

Rubrene 作电子传输层的异质结有机太阳能电池^{*}

李艳武 刘彭义[†] 侯林涛 吴 冰

(暨南大学物理学系, 广州 510632)

(2009 年 3 月 3 日收到; 2009 年 6 月 27 日收到修改稿)

以 Rubrene 为电子传输层 (ETL), 制备了结构为 ITO/MoO₃ (5 nm)/Rubrene (50 nm)/C₆₀ (45 nm)/Rubrene (0, 3, 5.5, 9.5 nm)/Al (130 nm) 的有机太阳能电池. 与没有 ETL 的器件相比, 含 5.5 nm Rubrene 的电池的开路电压、填充因子、功率转换效率分别从 0.68 V, 0.488, 0.315% 增加到 0.86 V, 0.574, 0.490%. 实验结果分析表明: 热的 Al 原子直接沉积在 C₆₀ 上, 破坏了 C₆₀ 层, 形成高功函数的 C₆₀/Al 阴极, 弱化内建电场, 降低电池性能; 当插入 ETL 后, C₆₀ 层得到保护, 热的 Al 原子沉积破坏了 Rubrene 层, 形成了缺陷态能级, 提高电池的内建电场, 促进了电子的传输. 进一步的单电子电池实验表明, 缺陷态能级低于 C₆₀ 的最低未占据分子轨道.

关键词: 电子传输层, 有机太阳能电池, 异质结, 缺陷态

PACC: 7240, 8630, 7340

1. 引 言

有机太阳能电池 (OSC) 经过近十年的快速发展, 目前实验室报道的效率已达 5%—6%. 因具有生产成本低^[1]、柔性^[2]、重量轻等优点, 在当前能源紧缺的情况下, OSC 是一种较有前途的再生清洁能源电池.

OSC 的能量转换, 主要通过 pn 结将吸收光子后得到的电子-空穴对分离^[3]并输运到电池的两极. 电池的开路电压, 主要取决于电子给体的最高占据分子轨道 (HOMO) 能级与电子受体的最低未占据分子轨道 (LUMO) 能级之差. 而在电子受体 C₆₀ 与金属阴极 Al 之间插入合适的电子传输层 (ETL), 也可改善电池性能. 目前已报道的 ETL 材料有 BCP^[4], Alq₃^[5], TPBi, Bphen, PBD^[6], Ru(acac)₃^[7] 等. ETL 的主要作用有^[4,5]: 减小金属电极对电子受体层激子的猝灭; 阻挡金属热原子蒸发过程中对电子受体材料的破坏; 阻挡外界水及氧等对电池活性层的破坏. Pandey 等^[8]报道了 Rubrene/C₆₀ 结太阳能电池, 功率转换效率和开路电压分别达到 3% 和 0.94 V, 这是目前 Rubrene/C₆₀ 异质结太阳能电池效率和开路电压最高的报道之一. 本文以 Rubrene/C₆₀ 为活性

层, 制备了结构为 ITO/MoO₃ (5 nm)/Rubrene (50 nm)/C₆₀ (45 nm)/Rubrene (0, 3, 5.5, 9.5 nm)/Al (130 nm) 的 OSC, 其中靠近 ITO 阳极的 Rubrene 为电子给体层, 靠近 Al 阴极的 Rubrene 为 ETL 层. 本文还对 Rubrene 作为 ETL 层的相关机理作了探讨. 目前, 还未见以 Rubrene 为 ETL 层的报道.

2. 实 验

实验所用阳极是未抛光 ITO 玻璃, 其面电阻小于 10 Ω/□. 对 ITO 玻璃先用丙酮、酒精和去离子水反复超声清洗后, 用干燥的纯氮气吹干待用. 电池的受光面积为 6 mm × 6 mm, 采用高真空热蒸发制备, 真空度为 9×10^{-4} Pa. MoO₃ 蒸发速率为 0.02—0.2 nm/s, 有机材料蒸发速率为 0.1—0.3 nm/s, LiF 蒸发速率为 0.02—0.03 nm/s, 沉积于 ITO 上的 4 nm Al 蒸发速率为 0.02—0.05 nm/s, Al 阴极蒸发速率大于 1 nm/s, Al 阴极最后蒸镀成膜. 各层薄膜的沉积速率和厚度由 INFCONXTM/2 型石英晶振膜厚仪在线监测, 并经过 Ambios XP-2 台阶仪校正. 光源由 150 W 高压球形氙灯提供, 所有 OSC 均在 100 mW/cm² 氙灯光照下测试. 电压和电流的提供与测量由 Keithley 2400 型数字源表完成. 整个测量过程在常温大气环境下进行, 电池未封装.

