



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104904028 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 09

(21) 申请号 201380057838. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 10. 07

H01L 51/42(2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 51/00(2006. 01)

61/710, 504 2012. 10. 05 US

H01L 51/50(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 05. 05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/063661 2013. 10. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/055976 EN 2014. 04. 10

(71) 申请人 南加利福尼亚大学

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 马克·E·汤普森 功·祯

彼得·I·久洛维奇

萨拉·M·康罗恩

(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

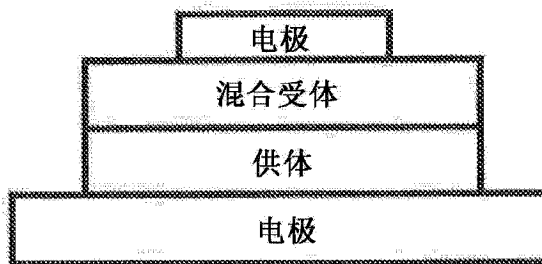
权利要求书10页 说明书27页 附图16页

(54) 发明名称

有机光伏中的受体和供体的能量敏化

(57) 摘要

本文公开了有机光敏光电器件,其包含受体和/或供体敏化剂以增加所述器件的光敏层的吸收和光响应。特别地,本文的器件包括至少一个受体层和至少一个供体层,其中所述受体层可包含受体材料和至少一种敏化剂的混合物,并且所述供体层可包含供体材料和至少一种敏化剂的混合物。还公开了制造所述有机光敏光电器件的方法。



1. 一种有机光敏电器件,其包含:

呈叠置关系的两个电极;

位于所述两个电极之间的混合有机受体层和有机供体层,其中所述混合有机受体层包含受体材料和至少一种受体敏化剂的混合物,其中所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂经过选择以满足以下条件:

- 所述至少一种受体敏化剂具有大于或等于所述受体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-A}) 的最低三重激发态能量 ($E_{T-Asens}$);

- 所述至少一种受体敏化剂具有低于或等于所述受体材料的还原电位的还原电位;和

- 如果所述至少一种受体敏化剂和所述受体材料形成具有电荷转移 (CT) 态能量的 CT 态,则所述 CT 态能量大于或等于所述受体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-A})。

2. 根据权利要求 1 所述的器件,其中所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂经过选择以使得所述至少一种受体敏化剂具有大于或等于所述受体材料的最低单重激发态能量 (E_{S-A}) 的最低单重激发态能量 ($E_{S-Asens}$)。

3. 根据权利要求 1 所述的器件,其中所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂经过选择以使得所述 CT 态能量大于或等于所述受体材料的最低单重激发态能量 (E_{S-A})。

4. 根据权利要求 1 所述的器件,其中所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂的混合物形成固溶体。

5. 根据权利要求 1 所述的器件,其中所述至少一种受体敏化剂在 350nm 至 950nm 范围内的一种或多种波长下具有至少 10^3 cm^{-1} 的吸收率。

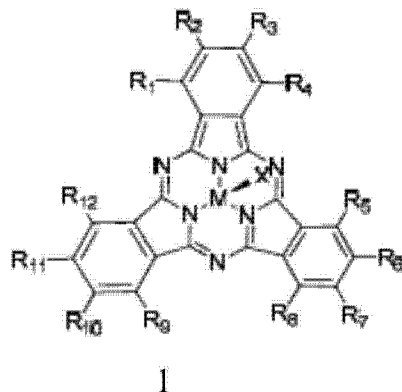
6. 根据权利要求 1 所述的器件,其中所述至少一种受体敏化剂在一种或多种波长下具有最大吸收率,所述最大吸收率是所述受体材料在所述一种或多种波长下的吸收率的至少两倍。

7. 根据权利要求 1 所述的器件,其中所述受体材料选自富勒烯和富勒烯衍生物。

8. 根据权利要求 7 所述的器件,其中所述受体材料选自 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{82} 、 C_{84} 和其衍生物。

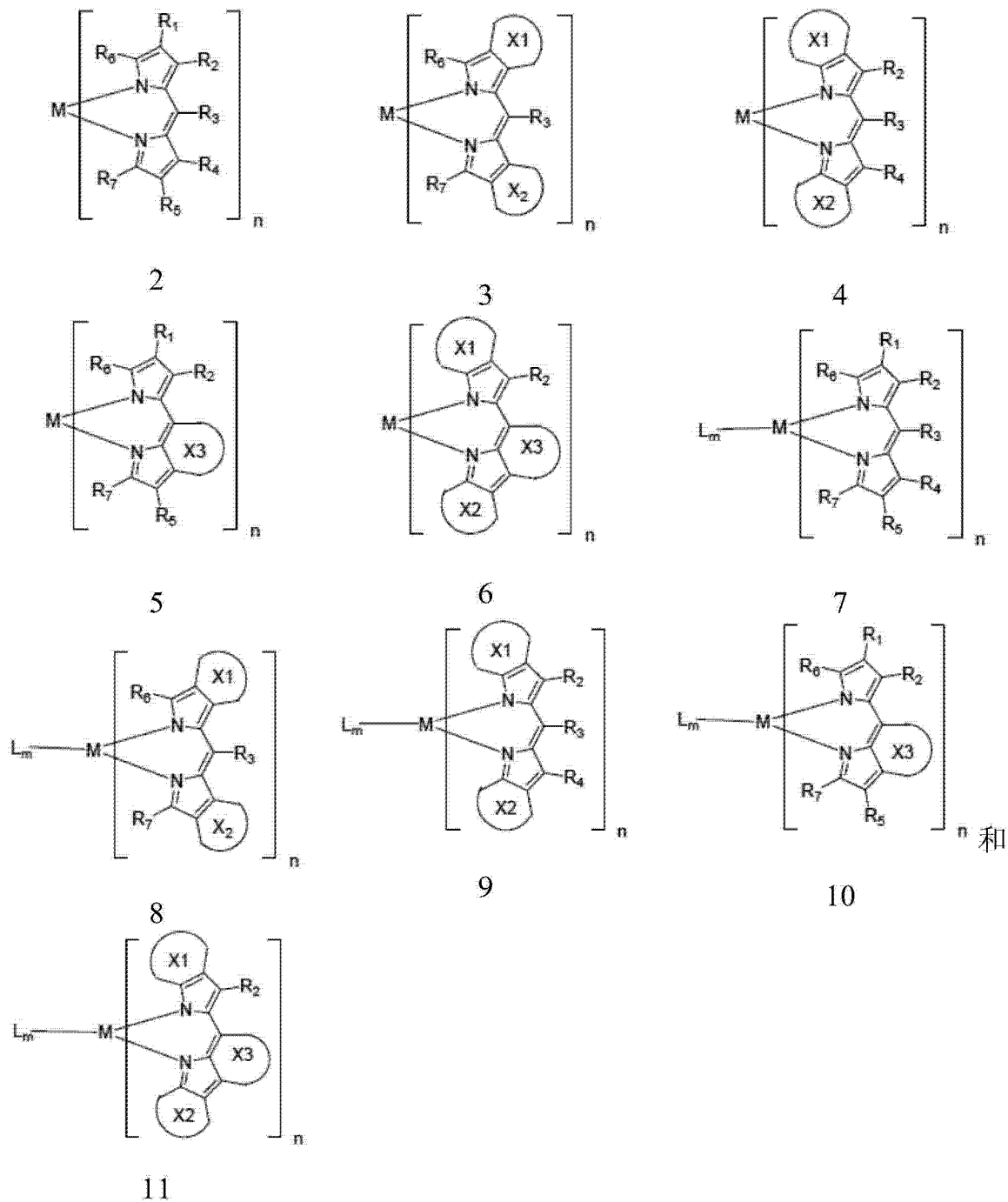
9. 根据权利要求 1 所述的器件,其中所述至少一种受体敏化剂选自酞菁、亚酞菁、二吡咯甲烯和其金属络合物、卟啉、氮杂二吡咯甲烯和其金属络合物、硼二吡咯亚甲基 (BODIPY) 染料,和其衍生物。

10. 根据权利要求 9 所述的器件,其中所述至少一种受体敏化剂是具有以下结构的化合物:

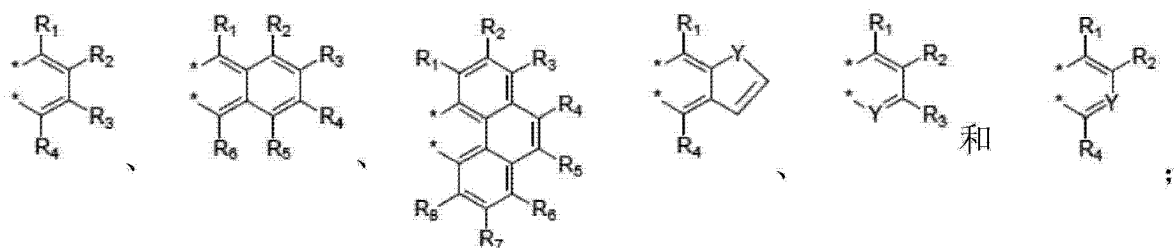


其中 M 选自 B、Al、Ga、In 和 Tl；X 选自卤素、-SCN、烷基、芳基、-OR 和 -SR；并且 R_{1-12} 独立地选自 -NO₂、卤素、-CN、-SCN、烷基、芳基、-OR、-SR、-COOR、-CRO 和 H。

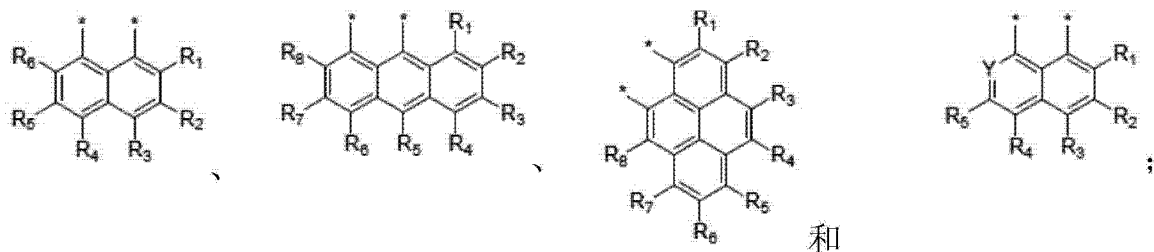
11. 根据权利要求 9 所述的器件，其中所述至少一种受体敏化剂是选自以下的化合物：



其中 X_{1-2} 独立地选自

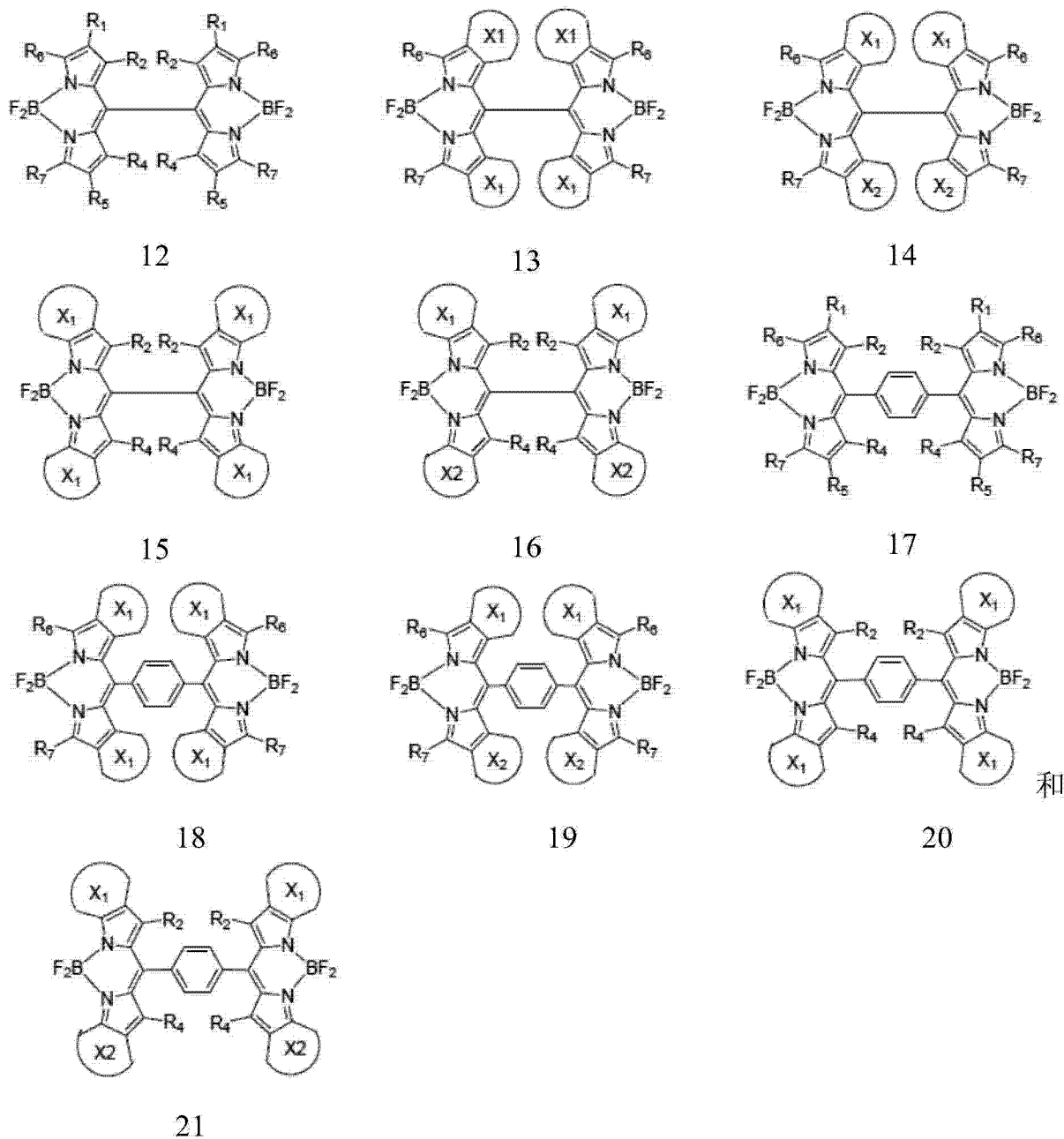


X_3 选自

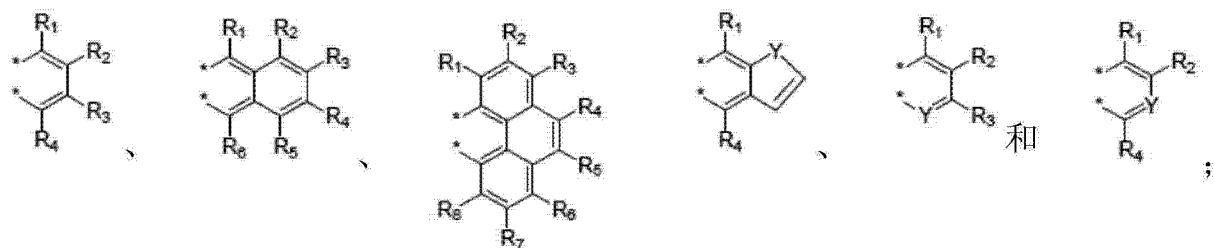


M选自金属和硼;n选自1、2和3; R_{1-n} 独立地选自 $-NO_2$ 、卤素、 $-CN$ 、 $-SCN$ 、烷基、芳基、 $-OR$ 、 $-SR$ 、 $-COOR$ 、 $-CRO$ 和H;L选自具有单个或多个配位位点的无机和有机配体;并且Y是杂原子。

12. 根据权利要求9所述的器件,其中所述至少一种受体敏化剂是选自以下的化合物:

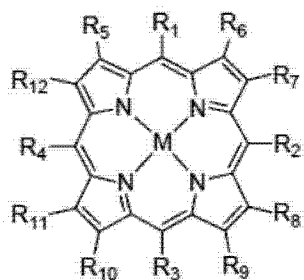


其中 X_{1-2} 独立地选自

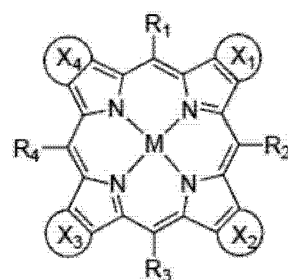


R_{1-n} 独立地选自 $-\text{NO}_2$ 、卤素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SCN}$ 、烷基、芳基、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CRO}$ 和 H ；并且 Y 是杂原子。

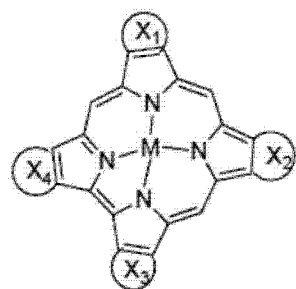
13. 根据权利要求 9 所述的器件，其中所述至少一种受体敏化剂是选自以下的化合物：



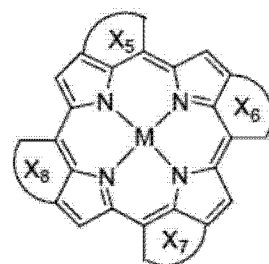
22



23

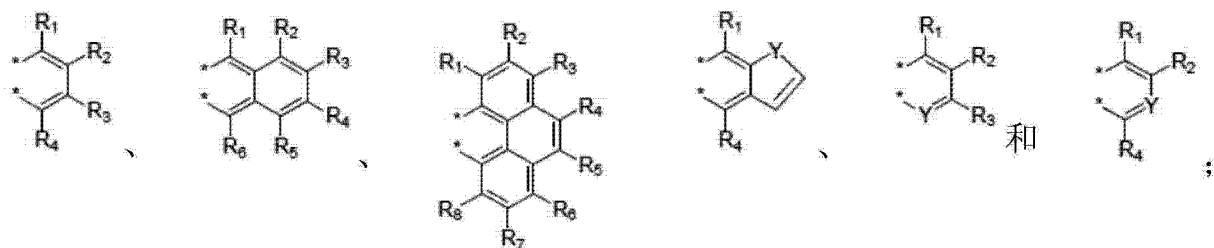


24

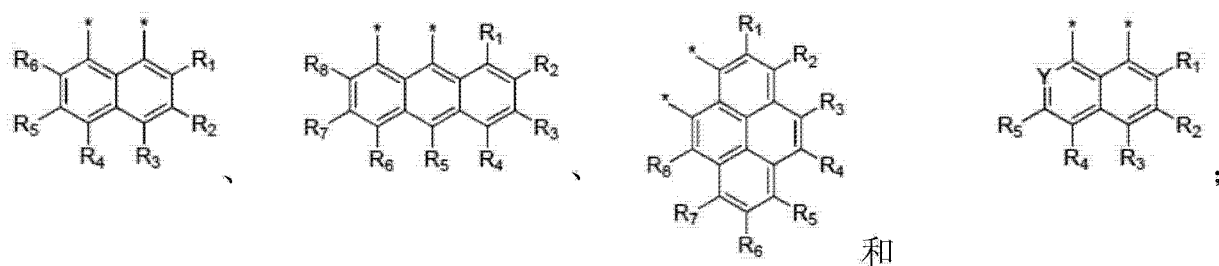


25

其中 X_{1-4} 独立地选自

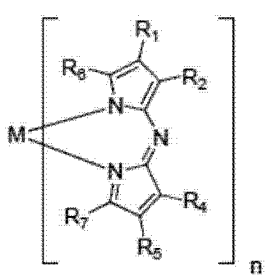


X_{5-8} 独立地选自

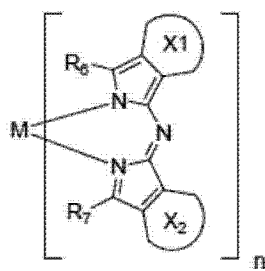


R_{1-n} 独立地选自 $-\text{NO}_2$ 、卤素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SCN}$ 、烷基、芳基、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CRO}$ 和 H ； M 选自金属和硼；并且 Y 是杂原子。

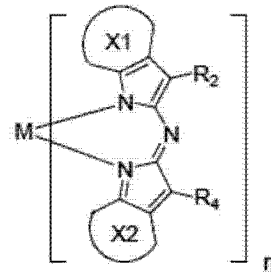
14. 根据权利要求 9 所述的器件，其中所述至少一种受体敏化剂是选自以下的化合物：



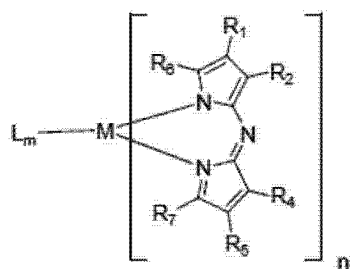
26



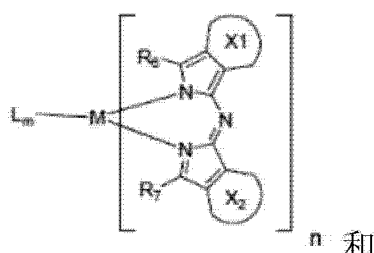
27



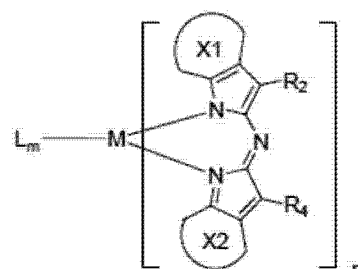
28



29

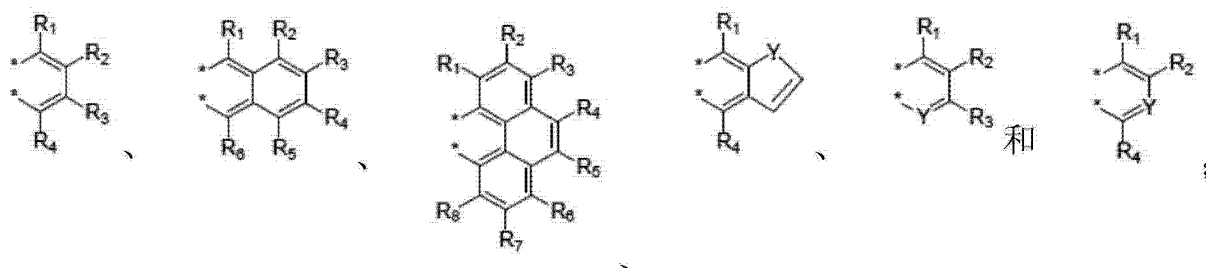


30



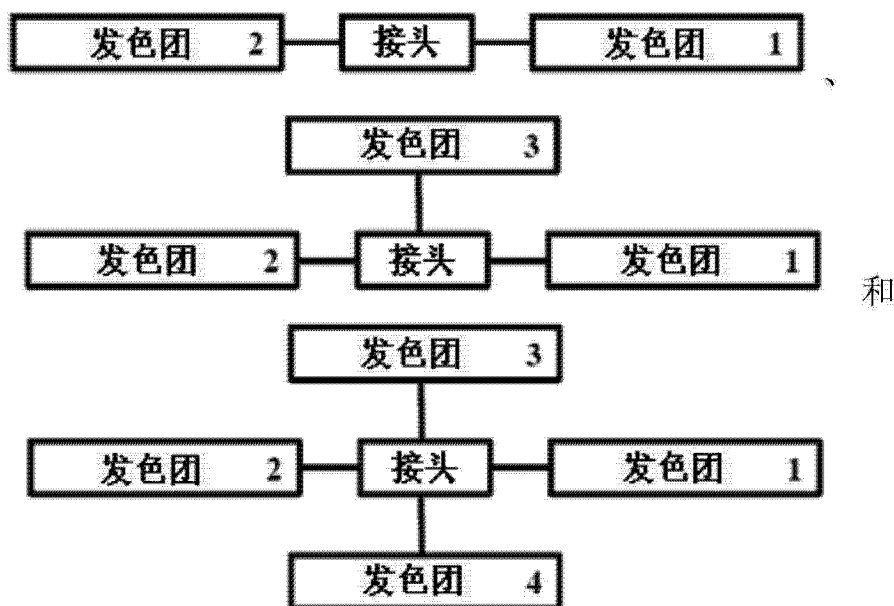
31

其中 X_{1-2} 独立地选自



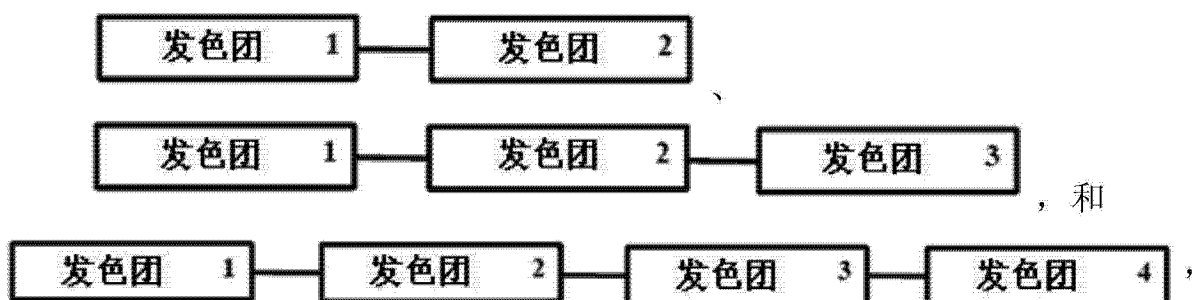
M 选自金属和硼； n 选自 1、2 和 3； R_{1-n} 独立地选自 $-\text{NO}_2$ 、卤素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SCN}$ 、烷基、芳基、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CRO}$ 和 H ； L 选自具有单个或多个配位位点的无机和有机配体；并且 Y 是杂原子。

