(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103190011 A
(43)申请公布日 2013.07.03

(21)申请号 201180047705.3
(22)申请日 2011.09.30
(30)优先权数据
61/388,347 2010.09.30 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2013.04.01
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2011/054290 2011.09.30
(87)PCT申请的公布数据
WO2012/044971 EN 2012.04.05
(71)申请人 南佛罗里达大学
地址 美国佛罗里达州
(72)发明人 贾森·埃里克·莱维斯 蒋晓梅
(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
代理人 刘慧 杨青
(51)Int.Cl.
H01L 51/42(2006.01)
H01L 51/46(2006.01)

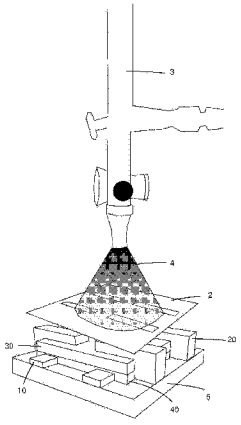
权利要求书3页 说明书13页 附图10页

(54)发明名称

具有包封的全喷雾透明有机太阳能阵列

(57)摘要

本发明描述了一种反向有机太阳能光伏电池，其可使用喷涂技术将所述电池的各种层施加到刚性或柔性基材上而制得。具有碳酸铯薄层的铟锡氧化物充当所述新型反向电池的负极。具有约200nm～600nm厚度的聚-3(己基噻吩)和[6,6]-苯基C61丁酸甲酯的有源层有助于光高水平地透过所述电池。通过利用二甲亚砜(DMSO)对导电聚合物进行掺杂而制备的改性PEDOT:PSS充当正极。本发明还描述了一种形成所述反向有机太阳能光伏电池的方法，所述方法使用气体推进喷雾以实现薄层。在形成所述层之后，使用真空和基于温度的退火以及利用UV固化环氧树脂实施的包封对所述电池进行密封。



CN 103190011 A

1. 有机太阳能光伏电池，其包含：

具有第一面和第二面的基材，其中所述基材为玻璃、塑料或布；

布置在玻璃的第一面上的带图案的 ITO 层，其中布置所述 ITO 层以作为在第一方向上布置在所述玻璃基材上的多个触点；

布置在 ITO 层上的带图案的 Cs_2CO_3 界面缓冲层；

布置在 Cs_2CO_3 层上的聚 -3（己基噻吩）和 [6,6]- 苯基 C61 丁酸甲酯的有源层，其中所述有源层的厚度为约 200nm ～约 500nm；

布置在有源层上并包含聚 (3,4) 亚乙基二氧基噻吩：聚苯乙烯磺酸酯和 5 体积 % 二甲亚砜的正极层，其中所述正极层的厚度为约 100nm ～约 1μm；

包封层，其中所述包封层为玻璃、塑料或布；以及

为了在所述层之间形成气密性密封而布置的 UV 固化环氧树脂密封剂或银漆。

2. 如权利要求 1 所述的有机太阳能光伏电池，其中所述玻璃为低碱土金属的硼铝硅酸盐玻璃。

3. 如权利要求 2 所述的有机太阳能光伏电池，其中所述玻璃具有 4 ～ 10 欧姆 / 平方的标称薄层电阻。

4. 如权利要求 1 所述的有机太阳能光伏电池，其中所述 Cs_2CO_3 层的厚度为5Å～15Å。

5. 如权利要求 1 所述的有机太阳能光伏电池，其中所述有源层的厚度为约最终层厚，所述最终层厚为约 200nm ～约 300nm。

6. 如权利要求 5 所述的有机太阳能光伏电池，其中所述有源层的厚度为约 200nm。

7. 如权利要求 1 所述的有机太阳能光伏电池，其中所述正极层的厚度为约 100nm ～约 600nm。

8. 如权利要求 7 所述的有机太阳能光伏电池，其中所述正极层的厚度为约 100nm。

9. 如权利要求 6 所述的有机太阳能光伏电池，其中所述有源层的厚度为 200nm 且所述正极层的厚度为 600nm。

10. 如权利要求 1 所述的有机太阳能光伏电池，其还包含一系列被布置为 50 个单个电池的阵列的有机太阳能光伏电池，所述单个电池具有 $60mm^2$ 的有效面积。

11. 如权利要求 10 所述的有机太阳能光伏电池，其中所述阵列还包含在一排中串联布置的 10 个电池以及并联连接的 5 排。

12. 制造有机反向太阳能光伏电池的方法，所述方法包括如下步骤：

得到基材，所述基材包含涂布有铟锡氧化物的透明压电材料；

通过在铟锡氧化物涂层的顶上喷涂碳酸铯层以形成负极；

通过喷涂聚 -3（己基噻吩）和 [6,6]- 苯基 C61 丁酸甲酯的层以形成布置在 Cs_2CO_3 层上的有源层，其中所述有源层的厚度为约 200nm ～约 500nm；

形成正极层，所述正极层包含布置在所述有源层上的掺杂有 5 体积 % 二甲亚砜的聚 (3,4) 亚乙基二氧基噻吩：聚苯乙烯磺酸酯，其中所述正极层的厚度为约 100nm ～约 1μm；以及

通过将 UV 固化环氧树脂密封剂或银漆施加到所述电池的边缘对所述有机反向光伏电池进行包封。

13. 如权利要求 12 所述的方法，其还包括如下步骤：

制备负极层用基材，包括如下步骤：

在约 4500rpm 下旋涂正性光致抗蚀剂；

在 90℃下软烘干所述正性光致抗蚀剂以使所述铟锡氧化物形成图案；

将烘烤过的正性光致抗蚀剂曝光于设为约 25W 恒定强度模式下的 UV 照射下；

将曝光的正性光致抗蚀剂进行显影；

在约 145℃下硬烘干所述曝光的正性光致抗蚀剂；

使用丙酮和棉花清洁掉过量的光致抗蚀剂；以及

在 100℃下利用 20%HCl-7%HNO_3 的溶液对所述基材进行蚀刻。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其还包括用手使用丙酮，随后使用异丙醇对所述基材进行清洁，随后是 UV- 臭氧清洁。

15. 如权利要求 12 所述的方法，其还包括通过如下步骤制备铯层：

制备 0.2 重量 %(2mg/mL) 的 Cs_2CO_3 在 2- 乙氧基乙醇中的溶液；

将所述溶液搅拌 1 小时；以及

将所述溶液放入含有 N_2 推进剂的喷雾装置中。

16. 如权利要求 12 所述的方法，其还包括通过如下步骤制备所述有源层：

在 60℃下将 20mg/mL 的聚 (3- 己基噻吩) 在二氯苯中的溶液混合 24 小时；

在 60℃下将 20mg/mL 的 6,6- 苯基 C61 丁酸甲酯在二氯苯中的溶液混合 24 小时；

在 1:1 的比例下将聚 (3- 己基噻吩) 的溶液和 6,6- 苯基 C61 丁酸甲酯的溶液合并以及在 60℃下搅拌 24 小时；以及

将所述溶液放入含有 N_2 推进剂的喷雾装置中。

17. 如权利要求 12 所述的方法，其还包括通过如下步骤制备正极缓冲层：

将聚 (3,4) 亚乙基二氧基噻吩和聚苯乙烯磺酸酯的溶液过滤通过 0.45μm 的过滤器；

使聚 (3,4) 亚乙基二氧基噻吩和聚苯乙烯磺酸酯的溶液与二甲亚砜的溶液混合以形成 5 体积 % 的最终的二甲亚砜浓度；

在室温下对聚 (3,4) 亚乙基二氧基噻吩 - 聚苯乙烯磺酸酯 - 二甲亚砜的溶液进行搅拌；

将聚 (3,4) 亚乙基二氧基噻吩 - 聚苯乙烯磺酸酯 - 二甲亚砜的溶液超声波处理 1 小时；以及

将所述溶液放入含有 N_2 推进剂的喷雾装置中。

18. 如权利要求 17 所述的方法，其还包括：

将掩模施加到所述有机反向太阳能光伏电池的有源层上；

将所述有机反向太阳能光伏电池和掩模放置在 90℃下的热板上；

将聚 (3,4) 亚乙基二氧基噻吩 - 聚苯乙烯磺酸酯 - 二甲亚砜的溶液喷涂在所述有源层上；

将所述有机反向太阳能光伏电池和掩模从所述热板移走；以及

将所述掩模从所述有机反向太阳能光伏电池除去。

19. 如权利要求 12 所述的方法，其还包括在施加正极层之后，将所述层一起进行退火，包括如下步骤：

使所述有机反向太阳能光伏电池经历 10^{-6}Torr 的真空；以及

在 120℃下对所述有机反向太阳能光伏电池进行退火。

20. 如权利要求 8 所述的方法，其还包括如下步骤：

使所述基材再次经历一 (1) 小时的高真空 (10^{-6})Torr；以及

在 160℃下对所述有机反向太阳能光伏电池进行退火。

21. 如权利要求 12 所述的方法，其中所述基材为低碱土金属的硼铝硅酸盐玻璃基材。

22. 如权利要求 21 所述的方法，其中对所述有机反向光伏电池进行包封的步骤还包括如下步骤：

使用银漆对玻璃基材进行包封并将所述银漆施加到玻璃基材上的至少一个触点上；

使得所述银漆干燥；

对包封玻璃进行切口；

使用丙酮和异丙醇对所述包封玻璃进行清洁；

使用 UV- 臭氧对所述玻璃基材进行清洁；

将所述包封玻璃放入具有 UV 固化环氧树脂的手套箱中；

将所述 UV 固化环氧树脂施加到所述包封玻璃的边缘；

反转所述基材并将其放置到所述包封玻璃上；以及

将所述基材暴露在 UV- 臭氧下。

具有包封的全喷雾透明有机太阳能阵列

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请主张 2010 年 9 月 30 日提交的题目为“All Spray See-through Organic Solar Array with Encapsulation”的美国临时专利申请 61/388,347 号的优先权，通过参考将其内容并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及有机太阳能电池。具体地，本发明是使用喷涂法制备的反向有机太阳能电池。

背景技术

[0004] 近年来，能耗急剧增加，部分是由于在全球范围内工业的快速发展。增高的能耗使得自然资源如化石燃料紧张，同时使得全球对消耗这些资源的副产物的处理能力变得紧张。而且，预期未来对能量的需求大大增加，因为人口增加且发展中国家需要更多的能量。这些因素要求开发经济、高效并对全球环境影响最小的新型清洁能源。

[0005] 自从 20 世纪 70 年代开始，已经将光伏电池用作传统能源的替代。因为光伏电池使用源自太阳光的现有能量，所以由光伏发电造成的环境影响比传统发电小得多。大部分商业化的光伏电池是使用单晶硅、多晶硅或无定形硅的无机太阳能电池。然而，这些无机硅基光伏电池以复杂的工艺方式并在高成本下制得，限制了光伏电池的使用。这些硅晶片基电池是易碎的不透明物质，限制了其在诸如窗口技术上的使用，在所述窗口技术中透明度是关键问题。此外，安装也是问题，因为这些太阳能模块重且易碎。另外，与在正常建筑中的窗口区域相比，诸如屋顶的安装位置受到限制，尤其是在摩天楼中更少。为了克服这种缺点，已经积极地对使用有机材料的光伏电池进行了研究。

[0006] 在 OPV 中的光伏过程首先从主要通过聚合物吸收光开始，随后形成激子。然后，激子迁移到供体（聚合物）/ 受体（富勒烯）的界面处并在所述位置解离。分开的电子和空穴通过跳动移动到相反电极上并被收集在电极上，产生开路电压 (Voc)。在连接电极时，产生光电流（短路电流 Isc)。

[0007] 在发现聚合物与碳 C_{60} 之间的快速电荷转移之后，已经对基于 π 共轭聚合物的有机光伏电池进行了集中研究。常规的有机光伏装置使用透明基材如铟的氧化物如铟锡氧化物 (ITO) 或 IZO 作为正极并使用铝或其他金属作为负极。将包括电子供体材料和电子受体材料的光活性材料夹在正极与负极之间。常规装置中的供体材料为聚 -3- 己基噻吩 (P3HT)，其为共轭聚合物。常规的受体材料为 (6,6)- 苯基 C_{61} 丁酸甲酯 (PCBM)，其为富勒烯的衍生物。ITO 和铝的触点两者都使用溅射和热气相沉积，所述溅射和热气相沉积两者都是昂贵的、高真空技术。在这些光伏电池中，光典型地入射到基材侧面上，从而需要透明的基材和透明的电极。然而，这限制了基材和电极可选择的材料。此外，为了提高电导率，需要 30 ～ 500nm 的最小厚度。而且，有机光电转换层对氧气和水汽敏感，所述氧气和水汽降低功率转化效率并缩短有机太阳能电池的寿命周期。对有机光伏电池的开发已经实现了

