

文章编号:0254-0096(2019)12-3513-06

酞菁铜/氟代茈萘酰亚胺异质结性能研究

杨志胜^{1,2}, 柯蔚芳³, 王艳香², 黄丽群², 朱华⁴, 洪筠²

(1. 上饶师范学院物理与电子信息系, 上饶 334001; 2. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 景德镇 333403;
3. 景德镇陶瓷大学陶瓷美术学院, 景德镇 333403; 4. 景德镇陶瓷大学机电学院, 景德镇 333403)

摘要: 合成一种氟代 n 型有机半导体材料 2,5-二氟代苯基茈萘酰亚胺(D25DFPP), 制备 CuPc/D25DFPP 异质结, 研究异质结的结构和性能, 并将其引入 ITO/PEDOT:PSS/CuPc/D25DFPP/Al 结构光伏器件。结果表明, D25DFPP 与 CuPc 的紫外-可见吸收光谱有较好的光吸收互补特性。通过紫外光电子能谱(UPS)研究 CuPc/D25DFPP 异质结的电子结构, 发现在两者的界面处同时存在能带弯曲和界面偶极作用, 异质结中发生较强的电荷转移, 并且两者能级匹配。异质结在 120 °C 下退火后有较大的晶粒和较强的荧光猝灭, 使得退火后光伏器件的光电转换效率比未退火时提高 1 倍以上, 达到 0.82%, 显示在光电转换领域有着潜在的应用前景。

关键词: 氟代; 薄膜; 异质结; 能级结构; 有机太阳电池

中图分类号: O649.5/TM914.4 **文献标识码:** A

0 引言

酞菁铜(CuPc)是一种典型的 p 型有机光电材料, 在紫外-可见光区有 2 个特征吸收带, 覆盖可见光区 600~800 nm 和近紫外区 300~400 nm, 对光谱的吸收范围较宽、吸收系数大, 并且具有优异的化学、热及光稳定性^[1]。酞菁铜的结构及能级特征决定它具有很多优良的性能, 这些性质已或将在很多领域中得以广泛应用, 如利用它的光电导性可制备性能优良的液晶光阀、静电复印感光鼓, 利用气敏性可制备灵敏的气体传感器, 利用酞菁铜的光伏效应可制备性能稳定、廉价的太阳电池等^[2-6]。性能稳定的 CuPc 适合采用真空蒸发方法制备得到均匀、结晶性能好的薄膜。目前, 绝大多数有机 n 型半导体材料均为球状富勒烯及其衍生物(如 PCBM)构成。非富勒烯类的有机 n 型材料与 CuPc 组成的异质结结构及光伏性能的研究较少^[7-9], 主要原因是目前还缺乏与富勒烯相媲美的有机 n 型材料。而氟代苯基茈萘酰亚胺是一种新型的 n 型有机半导体材料^[10,11], 通过在分子共轭骨架上引入拉电子基团氟原子, 进一步降低分子的 LUMO 能级, 从而提高材料的空气稳定性并改善载

流子的注入和传输性能^[12-14]。可和 p 型 CuPc 形成 p-n 结, 应用于有机太阳电池。但尚未有文献对其 p-n 结界面进行紫外光电子能谱的分析。本文合成 n 型半导体 2,5-二氟代苯基茈萘酰亚胺(D25DFPP, 结构式如图 1 所示), 采用紫外光电子能谱研究在衬底上蒸镀 CuPc 薄膜后, 诱导 D25DFPP 在 CuPc 薄膜上沉积生长过程中产生的电荷转移现象, 讨论其结构与性能的关系, 并将其引入太阳电池, 得到太阳电池器件的能级结构, 研究其光伏性能。为 n 型有机半导体材料的设计与性能分析提供新的数据与思路。

