的 Si 片上旋涂有源层形成底接触的有机场效应晶体管. 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 $I_{\text{ds}} = \frac{W}{2L} C_i \mu (V_g - V_t)^2$ (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 $V_{\text{ds}} = V_g = -40 \text{ V}$) 提取载流子场效应迁移率.

3. 结果和讨论

图 1 是不同 CuPc 掺杂浓度的 MEH-PPV/PCBM 器件在 100 mW/cm^2 光照和无光照时的电流密度-电压特性曲线. 图 1 中器件 A (CuPc 掺杂浓度 0) 的短路电路密度 (J_{sc}), 开路电压 (V_{oc}), 填充因子

(FF) 和有机太阳能电池能量转换效率 (η_{PCE}) 分别为 4.20 mA/cm^2 , 0.8 V , 37.5% 和 1.26% , 与已经报道的数值相近^[15]. 当器件中 CuPc 掺杂浓度上升到 15% (器件 B) 时, 短路电路密度升高到 5.04 mA/cm^2 , 开路电压减小到 0.75 V , 填充因子保持 37.5% 不变, 能量转换效率升高到 1.41% . 然而, 当 CuPc 掺杂浓度进一步升高到 33.3% (器件 C) 时, 短路电流密度, 开路电压和填充因子分别减小到 4.18 mA/cm^2 , 0.72 V 和 35% , 进而导致器件能量转换效率下降到 1.04% . 不同 CuPc 掺杂浓度 MEH-PPV 器件的性能参数总结于表 1. 很明显, 随着 CuPc 掺杂浓度的逐渐上升, 器件开路电压逐渐下降. 这应该是掺杂的 CuPc 和 PCBM 结合形成 CuPc/PCBM 器件, 而这个器件有效的开路电压 (0.55 V)^[16], 当 CuPc 掺杂浓度上升时, 分子尺度的 CuPc/PCBM 器件数量上升, 而 MEH-PPV/PCBM 器件数量减少, 两种器件在 CuPc 掺杂的 MEH-PPV/PCBM 器件中以并联, 串联或者分子器件的方式存在, 总体效果上体现为器件开路电压减小. 根据实验结果总结得到, 掺杂 CuPc 的 MEH-PPV/PCBM 器件的开路电压可近似按照下式计算:

$$V_{\text{oc,D}} = 0.55\zeta + 0.8(1 - \zeta).$$

这里 $V_{\text{oc,D}}$ 是掺杂 CuPc 的 MEH-PPV/PCBM 器件的开路电压, ζ 是 CuPc 掺杂浓度.

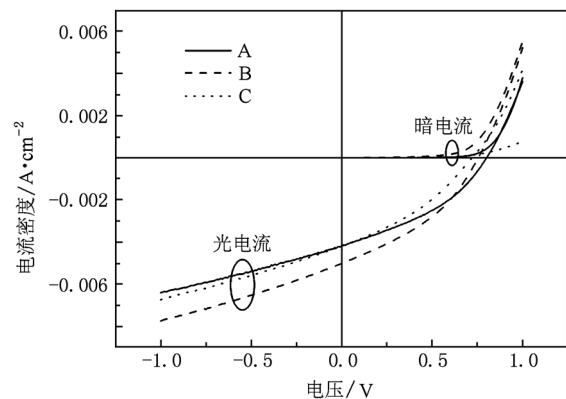


图 1 不同 CuPc 掺杂浓度的 MEH-PPV/PCBM 器件的电流密度-电压特性曲线

表 1 不同 CuPc 掺杂浓度的 MEH-PPV 器件性能和相应的场效应管迁移率

器件	$J_{\text{sc}}/(\text{mA/cm}^2)$	V_{oc}/V	$FF/\%$	$\eta_{\text{PCE}}/\%$	$\mu_{\text{h}}/(10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs})$
A	4.20	0.80	37.5	1.26	1.69
B	5.02	0.75	37.5	1.41	1.72
C	4.18	0.72	35	1.04	1.45

从表 1 可见,当 CuPc 掺杂浓度从 0% 上升到 15% 时,短路电路密度上升,FF 保持不变,然后随着掺杂浓度上升到 33.3%,短路电流密度极快的减少. 这种现象可以归结于两个方面的影响:一方面是掺杂 CuPc 导致的器件吸收谱范围的扩展;另一方面是 CuPc 掺杂导致的器件形貌改变,从而导致器件迁移率的变化. 关于 CuPc 导致的器件吸收谱和迁移率的变化讨论如下.