15. 根据权利要求 1 所述的器件，其中所述至少一种受体敏化剂是具有选自以下的结构的多发色团敏化剂：



其中所述接头是有机化合物,并且发色团 1 至 4 选自二吡咯甲烯、酞菁、亚酞菁、卟啉和氮杂二吡咯甲烯。

16. 根据权利要求 9 所述的器件,其中所述至少一种受体敏化剂是具有选自以下的结构的多发色团敏化剂:



以使得每个发色团直接连接至一个或多个发色团,并且发色团 1 至 4 选自二吡咯甲烯、酞菁、亚酞菁、卟啉和氮杂二吡咯甲烯。

17. 根据权利要求 9 所述的器件,其中所述受体材料选自富勒烯和富勒烯衍生物。

18. 根据权利要求 1 所述的器件,其中受体材料和至少一种受体敏化剂的混合物具有在 10:1 至 1:2 范围内的受体:敏化剂比率。

19. 根据权利要求 1 所述的器件,其中所述混合受体层具有 20 至 70nm 范围内的厚度。

20. 根据权利要求 1 所述的器件,其还包含位于所述混合受体层与所述供体层之间的中间受体层,其中所述中间受体层由所述受体材料组成并且与所述供体层形成供体-受体异质结。

21. 根据权利要求 20 所述的器件,其中所述中间受体层具有在 10 至 50nm 范围内的厚度。

22. 根据权利要求 1 所述的器件,其中所述至少一种受体敏化剂包含两种或更多种受体敏化剂。

23. 根据权利要求 2 所述的器件,其中所述至少一种受体敏化剂包含两种或更多种受体敏化剂。

24. 根据权利要求 3 所述的器件,其中所述至少一种受体敏化剂包含两种或更多种受体敏化剂。

25. 根据权利要求 22 所述的器件,其中所述两种或更多种受体敏化剂包含第一受体敏化剂和第二受体敏化剂,其中所述第一受体敏化剂在一种或多种波长下具有最大吸收率,所述第一受体敏化剂的所述最大吸收率是在所述一种或多种波长下的所述受体材料的吸收率和所述第二敏化剂的吸收率的至少两倍。

26. 根据权利要求 25 所述的器件,其中所述第二受体敏化剂在一种或多种波长下具有最大吸收率,所述第二受体敏化剂的所述最大吸收率是在所述一种或多种波长下的所述受体材料的吸收率和所述第一敏化剂的吸收率的至少两倍。

27. 根据权利要求 1 所述的器件,其中所述有机供体层是包含供体材料和至少一种供体敏化剂的混合物的混合有机供体层,其中所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂经过选择以满足以下条件:

- 所述至少一种供体敏化剂具有大于或等于所述供体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-D}) 的最低三重激发态能量 ($E_{T-DSens}$);
- 所述至少一种供体敏化剂具有高于或等于所述供体材料的氧化电位的氧化电位;和
- 如果所述至少一种供体敏化剂和所述供体材料形成具有电荷转移 (CT) 态能量的 CT 态,则所述 CT 态能量大于或等于所述供体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-D})。

28. 根据权利要求 27 所述的器件,其中所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂经过选择以使得所述至少一种供体敏化剂具有大于或等于所述供体材料的最低单重激发态能量 (E_{S-D}) 的最低单重激发态能量 ($E_{S-DSens}$)。

29. 根据权利要求 27 所述的器件,其中所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂经过选择以使得所述 CT 态能量大于或等于所述供体材料的最低单重激发态能量 (E_{S-D})。

30. 根据权利要求 27 所述的器件,其中所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂的混合物形成固溶体。

31. 根据权利要求 27 所述的器件,其中所述至少一种供体敏化剂在 350nm 至 950nm 范围内的一种或多种波长下具有至少 10^3cm^{-1} 的吸收率。

32. 根据权利要求 27 所述的器件,其中所述至少一种供体敏化剂在一种或多种波长下具有最大吸收率,所述至少一种供体敏化剂的所述最大吸收率是所述供体材料在所述一种或多种波长下的吸收率的至少两倍。

33. 根据权利要求 27 所述的器件,其中所述供体材料选自酞菁、亚酞菁、萘酞菁、卟吩染料、硼 - 二吡咯亚甲基 (BODIPY) 染料、噻吩、多并苯和方酸菁 (SQ) 染料。

34. 根据权利要求 27 所述的器件,其中所述至少一种供体敏化剂选自亚酞菁、卟吩、酞菁、二吡咯亚甲基和其金属络合物、硼二吡咯亚甲基 (BODIPY) 染料、方酸菁、低聚噻吩、并苯和其衍生物。

35. 根据权利要求 27 所述的器件,其中供体材料与至少一种供体敏化剂的混合物具有在 10:1 至 1:2 范围内的供体:敏化剂比率。

36. 根据权利要求 27 所述的器件,其还包含位于所述混合有机供体层与所述混合有机受体层之间的中间供体层,其中所述中间供体层由所述供体材料组成并且与所述混合有机受体层形成供体-受体异质结。

37. 根据权利要求 27 所述的器件, 其还包含中间受体层和中间供体层, 其中所述中间受体层由所述受体材料组成并且与所述混合有机受体层相邻, 并且所述中间供体层由所述供体材料组成并且与所述混合有机供体层相邻, 所述中间受体层和所述中间供体层在所述混合有机受体层与所述混合有机供体层之间形成供体-受体异质结。

38. 一种有机光敏光电器件, 其包含:

呈叠置关系的两个电极;

位于所述两个电极之间的有机受体层和混合有机供体层, 其中所述混合有机供体层包含供体材料和至少一种供体敏化剂的混合物, 其中所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂经过选择以满足以下条件:

- 所述至少一种供体敏化剂具有大于或等于所述供体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-D}) 的最低三重激发态能量 ($E_{T-DSens}$);
- 所述至少一种供体敏化剂具有大于或等于所述供体材料的氧化电位的氧化电位; 和
- 如果所述至少一种供体敏化剂和所述供体材料形成具有电荷转移 (CT) 态能量的 CT 态, 则所述 CT 态能量大于或等于所述供体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-D})。

39. 根据权利要求 38 所述的器件, 其中所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂经过选择以使得所述至少一种供体敏化剂具有大于或等于所述供体材料的最低单重激发态能量 (E_{S-D}) 的最低单重激发态能量 ($E_{S-DSens}$)。

40. 根据权利要求 38 所述的器件, 其中所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂经过选择以使得所述 CT 态能量大于或等于所述供体材料的最低单重激发态能量 (E_{S-D})。

41. 根据权利要求 38 所述的器件, 其中所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂的混合物形成固溶体。

42. 根据权利要求 38 所述的器件, 其中所述至少一种供体敏化剂在 350nm 至 950nm 范围内的一种或多种波长下具有至少 10^3 cm^{-1} 的吸收率。

43. 根据权利要求 38 所述的器件, 其中所述至少一种供体敏化剂在一种或多种波长下具有最大吸收率, 所述至少一种供体敏化剂的所述最大吸收率是所述供体材料在所述一种或多种波长下的吸收率的至少两倍。

44. 根据权利要求 38 所述的器件, 其中所述供体材料选自酞菁、亚酞菁、萘酞菁、卟吩染料、硼-二吡咯亚甲基 (BODIPY) 染料、噻吩、多并苯和方酸菁 (SQ) 染料。

45. 根据权利要求 38 所述的器件, 其中所述至少一种供体敏化剂选自亚酞菁、卟吩、酞菁、二吡咯亚甲基和其金属络合物、硼二吡咯亚甲基 (BODIPY) 染料、方酸菁、低聚噻吩、并苯和其衍生物。

46. 根据权利要求 38 所述的器件, 其中供体材料和至少一种供体敏化剂的混合物具有在 10:1 至 1:2 范围内的供体: 敏化剂比率。

47. 根据权利要求 38 所述的器件, 其中所述混合供体层具有 20 至 70nm 范围内的厚度。

48. 根据权利要求 38 所述的器件, 其还包含位于所述混合供体层与所述受体层之间的中间供体层, 其中所述中间供体层由所述供体材料组成并且与所述受体层形成供体-受体异质结。

49. 根据权利要求 48 所述的器件, 其中所述中间供体层具有在 10 至 50nm 范围内的厚度。

50. 一种制造有机光敏光电器件的方法,其包括:

在第一电极上沉积光活性区域,和

在所述光活性区域上沉积第二电极,

其中所述光活性区域包含混合有机受体层和有机供体层,其中所述混合有机受体层包含受体材料和至少一种受体敏化剂的混合物,所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂经过选择以满足以下条件:

- 所述至少一种受体敏化剂具有大于或等于所述受体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-A}) 的最低三重激发态能量 ($E_{T-Asens}$);

- 所述至少一种受体敏化剂具有低于或等于所述受体材料的还原电位的还原电位;和

- 如果所述至少一种受体敏化剂和所述受体材料形成具有电荷转移 (CT) 态能量的 CT 态,则所述 CT 态能量大于或等于所述受体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-A})。

51. 根据权利要求 50 所述的方法,其中光活性区域在第一电极上的所述沉积包括:

将所述有机供体层沉积在所述第一电极上;和

将所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂共同沉积在所述第一电极上,

其中所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂在所述第一电极上的共同沉积发生在所述有机供体层在所述第一电极上的沉积之前或之后。

52. 根据权利要求 51 所述的方法,其中以 10:1 至 1:2 范围内的比率共同沉积所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂。

53. 根据权利要求 50 所述的方法,其中所述光活性区域还包含位于所述混合有机受体层与所述有机供体层之间的中间受体层,其中所述中间受体层由所述受体材料组成。

54. 根据权利要求 53 所述的方法,其中光活性区域在第一电极上的所述沉积包括:

将所述有机供体层沉积在所述第一电极上;

将所述中间受体层沉积在所述第一电极上;和

将所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂共同沉积在所述第一电极上,

其中在所述第一电极上的共同沉积发生在所述有机供体层的沉积之前或之后,并且其中所述中间受体层的沉积导致所述中间受体层位于所述混合有机受体层与所述有机供体层之间。

55. 根据权利要求 50 所述的方法,其中所述有机供体层是包含供体材料和至少一种供体敏化剂的混合物的混合有机供体层,所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂经过选择以满足以下条件:

- 所述至少一种供体敏化剂具有大于或等于所述供体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-D}) 的最低三重激发态能量 ($E_{T-DSens}$);

- 所述至少一种供体敏化剂具有高于或等于所述供体材料的氧化电位的氧化电位;和

- 如果所述至少一种供体敏化剂和所述供体材料形成具有电荷转移 (CT) 态能量的 CT 态,则所述 CT 态能量大于或等于所述供体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-D})。

56. 根据权利要求 55 所述的方法,其中光活性区域在第一电极上的所述沉积包括:

将所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂共同沉积在所述第一电极上;和

将所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂共同沉积在所述第一电极上,

其中所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂的共同沉积发生在所述供体材料和所

述至少一种供体敏化剂的共同沉积之前或之后。

57. 根据权利要求 56 所述的方法,其中以 10:1 至 1:2 范围内的比率共同沉积所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂,并且以 10:1 至 1:2 范围内的比率共同沉积所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂。

58. 根据权利要求 55 所述的方法,其中所述光活性区域还包含中间受体层和中间供体层,

其中所述中间受体层由所述受体材料组成并且与所述混合有机受体层相邻,并且所述中间供体层由所述供体材料组成并且与所述混合有机供体层相邻,所述中间受体层和所述中间供体层在所述混合有机受体层与所述混合有机供体层之间形成供体-受体异质结。

59. 根据权利要求 58 所述的方法,其中光活性区域在第一电极上的所述沉积包括:

将所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂共同沉积在所述第一电极上;

将中间供体材料沉积在所述第一电极上;

将中间受体材料沉积在所述第一电极上;和

将所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂共同沉积在所述第一电极上,

其中所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂的共同沉积发生在所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂的共同沉积之前或之后,和

其中所述中间受体层和所述中间供体层的沉积导致所述中间受体层与所述混合有机受体层相邻安置,并且所述中间供体层与所述混合有机供体层紧邻安置,所述中间受体层和所述中间供体层在所述混合有机供体层与所述混合有机受体层之间形成供体-受体异质结。

有机光伏中的受体和供体的能量敏化

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2012 年 10 月 5 日提交的美国临时申请 No. 61/710, 504 的权益, 所述临时申请以全文引用的方式并入本文中。

[0003] 关于联邦政府资助研究的声明

[0004] 本发明是在由能源部资助的合同 No. DE-SC0001013 下由美国政府支持进行的。政府享有本发明的某些权利。

[0005] 共同研究协议

[0006] 本公开的主题是由大学 - 公司联合研究协议的一个或多个下述参与方、以其名义和 / 或由其共同做出: 南加利福尼亚大学 (University of Southern California) 和环球光能公司 (Global Photonic Energy Corporation)。所述协议在本公开的主题筹备之时和之前就已生效, 并且正是由于在协议范围内所采取的行动, 才做出了本公开的主题。

技术领域

[0007] 本公开大体上涉及电活性、光学活性、太阳能和半导体器件, 并且特别地涉及包含至少一种受体和 / 或供体能量敏化剂的有机光敏光电器件。本文还公开了其制备方法。

背景技术

[0008] 光电器件依靠材料的光学和电子特性, 以电子学方式产生或检测电磁辐射, 或从周围电磁辐射产生电。

[0009] 光敏光电器件将电磁辐射转化成电。太阳能电池, 也称为光伏 (PV) 器件, 是一类被特别地用于产生电能的光敏光电器件。可从除太阳光之外的光源产生电能的 PV 器件可用于驱动耗电负载以提供例如照明、加热, 或向电子电路或器件例如计算器、收音机、计算机或远程监测或通讯设备提供动力。这些发电应用还通常涉及电池或其它能量存储器件的充电, 以使得当来自太阳或其它光源的直接照射不可用时操作可继续, 或者平衡 PV 器件的功率输出与特定应用要求。如本文所用, 术语“电阻性负载”是指任何功率消耗或存储电路、器件、设备或系统。

[0010] 另一类光敏光电器件是光导电池。在这项功能中, 信号检测电路监测器件的电阻以检测由于光吸收所致的变化。

[0011] 另一类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置电压时所产生的电流。如本文所述的检测电路能够向光检测器提供偏置电压并测量所述光检测器对电磁辐射的电子响应。

[0012] 可根据是否存在如下文所定义的整流结以及根据所述器件是否在也被称为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。光导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、器件

或设备提供动力,但不提供控制检测电路的信号或电流,或来自检测电路的信息输出。相反地,光检测器或光导体提供控制检测电路的信号或电流,或来自检测电路的信息输出,但不向电路、器件或设备提供动力。

[0013] 传统上,光敏光电器件已经由多种无机半导体例如晶体硅、多晶硅和无定形硅、碲化镓、碲化镉等构成。在本文中,术语“半导体”表示当通过热或电磁激发诱导电荷载流子时可以导电的材料。术语“光电导”一般是指电磁辐射能量被吸收并且从而转变为电荷载流子的激发能量以使得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”在本文中用于指由于其吸收电磁辐射以产生电荷载流子的特性而被选择的半导体材料。

[0014] 可以通过 PV 器件将入射太阳能转变为有用的电能的效率对所述 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,并且一些已达到 23% 或更大的效率。然而,由于在生产没有显著效率降低缺陷的大晶体时固有的问题,生产基于晶体的高效器件特别是表面积大的器件非常困难和昂贵。另一方面,高效率无定形硅器件仍遭遇稳定性问题。目前市售的无定形硅电池具有介于 4% 与 8% 之间的稳定化效率。最近的努力集中在使用有机光伏电池以在经济的生产成本下实现可接受的光伏转换效率。

[0015] PV 器件可经过优化以在标准照明条件(即,标准测试条件,其为 $1000\text{W}/\text{m}^2$ 、AM1.5 光谱照射)下实现最大电能产生,使光电流乘以光电压的乘积最大。这种电池在标准照明条件下的功率转换效率取决于以下三种参数:(1) 在零偏压下的电流,即短路电流 I_{sc} ,以安培计;(2) 在开路条件下的光电压,即开路电压 V_{oc} ,以伏特计;和(3) 填充系数,FF。

[0016] 当 PV 器件跨接负载并用光照射时,它们产生光生电流。当在无限负载下照射时,PV 器件产生其最大可能电压,即 V 开路或 V_{oc} 。当在其电触点短路下照射时,PV 器件产生其最大可能电流,即 I 短路或 I_{sc} 。当实际上用于产生功率时,将 PV 器件连接至有限电阻性负载并且通过电流和电压的乘积 $I \times V$ 给出功率输出。由 PV 器件产生的最大总功率固有地不能超过乘积, $I_{sc} \times V_{oc}$ 。当负载值经过优化以求得最大功率提取时,电流和电压分别具有值 I_{max} 和 V_{max} 。

[0017] PV 器件的品质因数是填充系数 FF,其定义为:

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

[0019] 其中 FF 总是小于 1,因为 I_{sc} 和 V_{oc} 在实际使用中从未同时获得。尽管如此,随着 FF 接近 1,所述器件具有较小的串联或内部电阻并且因此在最佳条件下向负载传递更大百分比的 I_{sc} 与 V_{oc} 的乘积。其中, $P_{入射}$ 是入射在器件上的功率,所述器件的功率效率 η_p 可通过以下计算:

$$[0020] \quad \eta_p = FF * (I_{sc} * V_{oc}) / P_{入射}$$

[0021] 为了产生占据半导体的大量容积的内生电场,通常的方法是将具有适当选择的导电特性、特别是关于其分子的量子能态分布的两个材料层(供体和受体)并置。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。这里的 n 型表示大多数载流子类型是电子。这可被视为具有许多呈相对自由能态的电子的材料。p 型表示大多数载流子类型是空穴。这种材料具有许多呈相对自由能态的空穴。本底类型,即非光生的大多数载流子浓度主要取决于被缺陷或杂质的无意掺杂。杂质的类型和浓度决定了在导带最小值和价带最大值能量之间的能隙内的费米能或能级的值,

也被称为 HOMO-LUMO 能隙。费米能表征的是分子量子能态的统计学占据情况,其由占用占据概率等于 1/2 时的能量值表示。接近导带最小值 (LUMO) 能量的费米能指示电子是主要载流子。接近价带最大值 (HOMO) 能量的费米能指示空穴是主要载流子。因此,费米能是传统半导体的主要特征性特性,并且原型的 PV 结在传统上是 p-n 界面。

[0022] 术语“整流”尤其表示界面具有不对称传导特性,即,所述界面支持电子电荷优选在一个方向上传输。整流通常与发生在适当选择的材料之间的结处的内建式电场相关。

[0023] 有机异质结的电流-电压特性通常使用关于无机二极管推导的概括性肖克莱方程 (Shockley equation) 来建模。然而,因为肖克莱方程并不严格适用于有机半导体供体-受体 (D-A) 异质结 (HJ),所以求得的参数缺乏明确的物理意义。

[0024] 在有机材料的情形中,术语“供体”和“受体”是指两种接触但不同的有机材料的 HOMO 和 LUMO 能级的相对位置。这与这些术语在无机情形下的使用相反,在无机情形下“供体”和“受体”可能分别是指可用于产生无机 n 型和 p 型层的掺杂剂的类型。在有机情形下,如果与另一种材料接触的一种材料的 LUMO 能级较低,则所述材料是受体。否则它是供体。在不存在外部偏压的情况下,在供体-受体结处的电子移动到受体材料中,以及空穴移动到供体材料中,在能量上是有利的。

[0025] 有机半导体中的显著特性是载流子迁移率。迁移率度量电荷载流子可响应于电场而移动通过导电材料的难易程度。在有机光敏器件的情况下,包括由于高电子迁移率而优先通过电子传导的材料的层可被称为电子传输层或 ETL。包括由于高空穴迁移率而优先通过空穴传导的材料的层可被称为空穴传输层或 HTL。在一些情况下,受体材料可能是 ETL 并且供体材料可能是 HTL。

[0026] 常规的无机半导体 PV 电池可采用 p-n 结来建立内部场。然而,现在认识到,除了 p-n 型结的建立之外,异质结的能级偏移也可发挥重要的作用。

[0027] 由于有机材料中的光生过程的基本特性,有机供体-受体 (D-A) 异质结处的能级偏移被认为对于有机 PV 器件的运行是重要的。在有机材料被光激发后,产生局部化弗伦克尔 (Frenkel) 或电荷转移激子。为了发生电检测或电流产生,结合的激子必须解离成其组成部分电子和空穴。这样的过程可以由内建式电场诱导,但在有机器件中通常存在的电场处的效率 (F 为约 10^6V/cm) 较低。有机材料中最有效的激子解离发生在 D-A 界面。在这种界面处,具有低电离电势的供体材料与具有高电子亲和力的受体材料形成异质结。取决于供体和受体材料的能级的比对,激子的解离在这种界面处可以变得在能量上是有利的,从而在受体材料中产生自由电子极化子并且在供体材料中产生自由空穴极化子。

