



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104937736 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 23

(21) 申请号 201380043784. X

(22) 申请日 2013. 07. 19

(30) 优先权数据

61/673, 604 2012. 07. 19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 02. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/051354 2013. 07. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/015288 EN 2014. 01. 23

(71) 申请人 密歇根大学董事会

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 史蒂芬·R·福里斯特

布莱恩·拉希特

(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 杨青 穆德骏

(51) Int. Cl.

H01L 51/48(2006. 01)

H01L 51/42(2006. 01)

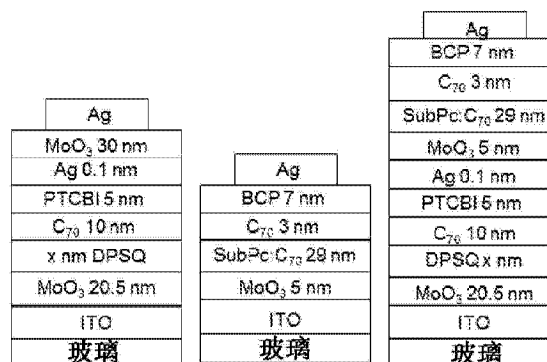
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

整合有溶液和真空沉积的活性层的多结有机
光伏器件

(57) 摘要

本文公开了一种有机光伏器件,其包括:至少一个第一子电池,所述第一子电池包括通过溶液加工沉积的至少一种第一小分子量材料;和至少一个第二子电池,所述第二子电池包括通过真空蒸发沉积的至少一种第二小分子量材料。本文还公开了一种用于制备有机光伏器件的方法,所述有机光伏器件包括:至少一个第一子电池,所述第一子电池包括至少一种第一小分子量材料;和至少一个第二子电池,所述第二子电池包括至少一种第二小分子量材料,所述方法包括通过溶液加工沉积至少一种第一小分子量材料;以及通过真空蒸发沉积至少一种第二小分子量材料。



a) 仅有前子电池

b) 仅有后子电池

c) 串联

1. 有机光伏器件,其包括
 - 1) 至少一个第一子电池,其包括通过溶液加工沉积的至少一种第一小分子量材料 ;和
 - 2) 至少一个第二子电池,其包括通过真空蒸发沉积的至少一种第二小分子量材料。
2. 权利要求 1 的有机光伏器件,其中所述器件包括两个或更多个子电池。
3. 权利要求 1 的有机光伏器件,其中每个子电池包括至少一个供体 - 受体异质结。
4. 权利要求 1 的有机光伏器件,其中所述溶液加工为旋涂、刮涂、喷涂、喷墨印刷或转移印刷。
5. 权利要求 1 的有机光伏器件,其中所述真空蒸发为真空热蒸发或有机气相沉积。
6. 权利要求 1 的有机光伏器件,其中所述器件包括两末端的串联结构。
7. 权利要求 1 的有机光伏器件,其中所述器件包括三末端的并联结构。
8. 权利要求 1 的有机光伏器件,其中所述器件包括四末端的结构。
9. 权利要求 1 的有机光伏器件,其中所述器件包括具有两末端的串联结构的两个异质结。
10. 权利要求 1 的有机光伏器件,其中与所述第一子电池和 / 或第二子电池相比,所述器件的功率转换效率 (PCE) 得以提高。
11. 权利要求 1 的有机光伏器件,其中所述至少一种第一小分子量材料和 / 或所述至少一种第二小分子量材料包括至少一种供体材料。
12. 权利要求 11 的有机光伏器件,其中所述至少一种供体材料选自硼亚酞菁 (SubPc)、铜酞菁 (CuPc)、氯 - 铝酞菁 (ClAlPc)、锡酞菁 (SnPc)、并五苯、并四苯、二茚并芴 (DIP) 和方酸菁 (SQ)。
13. 权利要求 11 的有机光伏器件,其中所述至少一种供体包括 2, 4- 双 [4-(N, N- 二苯基氨基) -2, 6- 二羟基苯基] 方酸菁 (DPSQ) 或 SubPc。
14. 权利要求 1 的有机光伏器件,其中所述至少一个第一子电池还包括通过真空蒸发沉积的材料。
15. 权利要求 14 的有机光伏器件,其中所述通过真空蒸发沉积的材料包括受体层。
16. 权利要求 1 的有机光伏器件,其中所述至少一个第二子电池还包括通过溶液加工沉积的材料。
17. 权利要求 1 的有机光伏器件,其中所述至少一种第一小分子量材料和 / 或所述至少一种第二小分子量材料还包括至少一种受体材料。
18. 权利要求 17 的有机光伏器件,其中所述至少一种受体选自富勒烯、3, 4, 9, 10- 茱四甲酸双 - 苯并咪唑 (PTCBI)、苯基 -C₆₁- 丁酸甲酯 ([60]PCBM)、苯基 -C₇₁- 丁酸甲酯 ([70]PCBM)、噻吩基 -C₆₁- 丁酸甲酯 ([60]ThCBM) 和十六氟酞菁 (F₁₆CuPc)。
19. 权利要求 18 的有机光伏器件,其中所述至少一种受体包括 C₇₀。
20. 权利要求 1 的有机光伏器件,其中所述至少一种第二材料包括小分子 :富勒烯层。
21. 权利要求 20 的有机光伏器件,其中所述至少一种第二材料包括 SubPc :富勒烯层。
22. 权利要求 20 的有机光伏器件,其中异质结包括 SubPc:C₇₀。
23. 权利要求 1 的有机光伏器件,其中所述至少一个第一子电池和 / 或所述至少一个第二子电池还包括电子阻挡层。
24. 权利要求 23 的有机光伏器件,其中所述电子阻挡层包括 BCP、BPhen、PTCBI、TPBi、