3.6%的转换效率 (P.Peumans 和 S.R.Forrest,Appl.Phys.Lett.79,126(2001))。

[0008] 这些聚合的 OPV 保持潜在成为成本高效的光伏电池的可能,因为其是溶液可处理的。使用印刷 (Krebs 和 Norrman,Using light-induced thermocleavage in a roll-to-roll process for polymer solar cells,ACS Appl.Mater. Interfaces2(2010)877 - 887 ;Krebs 等 ,A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells:model studies,manufacture and operational stability studies,J.Mater.Chem.19(2009)5442 - 5451 ;Krebs 等 ,Large area plastic solar cell modules,Mater.Sci.Eng.B138(2007)106 - 111 ;Steim 等 ,Flexible polymer Photovoltaic modules with incorporated organic bypass diodes to address module shading effects,Sol.Energy Mater.Sol.Cells93(2009)1963 - 1967 ;Blankenburg 等 ,Reel to reel wet coating as an efficient up-scaling technique for the production of bulk heterojunction polymer solar cells,Sol.Energy Mater. Sol.Cells93(2009)476 - 483)、旋涂和激光刻绘 (Niggemann 等 ,Organic solar cell modules for specific applications—from energy autonomous systems to large area photovoltaics,Thin Solid Films516(2008)7181 - 7187 ;Tipnis 等 ,Large-area organic photovoltaic module—fabrication and performance,Sol.Energy Mater. Sol.Cells93(2009)442 - 446 ;Lungenschmied 等 ,Flexible,long-lived,large-area,organic solar cells,Sol.Energy Mater.Sol.Cells91(2007)379 - 384) 以及辊涂 (Jung 和 Jo,Annealing-free high efficiency and large area polymer solar cells fabricated by a roller painting process,Adv.Func.Mater.20(2010)2355 - 2363),已经展示了大面积的 OPV。通常将透明导体 ITO 用作 OPV 中的空穴收集电极 (正极),普通几何形状的 OPV 从 ITO 正极开始,通过热蒸发工艺添加通常是低功函金属如铝或钙的电子接受电极 (负极)。

[0009] 另外,为了提高有机薄膜太阳能电池的效率,使用低分子量有机材料开发了光活性层,对所述层进行堆叠且功能由层隔开 (P.Peumans,V.Bulovic 和 S.R.Forrest,Appl. Phys.Lett.76,2650(2000))。或者,在插入约 0.5 ～ 5nm 的金属层的条件下对光活性层进行堆叠以使得开端电压 (V_{oc}) 翻番。(A.Yakimov 和 S.R.Forrest,Appl.Phys. Lett.80,1667(2002))。如上所述,光活性层的堆叠是提高有机薄膜太阳能电池的效率的最有效技术。然而,堆叠光活性层,能够导致层因源自不同层的溶剂形成物而熔化。堆叠也限制了光伏装置的透明度。在光活性层之间插入金属层能够防止溶剂从一个光活性层渗入另一个光活性层并防止其他光活性层受到损害。然而,金属层还会降低透光率,影响光伏电池的功率转换效率。

[0010] 然而,为了太阳能电池与窗口具有相容性,必须首先致力于解决光伏装置透明度的问题。另一个挑战是降低大规模制造的成本,以使得有机太阳能电池商业可行,以低得多的制造成本来补偿比当前光伏产品低的效率。例如,不透明的溶液基全喷雾装置显示了高达 0.42% 的 PCE(Lim 等 ,Spray-deposited poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)top electrode for organic solar cells,Appl.Phys. Lett.93(2008)193301 - 193304)。大规模制造技术如印刷,已经降低了制造成本,但仍以特定方式涉及使用金属,因此影响了光伏电池的透明度。

[0011] 因此,需要开发一种在不使用金属的条件下制造有机光伏电池的新方法,使得新

型光伏电池具有较高的透明度。在完成本发明时的现有技术未描述如何实现制造更便宜、更简单具有更高透明度的装置的这些目标。

[0012] 发明概述

[0013] 基于旋涂并使用金属作为负极触点的常规技术大大限制了太阳能电池的透明度并难以大规模制造。本发明使用通过逐层喷雾技术施加的薄膜有机层，提供了一种同时解决了这两个问题的新型喷雾技术。反向有机太阳能光伏电池可在大部分任意期望基材即刚性和柔性两种基材上制造。示例性基材包括布、玻璃和塑料。例如，所述基材可以为低碱土金属的硼铝硅酸盐玻璃。

[0014] 将带图案的 ITO 层添加到基材的一个面上，构造为取向在基材上的第一方向上的一系列触点。将带图案的 Cs_2CO_3 界面缓冲层叠加在 ITO 层上，有助于 ITO 用作反向电池用负极。可在本领域已知的对形成 ITO 负极有用的任意厚度下叠加所述 Cs_2CO_3 层。已经发现 5Å～15 Å的厚度特别有用。将聚 -3(己基噻吩) 和 [6,6]- 苯基 -C61- 丁酸甲酯的有源层叠加在 Cs_2CO_3 层上。尽管有源层的厚度可以变化，但是试验显示，有源层在约 200nm ～约 500nm 厚度下且更特别地在约 200 ～约 300nm 厚度下特别有用。将包含聚 (3,4) 亚乙基二氧基噻吩 : 聚苯乙烯磺酸酯和 5 体积 % 二甲亚砜的正极层叠加在有源层上，且厚度为约 100nm ～约 1μm。在本发明的具体变体中，正极层的厚度为约 100nm ～约 600nm，或更特别地约 100nm。使用 UV 固化环氧密封剂或银漆对反向电池进行密封。完成的反向有机太阳能光伏电池在特定实施方案中具有 200nm 的有源层厚度和 600nm 的正极层厚度。

[0015] 可以以阵列如具有 $60mm^2$ 有效面积的一系列的 50 个单独电池的方式，构造所述反向有机太阳能光伏电池。在某些变体中，将阵列取向为在一排中以串联方式布置 10 个电池并并联连接 5 排。

[0016] 还提供制备所述反向有机太阳能光伏电池的方法。得到了包含涂覆有铟锡氧化物的透明压电材料的基材。在某些变体中，在约 4500rpm 下旋涂正性光致抗蚀剂，然后在 90℃下软烘干以使所述铟锡氧化物形成图案。然后将烘烤过的正性光致抗蚀剂曝光于设为约 25W 恒定强度模式下的 UV 照射下，显影，并在约 145℃下硬烘干。使用丙酮和棉花将过量的光致抗蚀剂除去，然后在 100℃下利用 20%HCl-7%HNO_3 的溶液进行蚀刻。然后，任选地使用丙酮、随后使用异丙醇对反向有机太阳能光伏电池进行清洁，随后进行 UV- 臭氧清洁并持续至少 15 分钟。通过在铟锡氧化物涂层的顶上喷涂碳酸铯层，形成负极。任选地，按照本领域所已知的，制备碳酸铯。通过制备在 2- 乙氧基乙醇中的 0.2 重量 %(2mg/mL) 的溶液并搅拌一小时，得到了有用的制剂。然后将所述溶液放入含有 N_2 推进剂的喷雾装置中以涂布到负极上。

[0017] 其后，通过喷涂布置在 Cs_2CO_3 层上的聚 -3(己基噻吩) 和 [6,6]- 苯基 C61- 丁酸甲酯的层形成有源层，其中所述有源层的厚度为约 200nm ～约 500nm。任选使用本领域技术人员可利用的方法制备有源层。通过在分开的容器中在 60℃下将 20mg/mL 的聚 (3- 己基噻吩) 在二氯苯中的溶液混合 24 小时并在 60℃下将 20mg/mL 的 6,6- 苯基 C61 丁酸甲酯在二氯苯中的溶液混合 24 小时，形成了有用的制剂。然后在 1:1 的比例下将聚 -3(己基噻吩) 溶液和 6,6- 苯基 C61 丁酸甲酯溶液合并并在 60℃下搅拌 24 小时，随后将溶液放入含有 N_2 推进剂的喷雾装置中以涂布到反向有机太阳能光伏电池上。在反向有机太阳能光伏电池制备的某些变体中，首先喷涂多个轻层，典型地涂布 600 ～ 900μm。然后施加最后的厚且连续

的涂层以完成有源层涂布。

[0018] 然后，通过将掺杂有 5 体积％二甲亚砜的聚 (3,4) 亚乙基二氧基噻吩：聚苯乙烯磺酸酯喷雾在有源层上，将有源层覆盖上正极层，其中所述正极层的厚度为约 100nm ～约 1μm。然后，通过将 UV 固化环氧密封剂或银漆施加到电池的边缘对反向有机太阳能光伏电池进行包封。任选使用本领域技术人员可获得的方法制备正极。然而，通过将聚 (3,4) 亚乙基二氧基噻吩和聚苯乙烯磺酸酯的溶液过滤通过 0.45μm 的过滤器并将过滤的溶液与二甲亚砜的溶液混合以形成最终 5 体积％浓度的二甲亚砜，随后在室温下对聚 (3,4) 亚乙基二氧基噻吩－聚苯乙烯磺酸酯－二甲亚砜进行搅拌，形成了有用的制剂。然后，将溶液超声波处理 1 小时并放入含有 N_2 推进剂的喷雾装置中以进行涂布。

[0019] 然后，通过使有机反向太阳能光伏电池经历 10^{-6}Torr 的真空，随后在 120℃下对有机反向太阳能光伏电池进行退火，任选地对反向有机太阳能光伏电池的层一起进行退火。另外，可使反向有机太阳能光伏电池经历两步退火，包括使基材再次经历 10^{-6}Torr 的高真空一小时和在 160℃下对有机反向太阳能光伏电池进行退火。

[0020] 一旦制备了反向有机太阳能光伏电池的层，所述制备包括涂布和任选的退火，就将银漆涂布到基材上的至少一个触点上并对所述油漆进行干燥，对反向有机太阳能光伏电池进行包封。然后对包封基材进行切口并使用丙酮和异丙醇进行清洁。包封基材可以为本领域已知的任意透明材料如用于形成基材的材料。然后实施任选的 UV- 臭氧清洁。将反向有机太阳能光伏电池和包封基材放入具有 UV 固化环氧树脂的手套箱内，将所述 UV 固化环氧树脂施加到包封玻璃的边缘上，以及反向有机太阳能光伏电池基材上，并将其放置在包封玻璃上。然后将电池暴露在 UV- 臭氧下。

[0021] 制得的反向有机太阳能光伏电池使用的全部是溶液可处理的有机太阳能层并具有透明触点，使得较多的光透过所述反向有机太阳能光伏电池。对于具有四平方毫米 ($4mm^2$) 有效面积的单个电池，实现了 -1.3％的当前功率转换效率，并提供 0.39V 的开路电压和 0.46mA 的短路电流。

附图说明

[0022] 为了更全面地理解本发明，应当结合附图并参考如下详细说明，其中：

[0023] 图 1 描绘的是，利用喷枪穿过不锈钢阴影掩模 (shadow mask) 将改性 PEDOT:PSS 喷雾到基材上。将在 20psi 压力下的氮气用作载气。

[0024] 图 2 显示的是含有喷涂层的新型反向 OPV 电池的透视图。

[0025] 图 3 比较了新型反向 OPV 和利用常规底部朝上的结构制造的对照装置的电压对电流的曲线。

[0026] 图 4 是显示新型有机光伏电池在其接收具有能量 hv 的光子时的图。

[0027] 图 5 是显示电压对电流的图并显示了当不存在 Cs_3CO_3 层和存在 Cs_3CO_3 层但在不同旋转速率下时 Cs_3CO_3 层是如何影响反向电池的性能的。

[0028] 图 6 是显示具有 5%DMSO 的 PEDOT:PSS 在所示不同喷涂厚度下的透射光谱的图，厚度范围为 500nm ～ 1μm 且在 550nm 下的透光率为 60 ～ 60％。

[0029] 图 7 是显示对 ITO 与具有不同厚度的 m-PEDOT (改性 PEDOT:PSS) 的喷涂正极之间的透光率进行比较的图。

[0030] 图 8 显示出对 ITO 与具有不同厚度的 m-PEDOT（改性 PEDOT:PSS）的喷涂正极之间的薄层电阻的比较。

[0031] 图 9 显示了 200nm 的有源层 (P3HT:PCBM) 的透射光谱（具有实心正方形的黑线）和 600nm 的 m-PEDOT:PSS 层的透射光谱（具有实心圆形的灰线）。

[0032] 图 10 是显示电压对电流的图，表明了不同 m-PEDOT 层的组成是如何影响反向光伏电池的性能的。

[0033] 图 11 显示出在不同退火条件下在 AM1.5 太阳光照下测得的三种试验电池的 I-V 特征，所述不同退火条件为：在 120℃下（浅灰色圆形）或在 160℃下（黑色实心正方形）持续 10 分钟的 1 步退火；在 120℃下退火 10 分钟，随后在高真空下持续 1 小时，然后在 160℃下退火 10 分钟的 2 步退火（中等灰色三角形）。