[0028] 载流子产生需要激子产生、扩散,和电离或收集。存在与这些方法中的每一种相关的效率 η 。下标可如下使用:p 表示功率效率,EXT 表示外部量子效率,A 表示光子吸收,ED 表示扩散,CC 表示收集,并且 INT 表示内部量子效率。使用这种符号:

$$[0029] \quad \eta_p \sim \eta_{\text{EXT}} = \eta_A * \eta_{\text{ED}} * \eta_{\text{CC}}$$

$$[0030] \quad \eta_{\text{EXT}} = \eta_A * \eta_{\text{INT}}$$

[0031] 激子的扩散长度 (L_D) 通常远远小于 (L_D 为约 $50 \text{ \AA}$) 光学吸收长度 (约 $500 \text{ \AA}$), 需要在使用具有多个或高度折叠的界面的厚电池并且因此电阻性电池或具有低的光学吸收效率的薄电池之间折衷。

[0032] 当与传统的硅基器件相比时,有机 PV 电池具有许多潜在的优点。有机 PV 电池重

量轻,在材料使用上经济,并且可以沉积在低成本基底例如柔性塑料箔上。一些最好的有机 PV 的所报道效率接近 9%。然而,对于商业化,器件效率必须通过新的材料和器件设计方法来进一步改进。

发明内容

[0033] 因此,本文公开了有机光敏光电器件,其包含受体和 / 或供体敏化剂以分别增加受体和 / 或供体层的吸收和光响应。

[0034] 在第一方面,有机光敏光电器件包含呈叠置关系的两个电极;位于所述两个电极之间的混合有机受体层和有机供体层,其中所述混合有机受体层包含受体材料和至少一种受体敏化剂的混合物,其中所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂经过选择以满足以下条件:

[0035] - 所述至少一种受体敏化剂具有大于或等于所述受体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-A}) 的最低三重激发态 ($E_{T-Asens}$);

[0036] - 所述至少一种受体敏化剂具有低于或等于所述受体材料的还原电位的还原电位;和

[0037] - 如果所述至少一种受体敏化剂和所述受体材料形成具有电荷转移 (CT) 态能量的 CT 态,则所述 CT 态能量大于或等于所述受体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-A})。

[0038] 在第一方面的一些实施方式中,所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂经过选择以使得所述至少一种受体敏化剂具有大于或等于所述受体材料的最低单重激发态能量 (E_{S-A}) 的最低单重激发态能量 ($E_{S-Asens}$)。

[0039] 在一些实施方式中,所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂经过选择以使得所述 CT 态能量大于或等于所述受体材料的最低单重激发态能量 (E_{S-A})。

[0040] 在一些实施方式中,所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂的混合物形成固溶体。

[0041] 在一些实施方式中,所述至少一种受体敏化剂在 350nm 至 950nm 范围内的一种或多种波长下具有至少 10^3 cm^{-1} 的吸收率。

[0042] 在一些实施方式中,所述至少一种受体敏化剂在一种或多种波长下具有最大吸收率,所述最大吸收率是所述受体材料在所述一种或多种波长下的吸收率的至少两倍。

[0043] 在一些实施方式中,所述受体材料选自富勒烯和富勒烯衍生物。

[0044] 在一些实施方式中,所述至少一种受体敏化剂选自酞菁、亚酞菁、二吡咯甲烷 (dipyrrin) 和其金属络合物、卟啉、氮杂二吡咯甲烷和其金属络合物、硼二吡咯亚甲基 (BODIPY) 染料,和其衍生物。在某些实施方式中,所述受体材料选自富勒烯和富勒烯衍生物,并且所述至少一种受体敏化剂选自酞菁、亚酞菁、二吡咯甲烷和其金属络合物、卟啉、氮杂二吡咯甲烷和其金属络合物、硼二吡咯亚甲基 (BODIPY) 染料,和其衍生物。

[0045] 在一些实施方式中,所述有机光敏光电器件进一步包含位于所述混合受体层与所述供体层之间的中间受体层,其中所述中间受体层由所述受体材料组成并且与所述供体层形成供体-受体异质结。

[0046] 在一些实施方式中,所述至少一种受体敏化剂包含两种或更多种敏化剂。

[0047] 在一些实施方式中,所述有机供体层是包含供体材料和至少一种供体敏化剂的混

合物的混合有机供体层,其中所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂经过选择以满足以下条件:

[0048] - 所述至少一种供体敏化剂具有大于或等于所述供体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-D}) 的最低三重激发态能量 ($E_{T-DSens}$);

[0049] - 所述至少一种供体敏化剂具有高于或等于所述供体材料的氧化电位的氧化电位;和

[0050] - 如果所述至少一种供体敏化剂和所述供体材料形成具有电荷转移 (CT) 态能量的 CT 态,则所述 CT 态能量大于或等于所述供体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-D})。

[0051] 在一些实施方式中,所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂经过选择以使得所述至少一种供体敏化剂具有大于或等于所述供体材料的最低单重激发态能量 (E_{S-D}) 的最低单重激发态能量 ($E_{S-DSens}$)。

[0052] 在一些实施方式中,所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂经过选择以使得所述 CT 态能量大于或等于所述供体材料的最低单重激发态能量 (E_{S-D})。

[0053] 在一些实施方式中,所述有机光敏光电器件包含位于所述混合有机供体层与所述混合有机受体层之间的中间供体层,其中所述中间供体层由所述供体材料组成并且与所述混合有机受体层形成供体-受体异质结。

[0054] 在一些实施方式中,所述有机光敏光电器件包含中间受体层和中间供体层,其中所述中间受体层由所述受体材料组成并且与所述混合有机受体层相邻,并且所述中间供体层由所述供体材料组成并且与所述混合有机供体层相邻,两种中间层位于所述混合有机受体层与所述混合有机供体层之间。在一些实施方式中,所述中间受体层和所述中间供体层形成供体-受体异质结。

[0055] 在第二方面,有机光敏光电器件包含呈叠置关系的两个电极;位于所述两个电极之间的有机受体层和混合有机供体层,其中所述混合有机供体层包含供体材料和至少一种供体敏化剂的混合物,其中所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂经过选择以满足以下条件:

[0056] - 所述至少一种供体敏化剂具有大于或等于所述供体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-D}) 的最低三重激发态能量 ($E_{T-DSens}$);

[0057] - 所述至少一种供体敏化剂具有大于或等于所述供体材料的氧化电位的氧化电位;和

[0058] - 如果所述至少一种供体敏化剂和所述供体材料形成具有电荷转移 (CT) 态能量的 CT 态,则所述 CT 态能量大于或等于所述供体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-D})。

[0059] 在第二方面的一些实施方式中,所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂经过选择以使得所述至少一种供体敏化剂具有大于或等于所述供体材料的最低单重激发态能量 (E_{S-D}) 的最低单重激发态能量 ($E_{S-DSens}$)。

[0060] 在一些实施方式中,所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂经过选择以使得所述 CT 态能量大于或等于所述供体材料的最低单重激发态能量 (E_{S-D})。

[0061] 在一些实施方式中,所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂的混合物形成固溶体。

[0062] 在一些实施方式中,所述至少一种供体敏化剂在 350nm 至 950nm 范围内的一种或

多种波长下具有至少 10^3 cm^{-1} 的吸收率。

[0063] 在一些实施方式中,所述有机光敏光电器件进一步包含位于所述混合供体层与所述受体层之间的中间供体层,其中所述中间供体层由所述供体材料组成并且与所述受体层形成供体-受体异质结。

[0064] 本文还公开一种制造有机光敏光电器件的方法,其包括在第一电极上沉积光活性区域,和在所述光活性区域上沉积第二电极,

[0065] 其中所述光活性区域包含混合有机受体层和有机供体层,其中所述混合有机受体层包含受体材料和至少一种受体敏化剂的混合物,所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂经过选择以满足以下条件:

[0066] - 所述至少一种受体敏化剂具有大于或等于所述受体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-A}) 的最低三重激发态能量 ($E_{T-Asens}$);

[0067] - 所述至少一种受体敏化剂具有低于或等于所述受体材料的还原电位的还原电位;和

[0068] - 如果所述至少一种受体敏化剂和所述受体材料形成具有电荷转移 (CT) 态能量的 CT 态,则所述 CT 态能量大于或等于所述受体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-A})。

[0069] 在所公开方法的一些实施方式中,光活性区域在第一电极上的沉积包括将所述有机供体层沉积在所述第一电极上;和将所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂共同沉积在所述第一电极上,其中在所述第一电极上的共同沉积发生在所述有机供体层在所述第一电极上的沉积之前或之后。

[0070] 在一些实施方式中,以 10:1 至 1:2 范围内的受体:敏化剂比率共同沉积所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂。

[0071] 在一些实施方式中,所述光活性区域进一步包含位于所述混合有机受体层与所述有机供体层之间的中间受体层,其中所述中间受体层由所述受体材料组成。在那些实施方式中,光活性区域在第一电极上的沉积可包括将所述有机供体层沉积在所述第一电极上;将所述中间受体层沉积在所述第一电极上;和将所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂共同沉积在所述第一电极上,其中在所述第一电极上的共同沉积发生在所述有机供体层的沉积之前或之后,并且其中所述中间受体层的沉积导致所述中间受体层位于所述混合有机受体层与所述有机供体层之间。

[0072] 在所公开方法的一些实施方式中,所述有机供体层是如本文所述的混合有机供体层。在那些实施方式中,光活性区域在第一电极上的沉积可包括所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂在所述第一电极上的共同沉积,和所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂在所述第一电极上的共同沉积,其中所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂共同沉积发生在所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂共同沉积之前或之后。在某些实施方式中,以 10:1 至 1:2 范围内的受体:敏化剂比率共同沉积所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂,并且以 10:1 至 1:2 范围内的供体:敏化剂比率共同沉积所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂。

[0073] 在一些实施方式中,所述光活性区域进一步包含中间受体层和中间供体层,其中所述中间受体层由所述受体材料组成并且与所述混合有机受体层相邻,并且所述中间供体层由所述供体材料组成并且与所述混合有机供体层相邻,两种中间层位于所述混合有机供

体层与所述混合有机受体层之间。所述中间受体层和所述中间供体层可形成供体-受体异质结。光活性区域在第一电极上的沉积可包括将所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂共同沉积在所述第一电极上;将中间供体材料沉积在所述第一电极上;将中间受体材料沉积在所述第一电极上;和将所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂共同沉积在所述第一电极上,其中所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂的共同沉积发生在所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂的共同沉积之前或之后,并且其中所述中间受体层的沉积导致所述中间受体层与所述混合有机受体层相邻安置,并且所述中间供体层的沉积导致所述中间供体层与所述混合有机供体层相邻安置,两种中间层位于所述混合有机供体层与所述混合有机受体层之间。

附图说明

[0074] 附图被并入本说明书中并构成本说明书的一部分。

[0075] 图 1 示出根据本公开的包含有机混合受体层的有机光敏光电器件的示意图。

[0076] 图 2 示出在使用 C_{60} 作为示例性受体材料激发敏化剂后的能量敏化途径,其中 2A 示出福斯特(单重态-单重态)能量转移;2B 示出德克斯特(三重态-三重态)能量转移;并且 2C 示出经由电荷转移状态的电子转移。缩写:能量转移(EnT),系统间跨越(ISC)、电子转移(ET)、电荷转移(CT)。

[0077] 图 3 示出根据本公开的包含有机混合受体层和中间受体层的有机光敏光电器件的示意图。

[0078] 图 4 示出根据本公开的包含有机混合供体层的有机光敏光电器件的示意图。

[0079] 图 5 示出根据本公开的包含有机混合供体层和中间供体层的有机光敏光电器件的示意图。

[0080] 图 6 示出根据本公开的包含有机混合受体层和有机混合供体层的有机光敏光电器件的示意图。

[0081] 图 7 示出根据本公开的包含有机混合受体层、有机混合供体层、中间受体层和中间供体层的有机光敏光电器件的示意图。

[0082] 图 8 示出沉积在第一电极上的光活性区域和沉积在所述光活性区域上的第二电极的示意图。

[0083] 图 9 示出氯化二吡咯甲烯锌化合物(ZC1)的合成和结构。

[0084] 图 10 示出 ZC1 的 Ortep 图,和 C_{60} 和 ZC1 在单晶中的空间填充模型。

[0085] 图 11A 示出在室温下 ZC1 在甲基环己烷中的吸收(实心正方形)和发射(空心圆形);11B 示出在 77K 下 ZC1 在 2-甲基四氢呋喃中的发射光谱(插图是从 ZC1 的三重态的发射);11C 示出 C_{60} 膜(正方形)和 ZC1 膜(三角形)的吸收(实心符号)和在 500nm 激发下的发射(空心符号);并且 11D 示出 ZC1 在二氯甲烷中的循环伏安(CV)和微分脉冲伏安(DPV)图(相对于 Fc^+/Fc)(扫描速率为 100mV/s)。

[0086] 图 12 示出二吡咯甲烯铱化合物(IrDP)的合成和结构。

[0087] 图 13A 示出在 N_2 下在室温下(正方形)和在 77K 下(圆形)IrDP 于二氯甲烷溶液中的吸收(实心符号)和发射(空心符号);13B 示出 IrDP 的循环伏安图(扫描速率为 100mV/s);并且 13C 示出 C_{60} 膜(正方形)和 IrDP 膜(三角形)的吸收(实心符号)和 IrDP

在 500nm 激发下的发射（空心符号）。

[0088] 图 14A 示出 50nm C_{60} （圆形）、50nm C_{60} 与 9nm ZCl (15% v/v) 的混合物（三角形）和 50nm C_{60} 与 25nm ZCl (33% v/v) 的混合物（正方形）的吸收（实心符号）和在 517nm 激光激发下的发射（空心符号），并且 14B 描绘从 ZCl 到 C_{60} 的福斯特能量转移。

[0089] 图 15 示出参考器件和使用不同量的受体敏化剂的器件的示意图。

[0090] 图 16 示出使用 ZCl 作为敏化剂的有机 PV 器件的性能特性，其中 16A 示出在 1 个太阳 AM 1.5G 照明下的电流 - 电压特性并且 16B 示出参考器件 D1 和敏化器件 (D2) 的外部量子效率 (EQE) 测量结果 (C_{60} :ZCl 为 30nm:6nm, 17% v/v)。

[0091] 图 17 示出使用 IrDP 作为敏化剂的有机 PV 器件的性能特性，其中 17A 示出在 1 个太阳 AM 1.5G 照明下的电流 - 电压特性并且 17B 示出参考器件 D1 和敏化器件 (D2) 的外部量子效率 (EQE) 测量结果 (C_{60} :IrDP 为 30nm:6nm, 17% v/v)。

[0092] 图 18 示出使用 F_{12} SubPc 作为敏化剂的有机 PV 器件的性能特性，其中 18A 示出在 1 个太阳 AM 1.5G 照明下的电流 - 电压特性并且 18B 示出参考器件 D1 和敏化器件 (D2- C_{60} : F_{12} SubPc 为 30nm:3nm, 9% v/v)、(D3- C_{60} : F_{12} SubPc 为 30nm:6nm, 17% v/v) 和 (D4- C_{60} : F_{12} SubPc 为 30nm:12nm, 29% v/v) 的外部量子效率 (EQE) 测量结果。

[0093] 图 19 示出使用 Cl_6 SubPc 作为敏化剂的有机 PV 器件的性能特性，其中 19A 示出在 1 个太阳 AM 1.5G 照明下的电流 - 电压特性并且 19B 示出参考器件 D1 和敏化器件 (D2) (C_{60} : Cl_6 SubPc 为 30nm:6nm, 17% v/v) 的外部量子效率 (EQE) 测量结果。

[0094] 图 20 概括了使用不同敏化剂 ITO/NPD (11nm)/ C_{60} (5nm)/S: C_{60} (tnm:30nm, x%, v/v)/ C_{60} (5nm)/BCP (10nm)/Al 的有机 PV 器件和相应的参考器件 ITO/NPD (11nm)/ C_{60} (40nm)/BCP (10nm)/Al 在模拟的 1 个太阳 AM 1.5G 照明下的性能特性。

[0095] 图 21A 示出参考器件的示意图和在纯 C_{60} 层顶部上具有混合的 C_{60} :ZCl 层的器件的示意图，所述层具有不同厚度；21B 示出所述器件在 1 个太阳 AM1.5G 照明下的电流 - 电压特性；并且 21C 示出参考器件 (D1) 和具有不同厚度的敏化器件 (C_{60} :ZCl 为 1:1, 以体积计)：D2 (x = 10nm)、D3 (x = 20nm)、D4 (x = 30nm)、D5 (x = 40nm) 和 D6 (x = 45nm) 的 EQE 测量结果。

[0096] 图 22A 示出在 D/A 界面处使用 15nm 厚的纯 C_{60} 层的器件中的混合 C_{60} :ZCl 层的厚度的优化；并且 22B 示出在 D/A 界面处使用 25nm 厚的纯 C_{60} 层的器件中的混合 C_{60} :ZCl 层的厚度的优化 (t = 0nm 是具有 40nm 纯 C_{60} 的参考器件)。

[0097] 图 23A 示出用作供体层的方酸菁 (SQ) 的结构；23B 示出参考器件的示意图和具有混合 C_{60} :ZCl 层和方酸菁 (SQ) 供体层的器件的示意图；23C 示出在 1 个太阳 AM1.5G 照明下的电流 - 电压特性和 EQE 测量结果；23D 概述了所述器件的性能特性。(D2: ITO/SQ (11nm)/ C_{60} (15nm)/ZCl: C_{60} (1:1, 50nm)/BCP (10nm)/Al) 和 (D1, 参考器件: ITO/SQ (11nm)/ C_{60} (40nm)/BCP (10nm)/Al)。

[0098] 图 24A 示出 C_{60} 、ZCl、 Cl_6 SubPc、 C_{60} :ZCl: Cl_6 SubPc 和 DPSQ 相比于 AM 1.5G 太阳光谱的薄膜消光系数；并且 24B 示出 ZCl 和 Cl_6 SubPc 相比于 C_{60} 吸收的发射光谱。

[0099] 图 25 示出 ZCl、 Cl_6 SubPc 和 C_{60} 的单重态和三重态能量，其中箭头指示 C_{60} 、ZCl 和 Cl_6 SubPc 的能量转移途径和还原电位（相对于 Fe/Fe^+ ）。

[0100] 图 26A 示出参考器件和利用多种敏化剂的器件的示意图；26B 示出器件在一个太

阳 AM1.5G 照明下的 J-V 曲线和 EQE 测量结果,其中加入 ZCl 和 Cl₆SubPc 的吸收光谱用于参考;并且 26C 概述所述器件的性能特性。

[0101] 图 27A 示出参考器件和利用供体敏化剂的器件的示意图;27B 示出器件在一个太阳 AM1.5G 照明下的 J-V 曲线和 EQE 测量结果;并且 27C 概述所述器件的性能特性。

具体实施方式

[0102] 如本文所用,术语“有机”包括可用于制造有机光敏器件的聚合物材料以及小分子有机材料。“小分子”是指并非聚合物的任何有机材料,并且“小分子”实际上可能相当大。在一些情况下,小分子可以包括重复单元。例如,使用长链烷基作为取代基不会将分子从“小分子”类别中去除。小分子也可并入聚合物中,例如作为聚合物主链上的侧基或作为主链的一部分。

[0103] 如本文所用,“最低三重激发态能量”意指最接近于基态能量的三重激发态能量。

[0104] 如本文所用,“最低单重激发态能量”意指最接近于基态能量的单重激发态能量。

[0105] 如本文所用,术语“共同沉积”意指沉积材料以产生固溶体的过程。材料可根据多种方法“共同沉积”。“共同沉积”可包括例如同时或依序地将材料独立地(来自独立来源)沉积在基底上,其中所述材料的比率可通过每种材料的沉积速率来控制。气相沉积法是这种方法的实例。可选地,“共同沉积”可包括以所希望的比率混合所述材料并且将混合材料沉积在基底上。流体溶液沉积方法是这种可选方法的实例。

[0106] 术语“电极”和“触点”在本文中用于指提供用于向外部电路递送光生电流或向器件提供偏置电流或电压的介质的层。也就是说,电极或触点提供有机光敏光电器件的有源区域与用于向外部电路来回传输电荷载流子的导线、引线、迹线或其它构件之间的界面。阳极和阴极是实例。以关于电极公开内容引用的方式并入本文中的美国专利 No. 6,352,777 提供可用于光敏光电器件中的电极或触点的实例。在光敏光电器件中,可能希望允许大量的来自外部器件的周围电磁辐射被递送至光电导活性内部区域。也就是说,电磁辐射必须到达一个或多个光电导层,其中它可以通过光电导吸收转变为电。这往往决定了至少一个电触点应该最低限度地吸收和最低限度地反射入射电磁辐射。在一些情况下,这种触点应该是透明的或至少半透明的。当电极允许至少 50% 的相关波长的周围电磁辐射穿过其透射时,所述电极被称为“透明的”。当电极允许一些、但小于 50% 的相关波长的周围电磁辐射透射时,所述电极被称为“半透明的”。相对的电极可以是反射性材料,以使得已经通过电池而未被吸收的光被反射回来通过电池。

[0107] 如本文所用和描绘,“层”是指主要尺寸是 X-Y、即沿着其长度和宽度的光敏器件的部件或组件。应理解,术语层不必限制于单个材料层或薄片。另外,应理解,某些层的表面,包括这些层与其它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,其中所述表面代表与其它一种或多种材料或一个或多个层的互穿、缠结或旋绕网络。类似地,还应该理解,层可以是不连续的,以使得所述层沿着 X-Y 尺度的连续性可被其它的一个或多个层或一种或多种材料干扰或以其它方式中断。

[0108] 如本文所用,材料或组分沉积在另一种材料或组分“上”的表述允许其它材料或层存在于被沉积的材料或组分与所沉积其“上”的材料或组分之间。例如,层可描述为被沉积在电极“上”,即使在所述层与所述电极之间存在多种材料或层。

[0109] 如本文所用,术语“吸收率”是指被吸收的给定波长的入射光的百分比。

[0110] 对于本公开,彼此相差 0.1eV 内的分子能量被视为“相等的”。

[0111] 本公开的有机光敏光电器件包含至少一种受体和 / 或供体敏化剂以分别改善受体和 / 或供体层的吸收和光响应。所述敏化剂经过设计以使得被敏化剂吸收的能量可被转移至主体受体或主体供体材料,所述受体和供体材料负责激子传输、电荷分离和电荷载流子传导。