器件 A, B, C 有源层薄膜和纯 CuPc 薄膜的 UV-Vis-NIR 吸收光谱如图 2 所示. 纯 CuPc 有两个明显的吸收峰(~ 625 nm 和 ~ 692 nm),而 MEH-PPV 的吸收峰出现在 ~ 500 nm 处. 因此, CuPc 和 MEH-PPV 的吸收谱是完全互补的,掺杂 CuPc 在 MEH-PPV 器件中能明显地扩展器件有源层在近红外区的太阳光吸收. 从图 2 中可以看出,器件 B 有源层吸收谱和器件 C 有源层吸收谱中出现了两个明显的 CuPc 吸收峰,且器件 C 有源层吸收谱的 CuPc 吸收峰比器件 B 更明显. 没有掺杂 CuPc 的器件 A 的有源层吸收谱在 575 nm 以上呈现出一条直线. 因此,掺杂 CuPc 在 MEH-PPV/PCBM 器件中能有效地扩展器件有源层薄膜总的吸收谱范围,增大器件短路光电流密度.

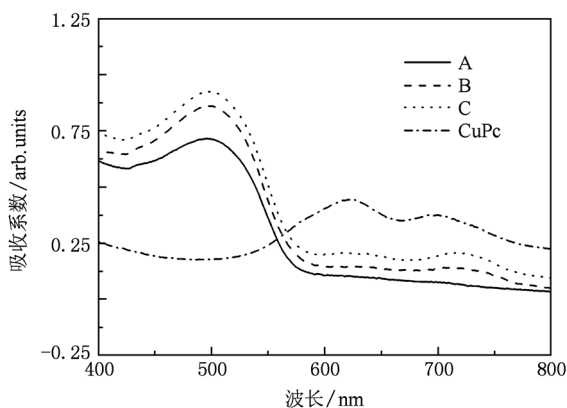


图 2 纯 CuPc 薄膜和带有不同 CuPc 掺杂浓度的 MEH-PPV/PCBM 器件有源层薄膜吸收光谱

众所周知,有源层形貌是影响有机太阳能电池性能的另一个重要因素. 图 3 是带有不同 CuPc 掺杂浓度的 MEH-PPV/PCBM 器件的有源层形貌的 SEM 图片. 从图 3 中可见,器件 A 和器件 B 的有源层有很少的颗粒,而器件 C 的有源层可以看到较多的大颗粒,这些大颗粒很明显是 CuPc 的堆积造成的. 器件 A 和器件 B 有源层中的颗粒最大直径小于 200 nm,器件 C 有源层颗粒的最大直径在 600 nm 以上,形成了明显的聚集和结晶,这应该是由 CuPc 在氯苯中的溶解度不是很高造成的. CuPc 的这个堆积和结晶特性可以通过图 4 的 XRD 衍射图片得到验证. 文献[17]已证明相分离直径小于 200 nm 能有效地进行电荷分离和传输. 因此,器件 A 和器件 B 有更好的电荷传输特性. 这个结论也已经由采用同样工艺条件制备的有机薄膜晶体管的场效应迁移率得到验证. 器件 C 的迁移率 $1.45 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 低于器件 A 的 $1.69 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 和器件 B 的 $1.72 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$,器件 B 的迁移率比器件 A 的稍高. 这个现象可以解释如下:根据半导体理论, CuPc 的最高已占轨道 (HOMO) 能级 (-5.2 eV)^[14] 和 MEH-PPV 的 HOMO 能级 (-5.3 eV)^[18] 非常相近,当两种材料混合,从能级结构方面来看,对空穴传输的影响很小. 少量的 CuPc 掺杂浓度均匀分布在器件 B 有源层薄膜中能适度的升高 MEH-PPV 聚合物之间的链间连接,而 CuPc 的空穴迁移率(μ_h)比 MEH-PPV 高,所以掺杂导致器件空穴迁移率有少量的提升. 当 CuPc 的掺杂浓度进一步上升时(器件 C), CuPc 在 MEH-PPV 薄膜中堆叠成为大的颗粒,导致 MEH-PPV 薄膜中产生大量缺陷,限制了迁移率的进一步提升,导致器件空穴迁移率的下降. 这个结论与前面的形貌分析的结果是相符的.