[0034] 图 12 显示出在钨灯光照下图 5a 的三种试验电池的 IPCE。不同的退火条件为：在 120℃下（浅灰色圆形）或在 160℃下（黑色实心正方形）持续 10 分钟的 1 步退火；在 120℃下退火 10 分钟，随后在高真空下持续 1 小时，然后在 160℃下退火 10 分钟的 2 步退火（中等灰色三角形）。

[0035] 图 13 显示出反向太阳能阵列的装置体系结构的横断面视图，所述反向太阳能阵列显示为串联。

[0036] 图 14 显示出在各种退火条件下在 AM1.5 太阳光照下测得的 4 种反向喷涂太阳能阵列的 I-V 特征，所述不同退火条件为：在 120℃下（虚线）或在 160℃下（灰色细线）的 1 步退火和 2 步退火（黑色实心正方形）。这 3 个阵列使用 m-PEDOT750 作为正极。第四个阵列（黑色粗线）使用 m-PEDOT500 作为正极并在 160℃下退火。

[0037] 图 15 显示出在连续 AM1.5 太阳光照下反向太阳能阵列的 I-V 特征。在制造并包封阵列之后立即实施第一次测量（黑色虚线）。插图显示出喷涂试验电池（未包封）的 I-V 特征的时间依赖性。

[0038] 优选实施方案详述

[0039] 在反向几何形状中存在两种不同方法。一种方法完全不含 ITO，使用 Zimmermann 等人 (Zimmermann 等，ITO-free wrap through organic solar cells—a module concept for cost-efficient reel-to-reel production, Sol. Energy Mater. Sol. Cells91(2007)374－378) 的穿孔卷绕法（wrap-through）或使用 Kapton 箔和铝／铬的双层系统作为电子触点 (Manceau 等，ITO-free flexible polymer solar cells:from small model devices to roll-to-roll processed large modules, Org. Electron. 12(2011)566－574)，并通过 Krebs 等人 (Krebs, All solution roll-to-roll processed polymer solar cells free from indium-tin-oxide and vacuum coating steps, Org. Electron. 10(2009)761－768) 在 130μm 厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PEN) 基材上形成包含银纳米粒子的底部电极。另一种方法是在 ITO 上添加电子传输层以使其充当负极。已经在单个电池 (Huang 等，A Semi-transparent plastic solar cell fabricated by a lamination process, Adv. Mater. 20(2008)415－419; Yu 等，Efficient inverted solar cells using TiO_2 nanotube arrays, Nanotechnology19(2008)255202－255207; Li 等，Efficient inverted polymer solar cells, Appl. Phys. Lett. 88(2006)253503－253506; Zou 等，Metal grid/conducting polymer hybrid transparent electrode for

inverted polymer solar cells,Appl.Phys.Lett.96(2010)203301－203304;Waldauf 等 ,High efficient inverted organic photovoltaics using solution based titanium oxide as electron selective contact,Appl.Phys.Lett.89(2006)233517－233520;Zhou 等 ,Inverted and transparent polymer solar cells prepared with vacuum-free processing,Sol.Eng.Sol.Cells93(2009)497－500) 和太阳能模块 (Krebs 和 Norrman,Using light-induced thermocleavage in a roll-to-roll process for polymer solar cells,ACS Appl.Mater.Interfaces2(2010)877－887;Krebs 等 ,A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells:model studies,manufacture and operational stability studies,J.Mater.Chem.19(2009)5442－5451;Krebs 等,Large area plastic solar cell modules,Mater.Sci.Eng.B138(2007)106－111) 两者中对反向几何形状的 OPV 进行了研究,在所述 OPV 中,首先由改变后的 ITO 作为负极来建造装置。

[0040] 先前已经对利用喷雾技术的 OPV 单个电池进行了报道 (Weickert 等 ,Spray-deposited PEDOT:PSS for inverted organic solar cells,Sol.Energy Mater.Sol.Cells94(2010)2371－2374;Kim 等 ,Performance optimization of polymer solar cells using electrostatically sprayed photoactive layers,Adv.Funct.Mater.20(2010)3538－3546;Kim 等 ,Substrate heated spray-deposition method for high efficient organic solar cell:morphologyinspection,Jap.J.Appl.Phys.49(2010)01800－01804)。然而,所有这些工作都涉及使用高真空沉积和 / 或旋涂工艺。本发明是第一个通过喷雾制造的反向太阳能阵列。与基于旋涂和使用金属作为负极触点的大大限制太阳能电池的透明度并难以大规模制造的常规技术相比,新型喷雾技术同时解决了这两个问题。在期望基材 (能够为刚性和柔性) 上使用这种逐层喷雾技术,制造了薄膜有机太阳能阵列。该技术消除了与当前硅和无机薄膜光伏产品的制造相关的高真空、高温、低生产率和高成本问题。而且,该技术可用在任意类型的基材上,包括布和塑料。

[0041] 如本文中所使用的,“约”是指接近或几乎等于,在数值或范围所涉及的上下文中是指数值的 ±15%。

[0042] 如本文中所使用的,“基本”是指大体上,如果明确不是全部,则是指非常接近而差别不明显。

[0043] 本文中所述用于喷雾的所有掩模都通过 Towne Technologies,Inc. 定制。

[0044] 使用连接到单色仪 (Newport Oriel Cornerstone1/4m) 的 250W 的钨卤素灯,对装置的光电转换效率 (IPCE) 或外量子效率 (EQE) 进行测量。

[0045] 通过连接有 Keithley2000 万用表的 UV 增强的硅检测器对光电流进行检测。在相同光学设置下实施有源层的透射光谱分析。

[0046] 实施例 1

[0047] 将铟锡氧化物 (ITO) 以及普通薄层电阻为 4 ～ 10Ω / 平方的Corning®低碱土金属硼铝硅酸盐玻璃基材 (Delta Technology,Inc.) 预切割成 4”×4”,并使用正性光致抗蚀剂 Shipley1813 来形成图案,在 4500rpm 下旋涂所述正性光致抗蚀剂并在 90℃下在热板上软烘干 3 分钟。然后,将结构曝光于使用设置为 25W 的恒定强度模式的 UV 灯下并持续 1.4 秒。使用 Shipley MF319 将结构显影约 2.5 分钟,用水漂洗,并在 145℃下硬烘干 4 分钟。

用丙酮和棉花将所有过量的光致抗蚀剂除去。在 100℃下利用 20%HCl 和 7%HNO_3 的溶液对基材蚀刻 5 ～ 11 分钟。将结构从蚀刻剂中取出并使用丙酮、随后使用异丙醇用手进行清洁。使用 UV- 臭氧对所述结构进一步进行清洁并持续至少 15 分钟。

[0048] 通过制备 0.2 重量 %(2mg/mL) 的 Cs_2CO_3(Aldrich) 在 2- 乙氧基乙醇中的溶液，并将所述溶液搅拌 1 小时，制备了 Cs_2CO_3 界面缓冲层。选择 Cs_2CO_3 以将 ITO 的功函降低至接近 4.0eV，从而用作负极。在距离约 7 ～ 10 厘米的地方使用设置为 20psi 的 N_2 通过喷涂向基材施加层。然后在 N_2 手套箱 (MBraun MOD-01) 中在 150℃下将所述产物退火 10 分钟。

[0049] 通过将二氯苯中 20mg/mL 的分开的聚 (3- 己基噻吩)(P3HT ;Riekie Metals, Inc., Lincoln, NE ;平均分子量为 42000 且区域规整度大于 99%) 和 6,6- 苯基 C61 丁酸甲酯 (PCBM, C_{60}, Nano-C, Inc., Westwood, MA ;纯度为 99.5%) 溶液进行混合，制备了有源层溶液。将两种溶液在 60℃下在热板上搅拌 24 小时，然后以 1:1 的比例将溶液混合在一起。在 60℃下将混合物搅拌另外 24 小时，制得 10mg/mL 的最终溶液。

[0050] 在距离约 7 ～ 10 厘米的地方使用设置为 30psi 的 N_2 通过喷涂，制备了活性涂层。首先在结构上喷涂多个轻层，每次喷涂约 600 ～ 900μm。然后施加最终的厚的连续涂层以完成具有约 200 ～ 300nm 最终层厚的有源层涂布。使用具有 DCB 的棉布将过量物质从基材上擦去。然后在异丙醇中利用棉布对基材进行擦拭。然后在真空下在前室中将基材干燥至少 12 小时。

[0051] 将 kovar 阴影掩模对准位置并轻拍在基材上。然后使用木制销子对串联连接位置进行擦拭。

[0052] 使用改性的聚 (3,4) 亚乙基二氧基噻吩 (PEDOT) 和聚苯乙烯磺酸酯 (PSS) 的溶液 (PEDOT:PSS ;Baytron500 和 750, H.C. Starck GmbH., Munich, Germany) 制备了正极缓冲层。对 PEDOT:PSS 进行稀释并通过 0.45μm 的过滤器进行过滤。将这种过滤的 PEDOT:PSS 溶液与 5 体积 % 的二甲亚砜混合并在室温下搅拌，随后超声波处理 1 小时以形成改性的 PEDOT:PSS(mPED)。所述溶液 PEDOT:PSS，当单独使用时，具有相对低的电导率，这降低装置的性能。通过对 PEDOT:PSS 掺杂二甲亚砜，提高其电导率。

[0053] 将掩模 2 放置在含有正极 10、界面层 40 和有源层 30 的电池上。通过将基材 / 掩模放置在 90℃的热板上，制备了 mPED 涂层。在距离约七至十厘米 7 ～ 10cm 的地方使用设置为 30psi 的氮气 (N_2) 作为载气，利用喷雾装置 3 对基材 / 掩模进行喷涂，如图 1 中所示。施加喷雾 4 的多个轻层，直至达到最终厚度。然后将基材从热板移走并除去掩模。小心，以避免将 mPED 与掩模一起除去。

[0054] 然后使基材经历高真空 (10^{-6}Torr) 并持续 1 小时，这提高了具有喷涂的有源层的装置的性能 (Lim 等 , Spray-deposited poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)top electrode for organic solar cells, Appl. Phys. Lett. 93(2008)193301 - 193304)。在真空之后，在 120℃下对装置退火 10 分钟。然后在相同条件下将真空和退火步骤重复第二次。最后通过将银漆施加到装置触点上或施加 UV 固化密封剂 (EPO-TEK OG142-12 ;Epoxy Technology, Inc., Billerica, MA)，并使得油漆干燥，对基材进行包封。然后将包封的玻璃切口并使用丙酮和异丙醇用手进行清洁，随后 UV- 臭氧清洁至少 15 分钟。然后，将包封的玻璃与少量 UV 固化环氧树脂和漆刷一起放入手套箱中。利用漆刷将 UV 固化环氧树脂涂布到包封玻璃的边缘。然后，将所述装置反转并放置在

包封玻璃的顶上。然后将装置暴露在 UV- 臭氧下并持续 15 分钟以固化所述包封环氧树脂。

[0055] 如图 2 中所解析看到的，使用上述方法制造了反向有机光伏电池 1。反向光伏电池 1 由活性材料的不同层和在基材 5 上建造的端子（正极和负极）构成。将在本实例中由 ITO 构成的正极 10 喷涂在基材 5 上以形成从基材 5 的第一组边缘突出的“ ”图案。界面缓冲层 40 覆盖正极 10，最外部边缘除外，如图 2 中所示。对界面缓冲层的组分进行选择以提供梯度用于电荷穿越界面，与有机半导体的常规 p-n 结接近，由此提供更高效率的异质结。示例性界面层由 Cs_2CO_3、ZnO 或氧化钛构成。将有源层 30 直接布置在界面缓冲层 40 的顶上，且使用聚 (3- 己基噻吩）和 6,6- 苯基 C61 丁酸甲酯制备所述有源层 30。以类似于负极但是垂直于负极的方式，将正极 20 布置在有源层上。示例性正极材料包括掺杂有二甲亚砜的 PEDOT:PSS。发现完全包封的 4μm×4μm 的阵列具有超过 30% 的透明度。

[0056] 将所述装置相对于对照装置进行了分析，所述对照装置通过热蒸发利用常规使用金属负极的底部朝上的结构制造。在该阶段，新型反向电池的 PCE(1.3%) 比对照装置的 PCE(3.5%) 小，如图 3 所示。

[0057] 实施例 2

[0058] 对光伏电池进行了试验以确定其光电发电。将有机光伏电池暴露在具有能量 hv 的光子下，如图 4 中所示。在功率转换效率 (PCE) 计算中未对与标准太阳光谱失配的光谱进行校正。