^{*} 广东省自然科学基金 (批准号: 06025173) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: tlp@jnu.edu.cn

3. 结果与分析

图 1 为所制备的 OSC 的结构和能级示意图,图 2 为所制备的 OSC 的亮电流密度-电压曲线,表 1 列出了其主要性能参数.由图 2 及表 1 可知,本实验中电池 ETL 的优化厚度为 5.5 nm,与没有 Rubrene ETL 的 OSC 相比,其开路电压从 0.68 V 增加到 0.86 V,填充因子从 0.488 增加到 0.574,功率转换效率从 0.315% 增加到 0.490%,均显著提高. OSC 性能改善的原因,除了引言部分提到的因素外,我们认为还有如下两点需要考虑:首先,OSC 的性能与二电极间的功函数差有较大的关系.高功函数的阳极与低功函数的阴极会在 OSC 的活性层内形成较强的正向内建电场,促进光生电子-空穴对在 Rubrene/C₆₀ 结界面分离,并加快电子和空穴分别向阴阳二电极输运,从而提高开路电压与短路电流

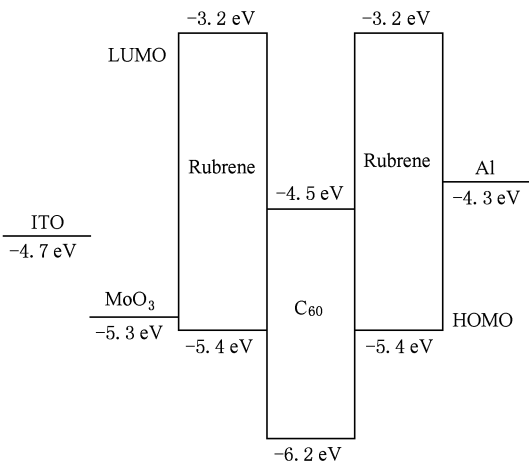


图 1 OSC 能级结构图

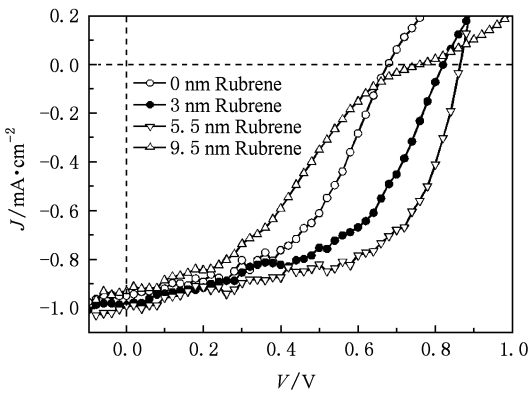


图 2 OSC 的 J-V 特性曲线

表 1 OSC 的开路电压 (V_{OC})、短路电流 (J_{SC})、填充因子 (FF) 和功率转换效率 (η)

ETL 厚度/nm	V_{OC}/V	$J_{SC}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$FF/\%$	$\eta/\%$
0	0.68	0.950	48.8	0.315
3	0.82	0.986	49.6	0.401
5.5	0.86	0.993	57.4	0.490
9.5	0.76	0.928	34.3	0.242

等主要参数^[9].已有的研究表明,当 C₆₀ 与金属 Al 接触时,C₆₀的偶极矩作用会提高 Al 的功函数,如当 C₆₀ 沉积在 Al 上可使 Al 的功函数从 4.3 eV 提高至 5.2 eV^[10,11].由于对比电池的金属 Al 直接沉积在 C₆₀上,提高了阴极功函数,缩小二电极间的功函数差,电池的内建电场较弱,降低了性能.当在 C₆₀ 与阴极之间插入 Rubrene 层作 ETL 后,C₆₀层与 Al 层被隔离,增强电池的内建电场,导致其性能显著增加.其次,当不存在 ETL 层时,热的 Al 原子直接蒸镀在 C₆₀层上,不仅会破坏 C₆₀层,还会形成一层超薄的绝缘层^[6,12],在电池短路时,加在绝缘层上的电压较大,电子通过隧穿效应穿过绝缘层,故插入 5.5 nm Rubrene 层后,与未插入时相比,电池的短路电流仅从 0.950 mA/cm² 增加到 0.993 mA/cm²,略有提高;当电池接近开路状态时,加于绝缘层上的电压减小,电子较难隧穿通过绝缘层,故与电池的短路电流相比,开路电压受绝缘层影响更明显.

