

# Fabrication and Characteristics of Organic Photoelectric Devices with CuPc-C60

沈師宇、王立民

E-mail: 9511061@mail.dyu.edu.tw

## ABSTRACT

ABSTRACT We used Copper phthalocyanine (CuPc) and C60 to grow up organic solar cell on indium tin oxide (ITO) conductive glass by thermal evaporation at 10-5 torr. We also used Bathocuproine (BCP) as Exciton-blocking layer. We study the effects of CuPc and C60 thickness, mixture layer, blocking layer and different mixture layer ratio of CuPc and C60 to understand the mechanism of organic solar cells. We used x-ray diffraction to determine thin film structure and obtained the grain size from the diffraction peak. Furthermore, we used energy dispersive spectrometer (EDS) to understand mixture layer ratio, and measured I-V characteristics with HP4155 then calculated the power conversion efficiency. In the experiments, we changed the structure and various thin film thickness on organic solar cell, the CuPc and C60 thin film of the better thickness is 300 Å and 400 Å. Furthermore, when we find out the better thin film of organic solar cell with BCP exciton blocking layer is 100 Å, the efficiency is highest, which is about 0.2 %. Another we varied mixture layer ratio, when the molecule more ratio of C60 to CuPc is around 1 : 2.2, we can get the best power conversion efficiency, which is about 0.26 %, open circuit voltage is 0.42 V, short-circuit photocurrent is 1.19 mA, and series resistance is 4.25 k . At last we find if device ' s series resistance is lower, the power conversion efficiency will be higher. It shows us that the series resistance will influence the power conversion efficiency, so decrease series resistance is very important.

Keywords : Organic solar cell, CuPc, C60, BCP, power conversion efficiency

## Table of Contents

目錄 封面內頁 簽名頁 授權書 . . . . .	iii 中文摘要 . . . . .
iv 英文摘要 . . . . .	vi 誌謝 . . . . .
vii 目錄 . . . . .	ix 圖目錄 . . . . .
xii 表目錄 . . . . .	
xiv 第一章 緒論 1.1 太陽能電池發展之現況 . . . . .	1 1.1.1 太陽光譜 . . . . .
1 1.1.2 無機太陽能電池 . . . . .	3 1.1.3 有機太陽能電池 . . . . .
材料之介紹 . . . . .	8 1.1.4 有機材料 . . . . .
11 1.2 CuPc/C60有機太陽能電池之發展 . . . . .	13 1.3 研究動機與目的 . . . . .
14 1.4 本文架構 . . . . .	15 第二章 有機太陽能電池之原理 . . . . .
2.1 有機太陽能電池之供電原理 . . . . .	16 2.2 有機太陽電池之等效電路 . . . . .
2.2 有機太陽能電池之光電轉換特性 . . . . .	18 2.3 有機太陽能電池 . . . . .
20 2.3.1 短路電流 . . . . .	20 2.3.2 開路電壓 . . . . .
20 2.3.3 填充因子 . . . . .	21 2.3.4 能量轉換效率 . . . . .
22 2.4 有機太陽能電池之串聯電阻 . . . . .	23 第三章 實驗方法與實驗儀器 3.1 研究架構 . . . . .
26 3.2 熱蒸鍍系統 . . . . .	29 3.3 實驗步驟 . . . . .
32 3.3.1 氧化銻錫玻璃基板之清洗 . . . . .	32 3.3.2 氧化銻錫玻璃基板之蝕刻 . . . . .
33 3.3.3 有機材料CuPc/C60薄膜元件之成長 . . . . .	33 3.3.4 鋁塊之清洗 . . . . .
金屬電極之成長 . . . . .	36 3.3.5 薄膜厚度量測 . . . . .
36 3.4 實驗量測儀器 . . . . .	38 3.4.1 薄膜厚度量測 . . . . .
38 3.4.2 X-ray繞射儀 . . . . .	40 3.4.3 I-V曲線之光電特性量測 . . . . .
41 3.4.4 能量散佈分析儀 . . . . .	43 第四章 結果與討論 4.1 有機薄膜之晶格鑑定 . . . . .
45 4.2 CuPc與C60混合層比例之分析 . . . . .	48 4.3 有機太陽能電池薄膜之I-V特性曲線分析 . . . . .
50 4.3.1 CuPc/C60有機太陽能電池結構之I-V特性 . . . . .	51 4.3.2 CuPc/CuPc : C60/C60有機太陽能電池結構之I-V特性 . . . . .
54 4.3.3 CuPc/CuPc : C60有機太陽能電池結構之I-V特性 . . . . .	57 4.3.4 CuPc/CuPc : C60/BCP有機太陽能電池結構之I-V特性 . . . . .
59 4.3.5 改變CuPc : C60混合層比例之I-V特性 . . . . .	62 4.4 電學特性之計算 . . . . .
70 參考文獻 . . . . .	64 第五章 結論 . . . . .
圖目錄 圖1-1. 空氣質量(Air Mass , AM)示意圖 . . . . .	71 圖1-2. 太陽光譜圖 . . . . .
3 圖1-3. CuPc分子結構圖 . . . . .	11 圖1-4. C60分子結構圖 . . . . .
12 圖1-5. BCP分子結構圖 . . . . .	13 圖1-6. . . . .
ITO/CuPc/C60/BCP/AI有機太陽能電池之薄膜結構圖 . . . . .	15 圖2-1. ITO/CuPc/C60/AI有機太陽能電池之薄膜能帶圖 . . . . .