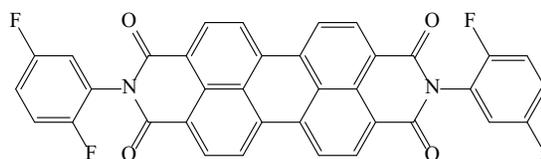


图1 n型有机材料D25DFPP的分子式

Fig. 1 Molecular structures of n-type material D25DFPP

1 实验

1.1 主要实验试剂

2,5-二氟代苯胺(AR, 国药集团化学试剂有限

收稿日期: 2017-07-03

基金项目: 国家自然科学基金(51403090; 51863010; 51462015); 国际科技合作专项(2013DFA51000); 江西省教育厅青年自然科学基金(GJJ150897)

通信作者: 杨志胜(1981—), 男, 博士、副教授, 主要从事杂化太阳电池材料及器件方面的研究。85694626@qq.com

公司)、酞菁铜(CP, 国药集团化学试剂有限公司)和 3,4,9,10-茚四羧基二酐(PTDA)(CP, 江苏宜兴化工厂), CuPc 使用前经过多次真空升华提纯, 得到蓝色针状晶体备用。

1.2 结构性能表征

采用 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪分析产物成分; 采用 JEOL100CX 扫描显微镜(SEM)和 Agilent Picoscan 2100 原子力显微镜(AFM)观测样品表面形貌; 采用德国 Bruker 公司 VII 型傅里叶变换红外光谱, KBr 压片进行红外光谱测试(FTIR); 采用美国 PE 公司生产的 Lambda20 紫外-可见光谱仪上测试紫外-可见吸收光谱(UV-Vis); 采用 Perkin-Elmer LS-55 型荧光分光光度计进行荧光光谱测试(PL); 紫外光电子能谱(UPS)在合肥国家同步辐射实验室的表面站进行, 实验站配备英国 VG 公司的 ARUPS10 型高分辨光电子能谱仪, 有一个分子束外延(MBE)生长室与分析室相连, 能在超高真空下制备样品并进行原位实验研究, 光束线能量范围为 10~200 eV, 可根据需要选取光子能量。光束线单色器分辨率(E/AE)在约 1000; 光伏器件测试使用太阳光模拟光源(Nowdata, SXDN-150)和数字源表(Keithley 2400)组成的光伏测试系统, 对太阳电池的 $I-V$ 特性曲线进行分析, 测试模拟太阳光光强为 AM1.5 (100 mW/cm²), 电池面积 0.09 cm²。

1.3 D25DFPP 的合成

采用 Rademacher 等^[15]报道的方法合成 D25DFPP, 产率约为 70%。FTIR(KBr)波数为 1710、1671、1591、1402、1508、1432 和 1354 cm⁻¹。元素分析理论值 D25DFPP: [C] 70.36%, [H] 2.30%, [N] 4.56%; 元素分析结果[C] 70.13%, [H] 2.19%, [N] 4.72%。由于分子中氟原子的引入, 氟代苯基对 N 原子上孤对电子的吸引力更强, 因此茚酰亚胺中的 C=O 振动峰向高波数方向移动, 红外谱图上在 1710 和 1671 cm⁻¹ 出现羰基振动峰。

1.4 CuPc/D25DFPP 异质结的 UPS 表征

首先在处理过硅基底上蒸镀一层 Au 膜, 然后在 Au 膜上蒸镀 30 nm 厚的 CuPc, 通过 X-射线光电子能谱(XPS)扫描确保 Au 膜的表面完全被 CuPc

薄膜所覆盖。接着再原位在 CuPc 薄膜表面逐渐蒸镀 D25DFPP 薄膜到 5 nm, 对蒸镀 D25DFPP 薄膜厚度为 0、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2 和 5 nm 时分别扫描 UPS 谱图。