$\text{Ru}(\text{acac})_3$ 、和 Alq_3OPH 。

25. 权利要求 1 的有机光伏器件,其中所述至少一个第一子电池和 / 或所述至少一个第二子电池还包括缓冲层。

26. 权利要求 1 的有机光伏器件,其中所述有机光伏器件还包括在所述至少一个第一子电池和所述至少一个第二子电池之间的电荷复合层或电荷转移层。

27. 制备有机光伏器件的方法,所述有机光伏器件包括 :至少一个第一子电池,所述第一子电池包括至少一种第一小分子量材料 ;和至少一个第二子电池,所述第二子电池包括至少一种第二小分子量材料,

所述方法包括 :

通过溶液加工沉积至少一种第一小分子量材料 ;和

通过真空蒸发沉积至少一种第二小分子量材料。

整合有溶液和真空沉积的活性层的多结有机光伏器件

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2012 年 7 月 19 日提交的美国临时申请第 61/673,604 号的权益,所述临时申请的全部内容通过引用并入本文。

[0003] 关于联邦资助研究的声明

[0004] 本发明是在由空军科学研究办公室 (Air Force Office of Scientific Research) 授予的合同号 FA9550-10-1-0339 及在由美国能源部 (U. S. Department of Energy) 授予的 DE-EE0005310 下得到美国政府资助而做出的。美国政府在本发明中享有一定的权利。

[0005] 联合研究协议

[0006] 本公开的主题是由以下各方中的一个或多个、代表以下各方中的一个或多个和 / 或与以下各方中的一个或多个合作,按照大学 - 企业联合研究协议做出的:密歇根大学 (University of Michigan) 和全球光子能源公司 (Global Photonic Energy Corporation)。该协议在做出本公开的主题之日和之前就已生效,并且正是由于在所述协议范围内采取的活动才做出了本公开的主题。

[0007] 本文公开了一种有机光伏器件 (OPV),其包括:至少一个第一子电池,所述第一子电池包括通过溶液加工沉积的至少一种第一小分子量材料;和至少一个第二子电池,所述第二子电池包括通过真空蒸发沉积的至少一种第二小分子量材料。本文还公开了其制备方法。

[0008] 光电器件依靠材料的光学和电子学性质来以电子方式产生或检测电磁辐射,或者从环境电磁辐射产生电。

[0009] 光敏光电器件将电磁辐射转化成电。太阳能电池,也被称作光伏 (PV) 器件,是一类被特别用于产生电功率的光敏光电器件。PV 器件可以从阳光以外的光源产生电能,可用于驱动消耗电力的负载以提供例如照明、取暖,或者向电子电路或装置例如计算器、收音机、计算机或远程监控或通信设备提供电力。这些发电应用通常还包括为电池或其它能量存储装置充电,以便当来自太阳或其它光源的直接光照不可用时能够继续运行,或者按照具体应用的要求平衡 PV 器件的功率输出。在本文中使用术语“电阻性负载”指的是任何消耗或储存电力的电路、装置、设备或系统。

[0010] 另一种类型的光敏光电器件是光电导体电池。在这种功能中,信号检测电路监测器件的电阻以检测由于光吸收引起的变化。

[0011] 另一种类型的光敏光电器件是光检测器。在操作中,光检测器与电流检测电路联合使用,所述电流检测电路测量当所述光检测器暴露于电磁辐射并可能具有施加的偏压时所产生的电流。本文描述的检测电路能够向光检测器提供偏压并测量光检测器对电磁辐射的电子响应。

[0012] 可以根据是否存在下面定义的整流结,并且也可以根据所述器件是否在也被称作偏压或偏置电压的外加电压下运行,对这三类光敏光电器件进行表征。光电导体电池不具有整流结并且通常在偏压下运行。PV 器件具有至少一个整流结并且不在偏压下运行。光检

测器具有至少一个整流结并且通常但不总是在偏压下运行。作为一般规则,光伏电池向电路、装置或设备提供电力,但不提供信号或电流以控制检测电路或者从所述检测电路输出信息。相反,光检测器或光电导体提供信号或电流以控制检测电路或者从所述检测电路输出信息,但不向电路、装置或设备提供电力。

[0013] 传统上,光敏光电器件由很多无机半导体构成,所述无机半导体例如晶体硅、多晶硅和无定形硅、砷化镓、碲化镉等。在本文中,术语“半导体”指的是当热激发或电磁激发诱导产生电荷载流子时能够导电的材料。术语“光电导”通常指的是其中电磁辐射能量被吸收并由此被转化为电荷载流子的激发能,从而使得所述载流子可以在材料中传导即传输电荷的过程。术语“光电导体”和“光电导材料”在本文中用于指称由于其吸收电磁辐射以产生电荷载流子的性质而被选择的半导体材料。

[0014] 可以通过 PV 器件将入射的太阳能功率转化为有用的电功率的效率对所述 PV 器件进行表征。利用晶体硅或无定形硅的器件在商业应用中占主导地位,其中一些已经达到 23% 以上的效率。然而,由于在生产没有显著的效率降低缺陷的大晶体中固有的问题,生产基于晶体的高效器件特别是表面积大的器件是困难且昂贵的。另一方面,高效率的无定形硅器件仍然存在稳定性问题。目前可商购的无定形硅电池具有在 4% 和 8% 之间的稳定效率。更多近期的努力集中在使用有机光伏电池来获得可接受的光电转化效率和经济的生产成本。