[0112] 在一种实施方式中,光敏光电器件的有机受体材料可与受体敏化剂混合以形成混合有机受体层。例如,如图 1 中所示,所述器件包含处于叠置关系的两个电极与位于所述两个电极之间的混合有机受体层和有机供体层。

[0113] 所述有机供体层包含至少一种供体材料。所述混合有机受体层包含受体材料和至少一种受体敏化剂的混合物。所述混合有机受体层和所述供体层包含所述器件的光活性区域,其吸收电磁辐射以产生激子,其可解离成电子和空穴以产生电流。所述混合有机受体层与所述供体层之间的界面可形成供体 - 受体异质结。

[0114] 所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂的吸收带可彼此互补以扩展混合有机受体层的总吸收。也就是说,为了优化吸收,在一些实施方式中,所述受体材料和所述一种或多种受体敏化剂可以经过选择以使得它们在相同波长上不展现基本上类似的吸收率。在一些实施方式中,所述至少一种受体敏化剂在一种或多种波长下具有最大吸收率,其中所述最大吸收率是所述受体材料在所述一种或多种波长下的吸收率的至少两倍。在一些实施方式中,所述至少一种受体敏化剂在 350nm 至 950nm 范围内的一种或多种波长下具有至少 10^3cm^{-1} 的吸收率。在一些实施方式中,所述至少一种受体敏化剂在 450nm 至 700nm 范围内的一种或多种波长下具有至少 10^3cm^{-1} 的吸收率。

[0115] 本公开的一个重要特征是吸收能量从至少一种受体敏化剂向受体材料的高效转移。因此,所述至少一种受体敏化剂和所述受体材料应经过选择以满足以下条件:

[0116] - 所述至少一种受体敏化剂具有大于或等于所述受体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-A}) 的最低三重激发态能量 ($E_{T-Asens}$);

[0117] - 所述至少一种受体敏化剂具有低于或等于所述受体材料的还原电位的还原电位;和

[0118] - 如果所述至少一种受体敏化剂和所述受体材料形成具有电荷转移 (CT) 态能量的 CT 态,则所述 CT 态能量大于或等于所述受体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-A})。

[0119] 具有大于或等于所述受体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-A}) 的最低三重激发态能量 ($E_{T-Asens}$) 的所述至少一种受体敏化剂允许所述至少一种受体敏化剂与所述受体材料之间的德克斯特 (三重态 - 三重态) 能量转移。这种机制示于图 2B 中,使用 C_{60} 受体作为实例。如果所述至少一种受体敏化剂与所述受体材料形成 CT 态,则大于或等于所述受体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-A}) 的 CT 态能量允许电子转移至所述受体材料,如使用 C_{60} 作为实例的图 2C 中所示。具有低于或等于所述受体材料的还原电位的还原电位的所述至少一种受体敏化剂允许通过防止电荷分离和 / 或载流子俘获来实现高效能量转移。

[0120] 所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂还可经过选择以使得所述至少一种受体敏化剂具有大于或等于所述受体材料的最低单重激发态能量 (E_{S-A}) 的最低单重激发态能量 ($E_{S-Asens}$)。这种布置允许所述至少一种受体敏化剂与所述受体材料之间的福斯特 (单重

态-单重态)能量转移,如使用 C_{60} 作为实例的图 2A 中所示。

[0121] 所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂还可经过选择以使得 CT 态能量在形成时大于或等于所述受体材料的最低单重激发态能量 (E_{S-A})。

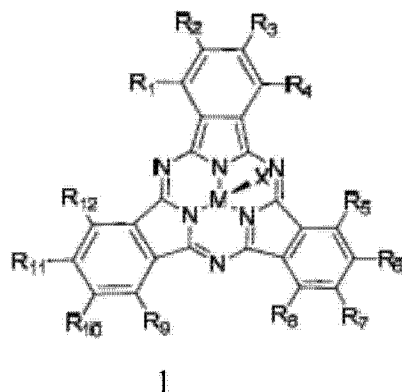
[0122] 所述至少一种受体敏化剂的尺寸和形状可基本上匹配所述受体材料的尺寸和形状。在一些实施方式中,所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂的混合物形成固溶体。如本文所用,术语“固溶体”意指在给定温度下是固体的两种或更多种材料的紧密和无规混合物,并且在所述固溶体内的任何组分不具有位置有序性。

[0123] 本公开的合适的受体材料的实例包括(但不限于)聚合或非聚合茱、聚合或非聚合萘,和聚合或非聚合富勒烯和富勒烯衍生物(例如,PCBM、ICBA、ICMA 等)。非限制性提及的是选自以下的那些: C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{82} 、 C_{84} 、3,4,9,10-茱四甲酸双苯并咪唑(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($F_{16}CuPc$)。

[0124] 本公开的至少一种受体敏化剂可选自例如酞菁、亚酞菁、二吡咯甲烷和其金属络合物、卟啉、氮杂二吡咯甲烷和其金属络合物、硼二吡咯亚甲基(BODIPY)染料,和其衍生物。应理解,可通过连接官能团来调节至少一种受体敏化剂的候选材料的吸收、单重态和三重态能量,和还原/氧化电位。例如,可连接官能团以扩展二吡咯甲烷、氮杂二吡咯甲烷、卟啉、酞菁和亚酞菁的 π 共轭。

[0125] 在一些实施方式中,所述至少一种受体敏化剂是具有以下结构的化合物:

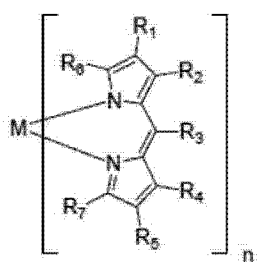
[0126]



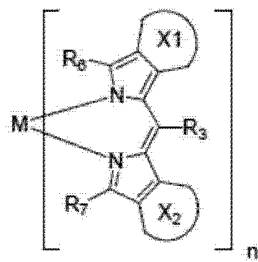
[0127] 其中 M 选自 B、Al、Ga、In 和 Tl; X 选自卤素、-SCN、烷基、芳基、-OR 和 -SR; 并且 R_{1-12} 独立地选自 H 和无机和有机官能团以使得满足所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂的条件。在某些实施方式中, R_{1-12} 独立地选自 $-NO_2$ 、卤素、-CN、-SCN、烷基、芳基、-OR、-SR、-COOR、-CRO 和 H。

[0128] 在一些实施方式中,所述至少一种受体敏化剂是选自以下的化合物:

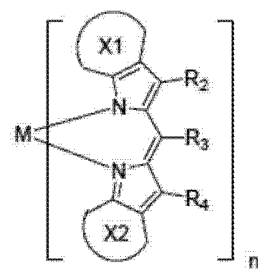
[0129]



2

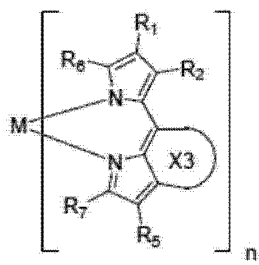


3

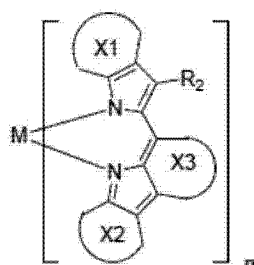


4

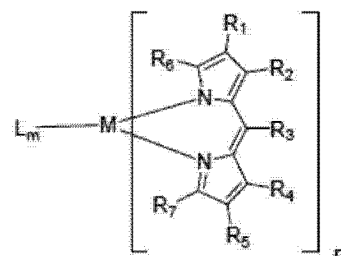
[0130]



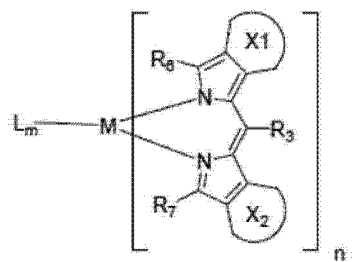
5



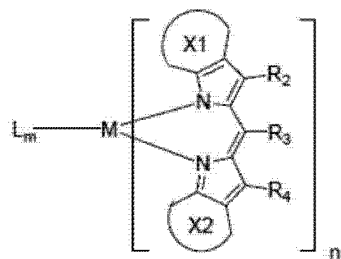
6



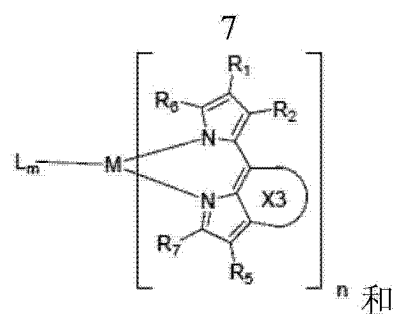
7



8

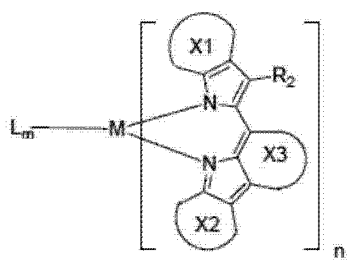


9



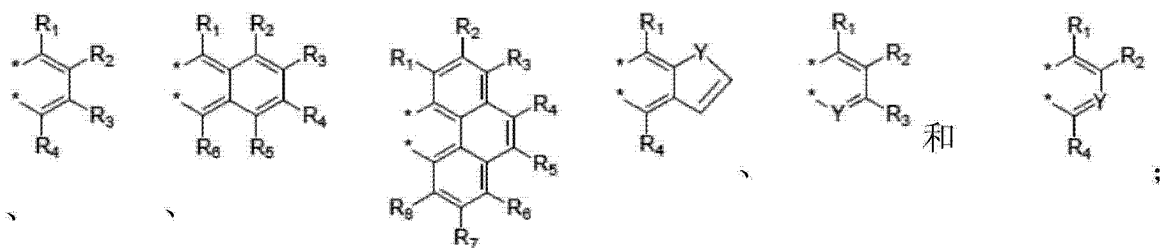
10

和



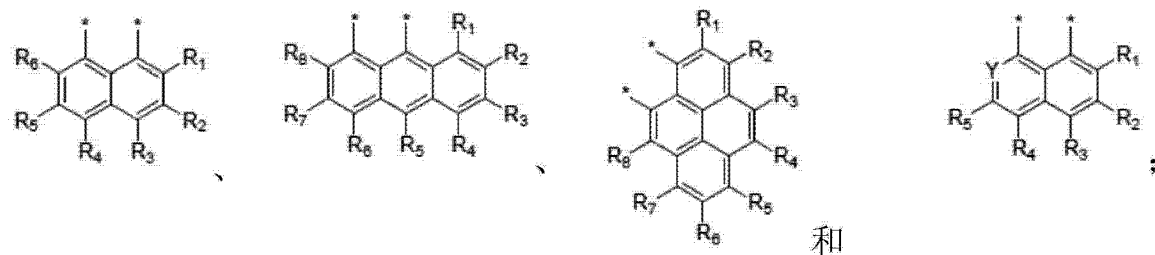
11

[0131] 其中 X_{1-2} 独立地选自
[0132]



[0133] X_3 选自

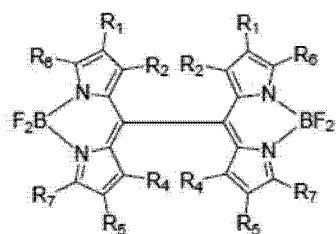
[0134]



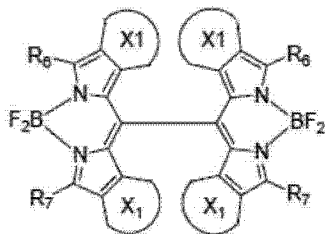
[0135] M选自金属和硼；n选自1、2和3；L选自具有单个或多个配位位点的无机和有机配体；Y是杂原子；并且 R_{1-n} 独立地选自H和无机和有机官能团以使得满足所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂的条件。在某些实施方式中， R_{1-n} 独立地选自 $-\text{NO}_2$ 、卤素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SCN}$ 、烷基、芳基、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CRO}$ 和H。

[0136] 在一些实施方式中，所述至少一种受体敏化剂是选自以下的化合物：

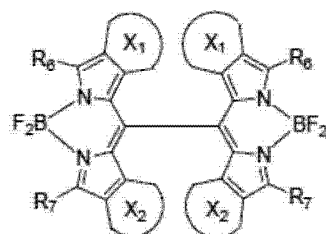
[0137]



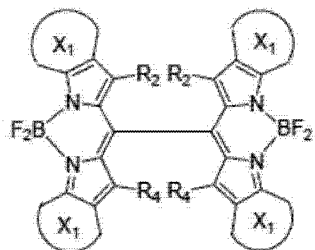
12



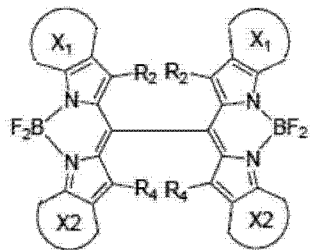
13



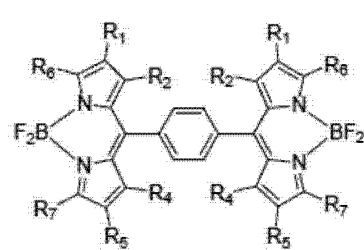
14



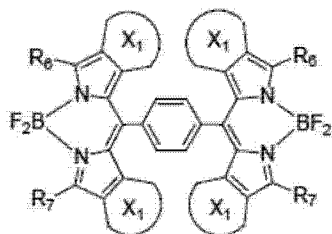
15



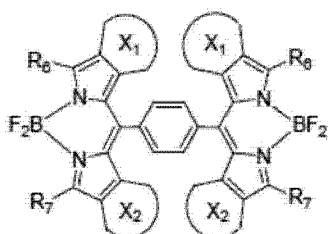
16



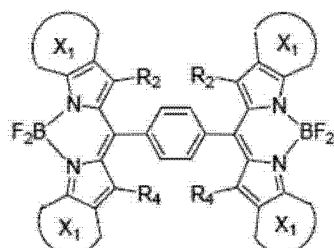
17



18

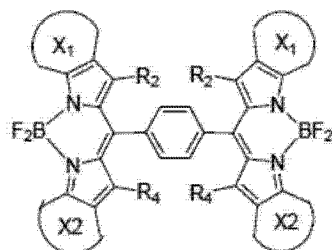


19



20

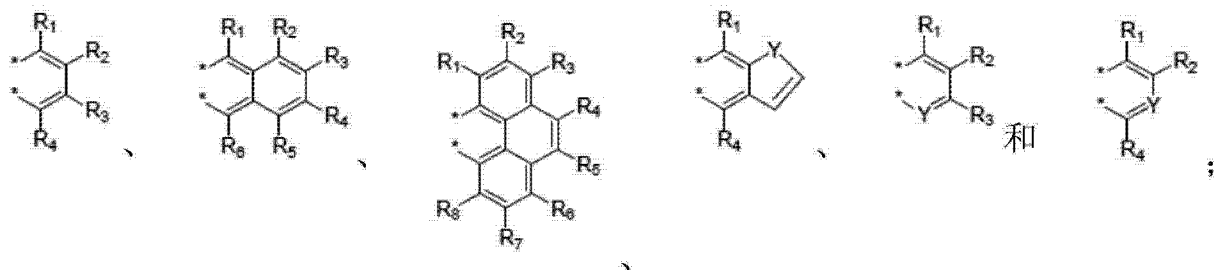
和



21

[0138] 其中 X_{1-2} 独立地选自

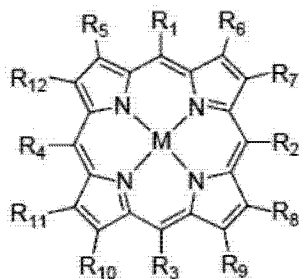
[0139]



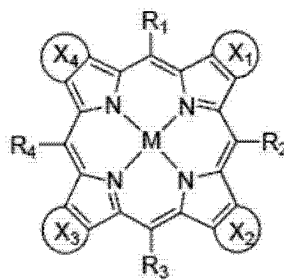
[0140] Y 是杂原子；并且 R_{1-n} 独立地选自 H 和无机和有机官能团以使得满足所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂的条件。在某些实施方式中， R_{1-n} 独立地选自 $-\text{NO}_2$ 、卤素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SCN}$ 、烷基、芳基、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CRO}$ 和 H。

[0141] 在一些实施方式中，所述至少一种受体敏化剂是选自以下的化合物：

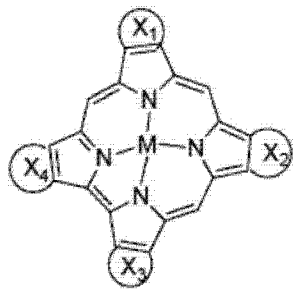
[0142]



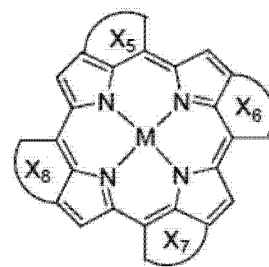
22



23



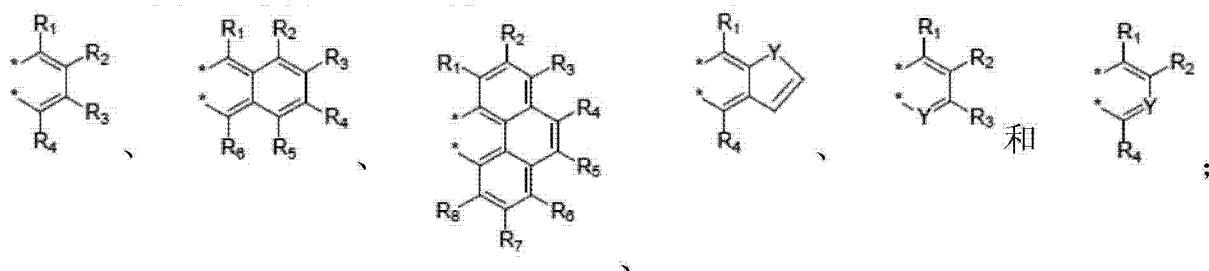
24



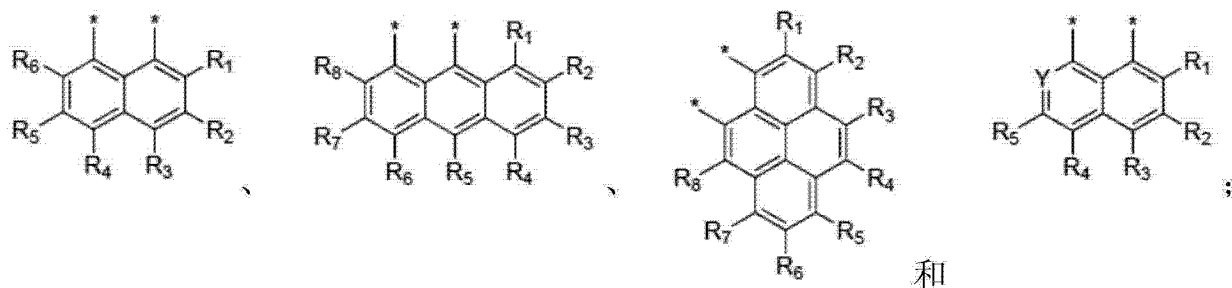
25

[0143] 其中 X_{1-4} 独立地选自

[0144]

[0145] X_{5-8} 独立地选自

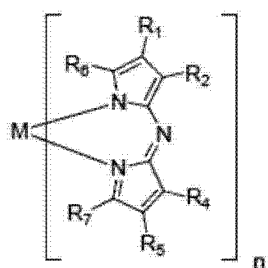
[0146]



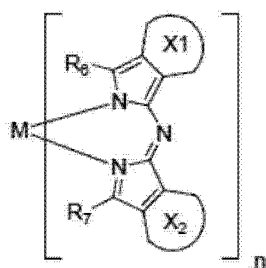
[0147] M 选自金属和硼; Y 是杂原子; 并且 R_{1-n} 独立地选自 H 和无机和有机官能团以使得满足所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂的条件。在某些实施方式中, R_{1-n} 独立地选自 $-\text{NO}_2$ 、卤素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SCN}$ 、烷基、芳基、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CRO}$ 和 H。

[0148] 在一些实施方式中, 所述至少一种受体敏化剂是选自以下的化合物:

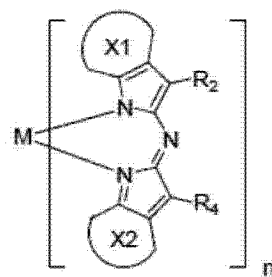
[0149]



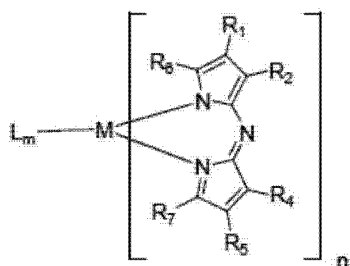
26



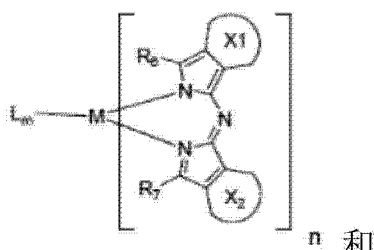
27



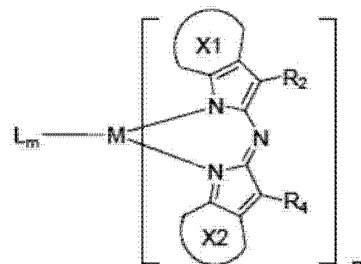
28



29



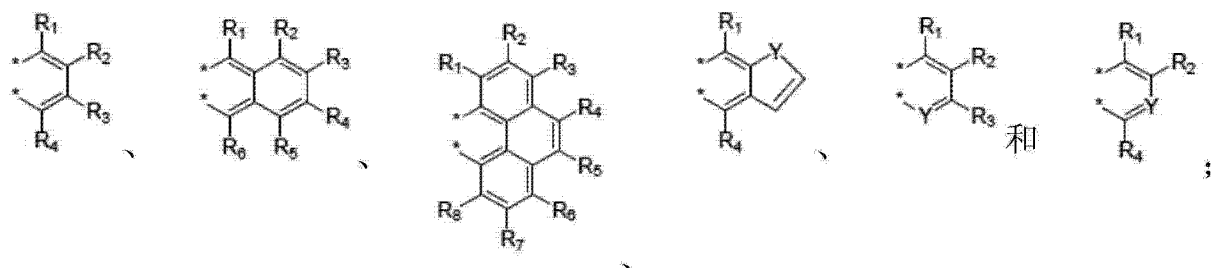
30



31

[0150] 其中 X_{1-2} 独立地选自

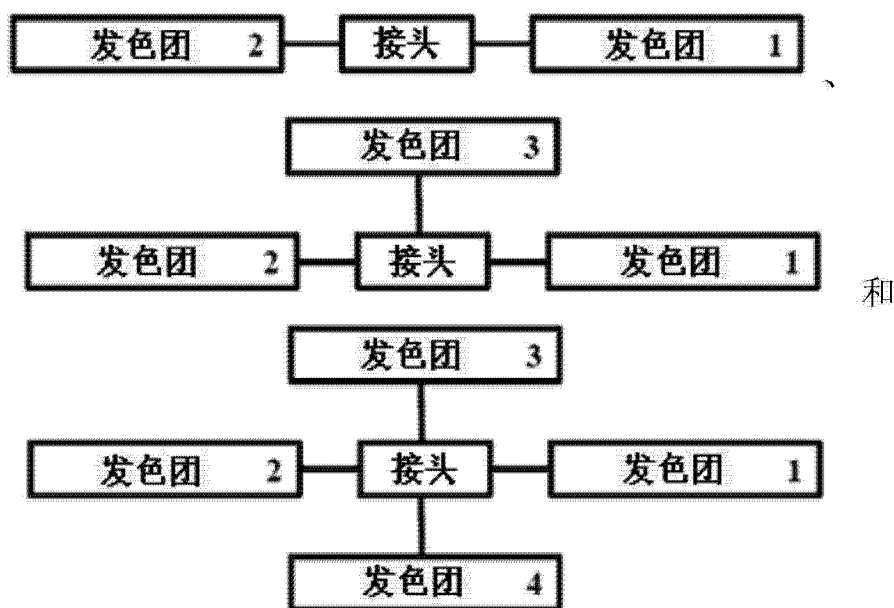
[0151]