1.5 光伏器件的制备

将 D25DFPP 引入的光伏器件的结构为 ITO/PEDOT:PSS/CuPc/D25DFPP/Al, 如图 2 所示, 透明导电玻璃 ITO 基片作为器件的阳极, 使用前依次用丙酮、乙醇、异丙醇和去离子水超声清洗 15 min, 以 3000 r/min、60 s 旋涂空穴传输层 PEDOT:PSS, 在真空度低于 3.0×10^{-4} Pa 下, 采用真空热蒸发的方法在基片上依次蒸镀 30 nm 厚的 CuPc 和 D25DFPP, 最后采用电阻加热将铝蒸发到薄膜上, 形成阴极, 蒸发速率 0.6 Å/s, 铝电极厚度为 100 nm。除真空镀膜外, 其余器件制备过程均在无水无氧手套箱中进行。

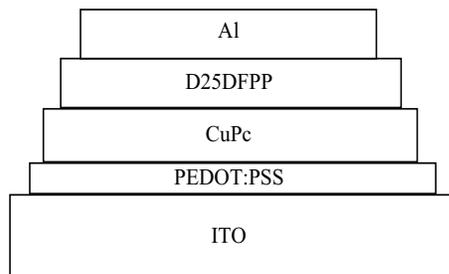


图2 ITO/PEDOT:PSS/CuPc/D25DFPP/Al 光伏器件结构示意图

Fig. 2 Structure of ITO/PEDOT:PSS/CuPc/ D25DFPP/Al photovoltaic device

2 结果与讨论

2.1 CuPc/D25DFPP 异质结光谱特性

CuPc、D25DFPP 和 CuPc/D25DFPP 异质结的紫外-可见吸收光谱如图 3 所示, CuPc 的吸收带主要位于可见光区 600~800 nm 和近紫外区 300~400 nm, 而 D25DFPP 的吸收主要集中在 450~550 nm, 两者的吸收具有互补性, 制备 CuPc/D25DFPP 异质结后吸收光谱覆盖整个可见光光谱范围。D25DFPP 位于 527、488 和 459 nm 处的 3 个吸收峰分别对应于从基态到第 1、第 2 和第 3 激发态的跃迁^[16]。

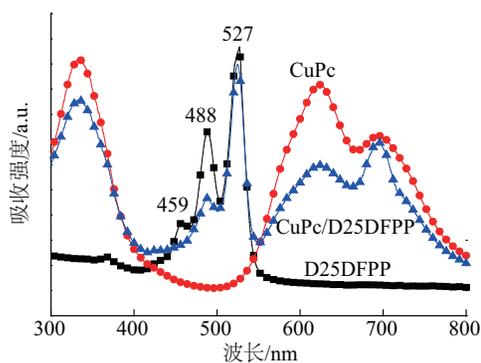


图3 CuPc/D25DFPP薄膜的紫外-可见吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of CuPc/D25DFPP film

分子中的电子吸收特定的能量后,可从基态跃迁至第一激发态,这一特定能量即为带隙(E_g),因此带隙就是导带底与价带顶之间的能量差,即HOMO与LUMO能级之差。由于电子是从基态跃迁至第一激发态的各个分裂的振动能级,导致紫外-可见吸收光谱是一条谱带。但是振动能级比电子能级小2个数量级,因此可用紫外-可见吸收谱中波长最长的吸收峰的峰值波长来简单计算有机半导体的带隙。

$$E_g(\text{eV}) = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = h\nu = hc/\lambda_{\text{max}} = 1240/\lambda_{\text{max}} \quad (1)$$

将D25DFPP最长吸收峰527 nm代入,可得D25DFPP的禁带宽度 $E_g = 1240/527 \text{ eV} = 2.35 \text{ eV}$ 。

CuPc/D25DFPP薄膜的荧光光谱如图4所示,可见薄膜的荧光强度较弱,几乎全部淬灭。究其原因是在薄膜状态下异质结的光致电荷转移作用强烈。在120 °C下退火30 min的薄膜比未退火薄膜的荧光强度更小,可能是高温退火时,CuPc/D25DFPP异质结中的分子之间堆积更加紧密,导致有更强的电荷转移作用。