[0015] 可以对 PV 器件进行优化以便在标准光照条件(即,标准试验条件:1000W/m², AM1.5 光谱光照)下产生最大电功率,以便得到光电流与光电压的最大乘积。在标准光照条件下,这样的电池的功率转化效率取决于以下三个参数:(1) 零偏压下的电流,即短路电流 I_{SC} , 单位为安培,(2) 开路条件下的光电压,即开路电压 V_{OC} , 单位为伏特,以及 (3) 填充因子 FF。

[0016] 当 PV 器件跨负载连接并被光照射时,它们产生光生电流。当在负载无限大的条件下被照射时, PV 器件产生其最大可能电压, V 开路或 V_{OC} 。当在其电触点短路的情况下被照射时, PV 器件产生其最大可能电流, I 短路或 I_{SC} 。当被实际用于产生电力时, PV 器件被连接于有限的电阻性负载,功率输出由电流和电压的乘积 $I \times V$ 给出。PV 器件产生的最大总功率注定不能超过 $I_{SC} \times V_{OC}$ 乘积。当对负载值进行优化以获得最大功率提取时,电流和电压分别具有 I_{max} 和 V_{max} 值。

[0017] PV 器件的品质因数是填充因子 FF, 其被定义为:

$$[0018] \quad FF = \{I_{max} V_{max}\} / \{I_{SC} V_{OC}\} \quad (1)$$

[0019] 其中 FF 总是小于 1, 因为在实际应用中永远不能同时获得 I_{SC} 和 V_{OC} 。尽管如此, 当 FF 在最佳条件下接近 1 时, 所述器件具有较少的串联或内部电阻, 因此向负载递送较高百分率的 I_{SC} 和 V_{OC} 乘积。如果 P_{inc} 是入射到器件上的功率, 那么所述器件的功率效率 η_p 可以根据下式计算:

$$[0020] \quad \eta_p = FF * (I_{SC} * V_{OC}) / P_{inc}$$

[0021] 为了产生占据半导体的大量容积的内生电场, 常用方法是并置两层材料, 所述材料具有适当选择的传导性, 特别是就其分子的量子能态分布方面进行适当选择的传导性。这两种材料的界面被称为光伏结。在传统的半导体理论中, 用于形成 PV 结的材料一般被称为 n 型或 p 型材料。在此, n 型指的是大多数载流子类型是电子。这可以被看做是所述材

料具有很多处于相对自由的能态中的电子。p 型指的是大多数载流子类型是空穴。这样的材料具有很多处于相对自由的能态中的空穴。背景类型即非光生的大多数载流子浓度主要取决于由缺陷或杂质引起的非故意掺杂。杂质的类型和浓度决定了处于导带最小能量和价带最大能量之间的能隙（也称为 HOMO-LUMO 能隙）内的费米能或费米能级的值。费米能表征的是分子的量子能态的统计学占据情况，所述分子的量子能态由占据概率等于 1/2 时的能量值所表示。接近导带最小（LUMO）能量的费米能表示电子是主要载流子。接近价带最大（HOMO）能量的费米能表示空穴是主要载流子。因此，费米能是传统半导体的主要表征性质，并且原型 PV 结通常是 p-n 界面。

[0022] 术语“整流”特别指的是界面具有不对称的传导特性，即所述界面优选支持一个方向上的电子电荷传输。整流通常与内建电场相关，所述内建电场发生在适当选择的材料之间的结点处。

[0023] 有机异质结的电流电压特性通常使用针对无机二极管推导的一般化的肖克莱 (Shockley) 方程进行建模。然而，由于肖克莱方程并不严格地适用于有机半导体供体-受体 (D-A) 异质结 (HJ)，因此所提取的参数缺乏清楚的物理含义。

[0024] 有机半导体中的显著性质是载流子迁移率。迁移率度量的是电荷载流子对电场作出响应而能够移动通过传导材料的容易性。在有机光敏器件的情形中，包含有因高电子迁移率而优先通过电子进行传导的材料的层可以被称作电子传输层或 ETL。包含有因高空穴迁移率而优先通过空穴进行传导的材料的层可以被称作空穴传输层或 HTL。在某些情况下，受体材料可能是 ETL，并且供体材料可能是 HTL。

[0025] 常规无机半导体 PV 电池可以采用 p-n 结来建立内部电场。然而，现在已经意识到，除了建立 p-n 类型的结以外，异质结的能级偏移也可以起到重要作用。

[0026] 据信，由于有机材料中光生过程的基本性质，有机供体-受体 (D-A) 异质结处的能级偏移对于有机 PV 器件的运行是重要的。在对有机材料光激发后，产生局域化的夫伦克尔 (Frenkel) 或电荷转移激子。为了进行电检测或产生电流，受束缚的激子必须被解离成它们的组成部分电子和空穴。内建电场可以诱导这样的过程，但是在有机器件中通常存在的电场 ($F \sim 10^6 \text{ V/cm}$) 下，效率较低。有机材料中最有效的激子解离发生在 D-A 界面处。在这样的界面处，具有低电离电势的供体材料与具有高电子亲和性的受体材料形成异质结。取决于供体和受体材料的能级排列，在这样的界面处的激子解离可以变得在能量上是有利的，导致在受体材料中产生自由电子极化子以及在供体材料中产生自由空穴极化子。