[0152] M 选自金属和硼 ;n 选自 1、2 和 3 ;L 选自具有单个或多个配位位点的无机和有机配体 ;Y 是杂原子 ;并且 R_{1-n} 独立地选自 H 和无机和有机官能团以使得满足所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂的条件。在某些实施方式中, R_{1-n} 独立地选自 $-\text{NO}_2$ 、卤素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SCN}$ 、烷基、芳基、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CRO}$ 和 H。

[0153] 本公开的至少一种受体敏化剂可为多发色团敏化剂。在一些实施方式中,所述多发色团敏化剂具有选自以下的结构 :

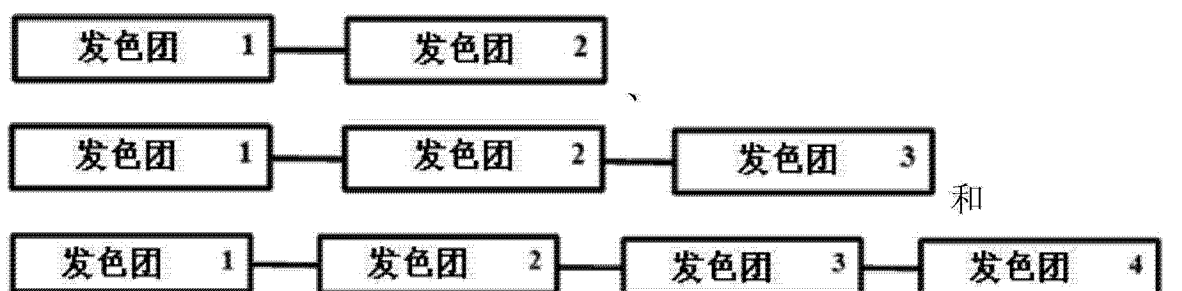
[0154]



[0155] 其中所述接头是有机化合物,并且发色团1至4选自二吡咯甲烯、酞菁、亚酞菁、卟啉和氮杂二吡咯甲烯。

[0156] 在其它实施方式中,所述多发色团敏化剂具有选自以下的结构:

[0157]



[0158] 以使得每个发色团直接连接至一个或多个发色团,并且发色团1至4选自二吡咯甲烯、酞菁、亚酞菁、卟啉和氮杂二吡咯甲烯。

[0159] 所述混合有机受体层可具有例如5至1000nm范围内的厚度,例如5至500nm、5至150nm、10至125nm、15至100nm、20至90nm、20至70nm、或30至60nm。

[0160] 在一些实施方式中,所述混合有机受体层中的所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂的混合物具有在10:1至1:2范围内的受体:敏化剂比率。

[0161] 如图3中所示,本公开的有机光敏电器件可包括位于所述混合受体层与所述供体层之间的中间受体层。所述中间受体层可与所述供体层形成供体-受体异质结。在某些实施方式中,如在整個本公开中所述的中间受体层可由受体材料组成。在一些实施方式中,所述中间受体层由受体材料和其它有机材料组成。在一些实施方式中,构成所述中间受体层的材料的至少50%、至少60%、至少70%、至少80%、至少90%、至少95%、至少96%、至少97%、至少98%、至少99%或至少99.9%是受体材料。包括中间受体层可以确保激子电荷在所述受体材料与所述供体层的界面处分离。所述中间受体层可具有在例如5至1000nm范围内的厚度,例如5至500nm、5至100nm、10至50nm、或15至35nm。

[0162] 本公开的至少一种受体敏化剂可包含两种或更多种受体敏化剂。在一些实施方式

中,所述至少一种受体敏化剂包含第一受体敏化剂和第二受体敏化剂。所述第一受体敏化剂、所述第二受体敏化剂和所述受体材料的吸收带可彼此互补以扩展所述混合有机受体层的总吸收。也就是说,在一些实施方式中,为了优化吸收,所述第一受体敏化剂、所述第二受体敏化剂和所述受体材料在相同波长上不展现基本上类似的吸收率。在一些实施方式中,所述第一受体敏化剂在一种或多种波长下具有最大吸收率,其中所述第一受体敏化剂的所述最大吸收率分别是所述第二受体敏化剂和所述受体材料在所述一种或多种波长下的吸收率的至少两倍。在一些实施方式中,所述第二受体敏化剂在一种或多种波长下具有最大吸收率,其中所述第二受体敏化剂的所述最大吸收率分别是所述第一受体敏化剂和所述受体材料在所述一种或多种波长下的吸收率的至少两倍。

[0163] 在本公开的一个实施方式中,光敏光电器件的有机供体材料可以与供体敏化剂混合以形成混合有机供体层。例如,如图4中所示,所述器件包含呈叠置关系的两个电极与位于所述两个电极之间的混合有机供体层和有机受体层。

[0164] 所述有机受体层包含至少一种受体材料。所述混合有机供体层包含供体材料和至少一种供体敏化剂的混合物。所述混合有机供体层与所述受体层之间的界面可形成供体-受体异质结。所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂的吸收带可彼此互补以扩展所述混合有机供体层的总吸收。也就是说,在一些实施方式中,为了优化吸收,所述供体材料和所述一种或多种供体敏化剂在相同波长上不展现基本上类似的吸收率。在一些实施方式中,所述至少一种供体敏化剂在一种或多种波长下具有最大吸收率,其中所述最大吸收率是所述供体材料在所述一种或多种波长下的吸收率的至少两倍。在一些实施方式中,所述至少一种供体敏化剂在 350nm 至 950nm 范围内的一种或多种波长下具有至少 10^3 cm^{-1} 的吸收率。在一些实施方式中,所述至少一种供体敏化剂在 450nm 至 700nm 范围内的一种或多种波长下具有至少 10^3 cm^{-1} 的吸收率。

[0165] 关于所述至少一种受体敏化剂,本公开的一个重要特征是吸收能量从所述至少一种供体敏化剂向所述供体材料的高效转移。因此,所述至少一种供体敏化剂和所述供体材料应经过选择以满足以下条件:

[0166] - 所述至少一种供体敏化剂具有大于或等于所述供体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-D}) 的最低三重激发态能量 ($E_{T-DSens}$);

[0167] - 所述至少一种供体敏化剂具有高于或等于所述供体材料的氧化电位的氧化电位;和

[0168] - 如果所述至少一种供体敏化剂和所述供体材料形成具有电荷转移 (CT) 态能量的 CT 态,则所述 CT 态能量大于或等于所述供体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-D})。

[0169] 具有大于或等于所述供体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-D}) 的最低三重激发态能量 ($E_{T-DSens}$) 的所述至少一种供体敏化剂允许所述至少一种供体敏化剂与所述供体材料之间的德克斯特 (三重态-三重态) 能量转移。如果所述至少一种供体敏化剂和所述供体材料形成 CT 态,则大于或等于所述供体材料的最低三重激发态能量 (E_{T-D}) 的 CT 态能量允许电子转移至所述供体材料。具有高于或等于所述供体材料的氧化电位的氧化电位的至少一种供体敏化剂允许通过防止电荷分离和 / 或载流子俘获来实现高效能量转移。

[0170] 所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂也可经过选择以使得所述至少一种供体敏化剂具有大于或等于所述供体材料的最低单重激发态能量 (E_{S-D}) 的最低单重激发态能

量 ($E_{S-DSens}$)。这种布置允许所述至少一种供体敏化剂与所述供体材料之间的福斯特 (单重态 - 单重态) 能量转移。

[0171] 所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂也可经过选择以使得所述 CT 态能量在形成时大于或等于所述供体材料的最低单重激发态能量 (E_{S-D})。

[0172] 所述至少一种供体敏化剂的尺寸和形状可基本上匹配所述供体材料的尺寸和形状。在一些实施方式中,所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂的混合物形成固溶体。

[0173] 本公开的合适的供体材料的实例包括但不限于酞菁,例如铜酞菁 (CuPc)、氯铝酞菁 (ClAlPc)、锡酞菁 (SnPc)、锌酞菁 (ZnPc) 和其它改性酞菁;亚酞菁,例如硼亚酞菁 (SubPc)、萘酞菁;部花青染料;硼 - 二吡咯亚甲基 (BODIPY) 染料;噻吩,例如聚 (3- 己基噻吩) (P3HT);多并苯,例如并五苯和并四苯;二萘并茚 (DIP);和方酸菁 (SQ) 染料。

[0174] 方酸菁供体材料的实例包括 (但不限于) 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) 和其盐。合适的方酸菁材料的其它实例公开于美国专利公开 No. 2012/0248419 中,其关于方酸菁材料的公开内容以引用的方式并入本文中。

[0175] 所述至少一种供体敏化剂可选自例如亚酞菁、卟啉、酞菁、二吡咯甲烯和其金属络合物、硼二吡咯亚甲基 (BODIPY) 染料、方酸菁、低聚噻吩、并苯和其衍生物。所述至少一种供体敏化剂可选自如本文所述的化合物 1 至 31 中的任一种。应理解,可通过连接官能团来调节至少一种供体敏化剂的候选材料的吸收、单重态和三重态能量,和还原 / 氧化电位。

[0176] 所述混合有机供体层可具有在例如 5 至 1000nm 范围内的厚度,例如 5 至 500nm、5 至 150nm、10 至 125nm、15 至 100nm、20 至 90nm、20 至 70nm、或 30 至 60nm。

[0177] 在一些实施方式中,所述混合有机供体层中的所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂的混合物具有在 10:1 至 1:2 范围内的供体:敏化剂比率。

[0178] 如图 5 中所示,本公开的有机光敏光电器件可包括位于所述混合供体层与所述受体层之间的中间供体层。所述中间供体层可与所述受体层形成供体 - 受体异质结。在某些实施方式中,如在整个本公开中所述的中间供体层可由供体材料组成。在一些实施方式中,所述中间供体层由供体材料和其它有机材料组成。在一些实施方式中,构成所述中间供体层的材料的至少 50%、至少 60%、至少 70%、至少 80%、至少 90%、至少 95%、至少 96%、至少 97%、至少 98%、至少 99% 或至少 99.9% 是供体材料。包括中间供体层可以确保激子电荷在所述供体材料与所述受体层的界面处分离。所述中间供体层可具有在例如 5 至 1000nm 范围内的厚度,例如 5 至 500nm、5 至 100nm、10 至 50nm、或 15 至 35nm。

[0179] 如图 6 中所示,本公开的有机光敏光电器件可包含混合受体层与混合供体层二者。所述混合受体层包含如本文所述的受体材料和至少一种受体敏化剂的混合物。所述混合供体层包含如本文所述的供体材料和至少一种供体敏化剂的混合物。如本文所述,所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂的吸收带可彼此互补以扩展所述混合有机受体层的总吸收。类似地,所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂的吸收带可彼此互补以扩展所述混合有机供体层的总吸收。

[0180] 对于具有敏化供体和敏化受体层的器件,敏化剂可经过选择以最大化所述混合受体和供体层在太阳光谱内的吸收重叠。这可能涉及选择在不同波长范围中吸收的敏化剂。

可选地,可选择具有吸收光谱的部分或完全重叠的敏化剂来最大化所述供体和受体层在给定波长范围中的薄膜吸收率。

[0181] 如图 7 中所示,具有混合有机受体层和混合有机供体层的器件可包括如本文所述的中间受体层和如本文所述的中间供体层。所述中间受体层与所述混合有机受体层相邻,并且所述中间供体层与所述混合有机供体层相邻,两个中间层都位于所述混合有机受体层与所述混合有机供体层之间。所述中间受体层和所述中间供体层可形成供体-受体异质结。所述中间层可具有如本文所述的厚度。

[0182] 本公开的一个电极可以是阳极,并且另一个电极是阴极。应理解,所述电极应该经过优化以接收和传输所希望的载流子(空穴或电子)。术语“阴极”用于本文中以使得在环境照射下并且与电阻性负载连接并且不具有外部施加电压的非堆叠 PV 器件或者堆叠 PV 器件的单个单元(例如, PV 器件)中,电子从光导材料移动到阴极。类似地,术语“阳极”用于本文中以使得在照明下的 PV 器件中,空穴从光导材料移动到阳极,其等效于以相反方式移动的电子。

[0183] 根据本说明书,光电器件例如有机 PV 可具有常规或倒置结构。倒置器件结构的实例公开于美国专利公开 No. 2010/0102304 中,其关于倒置器件结构的公开内容以引用的方式并入本文中。

[0184] 本公开的有机光敏光电器件可进一步包含如本领域中已知用于这类器件的其它的层。例如,器件可进一步包含电荷载流子传输层和/或缓冲层,例如一个或多个阻挡层,例如激子阻挡层(EBL)。一个或多个阻挡层可位于光活性区域与任一个或两个电极之间。关于可用作激子阻挡层的材料,非限制性提及是选自以下的那些:浴铜灵(BCP)、浴菲咯啉(BPhen)、1,4,5,8-萘-四甲酸-二酐(NTCDA)、3,4,9,10-花四甲酸双-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)和苯酚铝(III)(Alq₃OPH)、N,N'-二苯基-N,N'-双-α-萘基联苯胺(NPD)、三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃)和咔唑联苯(CBP)。阻挡层的实例描述于美国专利公开 No. 2012/0235125 和 2011/0012091 以及美国专利 No. 7,230,269 和 6,451,415 中,其关于阻挡层的公开内容以引用的方式并入本文中。

[0185] 本公开的有机光敏光电器件可包含如本领域中已知用于这类器件的其它缓冲层。例如,所述器件可进一步包含至少一个平滑层。平滑层可位于例如光活性区域与任一个或两个电极之间。包含 3,4-聚乙烯二氧基噻吩:聚苯乙烯磺酸酯(PEDOT:PSS)的膜是平滑层的实例。

[0186] 本公开的有机光电器件可以以包含两个或更多个子单元的串联器件形式存在。如本文所用的子单元意指包含至少一个供体-受体异质结的器件的组件。当子单元单独地用作光敏光电器件时,其通常包括一组完全电极。串联器件可包含电荷转移材料、电极、或电荷重组材料或串联供体-受体异质结之间的隧道结。在一些串联构型中,相邻的子单元有可能利用共同、即共用的电极、电荷转移区域或电荷重组区。在其它情况下,相邻的子单元不共用共同的电极或电荷转移区域。所述子单元可并联或串联地电连接。

[0187] 在一些实施方式中,所述电荷转移层或电荷重组层可选自 Al、Ag、Au、MoO₃、Li、LiF、Sn、Ti、WO₃、氧化铟锡(ITO)、氧化锡(TO)、氧化镓铟锡(GITO)、氧化锌(ZO)或氧化锌铟锡(ZITO)。在另一个实施方式中,所述电荷转移层或电荷重组层可由金属纳米簇、纳米粒

子或纳米棒构成。

[0188] 在一些实施方式中,本文所述的供体-受体异质结选自混合异质结、本体异质结、平面异质结、纳米结晶-本体异质结和混合平面-混合异质结。

[0189] 本公开的器件可以是例如光检测器、光导体或 PV 器件,例如太阳能电池。

[0190] 本文还公开了制备本公开的有机光敏光电器件的方法。在一个实施方式中,制造有机光敏光电器件的方法包括在第一电极上沉积光活性区域,和在所述光活性区域上沉积第二电极(图 8)。所述光活性区域可包含混合有机受体层和有机供体层(例如,图 1),其中所述混合有机受体层包含如本文所述的受体材料和至少一种受体敏化剂的混合物。所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂经过选择以满足本文关于混合有机受体层所述的条件。

[0191] 在一些实施方式中,在第一电极上沉积光活性区域包括将所述有机供体层沉积在所述第一电极上,和将所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂共同沉积在所述第一电极上。所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂在所述第一电极上的共同沉积可发生在所述有机供体层在所述第一电极上的沉积之前或之后。如本领域的技术人员所理解,如果所述第一电极经过优化以接收和传输空穴,则应在所述混合有机受体层的共同沉积之前将所述有机供体层沉积在所述第一电极上。如果所述第一电极经过优化以接收和传输电子,则应在所述有机供体层的沉积之前将所述混合受体层沉积在所述第一电极上。

[0192] 在一些实施方式中,所述光活性区域进一步包含如本文所述的中间受体层(例如,图 3)。在那些实施方式中,在第一电极上沉积光活性区域可包括将所述有机供体层沉积在所述第一电极上,将所述中间受体层沉积在所述第一电极上,和将所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂共同沉积在所述第一电极上。所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂在所述第一电极上的共同沉积可发生在所述有机供体层的沉积之前或之后,其中所述中间受体层的沉积导致所述中间受体层位于所述混合受体层与所述有机供体层之间。

[0193] 在一些实施方式中,所述光活性区域的所述有机供体层是包含如本文所述的供体材料和至少一种供体敏化剂的混合物的混合有机供体层(例如,图 4)。所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂经过选择以满足本文关于所述混合有机供体层所述的条件。在那些实施方式中,在第一电极上沉积光活性区域可包括将所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂共同沉积在所述第一电极上,和将所述有机受体层沉积在所述第一电极上。所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂在所述第一电极上的共同沉积可发生在所述有机受体层的沉积之前或之后。在其中所述有机受体层是混合有机受体层的实施方式(例如,图 6)中,所述有机受体层的沉积可包括所述受体材料和所述至少一种受体敏化剂在所述第一电极上的共同沉积。在其中光活性区域还包括上述中间受体层的实施方式中,所述光活性区域的沉积还包括沉积所述中间受体层以使得所述中间受体层位于所述混合有机受体层与所述混合有机供体层之间。

[0194] 在一些实施方式中,所述光活性区域进一步包含如本文所述的中间供体层(例如,图 5)。在那些实施方式中,在第一电极上沉积光活性区域可包括将所述供体材料和所述至少一种供体敏化剂共同沉积在所述第一电极上,将所述中间供体层沉积在所述第一电极上,和将所述有机受体层沉积在所述第一电极上。所述供体材料与所述至少一种供体敏化剂在所述第一电极上的共同沉积可发生在所述受体层的沉积之前或之后,其中所述中间供体层的沉积导致所述中间供体层位于所述混合有机供体层与所述有机受体层之间。在其中所述有机受体层是混合有机受体层的实施方式中,所述有机受体层的沉积可包括所述受体材料和所述至少一

种受体敏化剂的共同沉积。在其中所述光活性区域还包括所述中间受体层的实施方式（例如，图 7）中，所述光活性区域的沉积还包括沉积所述中间受体层以使得所述中间受体层与所述混合有机受体层相邻，并且所述中间供体层与所述混合有机供体层相邻，两个中间层都位于所述混合有机受体层与所述混合有机供体层之间。

[0195] 在本文所述的任何实施方式中，在共同沉积期间所述受体材料与所述至少一种受体敏化剂的比率可在 10:1 至 1:2 的范围内。

[0196] 在本文所述的任何实施方式中，在共同沉积期间所述供体材料与所述至少一种供体敏化剂的比率可在 10:1 至 1:2 的范围内。

[0197] 如本文所述，可在所述器件的制造期间沉积其它的层，例如阻挡层、平滑层，和本领域中已知用于有机光敏光电器件的其它缓冲层。

[0198] 可使用本领域中已知的技术沉积层和材料。例如，本文所述的层和材料可以从溶液、蒸气或两者的组合进行沉积。在一些实施方式中，可以经由溶液处理，例如通过选自旋涂、旋转浇铸、喷涂、浸涂、刮涂、喷墨印刷或转印的一种或多种技术来沉积有机材料或有机层。

[0199] 在其它实施方式中，可使用真空蒸发例如真空热蒸发、有机气相沉积或有机气相喷射印刷来沉积有机材料。

[0200] 应了解，本文所述的实施方式可结合多种其它结构使用。所述的具体材料和结构在本质上是示例性的，并且可使用其它材料和结构。可通过以不同方式组合所述的各种层来实现功能性有机光电器件，或者可基于设计、性能和成本因素而将层完全省略。还可包括未具体描述的其它的层。可使用除了具体描述的材料之外的材料。对于本文的各种层所给出的名称并不旨在具严格限制性。

[0201] 除了在实施例中之外或者在以其它方式说明时，在本说明书和权利要求中使用的所有的表示成分的量、反应条件、分析测量结果等的数字应理解为在所有情况下被术语“约”修饰。因此，除非相反地说明，否则在本说明书和所附权利要求书中阐述的数值参数是可根据本公开寻求获得的所希望特性而改变的近似值。最起码，以及并非试图将等效物的教义的应用局限于所述权利要求的范围，每个数值参数应根据有效数字和普通的四舍五入方法来理解。

[0202] 尽管阐述本公开的宽泛范围的数值范围和参数是近似值，但除非另外说明，否则在具体实施例中阐述的数值为尽可能精确地报导。然而，任何数值固有地含有必然由在其各自的测试测量中发现的标准偏差所产生的某些误差。

[0203] 本文所述的器件和方法将通过以下非限制性实施例来进一步描述，所述实施例旨在仅仅是示例性的。

[0204] 实施例

[0205] 实施例 1

[0206] 合成二吡咯甲烯锌衍生物 (ZC1)，用作根据本公开的敏化剂。ZC1 强烈地吸收可见光（在 540nm 下是 C_{60} 的 7 倍）。ZC1 的合成和结构示于图 9 中。

[0207] 为了合成 ZC1，如下合成 5- 苄基二吡咯甲烷：用氮气流将 1000mL 单颈圆底烧瓶中的均三甲苯甲醛 (7g, 47.2mmol) 和吡咯 (500mL, 7.2mmol) 的混合物脱气 10 分钟。加入 $MgBr_2$ (4.60g, 25.0mmol)，并且将所述混合物在室温下搅拌 1.5 小时。用粉末状 NaOH (15.0g，