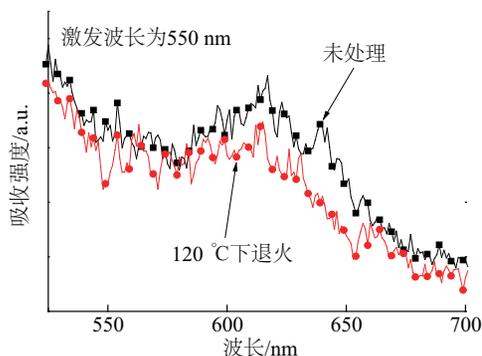
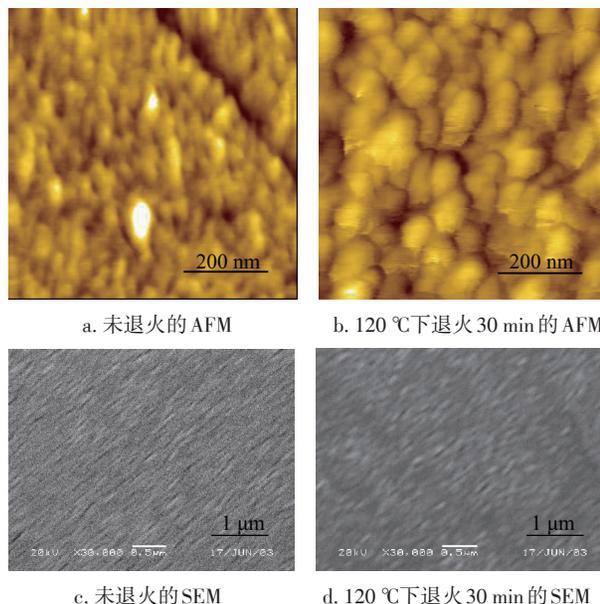


图4 CuPc/D25DFPP薄膜的荧光光谱

Fig. 4 PL spectra of CuPc/D25DFPP film

2.2 CuPc/D25DFPP异质结形貌

CuPc/D25DFPP薄膜的表面形貌如图5所示。从图5可看出CuPc/D25DFPP薄膜在120 °C下退火后的颗粒比未进行退火处理的颗粒明显大,说明退火有利于结晶生长,从而得到较大的颗粒,晶粒尺寸约为60~70 nm。