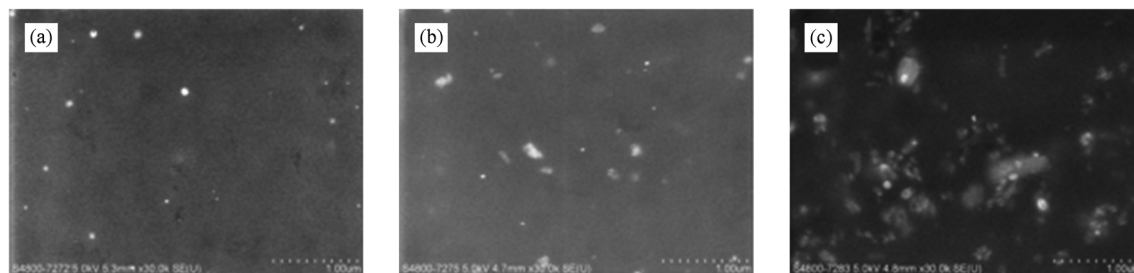


图 3 带有不同 CuPc 掺杂浓度的 MEH-PPV/PCBM 器件的有源层形貌的 SEM 图片 (a) CuPc 掺杂 0%; (b) CuPc 掺杂 15%; (c) CuPc 掺杂 33.3%

不同 CuPc 掺杂浓度的 MEH-PPV/PCBM 器件结晶特性可以使用 GIXRD 来验证. 同时,我们也测量了 ITO 玻璃和蒸发有 80 nm 厚度 CuPc 薄膜的 ITO 玻璃的 XRD 图案. 从测试结果图 4 可见,器件 C 的两个较强吸收峰出现在 2θ 值为 6.88° — 6.94° 和 9.16° — 9.24° 位置. 2θ 值为 6.88° — 6.94° 位置的吸收峰与蒸发有 80 nm 厚 CuPc 的 ITO 玻璃的吸收峰对应,表明器件 C 有源层中的 CuPc 已经堆积在一起并且形成了 CuPc 结晶. 另一个 2θ 值为 9.16° — 9.24° 处的峰值应该是另一种结晶态的 CuPc,这有待于将来的工作中继续研究. 器件 A 和 B 的衍射图案中,除了 ITO 的衍射峰值外,没有其他峰值出现,表明少量的 CuPc 均匀的分布在器件 B 的有源层中,没有堆积和结晶的现象发生. 因此,结合器件有源层的结晶特性和形貌特性分析,我们认为器件 A 和 B 的电荷分离和传输比器件 C 好很多,尽管器件 C 在近红外光谱区有更好的吸收,但综合考虑到光伏过程的光激发、激子分解和电荷传输全过程,器件 B 应该有更大的光电流产生.