380mmol) 处理棕褐色混合物。将所述混合物搅拌 1 小时,然后过滤。浓缩滤液,并且回收吡咯。将吡咯去除后获得的粗固体用 20% 乙酸乙酯 / 己烷 (7×100mL) 萃取。通过二氧化硅垫 (80g) 来重力过滤萃取物。浓缩洗脱溶液,获得粘性棕色液体。将所述粘性棕色液体在真空 (10^{-3} 托) 下在 150℃ 下升华,得到黄色晶体。结晶 [乙醇 / 水 (4:1)], 得到白色晶体 5.00g, 43% 产率。

[0208] 然后如下合成 ZC1: 将 0.62g (2.34mmol) 的 5- 茱基二吡咯甲烷溶解在 60mL 新鲜蒸馏的 THF 中。使用干冰 / 丙酮浴来冷却溶液。使 N_2 鼓泡通过反应混合物 5 分钟。将于 70mL THF 中的 2.2g (16.4mmol) 的 N- 氯代丁二酰亚胺 (NCS) 缓慢加入 DPM 溶液中。在 N_2 下在黑暗中将反应混合物在干冰 / 丙酮浴中搅拌 2 小时。使反应物缓慢地升温至室温持续 10 小时。蒸发 THF 并且将粗产物溶解在 300mL 二氯甲烷 (DCM) 中。将粗产物用 $NaHCO_3$ 溶液洗涤并经 Na_2SO_4 干燥。于 DCM 中的深红色产物不经进一步纯化即使用。将于 30mL CH_3OH 中的 2.5g $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 加入 DCM 中的产物中。将反应混合物搅拌过夜,此时蒸发溶剂。将产物溶解在 DCM 中并且过滤出无机固体。用 Na_2CO_3 洗涤溶液。蒸发 DCM。使粗产物通过短的中性 Al_2O_3 柱 (使用 DCM/ 己烷 (1/4))。收集到 0.4g 深红色产物。将所述产物溶解在 DCM 中并通过在顶部加入 MeOH 层来再结晶。收集到 0.2g 固体 (17% 总产率)。在真空 (10^{-5} 托) 下在 270℃ -200℃ -140℃ 梯度温度区下通过梯度升华来进一步纯化产物。产物 ZC1 是摩尔比为 3:1 的两种化合物 $C_{36}H_{22}Cl_{12}N_4Zn$ 和 $C_{36}H_{23}Cl_{11}N_4Zn$ 的混合物 (通式: $C_{144}H_{89}Cl_{47}N_{16}Zn_4$)。

[0209] 通过在真空下缓慢热升华使 ZC1 单晶生长,并且将 $C_{36}H_{22}Cl_{12}N_4Zn$ 和 $C_{36}H_{23}Cl_{11}N_4Zn$ 的混合物共结晶。通过 X 射线衍射测量来测定结构并且示于图 10 中。

[0210] 在室温下 ZC1 于甲基环己烷中的吸收 (实心正方形) 和发射 (空心圆形) 示于图 11A 中。在 77K 下 ZC1 于 2- 甲基四氢呋喃中的发射光谱示于图 11B 中。插图是来自 ZC1 的三重态的发射。 C_{60} 膜 (正方形) 和 ZC1 膜 (三角形) 的吸收 (实心符号) 和发射 (空心符号) 光谱示于图 11C 中。图 11D 示出 ZC1 于二氯甲烷中的循环伏安 (CV) 和微分脉冲伏安 (DPV) 图 (扫描速率 100mV/s)。

[0211] 实施例 2

[0212] 合成二吡咯甲烯铱衍生物 (IrDP), 用作根据本公开的敏化剂。IrDP 的合成和结构示于图 12 中。

[0213] 为了合成 IrDP, 如下合成 $[IrCl(f_2ppy)]_2$: 将 $IrCl_3 \cdot 2H_2O$ (1.4g, 4.70mmol) 和 f_2ppy (4.00g, 21.0mmol) 溶解在 2-EtOEtOH: H_2O (120mL:40mL) 中并在 140℃ 下回流 20 小时。在冷却后, 过滤黄色沉淀物并用丙酮: 乙醇 (120mL:120mL) 洗涤。将经过洗涤的产物在己烷: 甲苯 (20mL:50mL) 中再结晶, 得到黄色细晶体 (4.2g, 3.46mmol), 产率为 78%。

[0214] 然后如下合成 IrDP: 将 2,3- 二氯 -5,6- 二氰基 -1,4- 苯醌 (DDQ) (1mmol) 加入二吡咯甲烷 (1mmol) 于 20mL 无水四氢呋喃 (THF) 中的溶液中并在室温下搅拌 1 小时。然后加入大量过量的碳酸钾 (2g), 并且将混合物搅拌 15 分钟, 接着加入 $[IrCl(f_2ppy)]_2$ (0.5mmol)。然后将溶液在 N_2 下回流过夜。在冷却至室温后, 通过真空过滤去除固体并用二氯甲烷 (3×100mL) 洗涤。然后在减压下将收集的滤液蒸发至干燥。然后使粗产物通过硅胶柱 (使用二氯甲烷 / 己烷 (9:1) 作为洗脱剂), 并且收集第一橙色部分。然后在减压下将来自所述第一橙色部分的溶剂蒸发至干燥。将纯产物用甲醇 (CH_3OH) 沉淀, 通过过滤收集, 用 CH_3OH 洗涤, 并风干。收集到 0.55g 红色固体 (70% 产率)。通过在真空

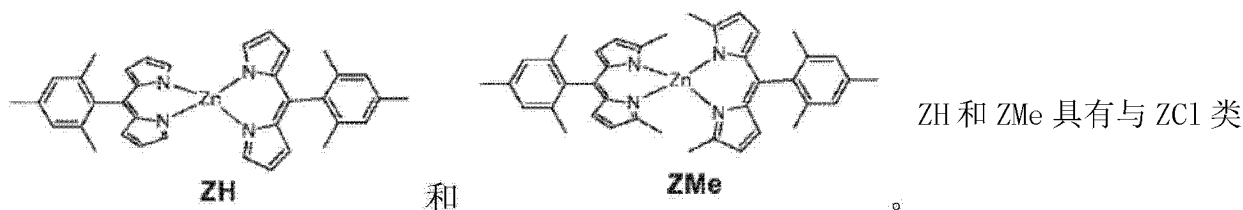
(10^{-5} 托)下在 290°C - 230°C - 160°C 梯度温度区中进行梯度升华来进一步纯化产物。

[0215] 在 N_2 下在室温下 (正方形) 和在 77K 下 (圆形), IrDP 于二氯甲烷溶液中的吸收 (实心符号) 和发射 (空心符号) 光谱示于图 13A 中。图 13B 示出 IrDP 的循环伏安图 (扫描速率 100mV/s)。图 13C 示出 C_{60} 膜 (正方形) 和 IrDP 膜 (三角形) 的吸收 (实心符号) 和 IrDP 在 500nm 激发下的发射 (空心符号)。

[0216] 实施例 3

[0217] 为了研究在固态中从 ZCl 到 C_{60} 的能量转移, 在 517nm 激发下测量具有不同体积比率的 ZCl 的混合 C_{60} :ZCl 膜的光致发光 (PL)。结果示于图 14A 中。随着 ZCl 的量增加, 膜的 PL 强度也增加, 从而证实从 ZCl 敏化剂到 C_{60} 的高效能量转移。福斯特能量转移机制示于图 14B 中。

[0218] 将混合 C_{60} :ZCl 膜与分别和两种其它二吡咯甲烯锌衍生物 ZH 和 ZMe 混合的 C_{60} 膜进行比较, 所述 ZH 和 ZMe 具有以下结构:



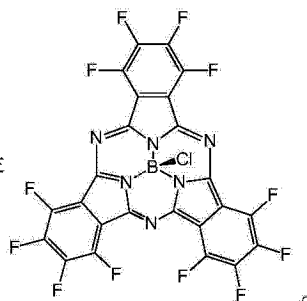
似的单重态和三重态能量, 但具有较低的氧化电位。当 C_{60} 分别与 ZH 和 ZMe 混合时, 在形成电荷转移 (CT) 态 $\text{ZH}^+\text{C}_{60}^-$ 和 $\text{ZMe}^+\text{C}_{60}^-$ 的光激发后发生从 ZH 和 ZMe 到 C_{60} 的电子转移。从这些 CT 态的发射具有加宽特性; 较低的氧化电位导致从 CT 态的红移和较宽的发射带。

[0219] 实施例 4

[0220] 将不同敏化剂与 C_{60} 受体混合在具有常见 N, N' -二-[(1-萘基)- N, N' -二苯基]-1, 1'-联苯) 4, 4'-二胺 (NPD) 供体层的有机 PV 器件中, 所述供体层不吸收可见光。使用具有纯 C_{60} 膜的参考器件与具有混合 C_{60} : 敏化剂层的器件进行比较。在敏化剂器件中, 将所述混合受体层夹在 C_{60} 薄膜之间。在这种器件结构中, 在 C_{60} 与 NPD 之间在供体-受体 (DA) 界面处发生电荷分离。敏化剂与供体层之间的直接接触得到防止, 从而允许观察敏化作用。参考器件和敏化剂测试器件的示意图示于图 15 中。

[0221] 使用 ZCl、IrDP、 $\text{F}_{12}\text{SubPc}$ 和六氯硼亚酞菁 (Cl_6SubPc) 敏化剂的器件在模拟的 1 个太阳 AM1.5G 照明下的电流-电压 (J-V) 特性和外部量子效率 (EQE) 测量结果分别示于图

16、图 17、图 18 和图 19 中。 $\text{F}_{12}\text{SubPc}$ 的结构是



所述器件的器件特性,

包括短路电流 (J_{sc})、开路电压 (V_{oc}) 和填充系数 (FF) 与参考器件类似。如每个敏化剂器件的 EQE 曲线中所示, 在不同波长下观察所有敏化剂的光响应: 对于 ZCl 为 550nm , 对于 IrDP 为 500nm , 和对于 $\text{F}_{12}\text{SubPc}$ 和 Cl_6SubPc 为约 600nm , 这与其吸收光谱匹配良好。这种结果明

确表明,被敏化剂吸收的能量被有效转移至 C_{60} ,其在 DA 界面处进一步经历电荷分离。另一方面,来自 C_{60} 的光响应在混合受体层器件中降低。通过 C_{60} 光响应降低来补偿来自敏化剂的光响应增强,从而导致混合受体器件相比于参考器件的光电流未改变。结果概述于图 20 中。

[0222] 实施例 5

[0223] 测试器件构型以增加 C_{60} 的光响应。制造在纯 C_{60} 层顶部上具有混合受体层 ($C_{60}:ZC1$ 为 1:1) 的器件,所述层具有不同厚度,如图 21A 中所示。在所有器件中,观察来自 ZC1 的光响应。结果示于图 21B 和图 21C 中。在 DA 界面处具有相对厚的 C_{60} 层的器件 (D2、D3 和 D4) 显示相比于参考器件的光电流增加,而具有薄的 C_{60} 层或不具有 C_{60} 层的器件由于 C_{60} 光响应降低而显示较低的光电流。将 ZC1 与 C_{60} 受体混合不影响所述器件的其它特性,例如 V_{oc} 和 FF。因此,相对厚的 C_{60} 层可安置在 DA 界面处以保持来自 C_{60} 的光响应。

[0224] 实施例 6

[0225] 通过改变混合受体层 ($C_{60}:ZC1$) 的厚度来进一步优化在 DA 界面处分别具有 15nm 和 25nm C_{60} 膜的混合受体器件。所述器件结构和结果示于图 22A 和图 22B 中。所述 $C_{60}:ZC1$ 层的厚度主要影响 J_{sc} ,而 V_{oc} 和 FF 保持不变。对于两种器件,所述 $C_{60}:ZC1$ 层的最佳厚度为 50nm。相比于参考器件,在最佳器件中,光电流增加至 33%。这些结果概述于图 22C 中。

[0226] 实施例 7

[0227] 使用方酸菁作为供体层来制造 $C_{60}:ZC1$ 受体层器件。方酸菁结构、器件结构和结果分别示于图 23A、图 23B 和图 23C 中。在参考器件 (D1) 中,在 550nm 下观察到 EQE 下降。使用 ZC1 作为受体敏化剂 (器件 D2) 可填补所述下降,导致光电流增加 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 。这些结果概述于图 23D 中。

[0228] 实施例 8

[0229] 用与 C_{60} 受体共混的多种敏化剂来制造器件。利用两种能量敏化剂氯二吡咯甲烯锌 (ZC1) 和六氯硼亚酞菁 ($Cl_6\text{SubPc}$) 来收集太阳光谱的可见部分中的光子并将能量转移至 C_{60} 。

[0230] 将 AM1.5G 太阳光谱与图 24A 中的活性材料的薄膜消光谱进行比较。根据通过可变角度椭圆光谱法测量的光学常数来计算薄膜的消光系数。使用 Photon Technology International QuantaMaster C-60SE 型分光荧光计来进行在薄膜和溶液中的稳态发射测量。 C_{60} 显示由于允许跃迁而在 UV 范围中的强吸收和由于电荷转移跃迁而在 $\lambda = 400\text{nm}$ 与 550nm 之间的另一个特征。 C_{60} 的吸收在蓝光谱中最强烈,而其单重态能量是在红光中。ZC1 在 $\lambda = 450\text{nm}$ 与 575nm 之间具有极其强烈吸收并且 $Cl_6\text{SubPc}$ 在 $\lambda = 500\text{nm}$ 与 650nm 之间吸收。共混的 $C_{60}:ZC1:Cl_6\text{SubPc}$ (2:1:1,以体积计) 膜显示来自所有三种组分的贡献并且相比于纯 C_{60} 在 $\lambda = 500\text{nm}$ 与 625nm 之间具有显著更大吸光度。近红外 (NIR) 吸收供体 DPSQ 在 $\lambda = 600\text{nm}$ 与 800nm 之间吸收。供体吸收结合共沉积膜的吸收应扩展敏化器件从 UV 到 NIR 的吸收。

[0231] 使用 C_{60} 的吸收光谱的 ZC1 和 $Cl_6\text{SubPc}$ 的标准化发射光谱示于图 24B 中。使用 Photon Technology International QuantaMaster C-60SE 型分光荧光计来进行在薄膜和溶液中的稳态发射测量。ZC1 在 $\lambda = 545\text{nm}$ 与 600nm 之间发射并且 $Cl_6\text{SubPc}$ 在 $\lambda = 600\text{nm}$ 与 700nm 之间发射。如图 24 中显而易见,在敏化剂的发射与 C_{60} 的吸收之间存在显著的光

谱重叠。

[0232] ZC1、Cl₆SubPc 和 C₆₀的还原电位和单重态和三重态能量在图 25 中给出。图 25 中的箭头概括了从 ZC1 和 Cl₆SubPc 到 C₆₀的能量转移途径的示意图。ZC1 和 Cl₆SubPc 二者都应该充当敏化剂,因为它们单重态和三重态能量大于或等于 C₆₀,从而确保在敏化剂上产生的任何激子将转移至 C₆₀并且不会被俘获在敏化剂上。另外,敏化剂的还原电位小于 C₆₀的还原电位,从而确保经由 C₆₀传导出电子。

[0233] 制造层状 OPV 器件以说明敏化对器件性能的影响。在具有以 2mm 条纹图案化的 150nm 氧化铟锡的玻璃基底上生长所述器件。在沉积之前,在表面活性剂和一系列如先前所述的溶剂中清洁基底并且然后暴露于臭氧气氛 10 分钟,随后立即装载到高真空室(基础压力 <10⁻⁶托)中。将 MoO₃以 0.02nm/s 热蒸发。然后从所述室中去除样品子集,在该处从 1.5mg/ml 氯仿溶液中旋涂 4-双[4-(N,N-二苯基氨基)-2,6-二羟基苯基]方酸菁(DPSQ)膜。剩余样品留在所述室中,在该处将 N,N'-二-[(1-萘基)-N,N'-二苯基]-1,1'-联苯)-4,4'-二胺(NPD)以 0.1nm/s 热蒸发。接着,将 C₆₀以 0.1nm/s 热蒸发。

[0234] 敏化器件含有稍后以 C₆₀(0.05nm/s):ZC1(0.025nm/s):Cl₆SubPc(0.025nm/s)沉积的 C₆₀:ZC1:Cl₆SubPc 共混物。用以 0.1nm/s 沉积的由 10nm BCP 组成的缓冲层封盖所有器件。最后,通过具有 2mm 狭缝的荫罩以 0.2nm/s 沉积 100nm 厚 Al 阴极,其限定 0.04cm²的器件面积。在黑暗中和在来自滤光 300W Xe 灯的模拟 AM 1.5G 太阳照明下测量电流密度相对于电压(J-V)特性。利用相比于阴极所限定更大的照明面积来进行 J-V 测量。使用在国家可再生能源实验室校准的硅光二极管来进行常规光谱失配校正。将来自 Cornerstone 260 1/4M 双光栅单色器(Newport 74125)的斩波和过滤的单色光(250Hz,10nm fwhm)与 EG&G 7220 锁定放大器结合用于进行所有 EQE 和光谱失配校正测量。用相比于阴极所限定更小的照明面积来进行 EQE 测量。

[0235] 器件结构示于图 26A 中。为了确保到达供体/受体(D/A)界面的所有激子都传输通过 C₆₀并且为了消除电荷分离和重组的动力学或热力学的任何变化,将纯的 C₆₀层安置在敏化层与 D/A 界面之间。作为显示源自受体层中的敏化剂的明确光响应的对照,使用宽能隙供体 NPD。还使用 DPSQ 作为供体来制造器件。所述器件的电流-电压(J-V)和外部量子效率(EQE)特性示于图 26B 中,并且性能参数概述于图 26C 中。NPD 敏化和未敏化器件的开路电压(V_{oc})保持不变,为 0.87V,这指示 D/A 界面的保留达到其所希望的作用。对于未敏化和敏化器件,器件的填充系数(FF)分别是 0.47 和 0.49。光响应使短路电流(J_{sc})从 3.0mA/cm²(NPD)增加到 4.3mA/cm²(NPD(s))。EQE 揭示,在敏化器件中,响应增加是由于 ZC1 和 Cl₆SubPc 吸收二者。在 λ = 500nm 与 575nm 之间,ZC1 贡献是显著的,而在 λ = 575nm 与 650nm 之间可见 Cl₆SubPc 信号。未改变的 V_{oc} 和 FF 轻微增加与 J_{sc} 增加的组合导致在敏化时功率转换效率(η_p)从 1.25% (NPD) 增加到 1.81% (NPD(s))。

[0236] NIR 吸收供体的持续发展已导致含有富勒烯的器件的吸收中出现间隙。这造成 EQE 下降,这在 C₆₀/DPSQ 器件中是典型的,其中 C₆₀光响应在 λ = 500nm 下渐渐减小并且 DPSQ 光响应在 λ = 700nm 与 800nm 之间最强。敏化 DPSQ 器件(DPSQ(s))的 V_{oc} 从 0.92V 略微增加至 0.93V(图 26B 和图 26C)。未敏化和敏化器件的 FF 分别是 0.63 和 0.59。敏化导致 DPSQ 和 DPSQ(s)的光电流分别从 J_{sc} = 6.5mA/cm²显著增加至 8.6mA/cm²。EQE 揭示,响应增加是由于 ZC1 和 Cl₆SubPc 敏化二者。ZC1 增强在 λ = 500nm 与 575nm 之间是显著

的,而在 $\lambda = 575\text{nm}$ 与 650nm 之间可见 Cl_6SubPc 信号。敏化剂完全填补吸收下降,其导致 η_p 从 3.8% 急剧增强至 4.7%。最终器件具有宽带光谱覆盖,其中从 $\lambda = 350\text{nm}$ 到 800nm , EQE 过量 20%。

[0237] 实施例 9

[0238] 制造层状 OPV 器件以说明供体敏化对器件性能的影响。在所述器件中,用 SubPc 将方酸菁供体敏化。制造的器件结构示于图 27A 中。所述器件的电流-电压 (J-V) 和外部量子效率 (EQE) 特性示于图 27B 中,并且性能参数概述于下面的表中。所述器件的开路电压 (V_{oc}) 在包括 SubPc 敏化剂时从 0.68V 增加至 0.93V。对于两种器件,填充系数 (FF) 分别保持不变,为 0.49。光响应也保持不变, J_{sc} 为 $6.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 。EQE 揭示,在敏化器件中,响应是由于 SubPc 和 Sq 吸收二者。在 $\lambda = 500\text{nm}$ 与 650nm 之间,SubPc 贡献是显著的。 J_{sc} 和 FF 不变与 V_{oc} 增加的组合导致在敏化时功率转换效率 (η_p) 从 2.1% (Sq) 增加至 2.8% (Sq:SubPc)。

