

4, 4', 4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺 掺杂 MoO_x 作为空穴传输层对有机 太阳电池性能的影响*

赵理 刘东洋 刘东梅 陈平[†] 赵毅 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)

(2011年7月18日收到; 2011年8月26日收到修改稿)

通过采用 4, 4', 4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺 (*m*-MTDATA) 掺入 MoO_x 作为器件的空穴传输层来提高酞菁铜 (CuPc)/ C_{60} 小分子有机太阳电池的效率. 采用真空蒸镀的方法制备了一系列器件, 其中结构为铟锡氧化物 (ITO)/*m*-MTDATA: MoO_x (3:1)(30 nm)/CuPc(20 nm)/ C_{60} (40 nm)/4,7-二苯基-1,10-菲罗啉 (Bphen)(8 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm) 的器件, 在 AM1.5 (100 mW/cm²) 模拟太阳光的照射条件下, 开路电压 $V_{oc} = 0.40$ V, 短路电流 $J_{sc} = 6.59$ mA/cm², 填充因子为 0.55, 光电转换效率达 1.46%, 比没有空穴传输层的器件 ITO/CuPc(20 nm)/ C_{60} (40 nm)/Bphen(8 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm) 光电转换效率提高了 38%. 研究表明, 加入 *m*-MTDATA: MoO_x (3:1)(30 nm) 空穴传输层减小了有机层和 ITO 电极之间的接触电阻, 从而减小了整个器件的串联电阻, 提高了器件的光电转换效率.

关键词: 有机太阳电池, p 型掺杂, 空穴传输, MoO_x

PACS: 88.40.jr, 84.60.Jt, 72.40.+w, 77.22.Jp

1 引言

太阳能是理想的可再生能源. 目前, 市场上的太阳电池以硅太阳电池为主, 但生产多晶硅需要消耗大量能源, 造成硅太阳电池成本的居高不下以及巨大的环境资源压力. 有机太阳电池具有轻薄、可卷曲、可大面积低成本制备的优势, 有很好的发展前景. 1986 年, 柯达公司的 Tang^[1] 首次引入了给体、受体异质结的概念, 有效地提高了激子的拆分效率, 得到了 0.95% 能量转换效率, 这一开创性的工作迅速引起了研究者的广泛关注. 经过科研人员的不断努力^[2-9], 2010 年德国德累斯顿光电子应用研究中心 (IAPP) 报道的叠层小分子有机太阳电池的光电转换效率达 8.3%; 采用体异质结结构的聚合物太阳电池光电转换效率超过了 7%^[10]; 三菱化学和东京大学共同研究的有机太阳电池光电转换

效率达 9.2%^[11].

虽然有机太阳电池的光电转换效率已经有了一定程度的提高, 但距离大规模生产所需的 10% 以上的效率仍有一定的差距, 因此进一步提高有机太阳电池的光电转换效率成为研究的重点. 在影响有机太阳电池光电转换效率进一步提高的各种原因中^[12], 电池器件的串联电阻是一个重要因素. 在有机太阳电池的空穴传输层 (HTL) 中引入 p 型掺杂剂可以有效提高载流子传输层的电导率, 减小器件的串联电阻, 从而提高有机太阳电池的光电转换效率. 由于有机材料较小的激子扩散长度限制了有源层的厚度, 因此, 通过引入载流子传输层来防止器件短路和激子在电极处的猝灭. 同时, 由于宽带隙传输层高的载流子迁移率和较小的光损耗, 因此可以通过调节宽带隙传输层的厚度使有源层的异质结界面位于器件中光场强度最强的位置. 2,3,5,6-四

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2010CB327701)、国家高技术研究发展计划 (批准号: 2011AA03A110)、国家自然科学基金 (批准号: 60907013, 60906021, 60977024, 60876032, 60706018) 和吉林省自然科学基金 (批准号: 20090136) 资助的课题.