a. 未退火的AFM

b. 120 °C下退火30 min的AFM

c. 未退火的SEM

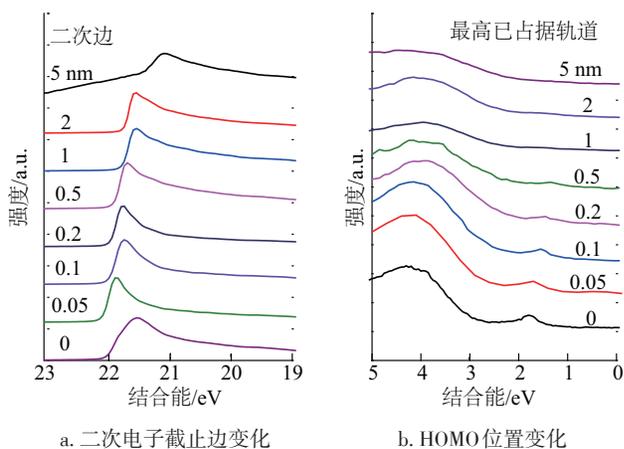
d. 120 °C下退火30 min的SEM

图5 CuPc/D25DFPP薄膜的SEM和AFM图

Fig. 5 SEM and AFM images of CuPc/D25DFPP film

2.3 CuPc/D25DFPP异质结界面的UPS研究

对CuPc薄膜上蒸镀D25DFPP的紫外光电子能谱进行研究,结果如图6所示。UPS显示CuPc薄膜的特征峰逐渐被掩盖而向D25DFPP的特征峰转变的过程。图6左图是归一化后的CuPc薄膜上沉积不同厚度D25DFPP时二次电子截止边的变化谱线,右图是HOMO区域的放大图。截止边位置利用外推法计算得出,用以确定样品的功函数 W_F ,即真空能级 E_{vac} 相对 E_F 的位置,在数值上等于21.22 eV减去截止边的结合能^[17]。随着D25DFPP膜厚增加,功函数逐渐增大,说明薄膜表面从CuPc向D25DFPP不断转变。对于D25DFPP的最高占据轨道(HOMO)的位置也可以通过外推法确定,从右图可得到不同厚度D25DFPP的HOMO峰,在接近2 eV处出现一个不同于CuPc本体的凸起,包含有D25DFPP的最高占据轨道的位置。通过外推法可得到5 nm厚时,D25DFPP的HOMO位于费米能级下2.0 eV处。

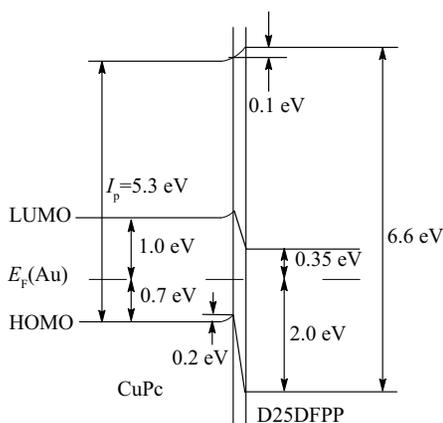


a. 二次电子截止边变化 b. HOMO位置变化

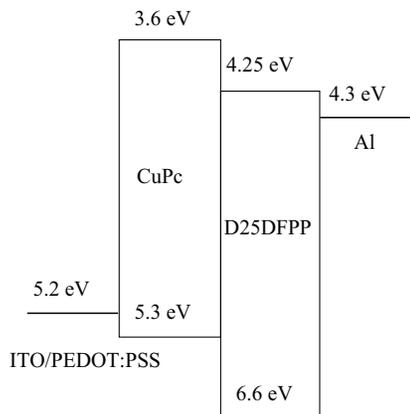
图6 CuPc/D25DFPP薄膜的UPS图

Fig. 6 UPS spectra of CuPc/D25DFPP film

由图6及CuPc和D25DFPP的禁带宽度数据可得到图7a所示的CuPc/D25DFPP薄膜能级结构示意图。在两者接触界面处,不仅产生能带弯曲,同时还存在界面偶极作用,导致在CuPc和D25DFPP



a. CuPc/D25DFPP薄膜



b. ITO/PEDOT:PSS/CuPc/D25DFPP/Al器件

图7 能级结构示意图

Fig. 7 Schematic energy level diagrams

薄膜界面处所形成的异质结中发生电荷转移^[18,19]。图7b为ITO/PEDOT:PSS/CuPc/D25DFPP/Al器件的能级结构示意图。

2.4 ITO/PEDOT:PSS/CuPc/D25DFPP/Al器件光伏性能研究

ITO/PEDOT:PSS/CuPc/D25DFPP/Al器件的 $J-V$ 特性曲线如图8所示,其性能测试结果如表1所示。研究发现,经过120℃下30 min退火处理后,器件的性能大幅度提升,光电转换效率达到0.82%,其开路电压 V_{oc} 为0.84 V,短路电流密度 J_{sc} 为2.69 mA/cm²,填充因子 FF 为0.36,说明退火处理有利于活性层中形成更好的空间网络互穿结构,并且从异质结的形貌可看出,退火后晶粒长大,这些都有利于光生载流子的分离与和传输,从而提高器件的光电转换效率^[20]。