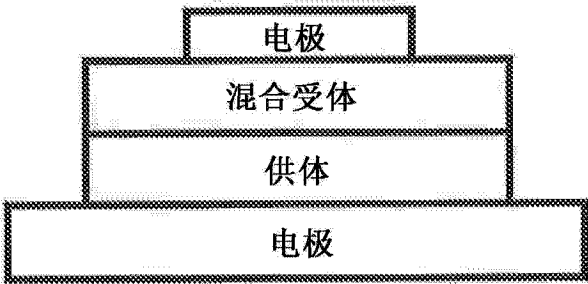


图 1

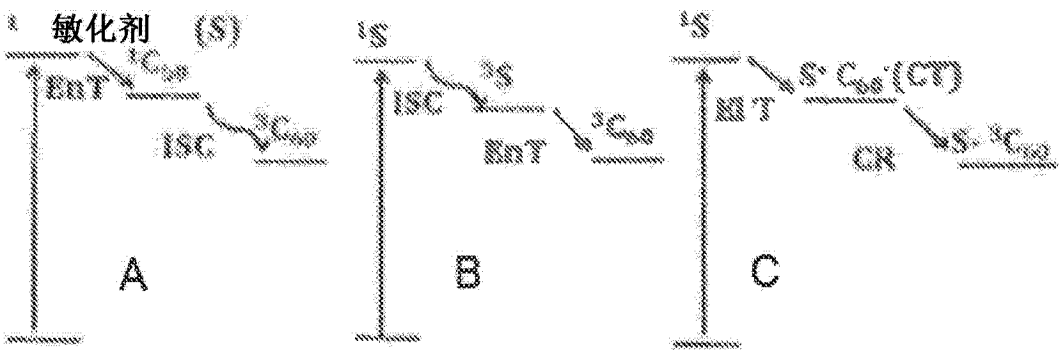


图 2

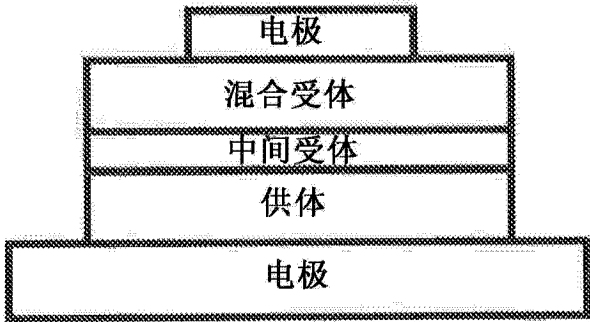


图 3

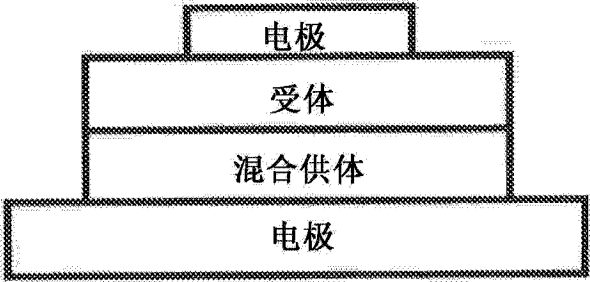


图 4

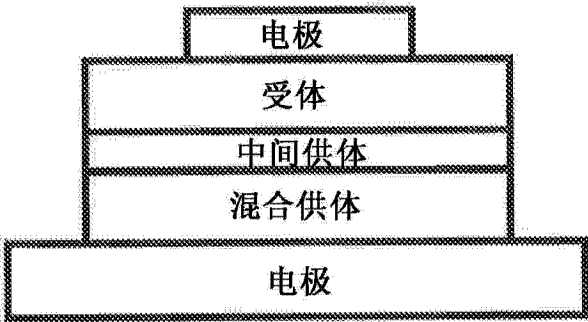


图 5

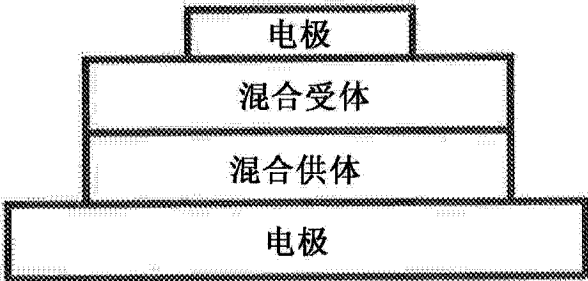


图 6



图 7

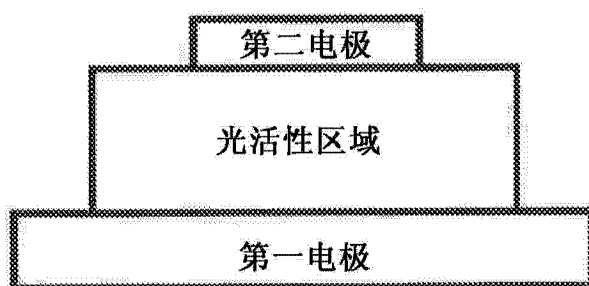


图 8

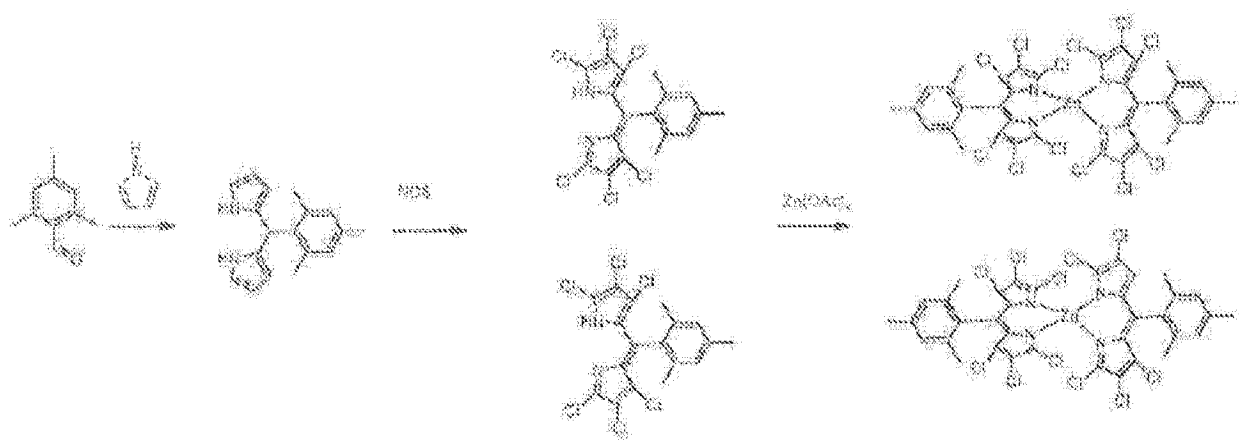


图 9

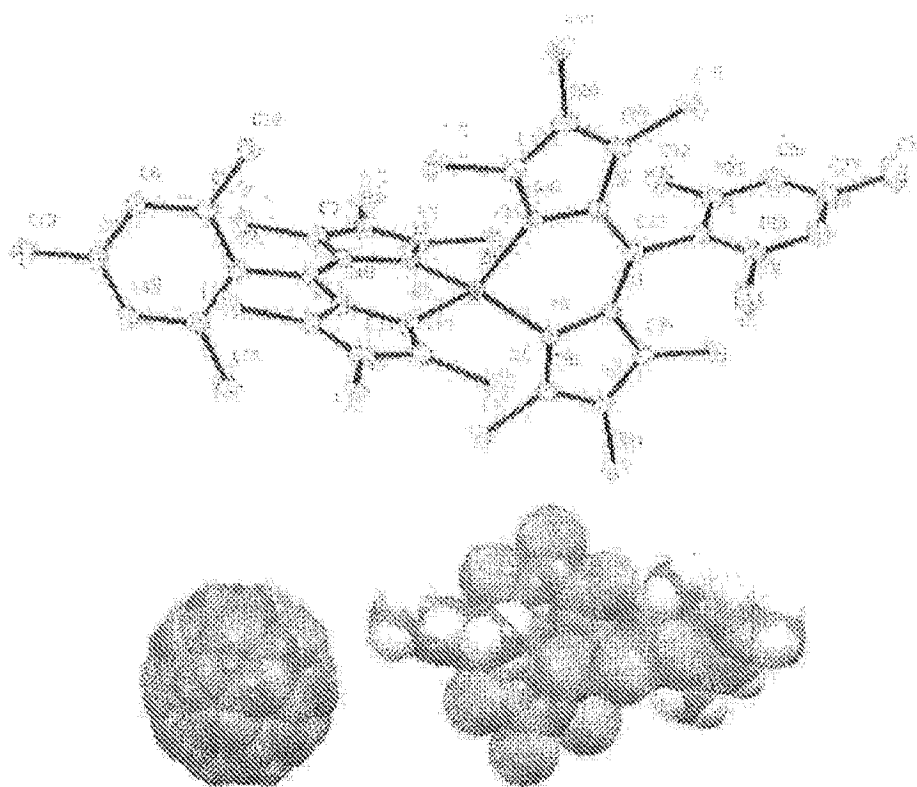


图 10

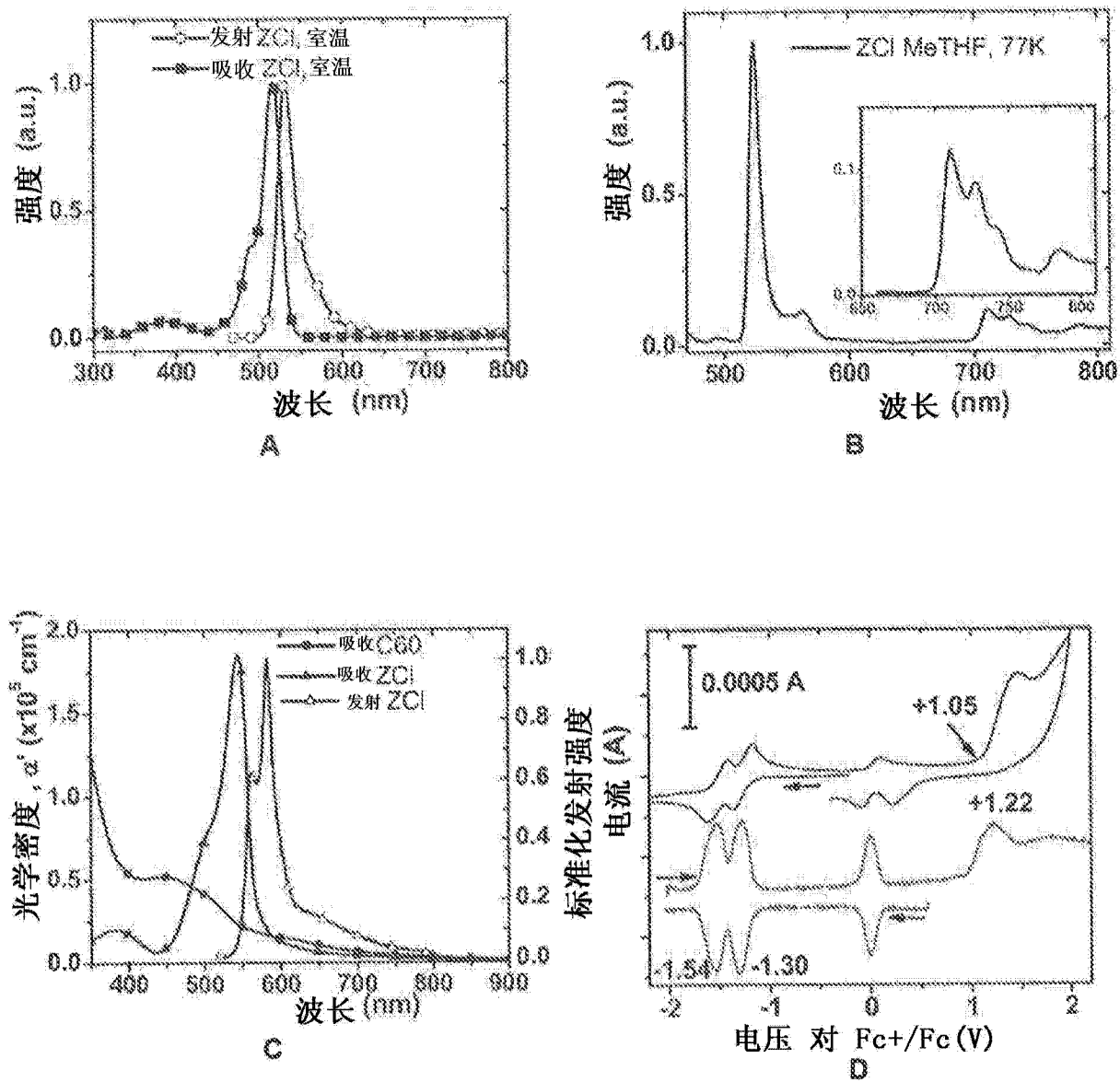


图 11

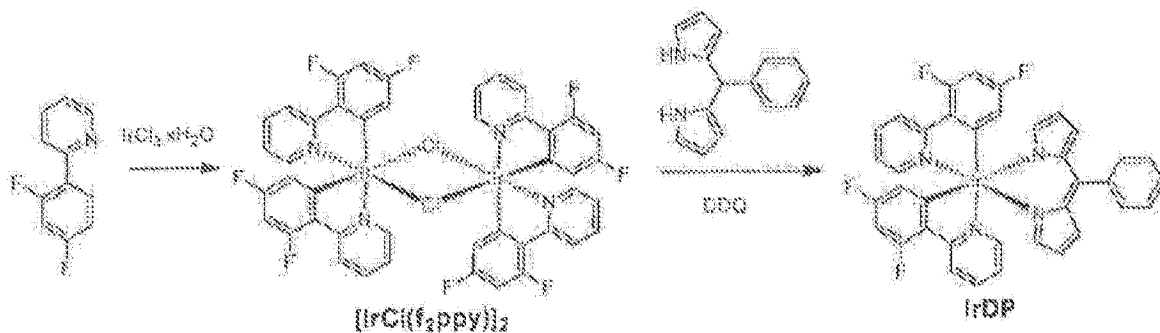


图 12

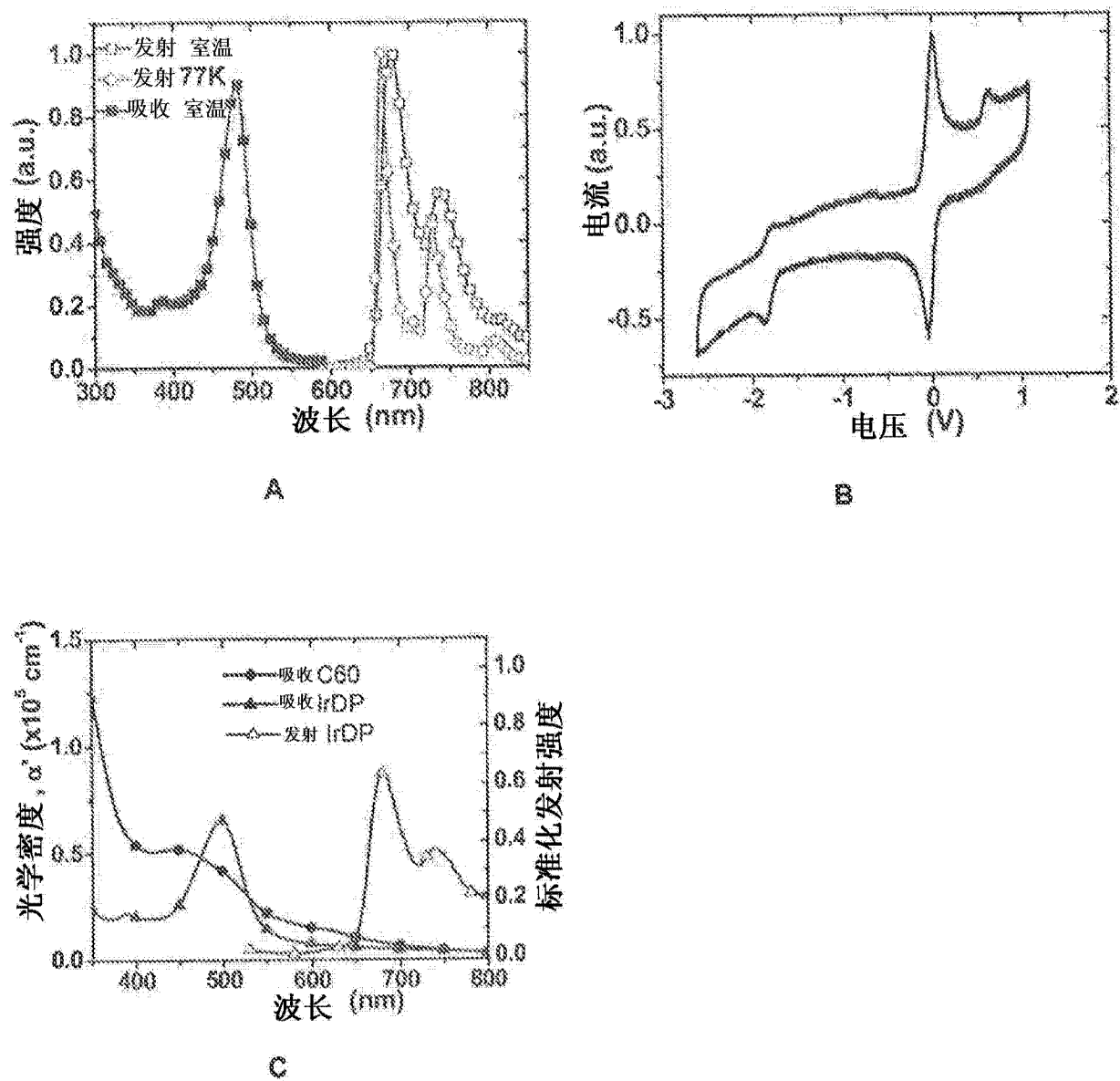
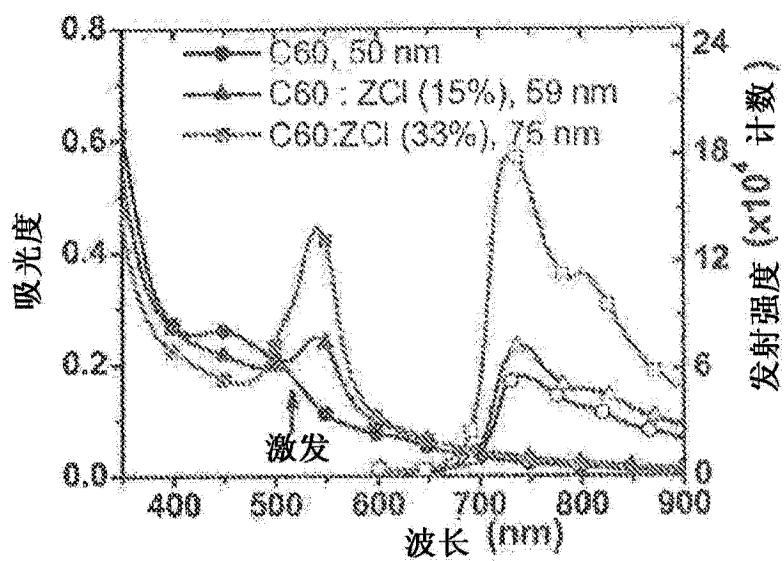
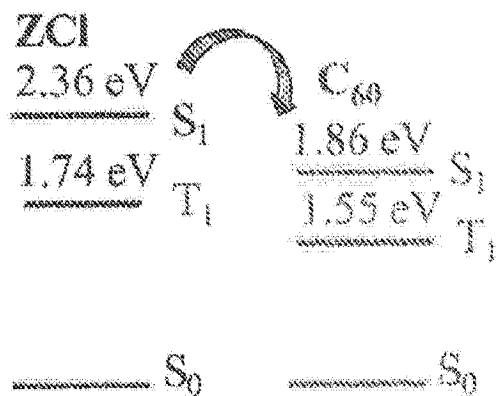