[0027] 与传统的基于硅的器件相比，有机 PV 电池具有很多潜在优势。有机 PV 电池轻质、在材料使用方面经济、而且能被沉积在低成本基材例如柔性塑料箔上。然而，有机 PV 器件通常具有相对低的量子产率（吸附的光子与生成的载流子对的比值，或电磁辐射到电的转化效率），在 1% 或更低的数量级上。这被部分认为是由于固有的光电导过程的二级性质引起的。也就是说，载流子的产生需要激子的产生、扩散，以及离子化或收集。这些过程中的每一个都有与之相关的效率 η 。将下标按如下使用：P 指功率效率，EXT 指外部量子效率，A 指光子吸收，ED 指扩散，CC 指收集，并且 INT 指内部量子效率。使用以下表示法：

$$[0028] \quad \eta_P \sim \eta_{EXT} = \eta_A * \eta_{ED} * \eta_{CC}$$

$$[0029] \quad \eta_{EXT} = \eta_A * \eta_{INT}$$

[0030] 激子的扩散长度 (L_D) ($L_D \sim 50 \text{ Å}$) 典型地远小于光吸收长度 ($\sim 500 \text{ Å}$)，这需

要在使用具有多个或高度折叠界面的厚电池、并因此是电阻性的电池或光吸收效率低的薄电池之间作出取舍。

发明内容

[0031] 本文公开了一种有机光伏器件 (OPV), 其包括: 至少一个第一子电池, 所述第一子电池包括通过溶液加工沉积的至少一种第一小分子量材料; 和至少一个第二子电池, 所述第二子电池包括通过真空蒸发沉积的至少一种第二小分子量材料。

[0032] 本文中公开了一种制备有机光伏器件的方法, 所述有机光伏器件包括: 至少一个第一子电池, 所述第一子电池包括至少一种第一小分子量材料; 和至少一个第二子电池, 所述第二子电池包括至少一种第二小分子量材料, 所述方法包括通过溶液加工沉积至少一种第一小分子量材料; 以及通过真空蒸发沉积至少一种第二小分子量材料。

[0033] 在一些实施方式中, 所述 OPV 包括两个或多个子电池。在一个实施方式中, 所述 OPV 包括两个子电池。在一个实施方式中, 所述 OPV 包括三个子电池。在另一个实施方式中, 所述 OPV 包括四个子电池。在又一个实施方式中, 所述 OPV 包括多于 4 个子电池。

[0034] 在一个实施方式中, 每个子电池包括至少一个供体-受体异质结。

[0035] 在一个实施方式中, 所述溶液加工为旋涂、刮涂或喷涂工艺。在一个实施方式中, 所述真空蒸发为真空热蒸发或有机气相沉积。

[0036] 在一个实施方式中, 所述器件包括两末端的串联结构。在另一个实施方式中, 所述器件包括三末端的并联结构。在又一个实施方式中, 所述器件包括四末端的结构。

[0037] 在一个实施方式中, 所述器件包括具有两末端的串联结构的两个异质结。

[0038] 在一个实施方式中, 与第一子电池或第二子电池或第一和第二子电池的组合相比, 所述器件的功率转换效率 (PCE) 得以提高。

[0039] 在一个实施方式中, 所述至少一种第一小分子量材料或所述至少一种第二小分子量材料包括至少一种供体材料。

[0040] 在一个实施方式中, 所述至少一种供体材料选自硼亚酞菁 (boron subphthalocyanine) (SubPc)、铜酞菁 (CuPc)、氯-铝酞菁 (ClAlPc)、锡酞菁 (SnPc)、并五苯、并四苯、二茛并花 (diindenoperylene) (DIP) 及方酸菁 (squaraine) (SQ)。在一个实施方式中, 所述供体选自 2,4-双[4-(N,N-二苯基氨基)-2,6-二羟基苯基]方酸菁 (DPSQ) 和 SubPc。

[0041] 在一个实施方式中, 所述至少第一子电池还包括通过真空蒸发沉积的材料。在一个实施方式中, 通过真空蒸发沉积的材料包括受体层。

[0042] 在一个实施方式中, 所述至少第二子电池还包括通过溶液加工沉积的材料。

[0043] 在一个实施方式中, 所述至少一种第一小分子量材料和/或所述至少一种第二小分子量材料还包括至少一种受体材料。

[0044] 在一个实施方式中, 所述至少一种受体选自富勒烯、3,4,9,10-茛四甲酸双-苯并咪唑 (PTCBI)、苯基-C₆₁-丁酸甲酯 ([60]PCBM)、苯基-C₇₁-丁酸甲酯 ([70]PCBM)、噻吩基-C₆₁-丁酸甲酯 ([60]ThCBM) 和十六氟酞菁 (F₁₆CuPc)。富勒烯例如包括 C₆₀ 和 C₇₀。富勒烯例如包括 C₆₀ 和 C₇₀。

[0045] 在一个实施方式中, 所述至少一种第二材料包括小分子: 富勒烯层。在一个实施

方式中,所述至少一个异质结包括 SubPc :富勒烯层。在一个实施方式中,所述异质结包括 SubPc :C₇₀层。

[0046] 在一个实施方式中,所述第一子电池和 / 或所述第二子电池还包括电子阻挡层。

[0047] 在一个实施方式中,所述电子阻挡层包括 BCP、BPhen、PTCBI、TPBi、Ru(acac)₃、和 Alq₃OPH。

[0048] 在一个实施方式中,所述第一子电池和 / 或所述第二子电池还包括缓冲层。在另一个实施方式中,所述缓冲层包括 MoO₃。

[0049] 在一个实施方式中,所述光伏器件还包括在所述至少一个第一子电池和所述至少一个第二子电池之间的电荷复合层或电荷转移层。在一个实施方式中,所述电荷复合层或电荷转移层包括选自 Al、Ag、Au、MoO₃和 WO₃的材料。