[0059] 在 100mW/cm^2 的 AM1.5 辐照度下使用 Newport1.6KW 的太阳模拟器，对太阳能阵列的电流 - 电压 (I-V) 进行了表征。为了使得多电池阵列具有良好的基准点，反向单电池实验装置，由在 1”×1”基材上的四个等同的小电池 (4mm^2) 构成，并使用 m-PEDOT500 作为正极。图 5 显示了 Cs_2CO_3 层是如何影响反向电池的性能的。不具有 Cs_2CO_3 的对照电池（黑色圆形）表现得几乎和电阻器一样具有可以忽略的 V_{oc}(0.03V)。性能下降是由于与负极的非欧姆接触造成的，同时横跨有源层的内建电场下降。为了更好地控制厚度，将 Cs_2CO_3 旋涂在这些装置中清洁的 ITO 基材上。如图 5 中所示，在 5000rpm 旋转速率下实现了 Cs_2CO_3 层的最佳厚度。在 7000rpm 的更高速率下，由于 Cs_2CO_3 层不连续的事实而导致所述装置效率下降。还注意到了，通过 AFM 拓扑法测量的最佳厚度为10～15 Å。

[0060] ITO 通常具有～ 4.9eV 的功函，并传统用作典型 OPV 装置中的正极。先前已经报道，通过在反向 OPV 单个电池中添加电子传输层如 ZnO(Zou 等，Metal grid/conducting polymer hybrid transparent electrode for inverted polymer solar cells, Appl. Phys. Lett. 96(2010)203301 - 203304)、TiO_2(Huang 等，A Semi-transparent plastic solar cell fabricated by a lamination process, Adv. Mater. 20(2008)415 - 419; Yu 等，Efficient inverted solar cells using TiO_2nanotube arrays, Nanotechnology 19(2008)255202 - 255207; Li 等，Efficient inverted polymer solar cells, Appl. Phys. Lett. 88(2006)253503 - 253506)、PEO(Zhou 等，Inverted and transparent polymer solar cells prepared with vacuum-free processing, Sol. Eng. Sol. Cells93(2009)497 - 500) 以 及 Cs_2CO_3(Huang 等，ASemi-transparent plastic solar cell fabricated by a lamination process, Adv. Mater. 20(2008)415 - 419; Yu 等，Efficient inverted solar cells using TiO_2nanotube arrays, Nanotechnology19(2008)255202 - 255207; Li 等，Efficient inverted polymer solar cells, Appl. Phys. Lett. 88(2006)253503 -

253506) 对 ITO 的功函进行调节。先前报道显示，Cs_2CO_3 能够将 ITO 的功函降低至 3.3eV。通过在 5000rpm 下旋涂具有 0.2% 的 Cs_2CO_3 的 2- 乙氧基乙醇溶液并持续 60 秒，在 ITO 上形成 Cs_2CO_3 非常薄的层(～10Å)。已经报道，在 Cs_2CO_3 与 ITO 之间可以产生偶极层。偶极矩有助于降低 ITO 的功函，使得 ITO 充当负极。

[0061] 为了评价 ITO/Cs_2CO_3 负极的有效功函，制造了对照装置，其具有沉积在玻璃基材上的 100nm 的铝负极，同时具有以与上述 ITO/Cs_2CO_3 负极构造相同的方式制造的有源层和 m-PEDOT 层。由于铝不透明，所以对于铝对照负极装置和 ITO/Cs_2CO_3 负极装置使用相同的光照条件，通过从 m-PEDOT 侧进行光照，测量了在两种装置中的 I-V。铝负极对照装置的 V_{oc} 为 0.24V，而在 7000rpm 下旋转的 ITO/Cs_2CO_3 负极装置的 V_{oc} 为 0.36V，如图 5 中所示。由于铝的功函为 4.2eV，所以这表明，ITO/Cs_2CO_3 的有效功函接近 4.1eV。

[0062] 实施例 3

[0063] 对 PEDOT:PSS 的不同组成进行了分析以确定最佳的有源层构成。以类似于实施例 1 中所述利用 5%DMSO 改性的 PH-500 的方法，制备了光伏电池。使用不同厚度的有源层，在不同波长下测量了喷涂 mPEDOT 的透射光谱，如图 6 中所示。图 7 和 8 显示了喷涂的 m-PEDOT 层的厚度是如何影响其透光率和薄层电阻的。使用连接到单色仪 (Newport Oriel Cornerstone1/4m) 的 250W 的钨卤素灯，对透光率进行了测量。选择 ITO 作为用于比较的参考。在约 100nm 厚度下，m-PEDOT 的透光率为约 80%，与 ITO 的大致相当，如图 7 中所示。使用标准四点探针测量 (Van Zant, Microchip Fabrication, McGraw-Hill, New York, ISBN0-07-135636-3, 2000, pp. 431 - 2; van der Pauw, A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape, Philips Tech. Rev. 20(1958)220 - 224)，对 m-PEDOT 的薄层电阻进行了测量。如同所预期的，电阻随厚度的增大而下降，这与主体模型（bulk model）一致，如图 8 中所示。

[0064] 这两个参数（透光率和薄层电阻）对于评价将 m-PEDOT 用作触点以代替常规金属触点的可行性是重要的。透明度和电阻之间的权衡考虑是另一个重要的制造参数。在约 600nm 的厚度下制造了当前的阵列，其具有 70Ω / 平方的中等电阻和约 50% 的透光率。

[0065] 对有源层 (P3HT:PCBM, 200nm) 和 600nm 的 m-PEDOT 正极的透射光谱进行了比较，如图 9 中所示。在 m-PEDOT 正极上进行喷涂之后，在整个光谱范围内的总透光率显示出从 73% 降至 31%。

[0066] 使用利用 5%DMSO 改性的不同 PEDOT 组合物 (PH-500 和 PH-750)，制造了光伏电池。其余程序遵循实施例 1 中所提供的，并按上述测量了性能。如图 10 中所示，PH-750 的性能显示了强的初始电流，其随电压的升高而降低。相反，PH-500 在较低电压下性能差，但在较高电压下比 PH-750 好。

[0067] 实施例 4

[0068] 已经显示，退火是提高有机太阳能电池性能的最重要因素。除了在 120℃下退火 10 分钟的一步退火、在 160℃下退火 10 分钟的一步退火或在 120℃下退火 10 分钟随后在高真空下持续 1 小时并然后在 160℃下退火 10 分钟的两步退火之外，按上述制备了光伏电池。图 11 和 12 显示了不同退火条件下的三种反向试验电池之间的电流 - 电压 (I-V) 和光电转换效率 (IPCE) 或外量子效率 (EQE) 的比较。选择这种退火条件背后的原理是对退火温度和温度分布两者进行实验。图 11 显示，在 120℃下的 1 步退火在试验电池中提供了最

佳效果，在强度为 100mW/cm^2 的 AM1.5 太阳光照下 V_{oc}=0.48V、I_{sc}=0.23mA、FF=0.44 且功率转换效率 (PCE) 为 1.2%。在 160℃下的第二退火步骤使得装置的性能变差，主要是因为膜形态的不利变化造成，这在 AFM 图像中得以确认，数据未显示。在 160℃下 1 步退火的 PCE 处于在 120℃下 1 步退火与 2 步退火的 PCE 之间，但是所述装置具有最差的 FF。表 1 列出了这三种试验电池的 I-V 特征的细节。

[0069] 表 1. 在各种退火条件下试验电池 I-V 特征的比较

[0070]

试验电池号	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	退火条件
1	0.28	0.48	0.26	0.86	160℃，10 分钟
2	**0.23**	**0.48**	**0.44**	**1.2**	120℃，10 分钟
3	0.16	0.30	0.35	0.43	2 步

[0071] 在图 12 中，IPCE 测量显示，2 步退火比 1 步退火差，这与未显示的 I-V 测量一致。看起来，在 160℃和 120℃下退火的电池的 PCE 与 IPCE 之间存在某些不一致性，因为与在 120℃下退火相比，在 160℃下退火的电池具有较高的 IPCE，但具有较低的 PCE。在源自钨灯的光照下完成了 IPCE 测量，而在太阳模拟器下完成了 I-V 测量，后者与钨灯的光谱不同。然而，IPCE 的积分应与 I_{sc} 成比例。通过在 160℃下的 1 步退火制备的装置，尽管具有较小的功率转换效率，但实际比在 120℃下退火的装置 (0.23mA) 具有更大的 I_{sc} (0.28mA)。在 160℃下 IPCE 的积分对 120℃下 IPCE 的积分之比为约 1.3，相同装置的 I_{sc} 之比为 1.2。不限制于任何理论，所述轻微的差别还可能是因为电池在强光照 (IV) 和弱光照 (IPCE) 下的行为不同的事实而造成的。通常，在高的光强度下（太阳模拟器）发生双分子 (BM) 复合 (Shaheen 等，2.5%efficient organic plastic solar cells，Appl. Phys. Lett. 78(2001)841 - 843)，这意味着，具有较显著 BM 复合的电池在诸如源自太阳模拟器的高强度光照下性能较差。有可能在 160℃下退火的电池比在 120℃下退火的电池受到 BM 复合的影响更大，因为与未示出的较粗糙的形态相关的较多的陷阱（trap）充当了复合中心。还能够将相同的机制用于解释，在图 11 和 12 中，在 160℃下退火的装置与 2 步退火的装置的 IPCE 之差比其 I_{sc} 之差大的原因。

[0072] 在 120℃ (b) 下的 1 步退火显示，膜的粗糙度改进且 P3HT 和 PCMB 的相分离最佳，这解释了使用这种退火曲线的装置的性能好的原因，如图 11 和 12 中所示。通过 2 步退火的装置具有最平滑的膜，但是相分离非常不明显。这表明，在 160℃下的第二退火之后 P3HT 链和 PCBM 分子之间相互渗透的更多，并形成小得多的纳米域，这对域之间的电荷传输是有利的 (Kline 和 McGehee，Morphology and charge transport in conjugated polymers，J Macromol. Sci. C:Polym. Rev. 46(2006)27 - 45)。然而，光生载流子的复合会增多，因为缺乏单独的电子和空穴的通道，这是在实施 2 步退火之后的装置的性能比在 120℃下实施第一退火之后的性能差的原因，如图 11 和 12 中所示。在 160℃的较高温度下的 1 步退火导致最粗糙的膜（甚至比原先制备的装置粗糙），且 P3HT 相和 PCBM 相难以区分。这种粗糙膜也进一步影响有源层与 m-PEDOT 之间的界面，导致装置的 FF 差，如图 11 和 12 中所示。

[0073] 实施例 5

[0074] 已经显示，太阳光照将太阳能阵列的效率提高高达 250%。在 AM1.5 的辐照度下利用所述阵列观察到了 1.80% 的装置效率。我们的初步数据已经显示，在光照下性能的提高仅发生在喷涂装置上，在通过旋涂制备的装置上不发生。这意味着，利用我们的喷涂技术制备的太阳能电池在太阳光下发挥了更好的性能，这对于太阳能应用是有利的。

[0075] 通过形成 50 个单独的反向电池，各个的有效面积为 60mm^2，并使用 m-PEDOT750 或 m-PEDOT500 作为半透明正极，制备了太阳能阵列。利用 10 个电池串联成一排以提高电压并并联五排以提高电流的方式构造所述阵列。使用有机层配置来连接相邻的电池，如图 13 中的横断面所示。

[0076] 按上述对阵列的特征进行了试验。利用 AM1.5 的太阳光照，对使用上述实施例 4 中所述的不同退火条件制备的四个阵列的 I-V 进行了测量，参见图 14。清楚的是，在低温 (120℃) 下的 1 步退火提供了最差的结果，2 步退火显示，在 160℃的第二高温退火之后 I-V 特征 (V_{oc}、J_{sc}、FF 和 PCE) 提高。在高温 (160℃) 下的 1 步退火提供了最好的 V_{oc}，2 步退火获得了最高的 J_{sc}。在正极方面，m-PEDOT500 似乎提供比 PEDOT750 高的 V_{oc}，如表 2 中所示。然而，在 2 步退火和在 160℃下的 1 步退火之间的 PCE 相差不大，这与试验装置的结果相反，参见图 11 和 12。我们认为，阵列的退火持续时间可能太短，因为其面积大得多并含有多得多的材料。为发现最佳的装置制造条件，还在进一步研究退火温度、持续时间和温度分布之间的相互影响。

[0077] 表 2. 在各种退火条件下阵列的 I-V 特征的比较

[0078]

阵列号	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	退火条件	m-PEDOT
1	17.0	3.9	0.30	0.68	2步	750
2	11.5	4.0	0.39	0.62	2步	750
3	6.30	2.8	0.37	0.22	2步	750
4	13.0	4.0	0.33	0.56	160℃，10分钟	750
5	15.0	5.2	0.33	0.86	160℃，10分钟	500
6	12.0	5.8	0.30	0.70	160℃，10分钟	500
7	11.1	5.2	0.35	0.67	160℃，10分钟	500