[†] E-mail: pingchen@jlu.edu.cn

氟四氰基喹二丙烷 (F_4 -TCNQ) 等作为掺杂剂已经被用在 p 型掺杂中^[13-18], 但掺杂效果受 F_4 -TCNQ 掺杂浓度的影响较大, 从而影响器件的重复性和稳定性. 本文将 4, 4', 4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺 (m -MTDATA) 掺入 MoO_x 作为 HTL 来提高小分子有机太阳能电池的光电转换效率. MoO_x 作为 HTL 的掺杂剂, 已经应用到有机电致发光器件中^[19], 改善了有机电致发光器件的空穴注入, 提高了 HTL 的电导率, 降低了器件的开启电压, 提高了器件的效率, 同时也提高了器件的稳定性. 并且, m -MTDATA: MoO_x 这种宽带隙的 p 型掺杂层在可见光光谱范围内的光吸收很弱, 不会使入射光在传输层中产生过大的损耗, 适合作为有机太阳能电池的 HTL. 因此, 本文将 m -MTDATA 掺入 MoO_x 层作为 HTL 应用在有机太阳能电池器件中, 研究 m -MTDATA 掺 MoO_x 层对有机太阳能电池性能的影响.

2 实验

器件是在铟锡氧化物 (ITO) 透明导电玻璃上采用真空蒸镀的方法制备的. 将 ITO 玻璃衬底用丙酮、乙醇、去离子水反复擦洗并进行超声清洗, 接着对 ITO 玻璃衬底进行紫外臭氧处理, 以提高 ITO 电极的功函数. 各层有机薄膜在多源有机分子气相沉积系统中生长, 按设计的结构分别生长不同的有机材料, 生长过程中系统的真空度维持在 4×10^{-4} Pa 左右. 材料生长的厚度和生长速率由膜厚控制仪控制. 器件的结构如图 1 所示.

器件 A 为没有 HTL 的器件, 器件 B、器件 C、器件 D 的 HTL 分别为 m -MTDATA(30 nm), m -MTDATA(15 nm)/ m -MTDATA: MoO_x (3:1)(15 nm), m -MTDATA: MoO_x (3:1)(30 nm). 在 HTL 上依次生长 20 nm 厚的酞菁铜 (CuPc) 作为给体, 40 nm 厚的 C_{60} 作为受体, 8 nm 厚的 4, 7-二苯基-1, 10-菲罗啉 (Bphen) 作为器件的激子阻挡层^[7], 最后生长 LiF/Al 作为器件的阴极.

器件的测试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 (100 mW/cm^2) 模拟太阳光光源 (光源采用北京畅拓公司生产的 500 W 氙灯, 光源强度采用北京师范大学光电仪器厂生产的 FZ-A 型硅电池进行校正) 光照条件下, 对上述未封装的器件采用 Keithley-2400 型数字源表测试器件的电流密度-电压 (J - V) 特性曲线, 并计算出器件的光电转换效率 η_p 和填充因

子 (FF).

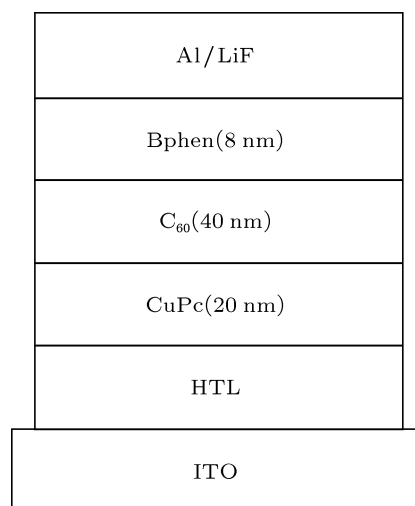


图 1 器件结构

3 结果及讨论

图 2 所示为器件 A、器件 B、器件 C、器件 D 在 AM1.5 (100 mW/cm^2) 光照下的 J - V 特性曲线. 图 3 为器件能级结构示意图. 未采用 HTL 的器件 A 在 AM1.5 (100 mW/cm^2) 光照条件下, 开路电压 $V_{oc} = 0.42 \text{ V}$, 短路电流 $J_{sc} = 5.75 \text{ mA/cm}^2$, FF 为 0.44, 器件的光电转换效率 $\eta_p = 1.06\%$. 采用厚度为 30 nm 的 m -MTDATA 作为 HTL 的器件 B, 在 AM1.5 (100 mW/cm^2) 光照条件下不能正常工作, 器件的 J - V 特性曲线为 S 型, 这表明激子分离后产生的空穴不能很好地通过 HTL m -MTDATA(30 nm) 被 ITO 阳极所收集. 采用 m -MTDATA: MoO_x (3:1)(15 nm)/ m -MTDATA(15 nm)