[0050] 本文还公开了一种制备有机光伏器件 (OPV) 的方法,所述有机光伏器件包括 :至少一个第一子电池,所述第一子电池包括至少一种第一小分子量材料 ;和至少一个第二子电池,所述第二子电池包括至少一种第二小分子量材料,所述方法包括 :

[0051] 通过溶液加工沉积至少一种第一小分子量材料 ;和

[0052] 通过真空蒸发沉积至少一种第二小分子量材料。

[0053] 在一个实施方式中,所述至少一个第一子电池更靠近所述器件的基材,并被称为前子电池,并且所述至少一个第二子电池离基材更远,被称为后子电池。在另一个实施方式中,所述至少一个第一子电池为后子电池,并且所述至少一个第二子电池为前子电池。

附图说明

[0054] 图 1. 三种器件的结构的示意图 :a) 仅有前子电池, b) 仅有后子电池, 以及 c) 串联。图示并非按照比例绘制。

[0055] 图 2. a) 对应于图 1 的器件在模拟 1 个太阳的 (one-sun simulated) 光照下的 J-V 特性的线性图, 以及 b) 仅有前子电池和仅有后子电池的器件的 EQE。

具体实施方式

[0056] 本文公开了一种有机光伏器件 (OPV), 其包括 :至少一个第一子电池, 所述第一子电池包括通过溶液加工沉积的至少一种第一小分子量材料 ;和至少一个第二子电池, 所述第二子电池包括通过真空蒸发沉积的至少一种第二小分子量材料。

[0057] 本文还公开了一种用于制备有机光伏器件的方法, 所述有机光伏器件包括 :至少一个第一子电池, 所述第一子电池包括至少一种第一小分子量材料 ;和至少一个第二子电池, 所述第二子电池包括至少一种第二小分子量材料, 所述方法包括通过溶液加工沉积至少一种第一小分子量材料 ;以及通过真空蒸发沉积至少一种第二小分子量材料。

[0058] 本文中描述的实施方式的有机光敏光电器件可充当 PV 器件、光检测器或光电导体。

[0059] 为了提高有机光伏器件 (OPV) 的功率转换效率 (PCE), 可以整合多个供体-受体异质结。本文中使用的“供体-受体异质结”、“异质结”和“光活性 (photoactive) 区”可以互换。在一个实施方式中, 所述 OPV 包括两个或更多个异质结。在一个实施方式中, 所述 OPV 包括两个异质结。在另一个实施方式中, 所述 OPV 包括三个异质结。在又一个实施方式中,

所述 OPV 包括四个或更多个异质结。每个子电池包括至少一个异质结。

[0060] 对于两个结的 OPV 来说,存在多个常见的结构:例如,(1) 两末端串联,其中一个子电池的阳极与另一个子电池的阴极相邻;(2) 三末端并联,其中每个子电池的阳极或每个子电池的阴极是共用的;或(3) 四末端,其中子电池不通过相邻层连接。在其他实施方式中,三、四或更多个异质结是堆叠的。本文中描述的实施方式适用于所有类型的结构。

[0061] 两末端的串联器件称为串联器件。有机 PV 器件(OPV)可以包括一个或更多个供体-受体异质结的串联器件存在。串联器件可包括在串联的供体-受体异质结之间的电荷转移材料、电极、或电荷复合材料。

[0062] 在本文中使用时,小分子量材料意味着材料的分子量不多于 5000 道尔顿,例如,不多于 4500 道尔顿、不多于 4000 道尔顿、不多于 3500 道尔顿、不多于 3000 道尔顿、不多于 2500 道尔顿、不多于 2000 道尔顿、不多于 1500 道尔顿、或不多于 1000 道尔顿,与聚合材料相反。在本文中使用时,“小分子量材料”与“小分子”可互换使用。

[0063] 在本文中使用时,“材料”和“层”可互换使用,指的是光敏器件的元件或部件,其主要维度是 X-Y,即沿着其长度和宽度。应该理解的是,术语层不一定仅限于材料的单一的层或片材。此外,应该理解的是,某些层的表面,包括这样的层与其他的一种或多种材料或一个或多个层的一个或多个界面可能是不完美的,其中所述表面表示与其他的一种或多种材料或一个或多个层彼此渗透、缠结或盘绕的网络。类似地,还应该理解的是,层可以是不连续的,因此,所述层沿着 X-Y 维度的连续性可能被其它的一个或多个层或一种或多种材料干扰或者否则中断。

[0064] 本文中使用的子电池是指包括至少一个供体-受体异质结的光伏器件的部件。本文中使用的“供体-受体异质结”、“异质结”和“光活性区”可以互换使用。异质结可由平面、本体、混合、杂化平面混合或纳米晶体本体异质结形成。例如,异质结可包括两种或更多种选自以下的材料的混合物:硼亚酞菁(SubPc)、C₆₀、C₇₀、方酸菁、铜酞菁(CuPc)、锡酞菁(SnPc)、氯-铝酞菁(ClAlPc)和二茈并茈(DIP)。

[0065] 在本文中使用时,“前”或“前子电池”是指最接近于基材结构的子电池,而“后”或“后子电池”是指离基材结构最远的子电池。

[0066] 在一些实施方式中,有机材料或有机层或有机薄膜能够通过溶液加工,例如通过一种或多种选自旋涂、旋转浇铸、喷涂、浸涂、刮涂、喷墨印刷或转移印刷的技术来施加。对于在蒸发前降解的分子来说,可使用溶液加工技术来获得用于电子目的的均匀、优质薄膜。