[0079] 喷涂有源层的涂层数 :5 个轻层和 2 个重层

[0080] 喷涂 PEDOT:PSS 层的涂层数 :6 ～ 7 个轻层和 5 个重层

[0081] 喷涂 Cs_2CO_3 层的涂层数 :1 个轻层

[0082] 关于反向有机光伏电池，发现了有趣的现象，将其称作“光退火”，参见图 15。在源自太阳模拟器的恒定光照下，在取决于装置的 10 分钟到几小时的时间之后，I-V 特征突然变化。例如，图 15 中所示的太阳能阵列要求约 15 分钟以“光退火”，并在光照下在 2.5 小时之后达到最大 PCE。I_{sc} 发生最显著的变化，在 2.5 小时之后从 17mA 达到超过两倍的 35mA。V_{oc} 的变化小，从 4.0 变为 4.2V，且阵列的最大 PCE 为 1.80%。表 3 列出了其他 I-V 特征的变化。

[0083] 表 3. 在太阳光照下阵列的 I-V 特征的变化

时间	I_{sc}(mA)	V_{oc}(V)	FF	η(%)
第1天				
-0分钟	17	4.0	0.30	0.68
-12分钟	28	4.2	0.35	1.40
-150分钟	35	4.2	0.37	1.80
第2天				
-0分钟	18	4.2	0.35	0.88
第3天				
-0分钟	15	4.4	0.29	0.64
-120分钟	27	4.8	0.38	1.68

[0084]

[0085] 还应注意，I_{sc} 的这种突然增大伴随有在 I-V 曲线上的特征性“摆动”(wiggling)。不限制于任何具体理论，几种机制可解释这些现象。第一种机制是，由于光波干涉造成光强在有源层内的再分布。密封剂环氧树脂受热并软化，导致包封玻璃与装置之间的距离发生变化，导致光损耗变小。因此，短路电流 I_{sc} 增大。图 15 中的插图支持这种机制，所述插图显示了未包封的喷涂试验电池的快速衰退。包封也有助于降低氧化并减缓有机太阳能电池效率的衰退。第二种机制是有源层的光退火改善了装置的形态并消除了一部分薄弱点（烧毁了短处），由此提高 I_{sc} 和 FF。还可能 PCMB 渗入聚合物链之间的空隙中，产生更好的相分离 (Geiser 等，Poly(3-hexylthiophene)/C_{60}heterojunction solar cells:implication of morphology on performance and ambipolar charge collection,Sol.Eng.Sol.Cells92(2008)464－473)。随着温度的下降，聚合物链返回其原始构型，且 I-V 曲线返回其原始形态，表现出某种类型的热滞后效应。第三种机制是因为先前深度捕获的载流子（即极化子）的热活化，导致在较高温度下光电流增大 (Graupner 等，Shallow and deep traps in conjugated polymers of high intrachain order,Phys.Rev.B54(1996)7610－7613;Nelson,Organic photovoltaic films,Curr.Opinion Solid State Mater.Sci.6(2002)87－95)。I-V 数据的摆动显示了膜形态的不均匀性，且装置性能的总体提升是在有源层中先前捕获的电荷得以释放的结果。这种观察与常规对有机太阳能电池的认识相反，有机太阳能电池通常显示在太阳光照下的劣化 (Dennler 等，A new encapsulation solution for flexible organic solar cells,Thin Solid Films 511－512(2006)349－353)。令人惊奇的是，这种在光照下性能的增强仅在喷涂装置中发生，在通过旋涂制备的装置中不发生。鉴于此，使用喷涂技术制备的太阳能电池在太阳光下发挥的性能更好，这对太阳能的应用是明显有利的。热退火对于提高装置的 PCE 是重要的。而且，小的单个电池和由 50 个电池构成的大的太阳能阵列的最佳退火条件不同。对装置的光学性质、电子特性和形态性质的系统研究揭示了纳米形态对装置功率转换效率的影响。而且，光退火，即在太阳辐照度下太阳能电池的 PCE 提高超过 2 倍并具有滞后模式，与通常理解的在太阳光下有机太阳能电池劣化相反。仅在喷涂太阳能电池或阵列中观察到光退火的事实，为大规模、低成本溶液基太阳能应用提供了有利的方案。

[0086] 在前面的说明书中，所公开的所有文献、法案或信息不代表确认其任意组合的文

献、法案或信息是公众可获得的、公众已知的、本领域普通知识的一部分，或者在优先权日期时已知用于解决任意问题。

[0087] 以上引用的所有出版物的公开内容，各自以其完整形式，在与通过单独参考将各个并入的相同程度下，通过参考明确并入本文中。

[0088] 尽管已经描述并显示了有机光伏电池的具体实施方案以及制造光伏电池的方法，但是本领域技术人员应清楚，在不背离本发明的宽泛主旨和原理的条件下可作出变化和改变。还应理解，权利要求书旨在覆盖本文中所述发明的所有一般和具体特征，以及本发明范围的、或者从语言上讲落在本发明范围内的所有陈述。