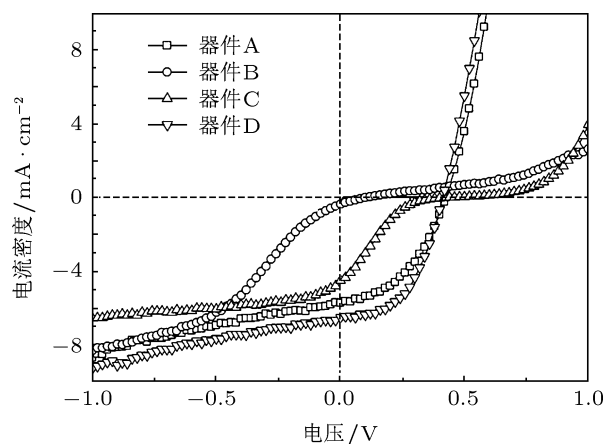


图 2 器件 A、器件 B、器件 C、器件 D 在 AM1.5 (100 mW/cm^2) 光照条件下的 J - V 特性曲线

作为 HTL 的器件 C, 在 AM1.5(100 mW/cm²) 光照条件下的光电转换效率为 0.32%, 比器件 B 有所提高, 但器件 C 的 J - V 特性曲线仍然为 S 型, 导致其 FF 很低, 器件的性能仍然较差. 采用厚度为 30 nm 的 m -MTDATA 掺入 MoO_x(比例为 3:1) 作

为 HTL 的器件 D, 在 AM1.5 (100 mW/cm²) 光照条件下, $V_{oc} = 0.40$ V, $J_{sc} = 6.59$ mA/cm², FF 为 0.55, $\eta_p = 1.46\%$, 性能最优. 这些现象表明, 器件 B 主要是 m -MTDATA/CuPc 界面, 而不是 ITO/ m -MTDATA 界面阻碍了阳极对空穴的收集.

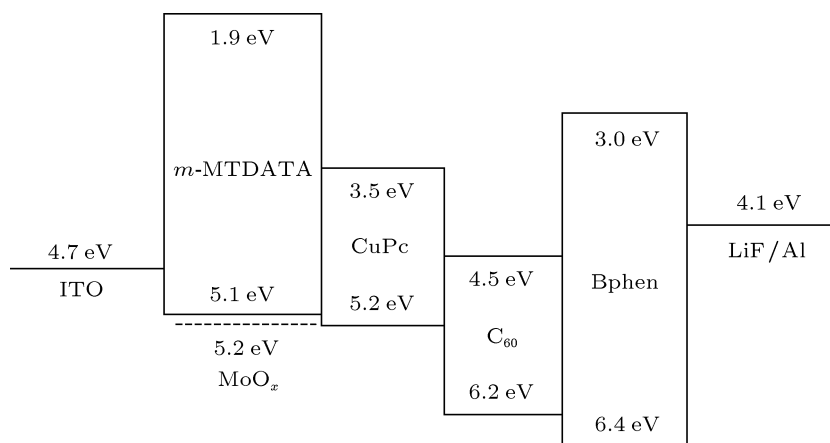


图3 器件能级结构示意图

表 1 所列为器件 A 和器件 D 的性能参数比较. 从表 1 可知, 加入 HTL m -MTDATA: MoO_x(3:1) (30 nm) 后, 器件的短路电流由 5.75 mA/cm² 提高到 6.59 mA/cm², 器件的 FF 由 0.44 提高到 0.55, 光电转换效率由 1.06% 提高到 1.46%. 可以归因为 HTL m -MTDATA:MoO_x(3:1) (30 nm) 和 ITO 电极形成了较为良好的欧姆接触^[19], 减小了器件有机层与电极之间的接触电阻, 使空穴能够更好地被 ITO 阳极收集.

表 1 器件 A 与器件 D 的参数比较

	器件 A	器件 D
V_{oc}/V	0.42	0.40
$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	5.75	6.59
FF	0.44	0.55
$\eta_p/\%$	1.06	1.46

图 4 为太阳能电池串联电阻 R_s 与光照 I - V 曲线斜率的关系. 对于实际的太阳能电池, 当 $I = 0$ 时 (断路情况), 光照 I - V 曲线斜率的倒数就是串联电阻. 通过计算得出器件 A 的串联电阻 (R_s) 为 24.36 Ωcm^2 , 器件 D 的 R_s 为 18.97 Ωcm^2 . 由此可知, 采用 m -MTDATA: MoO_x(3:1)(30 nm) 作为 HTL 减小了整个器件的串联电阻, 提高了器件的 J_{sc} 和 FF, 进而提高了器件的光电转换效率.