[0067] 在其他实施方式中,可使用真空蒸发例如真空热蒸发、有机气相沉积或有机蒸汽喷印来沉积有机材料。

[0068] 关于可用于本公开的供体材料,非限制性地提及了选自硼亚酞菁(SubPc)、铜酞菁(CuPc)、氯-铝酞菁(ClAlPc)、锡酞菁(SnPc)、并五苯、并四苯、二茈并茈(DIP)和方酸菁(SQ)的那些材料。

[0069] 可使用的方酸菁化合物的非限制性实施方式是选自 2,4-双[4-(N,N-二丙基氨基)-2,6-二羟基苯基]方酸菁、2,4-双[4-(N,N-二异丁基氨基)-2,6-二羟基苯基]方酸菁、2,4-双[4-(N,N-二苯基氨基)-2,6-二羟基苯基]方酸菁(DPSQ)及其盐的那些化合物。

[0070] 在一个实施方式中,供体材料可能掺杂有高迁移率材料,例如包括并五苯或金属

纳米粒子的材料。

[0071] 在一些实施方式中,可在本公开中使用的受体材料包括聚合或非聚合的茚类、聚合或非聚合的萘类和聚合或非聚合的富勒烯类。非限制性地提及了选自富勒烯(例如 C_{60} 、 C_{70})、3,4,9,10-茚四甲酸双-苯并咪唑(PTCBI)、苯基- C_{61} -丁酸甲酯([60]PCBM)、苯基- C_{71} -丁酸甲酯([70]PCBM)、噻吩基- C_{61} -丁酸甲酯([60]ThCBM)和十六氟酞菁(F_{16} CuPc)的那些材料。

[0072] 在一些实施方式中,至少一个子电池还可包括激子阻挡层(EBL)。在一些实施方式中,至少一个子电池还可包括电荷转移层或电荷复合层。在一些其他实施方式中,至少一个子电池可任选地包括缓冲层。

[0073] 关于可用作激子阻挡层的材料,非限制性地提及了选自浴铜灵(BCP)、红菲绕啉(bathophenanthroline)(BPhen)、3,4,9,10-茚四甲酸双-苯并咪唑(PTCBI)、1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)、三(乙酰丙酮酸)钌(III)(Ru(acac)₃)、和酚铝(III)盐(Alq_2 OPH)、N,N'-二苯基-N,N'-双- α -萘基联苯胺(NPD)、三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)和咔唑联苯(CBP)的那些材料。

[0074] 在一个实施方式中,电荷转移层或电荷复合层可选自 Al、Ag、Au、 MoO_3 、Li、LiF、Sn、Ti、 WO_3 、铟锡氧化物(ITO)、锡氧化物(TO)、镓铟锡氧化物(GITO)、锌氧化物(ZO)或铟锡氧化物(ZITO)。在另一个实施方式中,电荷转移层或电荷复合层可由金属纳米簇、纳米粒子或纳米棒组成。

[0075] 在一个实施方式中,本文中描述的 OPV 还包括缓冲层,例如 WO_3 、 V_2O_5 、 MoO_3 和其他氧化物。

[0076] 在第一和第二层之间可能有其他层,除非规定了第一层与第二层“物理接触”。例如,阴极可被描述为“设置在阳极上”或“在阳极上”,即使在中间有各种有机层。

[0077] 有机光伏器件可以包括至少一个电极。电极可以是反射或透明的。在一些实施方式中,电极可以是透明导电氧化物,例如铟锡氧化物(ITO)、锡氧化物(TO)、镓铟锡氧化物(GITO)、锌氧化物(ZO)和铟锡氧化物(ZITO)或透明导电聚合物,例如聚苯胺(PANI)。在其他实施方式中,电极可由金属例如 Ag、Au、Ti、Sn 和 Al 组成。在其他实施方式中,至少一个电极是包括铟锡氧化物(ITO)的阳极。在另一个实施方式中,电极是包括选自 Ag、Au 和 Al 的材料的阴极。

[0078] 在一些实施方式中,有机光伏器件还包括基材。器件可以在其上生长或放置在其上的基材可以是提供所需结构特性的任何合适的材料。基材可以是柔韧或刚性、平面或非平面的。基材可以是透明、半透明或不透明的。塑料、玻璃和石英是刚性基材材料的实例。塑料和金属箔是柔韧基材材料的实例。可以选择基材的材料和厚度以获得希望的结构和光学性质。在一些实施方式中,基材是不锈钢,例如不锈钢箔(SUS)。SUS 基材与常规材料相比相对低成本,并在层生长期间提供更好的散热。

[0079] 除了在实施例或者另有说明的地方以外,说明书和权利要求书中使用的表述成分的量、反应条件、分析测量等的所有数字在所有情况下都应当理解为被术语“约”修饰。因此,除非有相反的说明,否则在说明书和权利要求书中列出的数值参数为近似值,其可以取决于本公开致力于获得的希望的性质而变化。最起码的是,而且并非试图限制将等同原则应用于权利要求书的范围,应根据有效数字的位数和普通的取整方式来解释每个数值参

数。

[0080] 尽管陈述本公开的宽范围的数值范围和参数是近似值,但除非另有说明,否则尽可能精确地报道了具体实施例中列出的数值。然而,任何数值都固有地含有由在其相应的试验测量中发现的标准偏差所必然引起的某些误差。