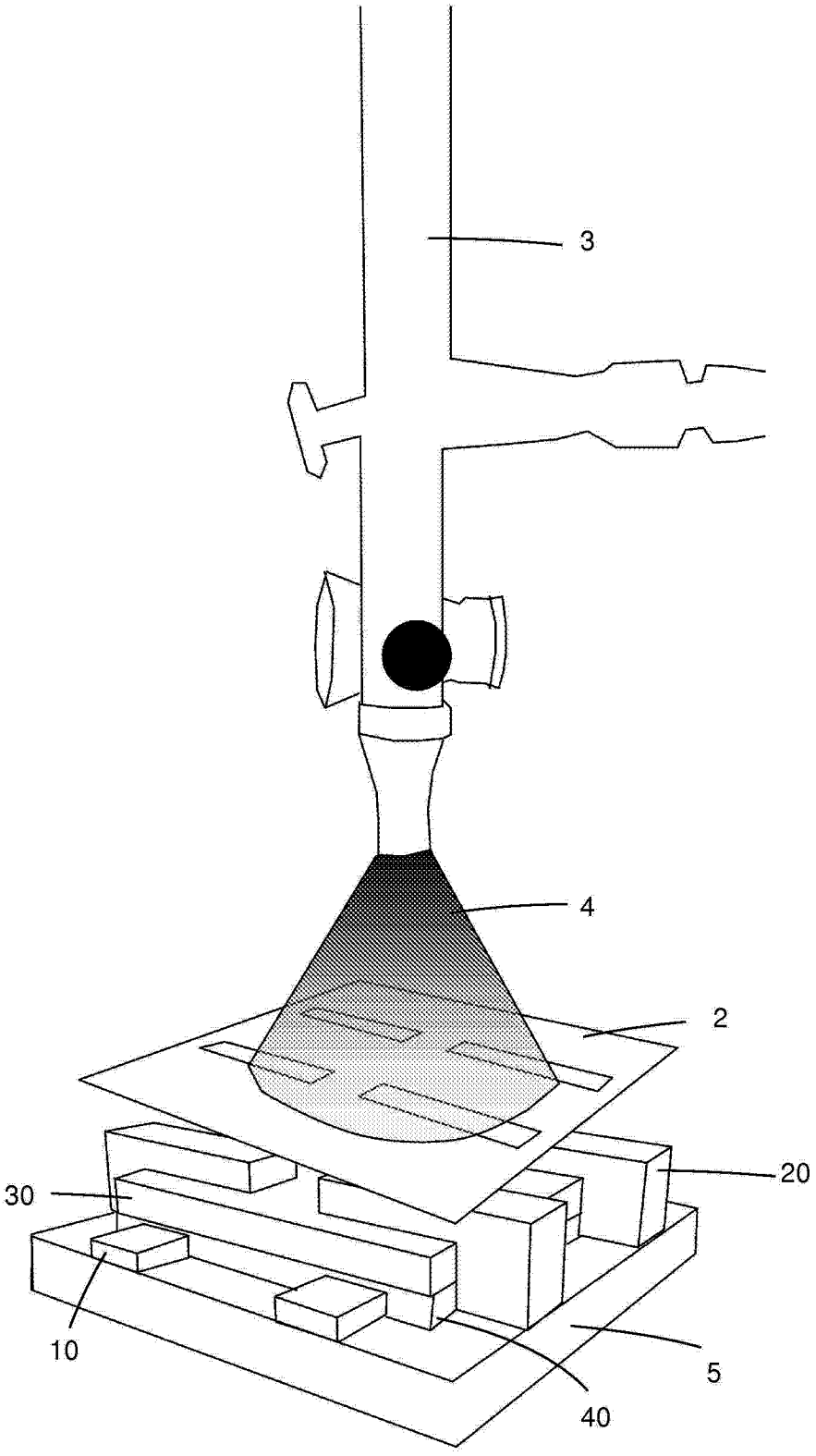


图 1

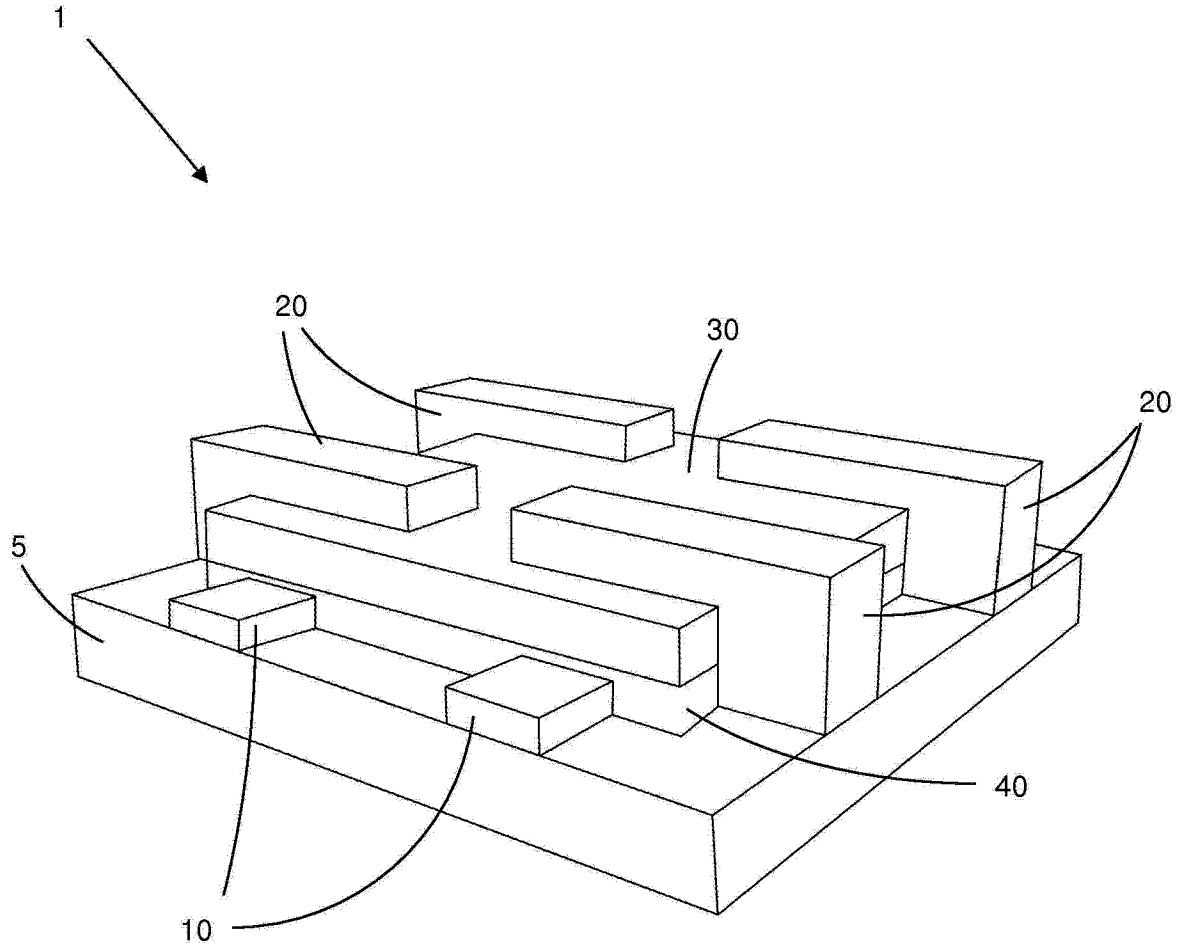

1
20
30
20
5
40
10

图 2

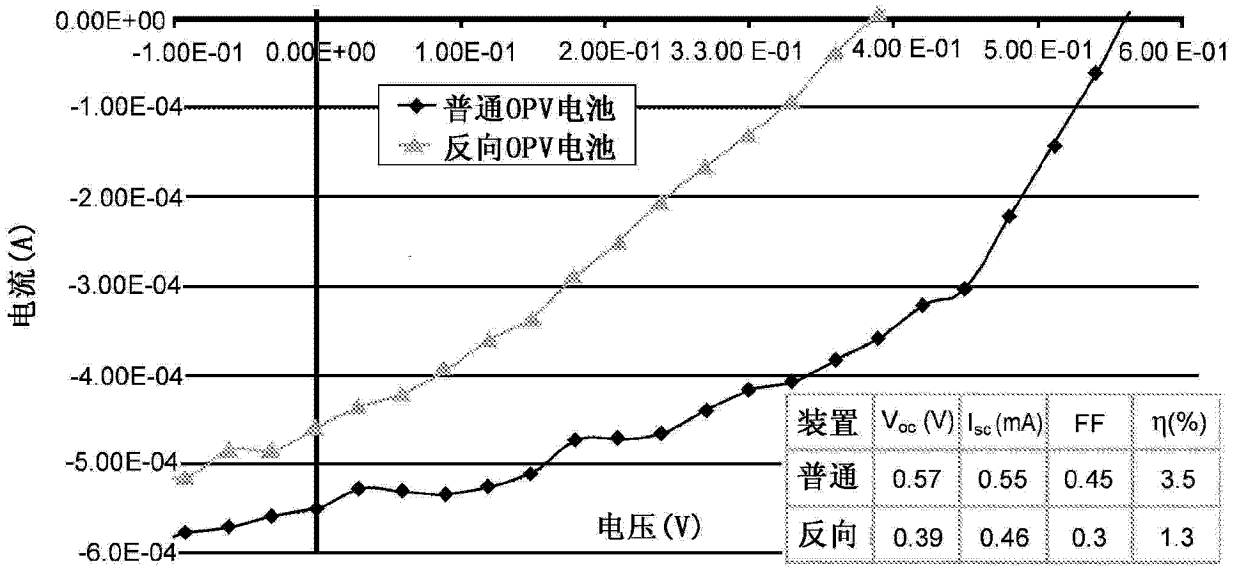

0.00E+00
-1.00E-01
0.00E+00
1.00E-01
2.00E-01
3.3.00 E-01
4.00 E-01
5.00 E-01
6.00 E-01
-1.00E-04
-2.00E-04
-3.00E-04
-4.00E-04
-5.00E-04
-6.0E-04
电流(A)
普通OPV电池
反向OPV电池
电压(V)
装置 | Voc (V) | Isc (mA) | FF | η(%)
普通 | 0.57 | 0.55 | 0.45 | 3.5
反向 | 0.39 | 0.46 | 0.3 | 1.3

图 3

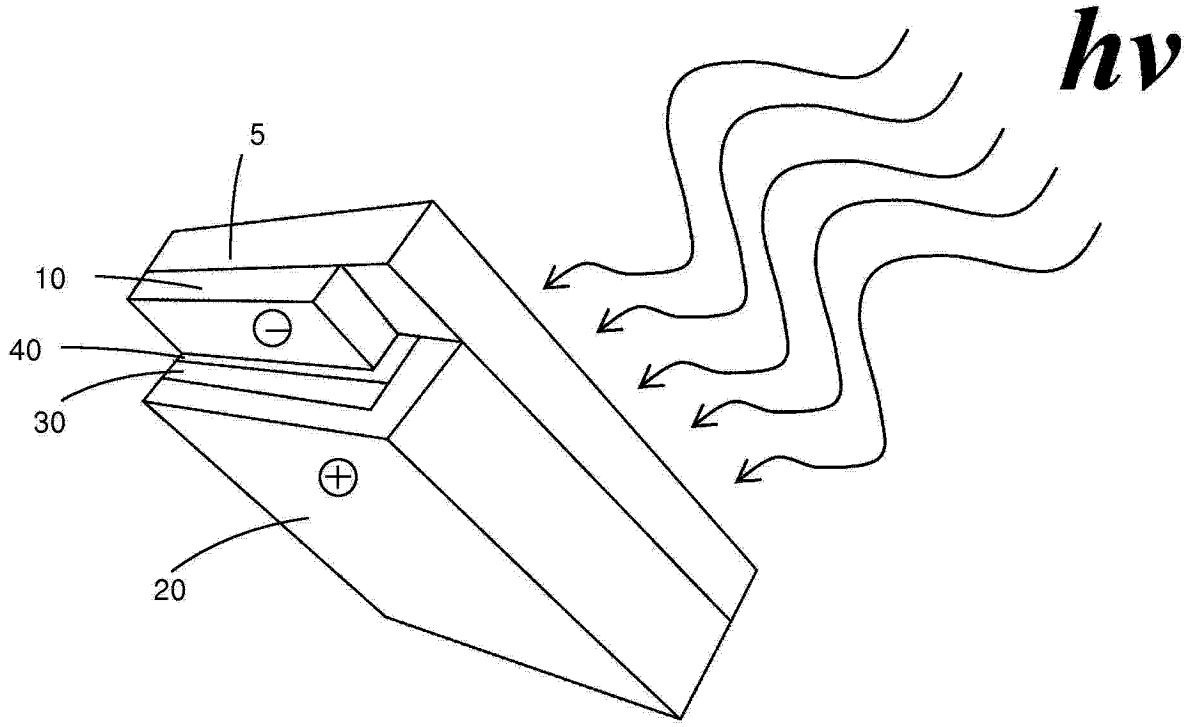

hv
5
10
40
30
20

图 4

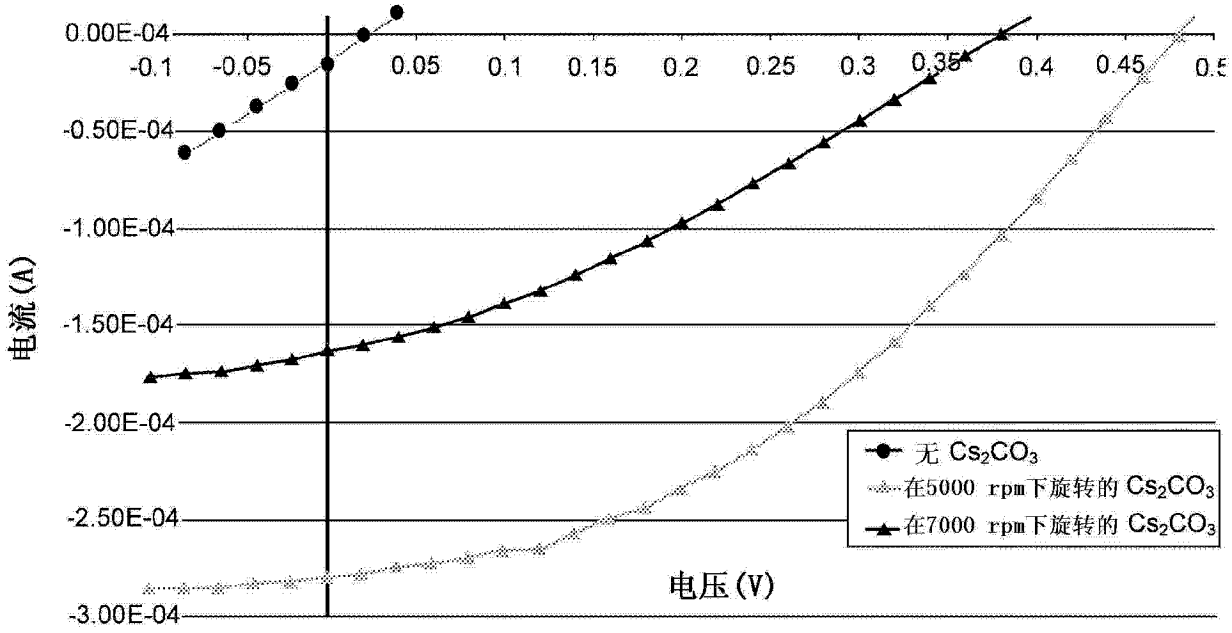

0.00E-04
-0.50E-04
-1.00E-04
-1.50E-04
-2.00E-04
-2.50E-04
-3.00E-04
-0.1
-0.05
0.05
0.1
0.15
0.2
0.25
0.3
0.35
0.4
0.45
电流(A)
电压(V)
无 Cs2CO3
在5000 rpm下旋转的 Cs2CO3
在7000 rpm下旋转的 Cs2CO3

图 5

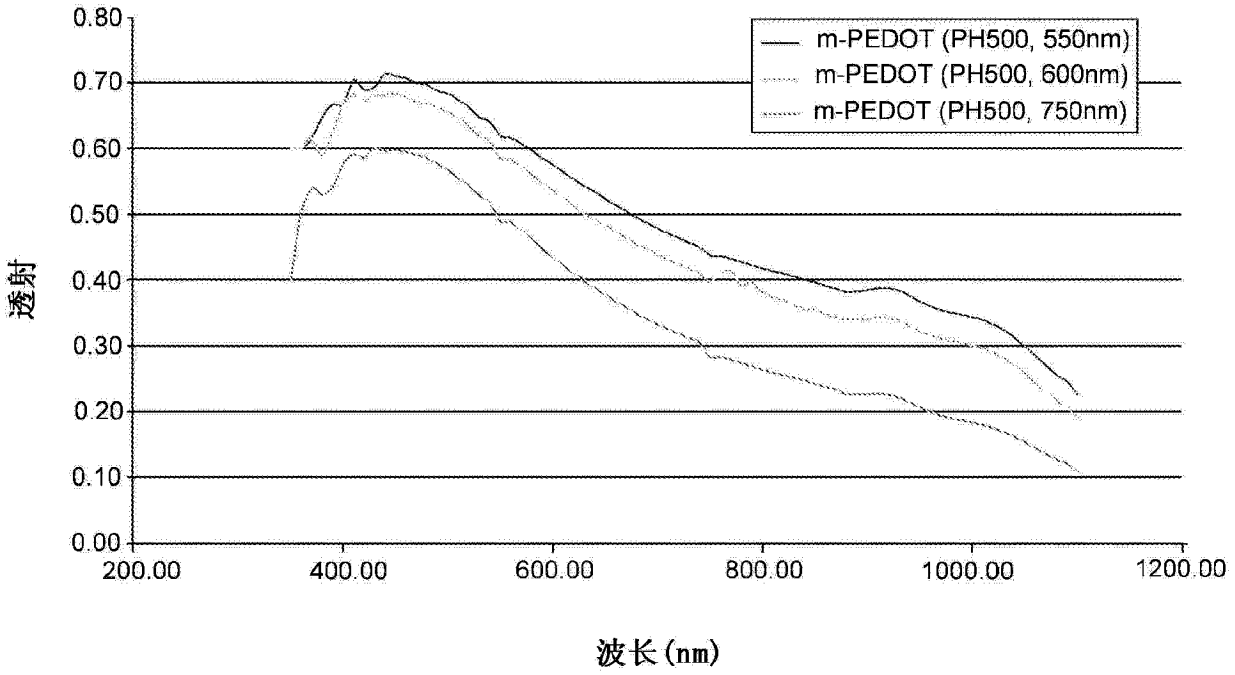

m-PEDOT (PH500, 550nm)
m-PEDOT (PH500, 600nm)
m-PEDOT (PH500, 750nm)
0.80
0.70
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0.00
透射
200.00
400.00
600.00
800.00
1000.00
1200.00
波长(nm)

图 6

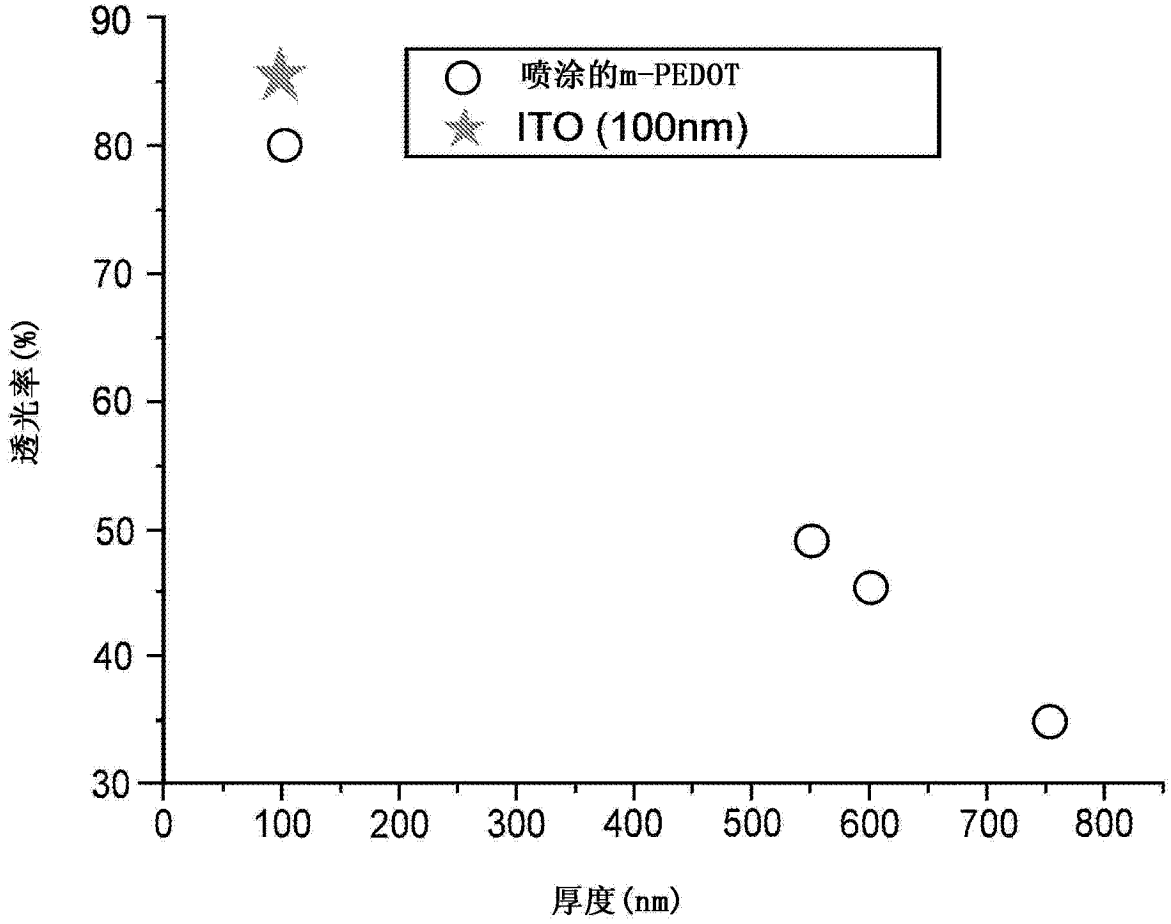

喷涂的m-PEDOT
ITO (100nm)
透光率(%)
厚度(nm)
90
80
70
60
50
40
30
0
100
200
300
400
500
600
700
800