从图 2 及表 1 还可知,当 Rubrene 厚为 3 nm 时,相比没有 Rubrene ETL 的电池,其开路电压、填充因子、功率转换效率均有所提高,但不如 Rubrene 厚为 5.5 nm 时的电池效果好.当 Rubrene 厚度增加到 9.5 nm 时,电池的效率下降为 0.242%,还不如未插入 Rubrene 时的 0.315%.按能级结构分析,C₆₀ 的 LUMO 能级为 4.5 eV,比一般的 ETL (如 Rubrene, BCP, Alq₃, TPBi, Bphen, PBD, Ru(acac)₃) 的 LUMO 能级低,电子从 C₆₀ 注入到这些 ETL 材料存在较高的势垒,注入应该是困难的.但实验结果表明,插入 ETL 层后,电池性能提高.有研究者认为,热的 Al 原子沉积时破坏了 ETL 阻挡层,形成了缺陷态能级^[4,13,14],并且缺陷态能级可能低于 C₆₀ 的 LUMO 能级^[6].电子在 ETL 层的迁移率与 C₆₀/ETL 界面附近的缺陷态密度成比例,而缺陷态密度 N_{defect} 与离 ETL/Al 界面的距离 d 成指数关系^[13],

$$N_{\text{defect}}(d) = N_0 \exp(-d/d_0), \tag{1}$$

其中, N_0 为 ETL/Al 界面的缺陷态密度, d_0 为与 ETL 材料有关的定值.

分析认为,3 nm 的 Rubrene 层还不能有效阻挡热的 Al 原子沉积对 C₆₀ 层的破坏,但 9.5 nm 的 Rubrene 太厚,C₆₀/Rubrene 界面附近的缺陷态密度小,电子的迁移率低.另外,从能级结构看,Rubrene 的 LUMO 能级为 3.2 eV,远小于 C₆₀ 的 4.5 eV,较厚的 Rubrene 没有完全被热的 Al 原子破坏,将与 C₆₀ 形成一个与电池反向的 pn 结,使整个电池的开路电压与填充因子显著下降,短路电流甚至还不如未插入 ETL 层时.

为了进一步探讨 Rubrene 作为 ETL 层的机理,制备了另外三组器件:器件 A,ITO/Al(4 nm)/LiF(0.5 nm)/C₆₀(100 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm);器件 B,ITO/Al(4 nm)/LiF(0.5 nm)/C₆₀(100 nm)/Rubrene(5.5 nm)/Al(100 nm);器件 C,ITO/Al(4 nm)/LiF(0.5 nm)/C₆₀(100 nm)/Rubrene(9.5 nm)/Al(100 nm).其 J - V 特性曲线如图 3 所示.其中 ITO 电极接测试电源正极,Al 电极接测试电源负极,测量时电压从负到正进行测试.C₆₀ 具有良好的电子传导性能,但其空穴传导性较差(空穴迁移率约为 $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[15],且空穴从 Al 注入到 C₆₀ 有较高的势垒,可认为 A,B,C 三组器件为仅传导电子的器件.当测试电压为负时,电子从 ITO 输运到 Al 电极;当测试电压为正时,电子从 Al 电极输运到 ITO.从图 3 可见,器件 A 的 J - V 曲线呈线性且电阻小,由此可知器件 A 内部没有形成 pn 结.这与文献[16,17]认为 C₆₀/LiF/Al 为欧姆接触的结果一致.由器件 B 的 J - V 曲线可知,当加负向电压时,器件 B 的 J - V 曲线近似线性;但当加正向电压时,器件 B 的 J - V 曲线出现明显的整流特性.考虑到 C₆₀/LiF/Al 为欧姆接触,实验结果表明,电子从 C₆₀ 注入到 Rubrene 较容易,从 Rubrene 注入到 C₆₀ 较困难.因此,Al 原子破坏 Rubrene 层后形成了缺陷态能级,且缺陷态能级低于 C₆₀ 的 LUMO 能级.从器件 C 的

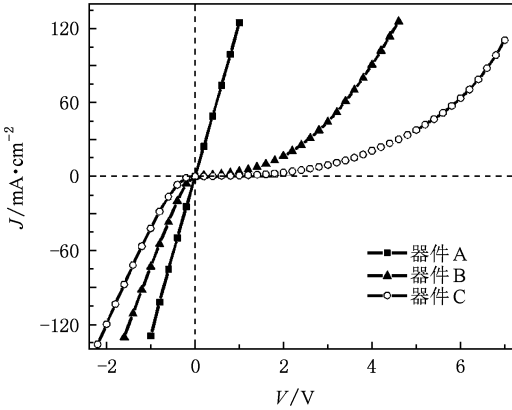


图 3 器件的 J - V 特性曲线

J - V 曲线可知,当加负向电压时,器件 C 的 J - V 曲线近似线性,较器件 B 左移,已有微弱的整流特性;当加正向电压时,较器件 B 的 J - V 曲线显著右移.这进一步证明了 9.5 nm 的 Rubrene 过厚,形成了与光电电池反向的 pn 结.金属沉积破坏 ETL 层形成缺陷态的机理还有待深入研究.