[0081] 本文中描述的实施方式的有机光敏光电器件可充当 PV 器件、光检测器,或光电导体。每当本文中描述的有机光敏光电器件充当 PV 器件时,可对光电导有机层中使用的材料及其厚度进行选择以例如优化器件的外部量子效率。每当本文中描述的有机光敏光电器件充当光检测器或光电导体时,可对光电导有机层中使用的材料及其厚度进行选择以例如使器件对所需光谱区的敏感性最大化。

[0082] 例如,可通过以下步骤来制备串联的有机光伏器件:首先在被预先涂布在基材上的电极例如在玻璃基材上的阳极(例如 ITO)上生长前子电池。在一个实施方式中,可通过以下步骤来制备前子电池:将预先涂布有 ITO 的基材装载到高真空室中并通过真空热蒸发工艺沉积上任选的缓冲层例如 MoO_3 。然后,可通过旋涂加工而从溶液沉积 DPSQ 膜至基材。然后,可以通过真空蒸发而沉积有机材料至基材。随后,其可被暴露于饱和的溶剂蒸汽例如氯仿,以生成有利的膜形态。在被转移回到真空室后,电荷复合层例如 Ag 和 / 或电子传输层例如 MoO_3 可通过真空法沉积到基材上。

[0083] 在另一个实施方式中,可通过使 SubPc 和 C_{70} 的混合膜蒸发来制备后子电池。在一个实施方式中,可通过真空蒸发来沉积电子阻挡层的膜例如 BCP。最后,可以以相同方式沉积第二电极例如阴极,例如 Ag。

[0084] 通过非限制性实施例的方式提供了图 1 中示出的简单的层状结构,并且应该理解,本文中描述的实施方式可以与多种其它结构联合使用。所描述的具体材料和结构实际上是示例性的,可以使用其它材料和结构。可以通过以不同方式组合所描述的各种不同的层来获得功能性有机光敏光电器件,或者基于设计、性能和成本因素,可以将层完全省去。没有具体描述的其它层也可被包括在内。可以使用除了具体描述的那些材料以外的材料。尽管本文中提供的实施例描述了包括单种材料的各种不同的层,但应该理解的是,也可以使用各种材料的组合,例如基质和掺杂剂的混合物,或更一般地来说为混合物。同样,所述层可以具有各种不同的亚层。本文中给出的各种不同层的名称并非意欲进行严格限制。不是光活性区的一部分的有机层,即通常不吸收对光电流做出显著贡献的光子的有机层可被称为“非光活性层”。非光活性层的实例包括 EBL 和阳极-平滑层。也可以使用其它类型的非光活性层。

[0085] 通过下列非限制性实施例进一步描述了本文中描述的方法和器件,这些实施例被确定为纯粹示例性的。

[0086] 实施例 1

[0087] 制备了一种串联的有机光伏器件,其具有用于前子电池的溶液加工的小分子供体层和蒸发的富勒烯受体层,以及蒸发的小分子:富勒烯后子电池。如前所述,尽管此处展示的是两末端的串联结构的双异质结器件,但本工作同样适用于其他结构类型。

[0088] 将该串联的有机光伏器件生长在被预先涂布在玻璃基材上的 150nm 厚的铟锡氧化物(ITO)层上。在沉积之前,将 ITO 表面在表面活性剂和一系列溶剂中进行清洁,然后在紫外线-臭氧下暴露 10 分钟,然后装载到高真空室(基础压力 $<10^{-7}$ 托)中,在所述高真

空室中使 MoO_3 以 $\sim 0.1\text{nm/s}$ 热蒸发。然后将基材转移到 N_2 手套箱中,在手套箱中从过滤的 1.6mg/ml 的氯仿溶液旋涂 2,4-双[4-(N,N-二苯基氨基)-2,6-二羟基苯基]方酸菁(DPSQ)膜。

[0089] 将基材再次转移到高真空室中以在 0.1nm/s 下沉积纯化的有机物,随后转移回到手套箱中并暴露于饱和的氯仿蒸汽 10 分钟,以生成有利的膜形态。在基材被转移回到真空室后,沉积 0.1nm 的 Ag 银纳米簇复合层和 MoO_3 传输层。对于后电池来说,使氯化硼亚酞菁染料(SubPc)和 C_{70} 的混合膜蒸发,其中 SubPc 沉积速率为 0.012nm/s ,而 C_{70} 沉积速率为从 0.02 到 0.08nm/s 不等。

[0090] 在以 0.1nm/s 使 BCP 膜蒸发后,通过具有 1mm 直径开孔的阵列的荫罩板以 0.1nm/s 沉积 100nm 厚的 Ag 阴极。在黑暗中以及在来自于滤光的 300W Xe 灯的模拟 AM 1.5G 太阳光照下,在超纯 N_2 环境中测量了电流密度与电压(J-V)特性。使用中性密度滤光片来改变灯的强度。使用 NREL 校准的 Si 检测器作为光强度的参照,并对光电流测量结果进行光谱错配的校正。示出的误差对应于在相同基材上的三个以上器件的平均值的偏差。

[0091] 实施例 2

[0092] 将串联 OPV 的功率转换效率(PCE)与单个子电池进行比较。最靠近透明基材的子电池被称为“前子电池”,而另一个则称为“后子电池”。

[0093] 所制造的是具有下列结构的串联 OPV:玻璃/ 150nm ITO/ 20nm MoO_3 / 13nm DPSQ/ 10nm C_{70} / 5nm PTCBI/ 0.1nm Ag/ 5nm MoO_3 / 29nm SubPc: C_{70} / 3nm C_{70} / 7nm BCP/ 100nm Ag。所述结构被示意性地示出在图 1 中。