图 7

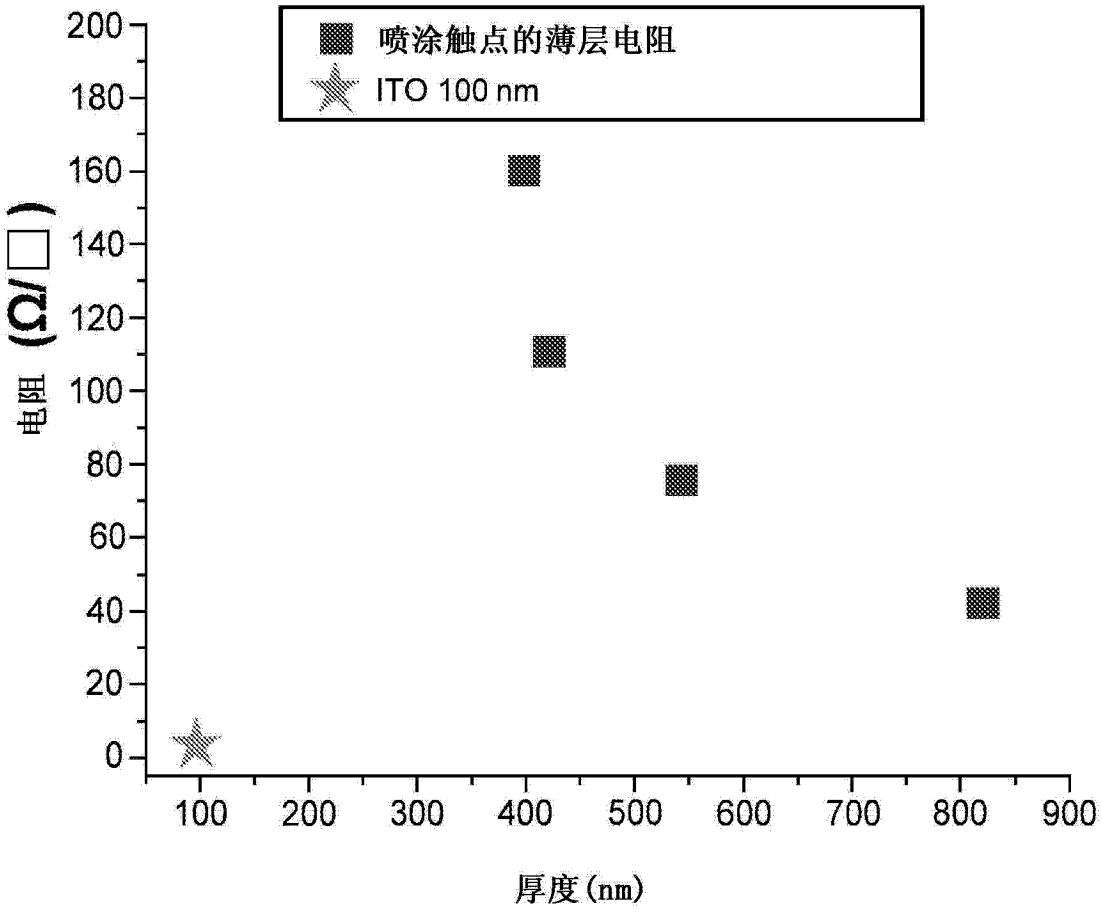

喷涂触点的薄层电阻
ITO 100 nm
电阻 (Ω/□)
厚度(nm)
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900

图 8

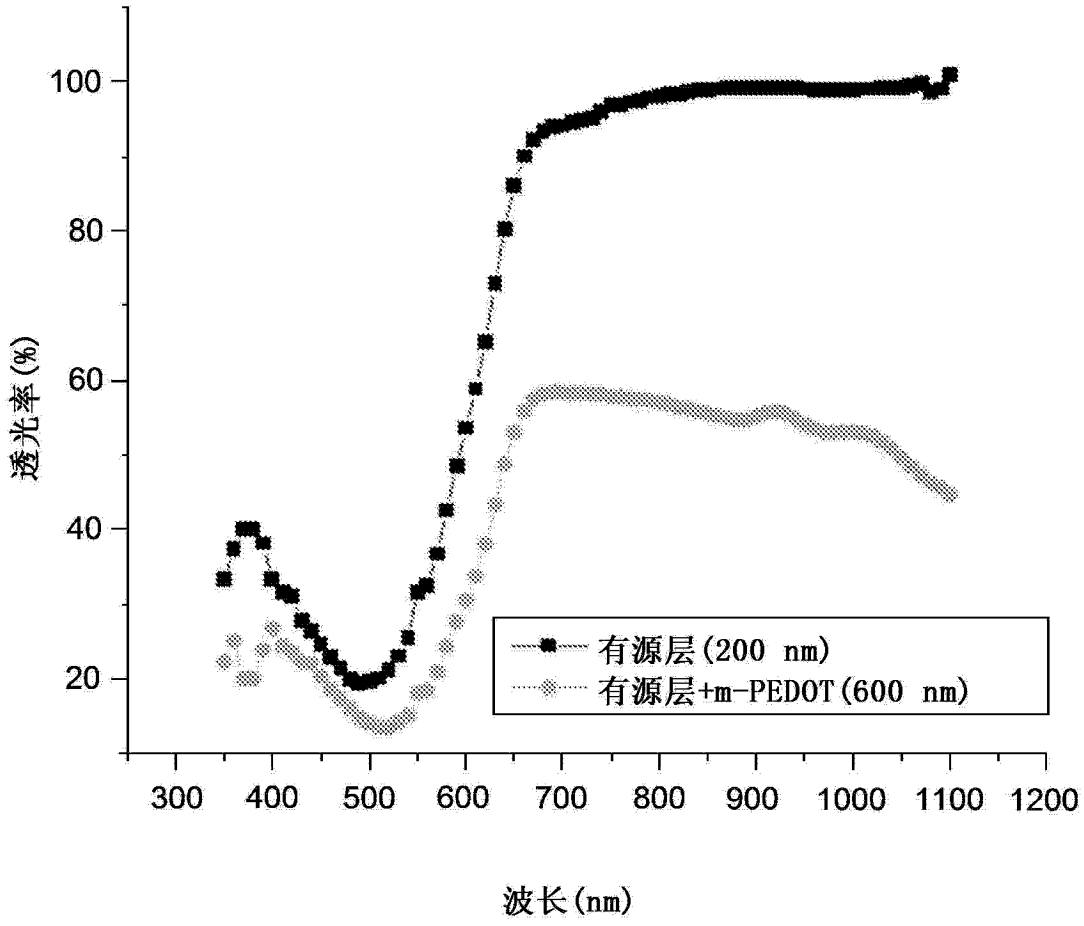

100
80
60
40
20
透光率(%)
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
波长(nm)
有源层(200 nm)
有源层+m-PEDOT(600 nm)

图 9

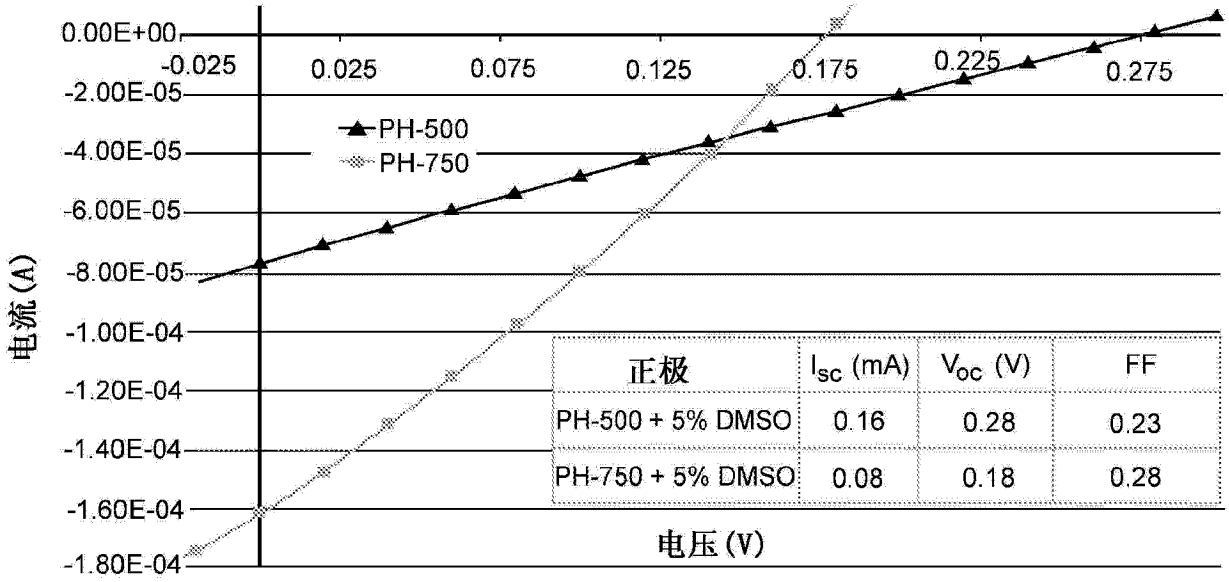

0.00E+00
-2.00E-05
-4.00E-05
-6.00E-05
-8.00E-05
-1.00E-04
-1.20E-04
-1.40E-04
-1.60E-04
-1.80E-04
电流(A)
-0.025
0.025
0.075
0.125
0.175
0.225
0.275
电压(V)
PH-500
PH-750
正极 | Isc (mA) | Voc (V) | FF
PH-500 + 5% DMSO | 0.16 | 0.28 | 0.23
PH-750 + 5% DMSO | 0.08 | 0.18 | 0.28

图 10

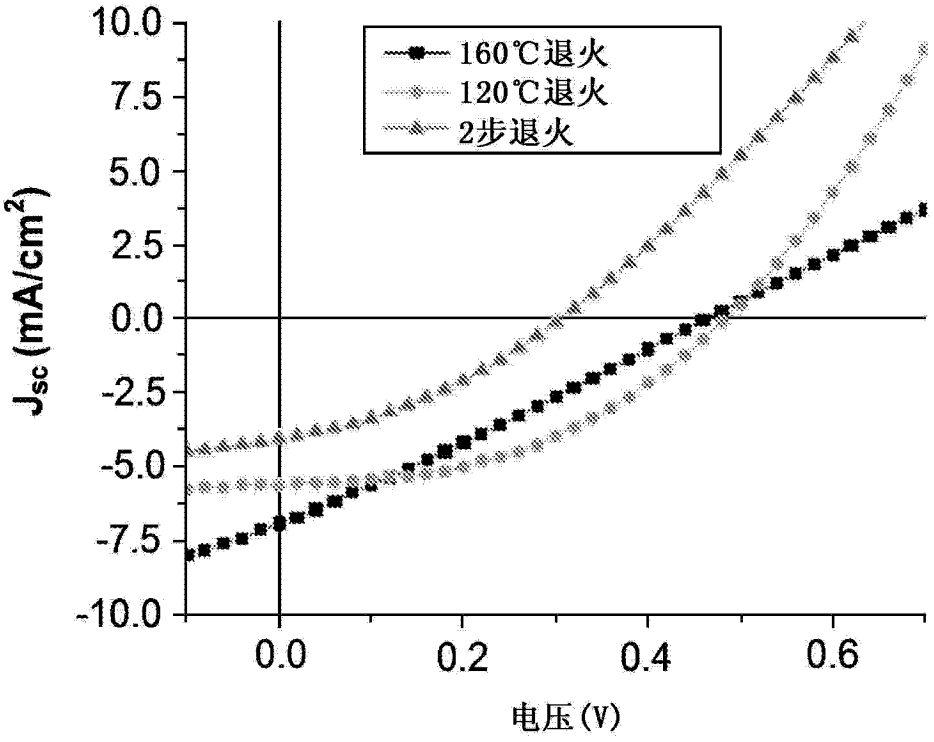

160℃退火
120℃退火
2步退火
10.0
7.5
5.0
2.5
0.0
-2.5
-5.0
-7.5
-10.0
0.0
0.2
0.4
0.6
J_{sc} (mA/cm^2)
电压(V)