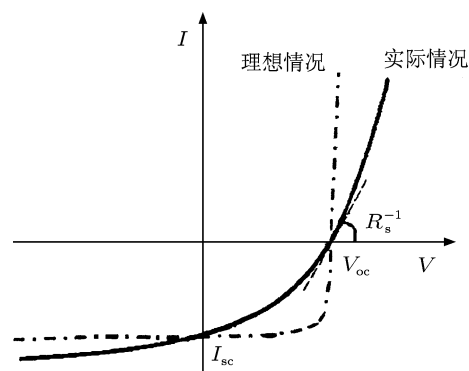


图 4 串联电阻 R_s 与光照 I - V 曲线斜率的关系

器件 B 和器件 C 的 S 型 J - V 特性曲线可以归因于 m -MTDATA/CuPc 界面处存在空穴积累^[20]. m -MTDATA 的空穴迁移率约为 3×10^{-5} cm²/Vs^[21], CuPc 的空穴迁移率约为 3×10^{-3} cm²/Vs^[22], CuPc 的空穴迁移率比 m -MTDATA 大两个数量级, 因此, 造成 m -MTDATA/CuPc 界面空穴迁移率不匹配, 引起空穴在 m -MTDATA/CuPc 界面处的积累. 在 m -MTDATA 中掺入 MoO_x 生成的电荷转移络合物^[19] 提高了 HTL 的空穴迁移率, 使 m -MTDATA:MoO_x 和 CuPc 层的空穴迁移率相匹配, 消除了 CuPc 和 HTL 界面处的空穴积累, 使空穴能够更好地通过 HTL 并被 ITO 电极收集, 进而提高了器件的性能.

为了研究不同 MoO_x 掺杂浓度对器件性能的影响, 我们制备了一组具有不同 MoO_x 掺杂浓度 HTL 的太阳电池器件, m -MTDATA 与 MoO_x 之比分别为 1:1, 2:1, 3:1, 5:1, 由于 m -MTDATA: MoO_x 的厚度对器件性能影响

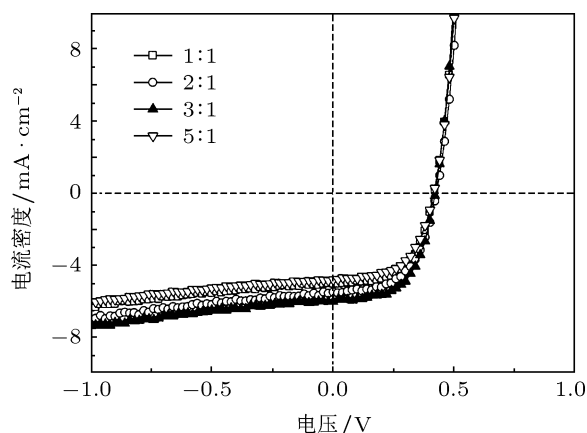


图 5 不同 MoO_x 掺杂浓度的器件在 AM1.5 (100 mW/cm^2) 光照条件下的 J - V 特性曲线

不明显^[19], 因此, 把 HTL 的厚度选为 30 nm, 器件结构如图 1 所示. 图 5 所示为不同 MoO_x 掺杂浓度的器件在 AM1.5 (100 mW/cm^2) 光照条件下的 J - V 特性曲线, 表 2 列出了不同 MoO_x 掺杂浓度的器件参数. 由表 2 可知, HTL m -MTDATA 与 MoO_x 的比例为 3:1 的器件 ITO/ m -MTDATA: MoO_x (3:1) (30 nm)/CuPc(20 nm)/ C_{60} (40 nm)/Bphen(8 nm)/LiF (0.8 nm)/Al(100 nm), 在 AM1.5 (100 mW/cm^2) 光源光照条件下, 性能参数达到了 $V_{oc} = 0.42 \text{ V}$, $J_{sc} = 6.05 \text{ mA/cm}^2$, FF 为 0.58, 光电转换效率达 1.47%, 性能优于其他掺杂比例的器件.