4. 结 论

Rubrene 作为 OSC 的 ETL,能够显著改善电池性能.5.5 nm 的 Rubrene 层能够有效保护热的 Al 原子对 C₆₀ 层的破坏,同时与热的 Al 原子形成缺陷态能级,提高电池的内建电场,促进了光生电子-空穴对的分离与输运. Rubrene 层过薄,则不能有效阻挡 Al 原子对 C₆₀ 层的破坏;但 Rubrene 层过厚,又会形成反向的 pn 结,均会影响电池的性能.为进一步探讨热的 Al 原子沉积对 Rubrene 层的影响,制备了三组单电子器件.实验结果表明,Al 原子破坏 Rubrene 层后形成的缺陷态能级低于 C₆₀ 的 LUMO 能级.

[1] Feng W, Gao Z K 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2567 (in Chinese) [封伟,高中扩 2008 物理学报 **57** 2567]

[2] 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]

[3] Yu H Z, Peng J B 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3143

[4] Peumans P, Bulovic V, Forrest S R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2650

[5] Song Q L, Li F Y, Yang H 2005 *Chem. Phys. Lett.* **416** 42

[6] Hong Z R, Huang Z H, Zeng X T 2006 *Chem. Phys. Lett.* **425** 62

[7] Rand B P, Li J, Xue J G, Holmes R J, Thompson M E, Forrest S R 2005 *Adv. Mater.* **17** 2714

[8] Pandey A K, Nunzi J M 2007 *Adv. Mater.* **19** 3613

[9] Song Q L, Li C M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 071109

[10] Wang M L, Song Q L, Wu H R, Ding B F, Gao X D, Sun X Y, Ding X M, Hou X Y 2007 *Org. Electron.* **8** 445

[11] Lee J Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 073512

[12]

Maxwell A J, Brühwiler P A, Arvanitis D, Hasselström J 1998 *Phys. Rev. B* **57** 7312

[13]

Peumans P, Yakimov Y, Forrest S R 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3693

[14]

Peumans P, Forrest S R 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 126

[15]

Yuan Y Y, Han S, Grozea D, Lu Z H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 093503

[16]

Lu Z H, Lo C C, Huang C J, Yuan Y Y, Dharma-wardana M W C, Zgierski M Z 2005 *Phys. Rev. B* **72** 155440

[17]

Feng X D, Huang C J, Lui V, Khangura R S, Lu Z H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 143511

Heterojunction organic solar cells with Rubrene as electron transporting layer^{*}

Li Yan-Wu Liu Peng-Yi[†] Hou Lin-Tao Wu Bing
(*Department of Physics, Jinan University, Guangzhou 510632, China*)
(Received 3 March 2009; revised manuscript received 27 June 2009)

Abstract

Organic solar cells with structure of ITO/MoO₃(5 nm)/Rubrene(50 nm)/C₆₀(45 nm)/Rubrene(0, 3, 5.5, 9.5 nm)/Al(130 nm) were prepared. The rubrene layer near the Al cathode was used as the electron transporting layer. Compared with that of the control device without the electron transporting layer, the open circuit voltage, fill factor and power conversion efficiency of the device with 5.5 nm rubrene layer were increased from 0.68 V, 0.488, 0.315% to 0.86 V, 0.574, 0.490%, respectively. The analysis of the experimental results shows that when hot Al atoms are directly deposited on C₆₀ layer, the C₆₀ layer is undermined and a high work function is formed, which leads to a weaker built-in electric field and a poorer performance. When the rubrene layer is inserted, a significant improvement in device performance is achieved due to the formation of defect states in rubrene layer during Al deposition. Further experimental results of single-electron devices show that energy levels of the defect states are lower than that of the lowest unoccupied molecular orbital of C₆₀.

Keywords: electron transporting layer, organic solar cells, heterojunction, defect states

PACC: 7240, 8630, 7340

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China(Grant No. 06025173).

[†] Corresponding author. E-mail: tlp@jnu.edu.cn