图 11

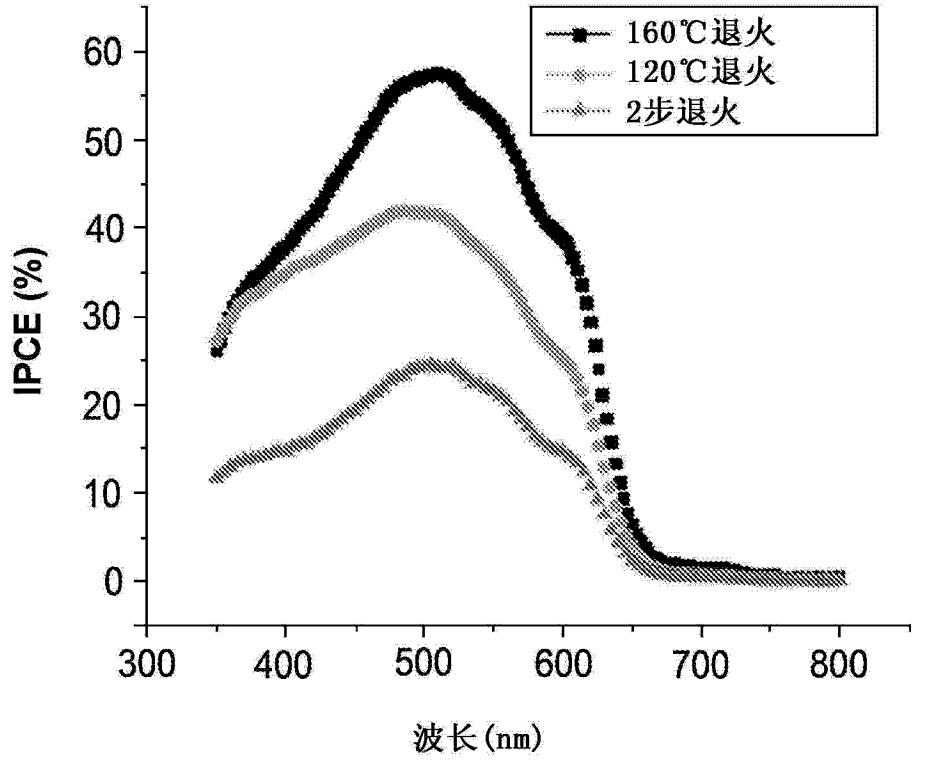

160℃退火
120℃退火
2步退火
60
50
40
30
20
10
0
300
400
500
600
700
800
IPCE (%)
波长(nm)

图 12

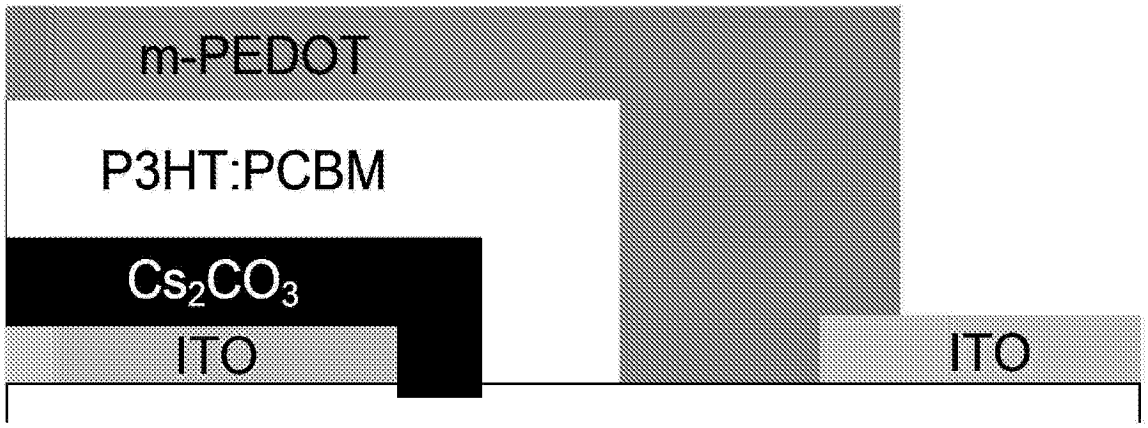

m-PEDOT
P3HT:PCBM
Cs_2CO_3
ITO
ITO

图 13

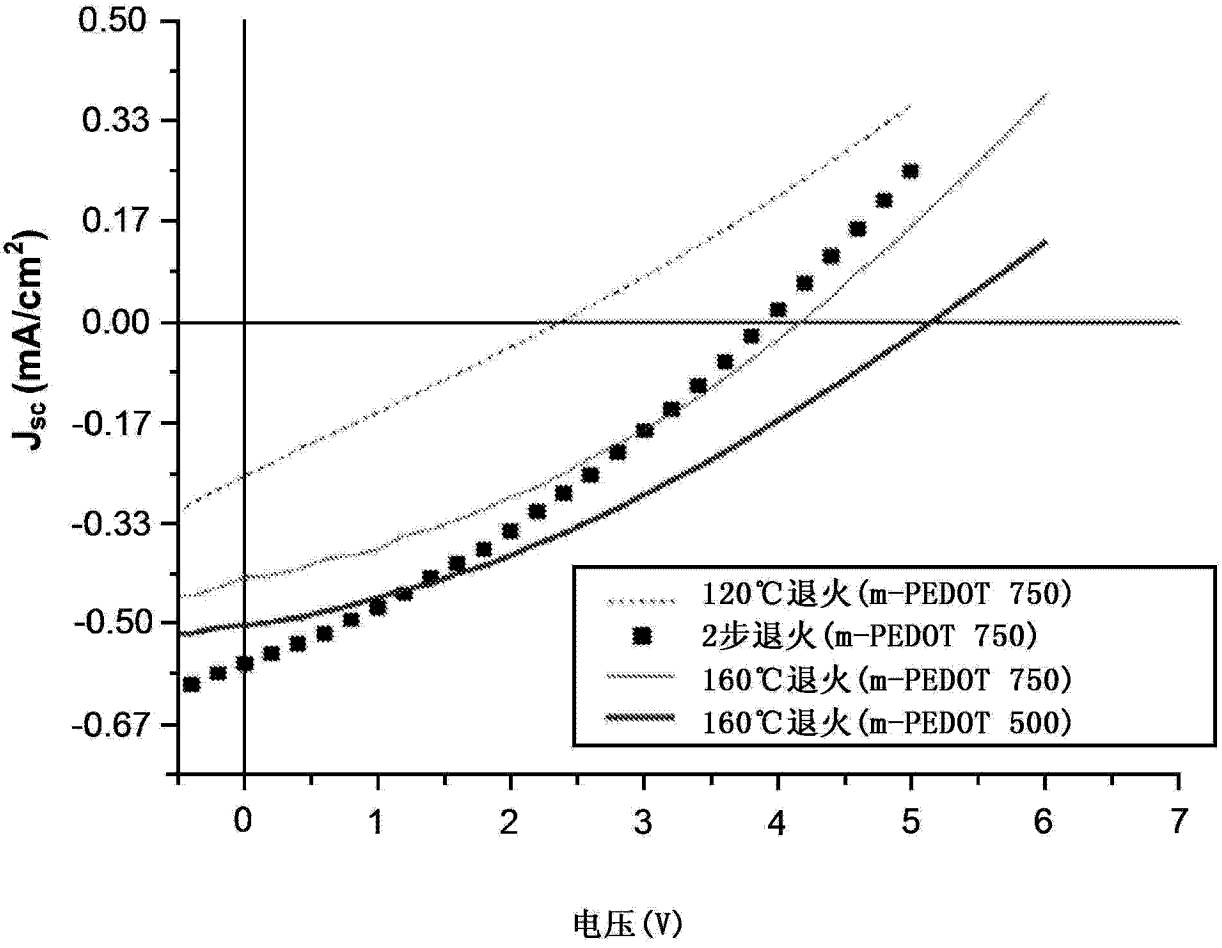

0.50
0.33
0.17
0.00
-0.17
-0.33
-0.50
-0.67
J_{sc} (mA/cm^2)
0
1
2
3
4
5
6
7
电压(V)
120℃退火(m-PEDOT 750)
2步退火(m-PEDOT 750)
160℃退火(m-PEDOT 750)
160℃退火(m-PEDOT 500)

图 14

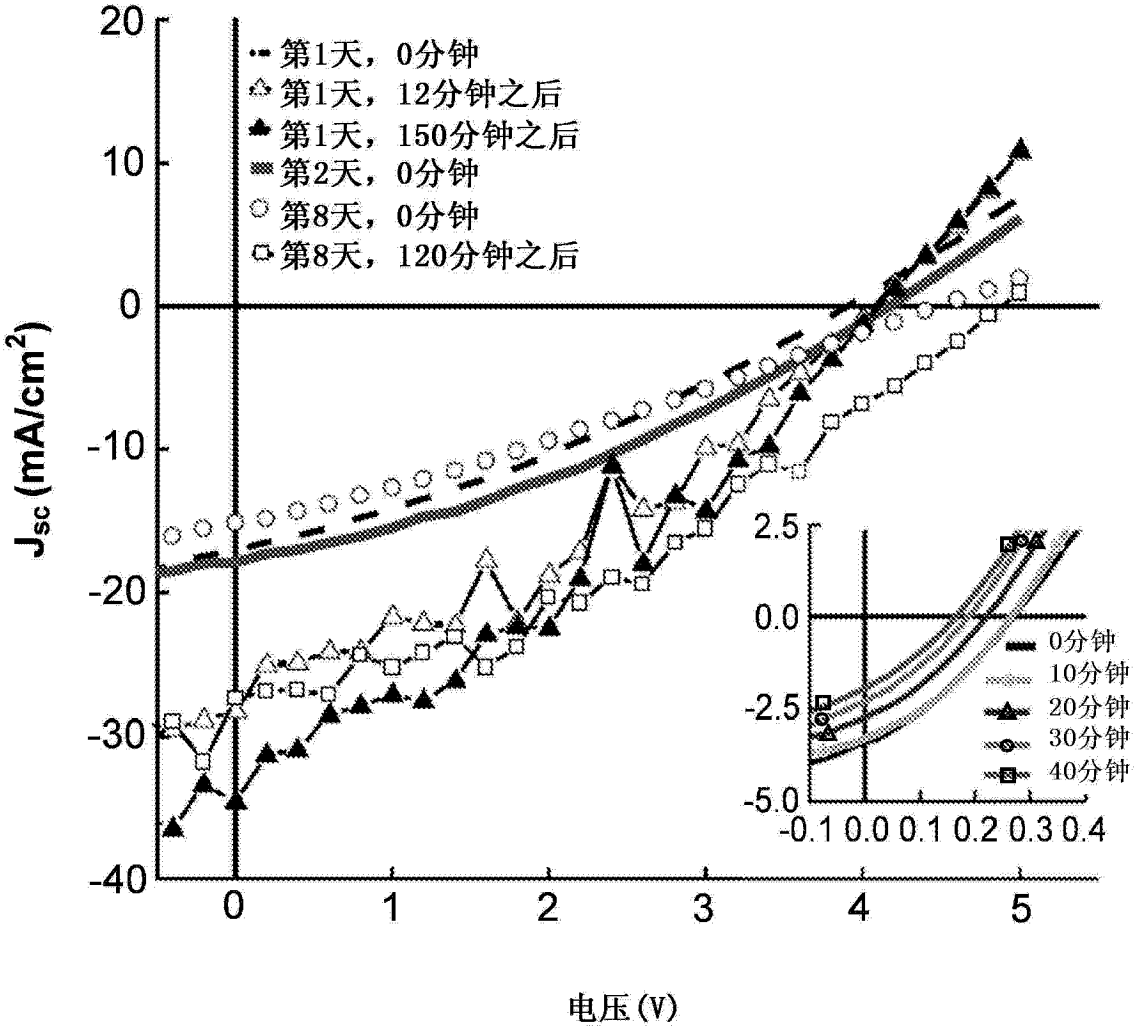

第1天，0分钟
第1天，12分钟之后
第1天，150分钟之后
第2天，0分钟
第8天，0分钟
第8天，120分钟之后
J_{sc} (mA/cm^2)
电压(V)
0分钟
10分钟
20分钟
30分钟
40分钟

图 15