表 2 不同 MoO_x 掺杂浓度的器件参数

	1:1	2:1	3:1	5:1
V_{oc}/V	0.42	0.42	0.42	0.42
$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	5.04	5.49	6.05	4.75
FF	0.57	0.57	0.58	0.56
$\eta_p/\%$	1.21	1.31	1.47	1.13

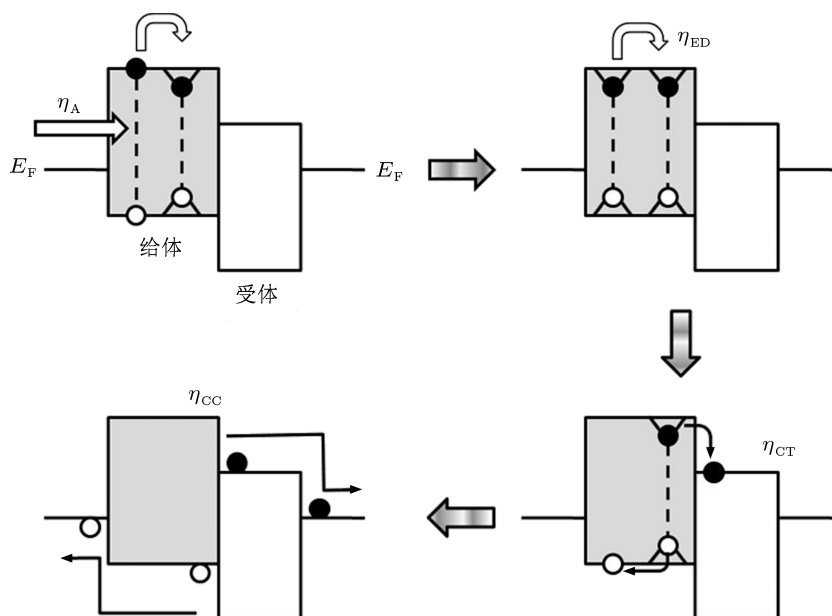


图 6 有机太阳能电池光电转换过程

有机太阳能电池的光电转换过程可以用图 6 表示^[23], 图中 E_F 为器件的费米能级. 器件的光电转换效率主要由 η_A , η_{ED} , η_{CT} , η_{CC} 所决定, 其中 η_A 是太阳能电池器件有源层的光吸收效率, η_{ED} 是有源层中产生的激子能够扩散到异质界面处的效率, η_{CT} 是激子在异质界面处分离的效率, η_{CC} 是电荷被电极收集的效率. 本文在有机太阳能电池

器件的阳极和给体层中加入宽带隙 p 型掺杂层 m -MTDATA: MoO_x (3:1)(30 nm) 作为 HTL, 使给体中的空穴能够通过 p 型掺杂的 HTL 更好地被 ITO 阳极收集, 提高了电荷收集效率 η_{CC} , 进而提高了有机太阳能电池的光电转换效率. 同时, 宽带隙 p 型掺杂层避免了由于有源层和电极的直接接触而引起的激子在电极处的猝灭, 把激子限制在了有源层

中^[18],对提高有机太阳能电池的性能也起到了积极的作用.

4 结论

本文通过采用 m -MTDATA:MoO_x(3:1)(30 nm) 作为 HTL 来提高 CuPc/C₆₀ 异质结有机太阳能电池的效率. 采用真空蒸镀的方法制备了系列太阳能电池器件, 其中结构为 ITO/ m -MTDATA:MoO_x(3:1)(30 nm)/CuPc(20 nm)/C₆₀(40 nm)/Bphen(8 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm) 的器件, 在 AM1.5 (100 mW/cm²) 光源光照条件下, 性能参数达到了 $V_{oc} = 0.40$ V, $J_{sc} = 6.59$ mA/cm², FF 为 0.55,

光电转换效率达 1.46%, 比没有 HTL 的器件 ITO/CuPc(20 nm)/C₆₀(40 nm)/Bphen(8 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm) 效率提高了 38%. 实验表明, 掺杂的 HTL m -MTDATA:MoO_x(3:1)(30 nm) 和 ITO 电极形成了较好的欧姆接触, 减小了有机层与电极之间的接触电阻. 实验发现, 采用不掺杂的 m -MTDATA 层作为 HTL 的器件的 J - V 特性曲线为 S 型, 这是因为 m -MTDATA/CuPc 界面处存在空穴积累. 通过在 m -MTDATA 中掺入 MoO_x 消除了 CuPc 和 HTL 界面处的空穴积累, 使空穴能够更好地通过空穴传输层被 ITO 电极收集, 提高了器件的效率. 下一步, 我们计划采用 n 型掺杂的电子传输层并通过优化光场分布来进一步提高有机太阳能电池的效率.