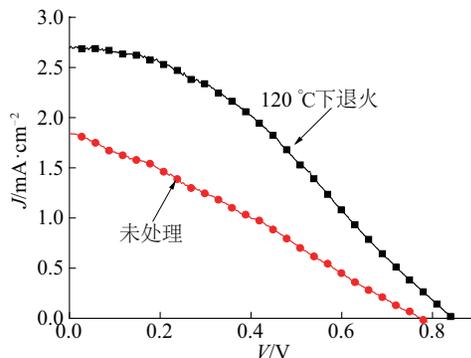


图8 ITO/PEDOT:PSS/CuPc/D25DFPP/Al器件 $J-V$ 特性曲线

Fig. 8 $J-V$ curves of ITO/PEDOT:PSS/CuPc/D25DFPP/Al device

表1 器件性能测试结果

Table 1 Testing results of device performance

处理条件	V_{oc}/V	$J_{sc}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	FF	$PCE/\%$
未处理	0.77	1.84	0.28	0.41
退火处理	0.84	2.69	0.36	0.82

3 结 论

p型的CuPc和n型的D25DFPP薄膜的紫外-可见光吸收光谱有较好的吸收互补效应,在原位蒸镀CuPc/D25DFPP薄膜时,两者界面处同时存在能带弯曲和界面偶极作用,两者的能级匹配,该异质结中发生较强的电荷转移,有利于光生载流子的分离,可应用于有机太阳能电池。制备得到ITO/PEDOT:PSS/CuPc/D25DFPP/Al结构光伏器件,发现在退火

后器件的光伏性能比未退火器件提升一倍以上,光电转换效率达到 0.82%,在有机太阳能电池领域有潜在的应用前景。

致谢:感谢中国科学技术大学国家同步辐射实验室提供机时进行紫外光电子能谱(UPS)测试。

[参考文献]

- [1] Vidya C, Hoskeri P A, Joseph C M. Structural and optical properties of vacuum coated and annealed copper phthalocyanine (CuPc) thin films[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2015, 2(4-5): 1770—1775.
- [2] Yang Guang, Wang Yulong, Xu Jiaju, et al. A facile molecularly engineered copper (II) phthalocyanine as hole transport material for planar perovskite solar cells with enhanced performance and stability[J]. *Nano Energy*, 2017, 31: 322—330.
- [3] Zhang Fuguo, Yang Xichuan, Cheng Ming, et al. Boosting the efficiency and the stability of low cost perovskite solar cells by using CuPc nanorods as hole transport material and carbon as counter electrode[J]. *Nano Energy*, 2016, 20: 108—116.
- [4] Wang Yulong, Liu Xiaoyuan, Shan Haiquan, et al. Tetra-alkyl-substituted copper (II) phthalocyanines as dopant-free hole-transport layers for planar perovskite solar cells with enhanced open circuit voltage and stability[J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 139: 619—626.
- [5] Chen Xiangyu, Taguchi D, Manaka T, et al. Interfacial charging of copper phthalocyanine/C60 double-layer organic solar cells induced by photoillumination: Effect of photoconductivity change[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 554: 158—161.
- [6] 王春锋, 郑建邦, 郝娟, 等. 多层有机薄膜太阳能电池的结构优化[J]. *太阳能学报*, 2014, 35(3): 516—521.
- [6] Wang Chunfeng, Zheng Jianbang, Hao Juan, et al. Structure optimization of multilayer organic thin-film solar cells[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2014, 35(3): 516—521.
- [7] Ichikawa M, Deguchi S, Onoguchi T, et al. N, N'-diphenylperylene diimide functioning as a sensitizing light absorber based on excitation transfer for organic thin-film solar cells[J]. *Organic Electronics*, 2013, 14(2): 464—468.
- [8] Fan Huidong, Shi Wei, Yu Xinge, et al. High performance nitrogen dioxide sensor based on organic field-effect transistor utilizing ultrathin CuPc/PTCDI-C8 heterojunction[J]. *Synthetic Metals*, 2016, 211: 161—166.
- [9] Kim Inho, Jabbour G E. Effect of annealing on bulk heterojunction organic solar cells based on copper phthalocyanine and perylene derivative[J]. *Synthetic Metals*, 2012, 162(1-2): 102—106.
- [10] Viswanath L C K, Bernhardt J, Gnanasekaran K K, et al. Alkyl-and aryl-substituted benzo[ghi]perylene triimides: Synthesis, characterization and comparison of electrochemical and spectroscopic properties[J]. *Dyes and Pigments*, 2016, 134: 453—458.
- [11] Chen Hongzheng, Shi Minmin, Aemouts T, et al. A novel organic n-type material: Fluorinated perylene diimide[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2005, 87(1): 521—527.
- [12] Wang Jia, Zhong Shilong, Duan Wenfeng, et al. Fluorinated perylene diimides: Synthesis, electrochemical-photophysical properties, and cellular imaging[J]. *Tetrahedron Letters*, 2015, 56(6): 824—827.
- [13] Dou Jinhu, Zheng Yuqing, Yao Zefan, et al. A cofacially stacked electron-deficient small molecule with a high electron mobility of over $10\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ in air[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(48): 8051—8055.
- [14] Dou Jinhu, Zheng Yuqing, Yao Zefan, et al. Fine-tuning of crystal packing and charge transport properties of BDOPV derivatives through fluorine substitution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(50): 15947—15956.
- [15] Rademacher A, Maerckle S, Langhals, H. Soluble perylene fluorescent dyes with high photostability[J]. *Chemische Berichte*, 1982, 115: 2927—2934.
- [16] Schouwink P, Schferäfer A H, Seidel C, et al. The influence of molecular aggregation on the device properties of organic light emitting diodes[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 372: 163—168.
- [17] Sinha S, Mukherjee M. Study of metal specific interaction, F- LUMO and VL shift to understand interface of CuPc thin films and noble metal surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 353: 540—547.
- [18] Kozma E, Catellani M. Perylene diimides based materials for organic solar cells[J]. *Dyes and Pigments*,