... 18 圖2-2. ITO/CuPc/C60/BCP/AI有機太陽能電池之薄膜能帶圖	18	圖2-3. 有機太陽能電池之等效電路	...
... 19 圖2-4. 有機太陽能電池未受光之I-V特性曲線圖	19	圖2-5. 有機太陽能電池受光之I-V特性曲線圖	22
... 23 圖3-1. 研究架構圖	23	圖3-2. 實驗流程圖	27
... 28 圖3-3. 蒸鍍系統圖	28	圖3-4. 蒸鍍腔體內部實體圖	31
... 31 圖3-5. 氧化銻錫玻璃基板蝕刻後之示意圖	31	圖3-6. 四種有機太陽能電池之結構示意圖	33
... 38 圖3-7. -step 膜厚量測儀	38	圖3-8. -step 量測示意圖	39
... 40 圖3-10. 半導體參數分析儀	40	圖3-9. X-ray繞射儀	42
... 42 圖3-12. I-V特性曲線量測示意圖	42	圖3-11. 入射光功率量測示意圖	43
... 44 圖4-1. CuPc之XRD繞射圖	44	圖3-13. 能量散佈分析儀	46
... 46 圖4-2. ITO玻璃之XRD繞射圖	46	圖4-3. CuPc與C60混合薄膜之XRD圖	47
... 47 圖4-4. C60之XRD繞射圖	47	圖4-5. CuPc : C60混合層元素比例圖	48
... 49 圖4-6. CuPc/C60未受光之I-V特性曲線圖	49	圖4-7. CuPc/C60受光之I-V特性曲線圖	52
... 53 圖4-8. CuPc/CuPc : C60/C60受光之I-V特性曲線圖	53	圖4-9. CuPc/CuPc : C60受光之I-V特性曲線圖	56
... 58 圖4-10. CuPc/CuPc : C60/BCP受光之I-V特性曲線圖	58	圖4-11. CuPc/CuPc : C60/BCP不同混合層比例受光之I-V特性曲線圖	61
... 64 圖4-12. CuPc/C60結構之Cell 1-2關係圖	64	圖4-13. CuPc/CuPc : C60/C60結構之Cell 6關係圖	65
... 65 圖4-14. CuPc/CuPc : C60結構之Cell 11關係圖	65	圖4-15. CuPc/CuPc : C60/BCP結構之Cell 16關係圖	66
... 67 圖4-16. CuPc/CuPc : C60 (1 : 2.2)/BCP結構之Cell 20關係圖	67	圖4-17. 能量轉換效率與串聯電阻之關係圖	68
... 69 表目錄 表1-1. 空氣質量與單位面積之入射功率	69	表1-2. 無機太陽能電池的種類與能量轉換效率	2
... 4 表3-1. 蝕刻參數表	4	表3-2. 電極電流與CuPc : C60之混合比例	33
... 49 表4-2. CuPc/C60結構與成長條件	49	表4-3. CuPc/C60結構元件最佳參數表	51
... 51 表4-4. CuPc/CuPc : C60/C60結構與成長條件	51	表4-5. CuPc/CuPc : C60/C60結構元件最佳參數表	54
... 54 表4-6. CuPc/CuPc : C60/C60結構與成長條件	54	表4-7. CuPc/CuPc : C60結構元件最佳參數表	57
... 57 表4-8. CuPc/CuPc : C60結構與成長條件	57	表4-9. CuPc/CuPc : C60/BCP結構元件最佳參數表	59
... 59 表4-10. CuPc : C60混合層不同比例之成長條件	59	表4-11. CuPc : C60混合層不同比例之最佳參數表	60
... 62	62		