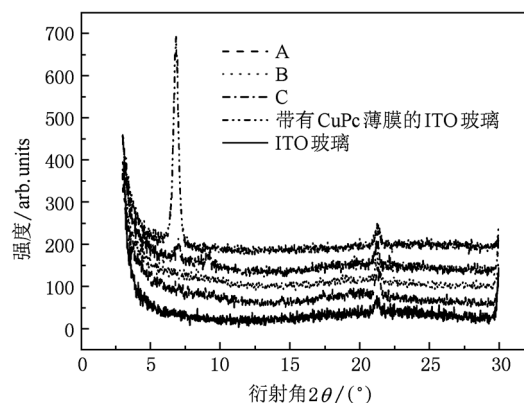


图 4 不同 CuPc 掺杂浓度的 MEH-PPV/PCBM 器件有源层薄膜,ITO 玻璃和带 CuPc 薄膜的 ITO 薄膜的 X 射线衍射图案

4. 结 论

我们已经制造了带有不同 CuPc 掺杂浓度的 MEH-PPV/PCBM 器件. 比较标准 MEH-PPV/PCBM 器件,掺杂 15% CuPc 的器件有更高的电流密度 (5.02 mA/cm^2) 和更高的电源转换效率 (1.41%).

- [1] Forrest S R 2004 *Nature* **428** 911
- [2] Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J, Wudl F 1992 *Science* **258** 1474
- [3] Yu G, Heeger A J 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 4510
- [4] Chen J W, Cao Y 2009 *Acc. Chem. Res.* **42** 1709
- [5] Li Y F, Zou Y P 2008 *Adv. Mater.* **20** 2952
- [6] Kim J Y, Lee K, Coates N E, Moses D, Nguyen T Q, Dante M 2007 *Science* **317** 222
- [7] Feng W, Xu Y L, Yi W H, Zhou F, Wang X G, Yoshino K 2003 *Chin. Phys.* **12** 426
- [8] 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]
- [9] Zhao G J, He Y J, Li Y F 2010 *Adv. Mater.* **22** 4355
- [10] Liang Y, Xu Z, Xia J, Tsai S T, Wu Y, Li G 2010 *Adv. Mater.* **22** E135
- [11] Chen H Y, Hou J, Zhang S, Liang Y, Yang G, Yang Y 2009 *Nature Photon* **3** 649
- [12] Qiao F, Liu A, Zhou Y, Xiao Y, Ou Yang P 2009 *J. Mater. Sci.* **44** 1283
- [13] Yang C H, Qiao J, Sum Q J, Jiang K J, Li Y L, Li Y F 2003 *Synthetic Metals* **137** 1521
- [14] Chen W B, Xiang H F, Xu Z X, Yan B P, Roy V A L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 191109
- [15] Chang E C, Chao C I, Lee R H 2006 *J. Appl. Polym. Sci.* **101** 1919
- [16] Zhang C, Tong S W, Jiang C, Kang E T, Chan D S H, Zhu C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 083310
- [17] McNeill C R, Watts B, Swaraj S, Ade H, Thomsen L, Belcher W 2008 *Nanotechnology* **19** 424015
- [18] Gowrishankar V, Scully S R, McGehee M D, Wang Q, Branz H M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 252102

A study of CuPc-doping MEH-PPV/PCBM organic photovoltaic devices *

Chen Wei-Bing^{1)†} Yang Wei-Feng¹⁾ Zou Hao-Jie¹⁾ Tang Jian-Xing¹⁾ Deng Lin-Feng²⁾ Li Pei-Tao²⁾

1) (School of Computer and Communication, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412008, China)

2) (Department of Electrical and Electronic Engineering, The University of Hong Kong, Pokfulam Road, Hongkong SAR, China)

(Received 12 December 2010; revised manuscript received 21 February 2011)

Abstract

We fabricate efficient bulk heterojunction organic photovoltaic (OPV) device based on poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (MEH-PPV), with copper(II) phthalocyanine (CuPc) used as a donor and [6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM) serving as an acceptor. The power conversion efficiency of the MEH-PPV/PCBM OPV device with 15% CuPc (1.41%) increases by 12% compared with that of the standard MEH-PPV/PCBM device (1.26%). The efficiency improvement can be attributed to the CuPc supplemental absorption and higher mobility than MEH-PPV, leading to increased short-circuit current density.

Keywords: organic photovoltaic, CuPc-doping, MEH-PPV/PCBM

PACS: 71.35.Cc, 73.50.Pz, 73.61.Ph

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60871007).

† E-mail: wb_cheng@163.com.