- 2013, 98(1): 160—179.
- [19] Santos E J G, Wang W L. Ultrafast charge-transfer in organic photovoltaic interfaces: Geometrical and functionalization effects [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(35): 15902—15910.
- [20] 郭 颖, 朱华新, 刘桂林, 等. 基于新型杠铃状双富勒烯衍生物受体材料的高开路电压聚合物太阳能电池[J]. *有机化学*, 2016, 36(1): 172—178.
- [20] Guo Ying, Zhu Huaxin, Liu Guilin, et al. Polymer solar cells with high open-circuit voltage based on novel barbell-shaped bifullerene derivative as acceptor [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2016, 36(1): 172—178.

UPS AND PHOTOVOLTAIC PROPERTY OF CuPc/D25DFPP HETEROJUNCTION

Yang Zhisheng^{1,2}, Ke Weifang³, Wang Yanxiang², Huang Liqun², Zhu Hua⁴, Hong Yun²

(1. *Department of Physics and Electronics, Shangrao Normal University, Shangrao 334001, China;*

2. *School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, China;*

3. *School of Ceramic Art, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, China;*

4. *School of Mechanical and Electrical Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, China)*

Abstract: There are few studies on n-type organic materials except fullerenes. A fluorinated n-type organic material N, N'-di-(2, 5-difluorophenyl)-3, 4, 9, 10-perylenetetracarboxylic diimide (D25DFPP) was synthesized, the CuPc/D25DFPP heterojunction was manufactured and researched, and introduced into the ITO/PEDOT:PSS/CuPc/D25DFPP/Al structure photovoltaic device. The results show that the UV-visible absorption spectra of D25DFPP and CuPc films are complementary effect. The ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) of the heterojunction results show that band bending and interface dipole effect are observed at the interface. A strong charge transfer is occurred between CuPc and D25DFPP, and their energy levels is matching well. The conversion efficiency of the solar cell after annealing at 120 degrees is about 0.82%, two times larger than that of untreated device. Due to larger grain and strong fluorescence quenching after annealed, which leads to a potential application in photoelectronic conversion.

Keywords: fluorination; thin films; heterojunction; energy level structure; organic solar cell