## REFERENCES

- 參考文獻 [1] T. Markvart, Solar Electricity, P8~P9、P42, 1994.
- [2] 國立交通大學電子物理系博士論文, “GaNAs材料磊晶成長與AlAs濕氧化膜之研究”, 2001.
- [3] Teaching the physical principles of photovoltaics or Solar cell as a quantum converter, Tom Markvart.
- [4] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, “A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power”, J. Appl. Phys. 25, 676, 1954.
- [5] 國立成功大學電機工程研究所碩士論文, “多功能單相三線式光 伏能量轉換系統之研究”, 1998.
- [6] R. Woodyard and G.A. Camdoes, Solar Cells, 31(1991),297.
- [7] N.Chu and D.Honemam, Solar Cells, 31 (1991) 197.
- [8] Ramanathan, K., et al., Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe2 Thin-film solar cell. Prog. Photovolt: Res. Appl.,2003. 11: p. 225-230.
- [9] V. Y. Merritt. and H. J. Hovel, “Organic solar cell of hydroxy squarylium”, Appl. Phys. Lett., 29, 414, 1976.
- [10] C. W. Tang, “Two-layer organic photovoltaic cell”, Appl. Phys. Lett. 48, 183, 1986.
- [11] P. Peumans, V. Bulovic, and S. R. Forrest, “Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes”, Appl. Phys. Lett. 76, 2650, 2000.
- [12] P. Peumans, and S. R. Forrest, “Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells”, Appl. Phys. Lett., 79, 126, 2001.
- [13] J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest, “4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances”, Appl. Phys. Lett., 84, 3013, 2004.
- [14] F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci, Adv. Funct. Mater. 13, 85, 2003.
- [15] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Gratzel, “Conversion of Light to Electricity by cis-X2Bis(2,2 – bipyridyl-4,4 -dicarboxylate)ruthenium (Charge-Transfer Sensitizers (X=Cl-,Br-,I-,CN-,and SCN-) on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes”, J. Am. Chem. Soc, 115, 6382, 1993.

- [16] Sung Woo Hur, Hyun Seok Oh, Yong Cheul Oh, Dong Hoe Chung, Joon Ung Lee, Jong Wook Park, and Tan Kim, *Synthetic Metals* 154 (2005) 49-52.
- [17] “上海化工半月刊”, 劉佩華, 田禾, 第11期, 1999 [18] C. M. Joseph, K. N. Narayanan Unni, C. S. Menon, “*Mater. Letts.*”, 50 (2001) 18-20.
- [19] Masahiro Hiramoto, Hiroyuki Kumaoka, Masaaki Yokoyama, “*Synthetic Metals*”, 91 (1997) 77-79.
- [20] Z. G. Ji, K. W. Wong, P. K. Tse, R. W. M. Kwok, W. M. Lau, *Thin Solid Films*, 402 (2002) 79-82.
- [21] J. D. Anderson, E. M. McDonald, P. A. Lee, M. L. Anderson, E. L. Ritchie, H. K. Hall, T. Hopkins, E. A. Mash, J. Wang, A. Padias, S. Thayumanavan , S. Barlow, S. R. Marder, G. E. Jabbour, S. Shaheen, B. Kippelen, N. Peyghambarian, R.M. Wightman, N. R. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, (1998) 9646.
- [22] A. B Djurisic, C. Y Kwong and P. C. Chui, W. K. Chan, “*Journal Of Applied Physics*”, 93, (2003) 5472.
- [23] Soichi Uchida, Jiangeng Xue, Barry P. Rand, and Stephen R. Forrest “*Applied Physics Letters*”, 84, (2004) 4218.
- [24] H. Hoppe et al., *J. Mater. Res.* 19, 1924 (2004).
- [25] 王文義, 林怡君, “高分子太陽能電池技術”, *工業材料*, 203, 156, 2003.
- [26] 國立交通大學電子物理系博士論文, “*GaNAs材料磊晶成長與AlAs濕氧化膜之研究*”, 2001.
- [27] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkotter, K. Mullen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, ”*Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics*”, *Science* 293 10 (2001) 1119.
- [28] Holger Spanggaard\*, Frederik C. Krebs, “*A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics*”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 83 (2004) 125-146.
- [29] Stefan A. and Andreia M. “*Electrical Properties of The ITO/CuPc/(CuPc+TpyP)/TpyP/Al Cells*”, *IEEE Trans. Appl. Sup.* 76900(1997) and *IEEE Trans. Appl. Sup.* 72996 (1997).
- [30] S. Antohe, L. Ion, N. Tomozeiu, T. Stoica, E. Barna., “*Sol. Energy Mater. & Sol. Cells*”, 62 (2000) 207-216.
- [31] 大葉大學電機工程研究所碩士論文, “*有機太陽能電池之成長與光電特性之研究*”, 2004.
- [32] Jiangeng Xue, Barry P. Rand, Soichi Uchida, and Stephen R. Forrest, “*A Hybrid Planar-Mixed Molecular Heterojunction Photovoltaic Cell*”, *Advanced Materials*. 10, 1002, 2004.
- [33] G. Sanon, R. Rup, A. Mansingh, *Thin Solid Films*, 190 (1990) 287.
- [34] L. Sagalowicz, G. R. Fox, *J. Mater. Res.*, Vol. 14, No. 5 (1999) 1876.
- [35] S. Uchida, J. Xue, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 4218.
- [36] Peter Peumans, Aharon Yakimov, and Stephen R. Forrest, “*Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cell*”, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 93, 3693.