-
- [1] Tang C W 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 183
- [2] 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]
- [3] 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]
- [4] Yu H Z, Peng J B 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3143
- [5] Wang N N, Yu J S, Zang Y, Jiang Y D 2010 *Chin. Phys. B* **19** 038602
- [6] Peumans P, Bulovic V, Forrest S R 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2650
- [7] Peumans P, Forrest S R 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 126
- [8] Xue J, Uchida S, Rand B P, Forrest S R 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3013
- [9] Chan M Y, Lai S L, Fung M K, Lee C S, Lee S T 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 023504
- [10] Liang Y, Xu Z, Xia J, Tsai S, Wu Y, Li G, Ray C, Yu L 2010 *Adv. Mater.* **22** 1
- [11] Service R F 2011 *Science* **332** 293
- [12] Forrest S R 2005 *MRS Bull.* **30** 28
- [13] Zhou X, Pfeiffer M, Blochwitz J, Werner A, Nollau A, Fritz T, Leo K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 410
- [14] Zhou X, Qin D S, Pfeiffer M, Blochwitz-Nimoth J, Werner A, Drechsel J, Maennig B, Leo K, Bold M, Erk K, Hartmann H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4070
- [15] Huang J, Pfeiffer M, Werner A, Blochwitz J, Liu S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 139
- [16] Pfeiffer M, Forrest S R, Leo K, Thompson M E 2002 *Adv. Mater.* **14** 1633
- [17] Pfeiffer M, Forrest S R, Zhou X, Leo K 2003 *Org. Electron.* **4** 21
- [18] Maennig B, Drechsel J, Gebeyehu D, Simon P, Kozlowski F, Werner A, Li F, Leo K 2004 *Appl. Phys. A* **79** 1
- [19] Xie G H, Meng Y L, Wu F M, Tao C, Zhang D D, Liu M J, Xue Q, Chen W, Zhao Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 093305
- [20] Wang J C, Ren X C, Shi S Q, Leung C W, Chan P K L 2011 *Org. Electron.* **12** 880
- [21] Shirota Y 2000 *J. Mater. Chem.* **10** 1
- [22] Terao Y, Sasabe H, Adachi C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 103515
- [23] Peumans P, Yakimov A, Forrest S R 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3693

Analysis of organic photovoltaic devices with MoO_x doped 4, 4', 4''-tris(N-(3-methylphenyl)-N-phenylamin) triphenylamine as hole transport layer*

Zhao Li Liu Dong-Yang Liu Dong-Mei Chen Ping[†] Zhao Yi Liu Shi-Yong

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

(Received 18 July 2011; revised manuscript received 26 August 2011)

Abstract

MoO_x doped 4, 4', 4''-tris(N-(3-methylphenyl)-N-phenylamin) triphenylamine (*m*-MTDATA) is used as a hole transport layer to improve the efficiency of CuPc/C₆₀ small molecular organic photovoltaics. A series of devices is fabricated in a high vacuum system. One of the devices with the structure of indium tin oxides (ITO)/*m*-MTDATA:MoO_x(3:1)(30 nm)/CuPc(20 nm)/C₆₀(40 nm)/Bphen(8 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm) shows that the following parameters are achieved: the open circuit voltage $V_{oc} = 0.40$ V, short-circuit current $J_{sc} = 6.59$ mA/cm², fill factor of 0.55, and power conversion efficiency $\eta_p = 1.46\%$ under AM1.5 solar illumination. The efficiency of the device is improved by 38% compared with that of the device without hole transport layer ITO/CuPc(20 nm)/C₆₀(40 nm)/Bphen(8 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm). The improvement of the device performance may be attributed to the addition of *m*-MTDATA:MoO_x (3:1) (30 nm) hole transport layer that reduces the contact resistance between the ITO electrode and the organic layer, thus reducing the overall device series resistance and improving the efficiency of the device.

Keywords: organic solar cells, p-type doping, hole transport, MoO_x

PACS: 88.40.jr, 84.60.Jt, 72.40.+w, 77.22.Jp

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2010CB327701), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2011AA03A110), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60907013, 60906021, 60977024, 60876032, 60706018), and the Natural Science Foundation of Jilin Province, China (Grant No. 20090136).

[†] E-mail: pingchen@jlu.edu.cn