[0094] 还制造了各个子电池的单独器件。“仅有前子电池”的电池由玻璃/ 150nm ITO/ 20nm MoO_3 / 13nm DPSQ/ 10nm C_{70} / 5nm PTCBI/ 0.1nm Ag/ 30nm MoO_3 / 100nm Ag 组成,而“仅有后子电池”的电池由玻璃/ 150nm ITO/ 5nm MoO_3 / 29nm SubPc: C_{70} / 3nm C_{70} / 7nm BCP/ 100nm Ag 组成。所述结构也被示意性地示出在图 1 中。

[0095] 器件特性被示出在图 2 中,并且每个器件的性能被总结在表 I 中。

[0096] 表 I. 1 个太阳光照下的器件性能

[0097]

器件	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
仅有后子 电池	8.5	1.04	0.48	4.3 ± 0.1
仅有前子 电池	6.1	0.94	0.71	4.1 ± 0.1
串联	5.8	1.96	0.57	6.5 ± 0.1

[0098] 串联器件的开路电压(V_{oc})为 1.96V ,其几乎是仅有后子电池和仅有前子电池的器件(分别为 1.04V 和 0.94V)之和。这表明,在串联器件中每个异质结均以与单异质结器件中相似的方式发挥功能,并且在 Ag 复合区处存在有效复合。另外,串联器件的短路电流

(J_{sc}) 与子电池 J_{sc} 的较小者几乎相同 (分别为 5.8 和 6.1 mA/cm²), 表明器件中很少有光损耗。

[0099] 总体上, 串联器件实现了 $PCE = 6.5 \pm 0.1$, 与仅有前子电池和仅有后子电池的器件相比提高了超过 50%。

[0100] 因此, 展示了一种用于串联 OPV 的新结构。通过整合一个含有溶液加工的小分子量材料的子电池和一个含有真空沉积的小分子量材料的子电池, 与单异质结器件相比实现了基本上改善的性能。

[0101] 尽管本公开通过具体实施例和实施方式进行了描述, 但应该理解, 本文中描述的器件并不局限于这些实施例和实施方式。所要求保护的实施方式因此可以包括对本领域技术人员来说很明显的来自本文中描述的具体实施例和优选实施方式的变型。

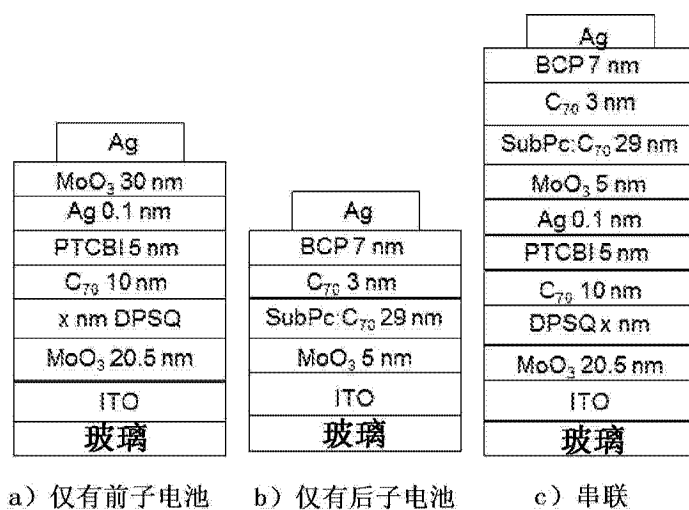


图 1

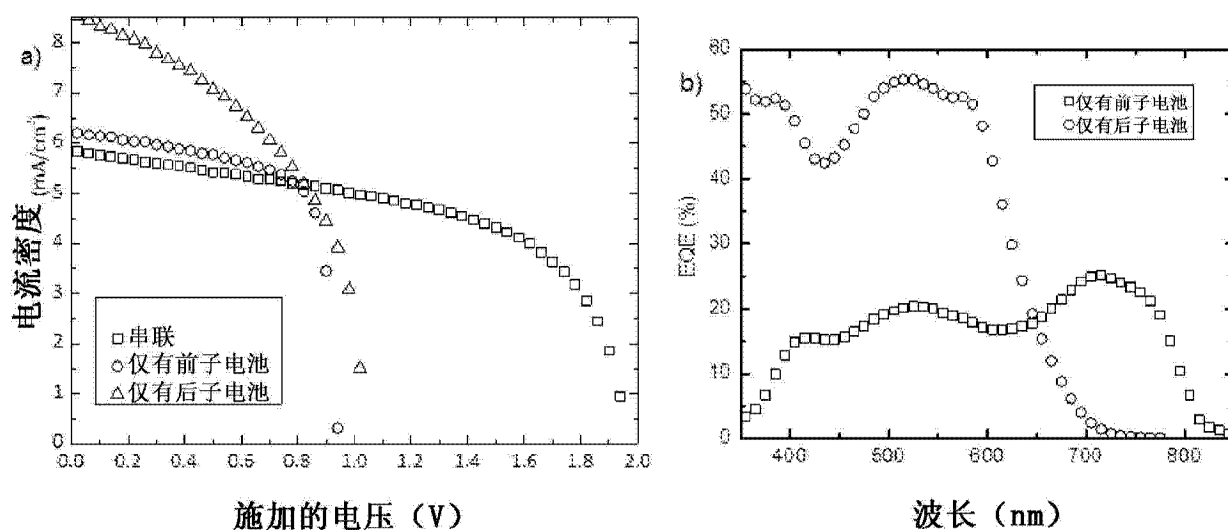


图 2