图 13



A



B

图 14

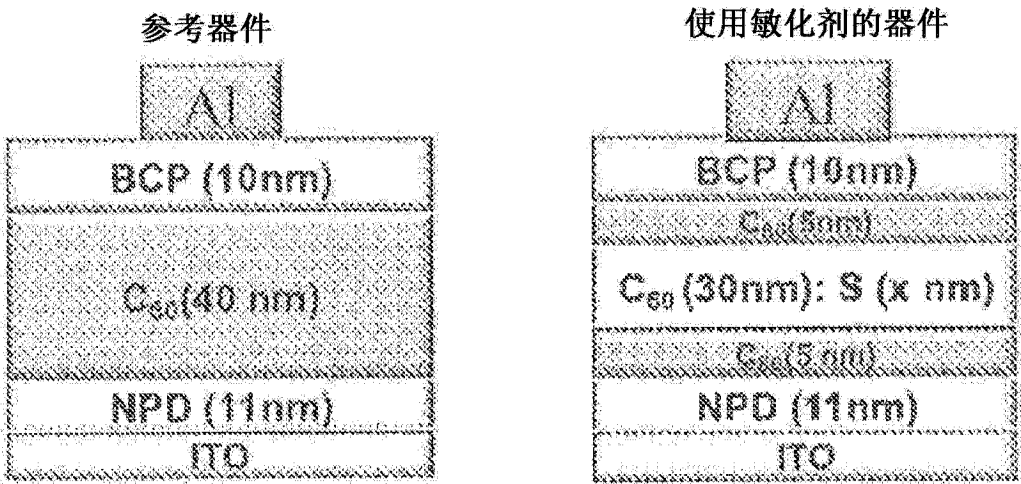


图 15

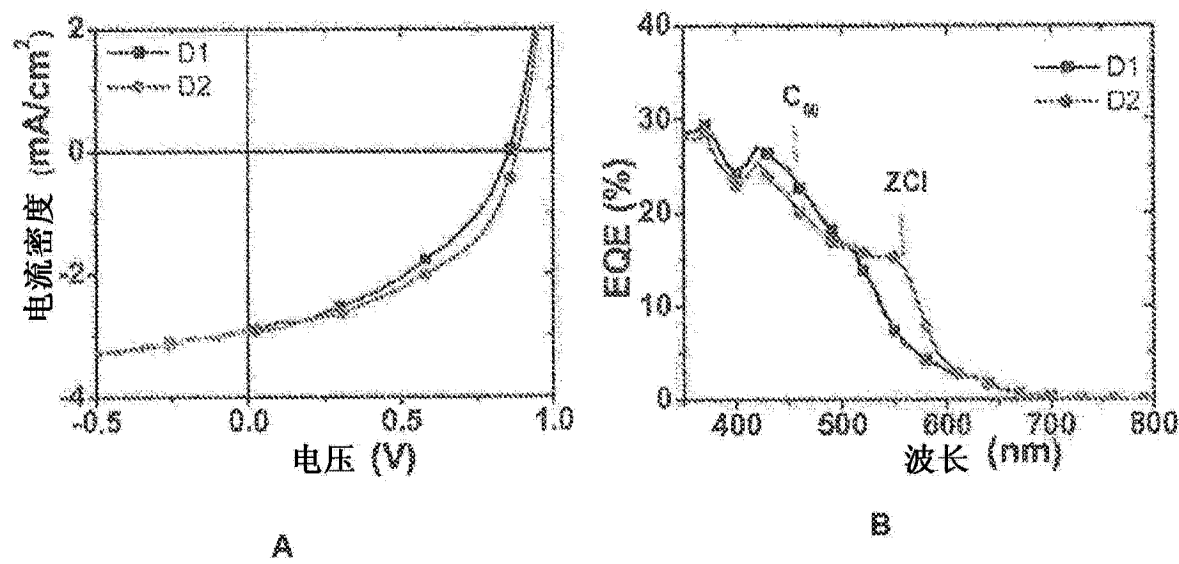


图 16

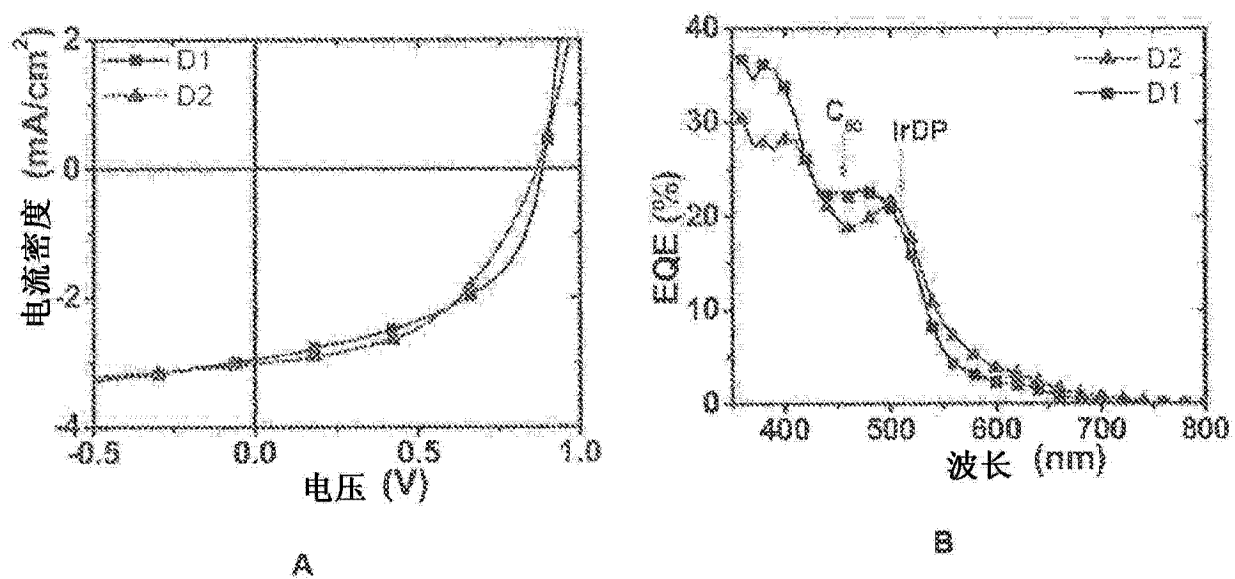


图 17

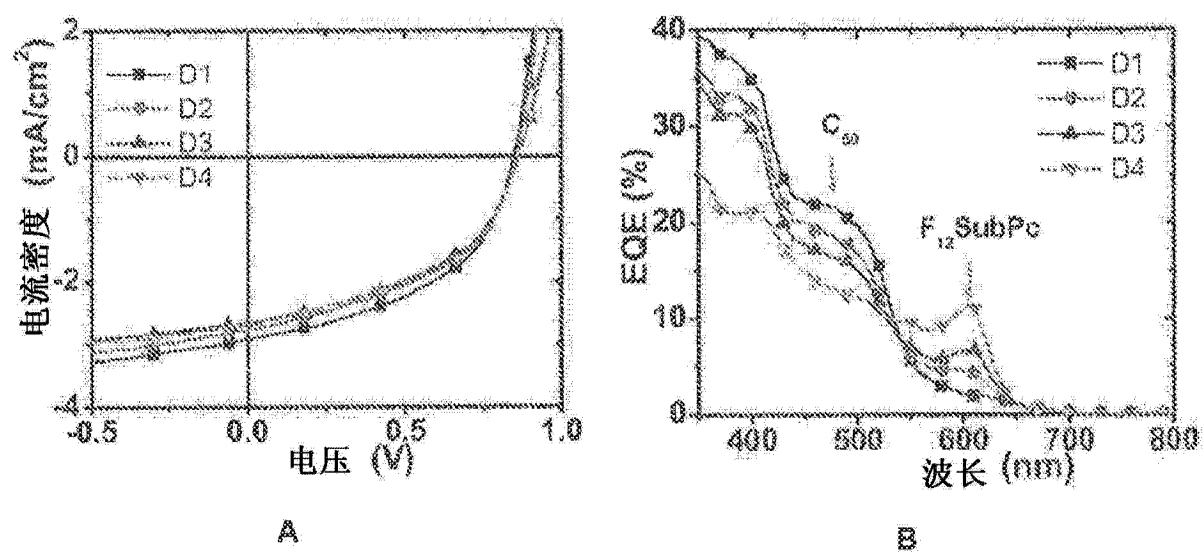


图 18

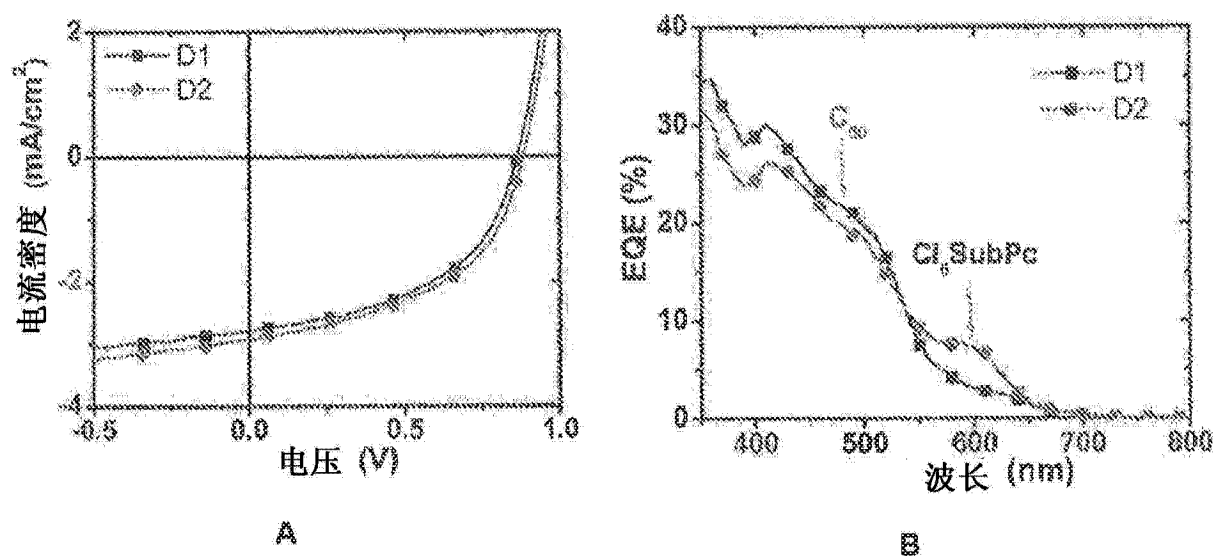
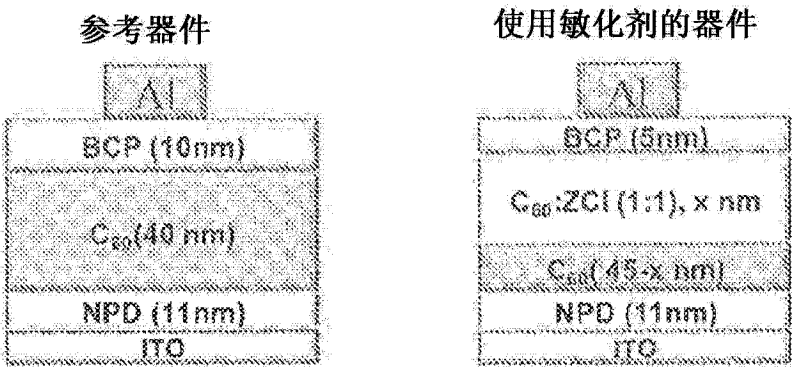


图 19

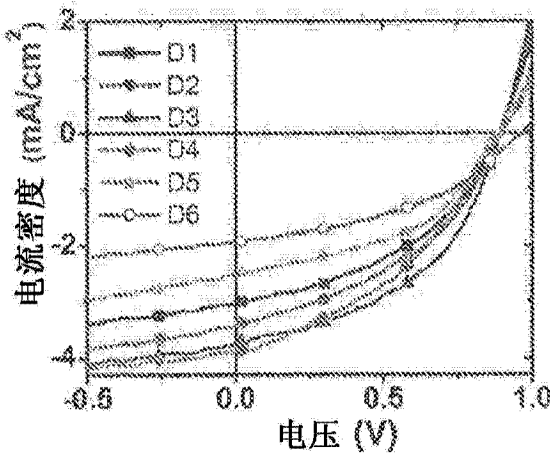
以敏化剂体积计的 掺杂水平 (%)	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
ZnCl₂/C₆₀				
17	2.92	0.88	0.46	1.17
0 ^(*)	2.91	0.86	0.41	1.03
IrDPP/C₆₀				
17	2.98	0.84	0.49	1.25
0 ^(*)	2.75	0.84	0.45	1.05
Cl₂SubPc/C₆₀				
9	2.76	0.85	0.47	1.09
17	2.67	0.87	0.46	1.06
29	2.74	0.88	0.47	1.13
0 ^(*)	2.92	0.85	0.48	1.19
Cl₂SubPc/C₆₀				
17	2.87	0.86	0.44	1.11
0 ^(*)	2.76	0.86	0.44	1.04
BCP/C₆₀				
17	2.56	0.83	0.41	0.88
0 ^(*)	3.00	0.84	0.45	1.14

(*) 参考器件

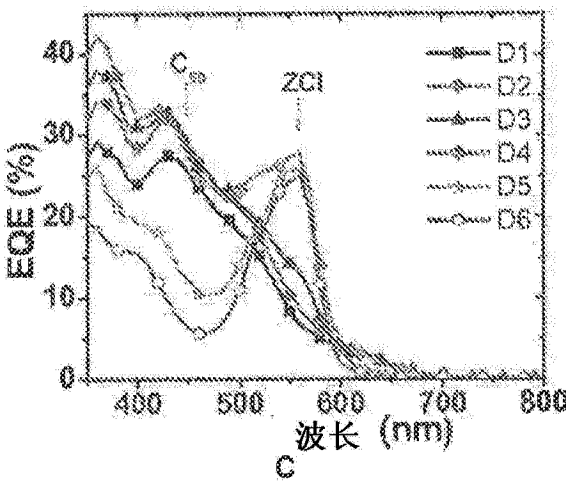
图 20



A



B



C

图 21

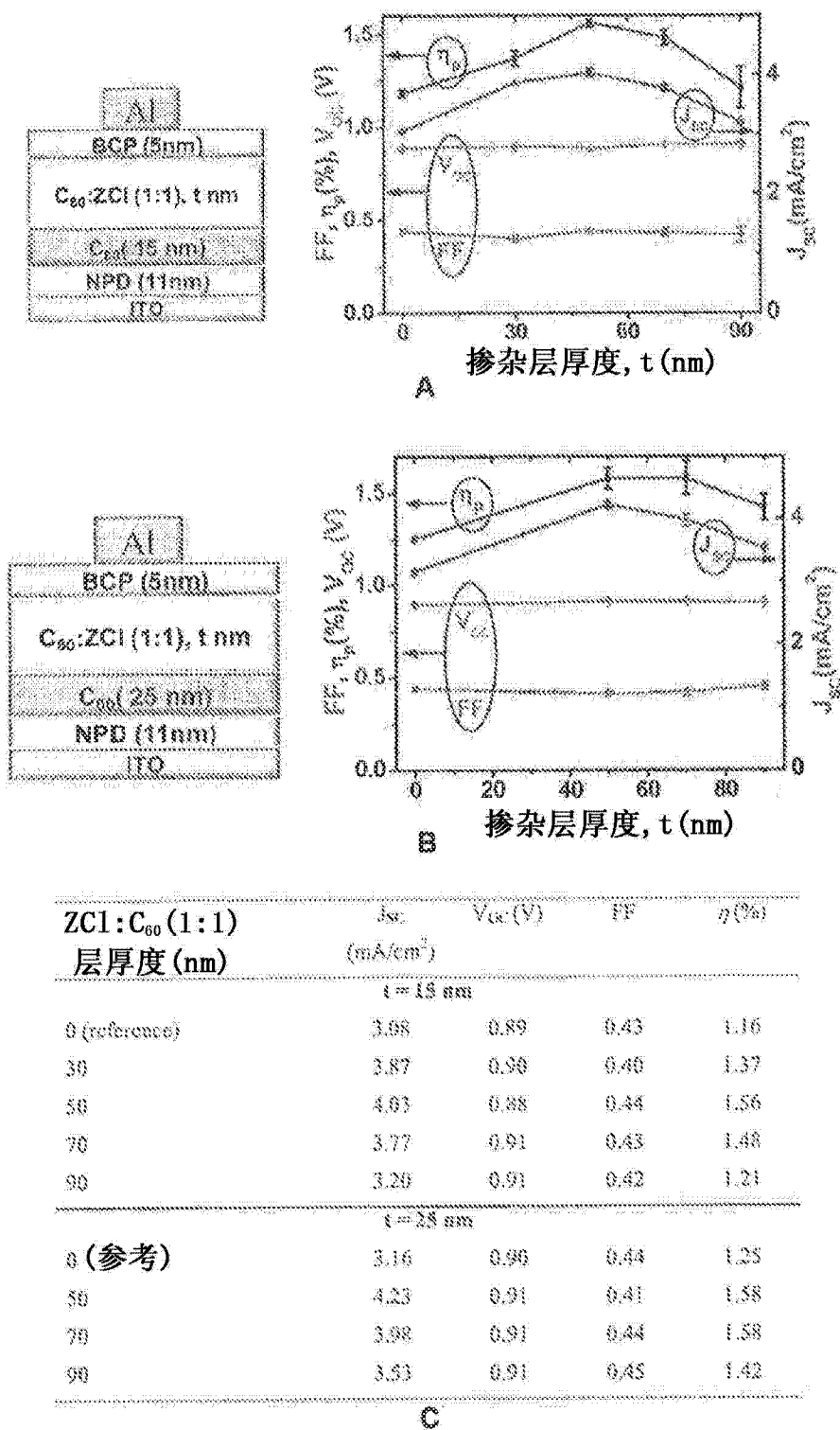
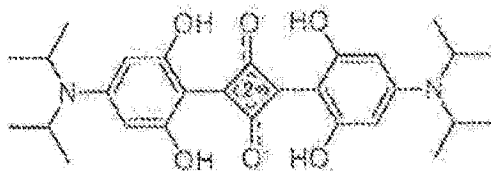
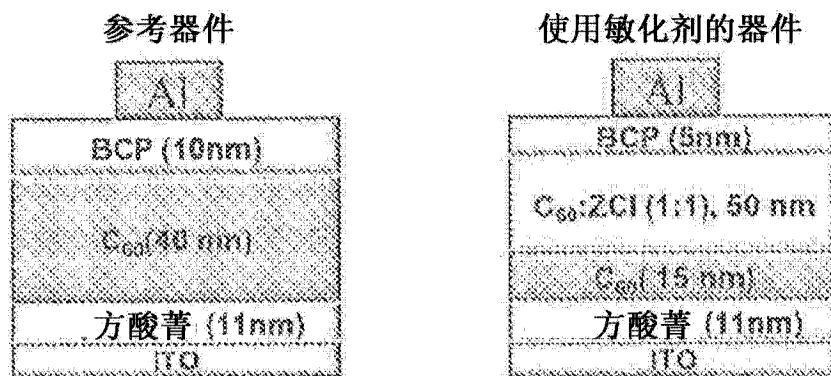


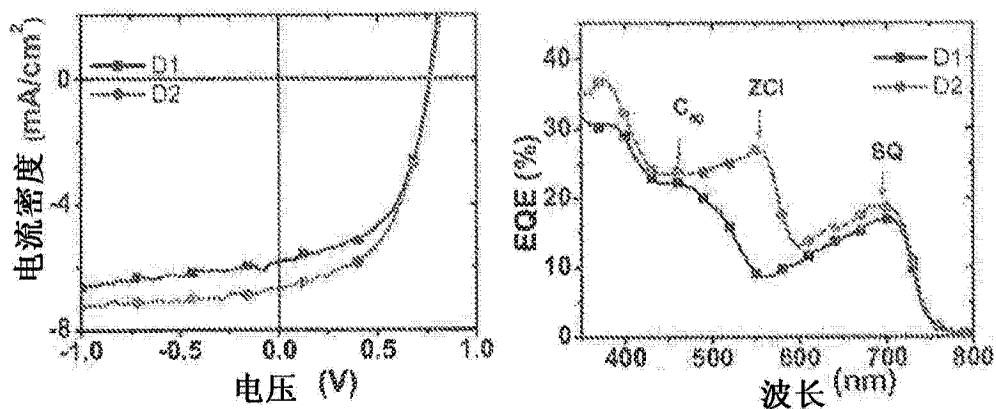
图 22



A



B

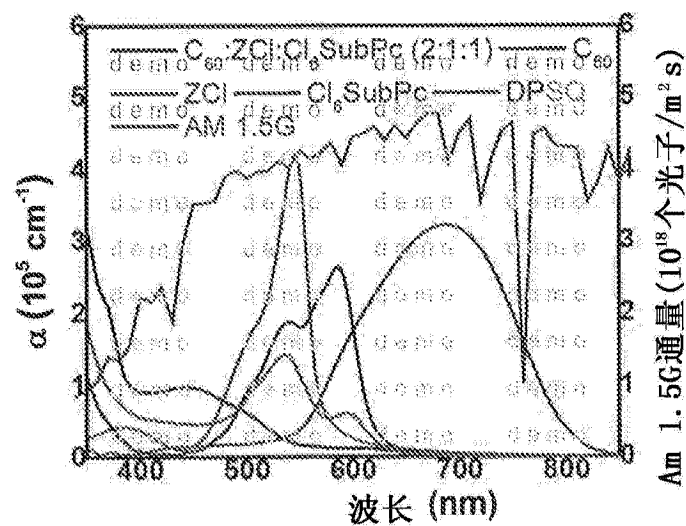


C

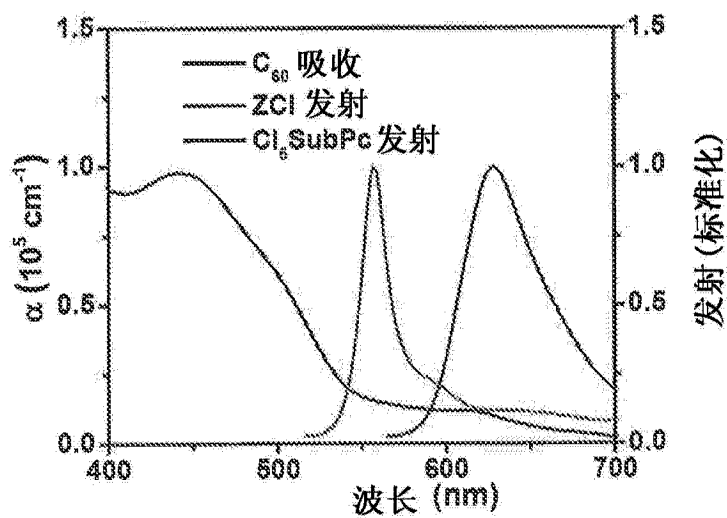
器件	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
D1	5.88	0.76	0.53	2.39
D2	6.71	0.77	0.51	2.62

D

图 23



A



B

图 24

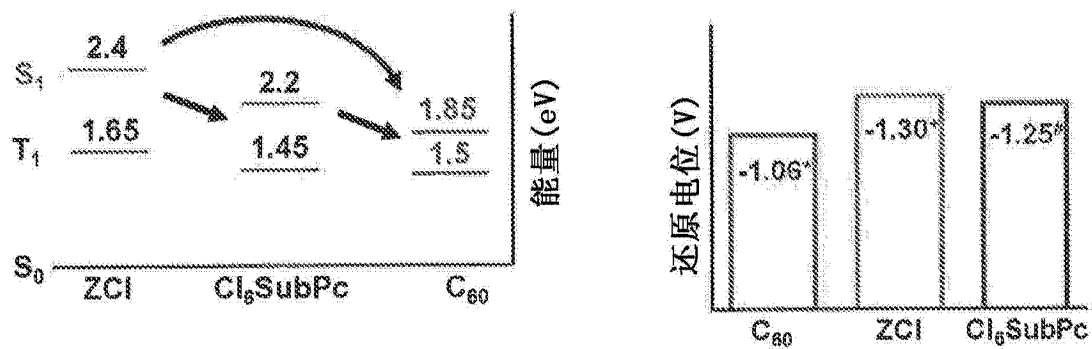


图 25

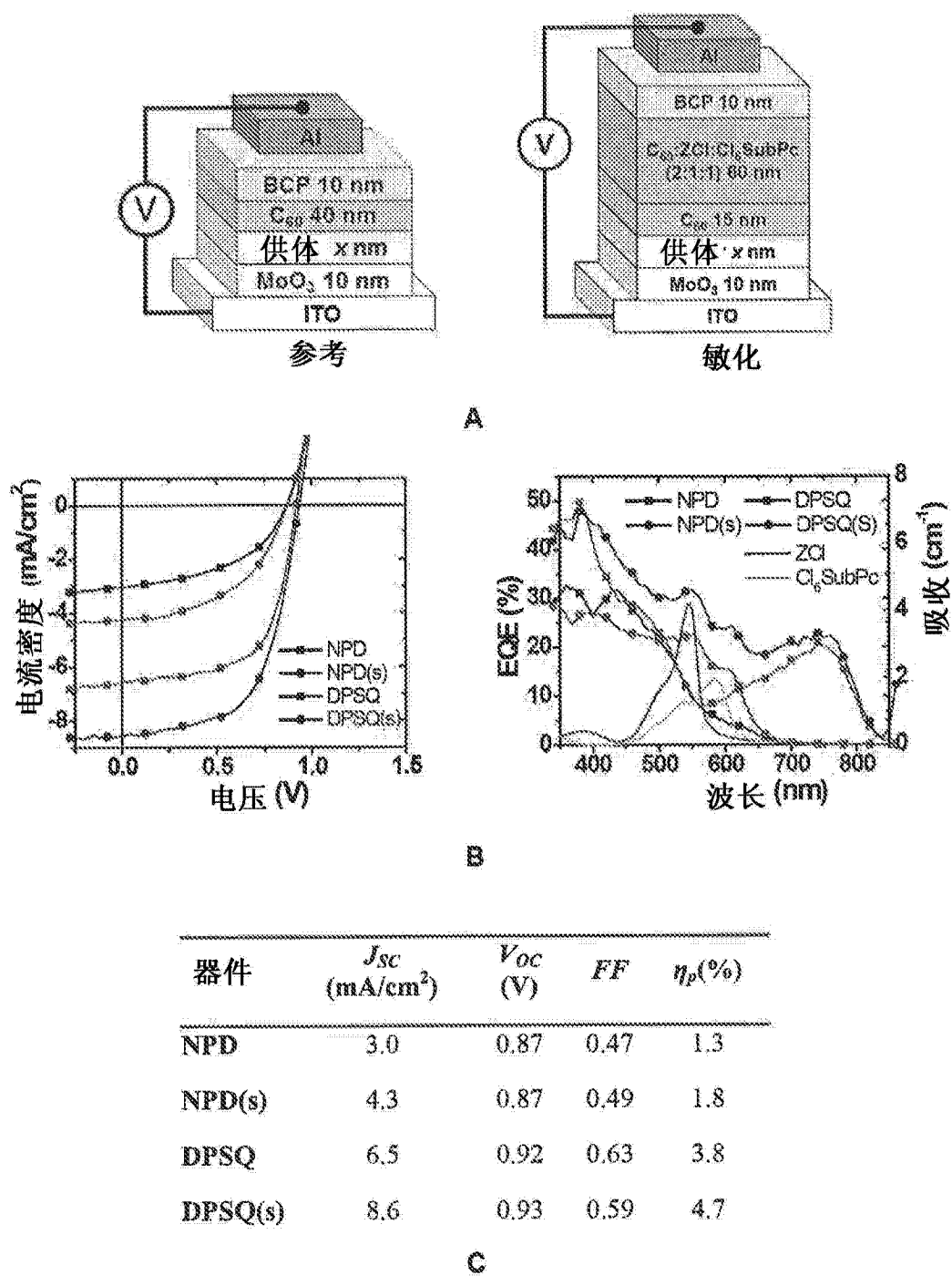


图 26

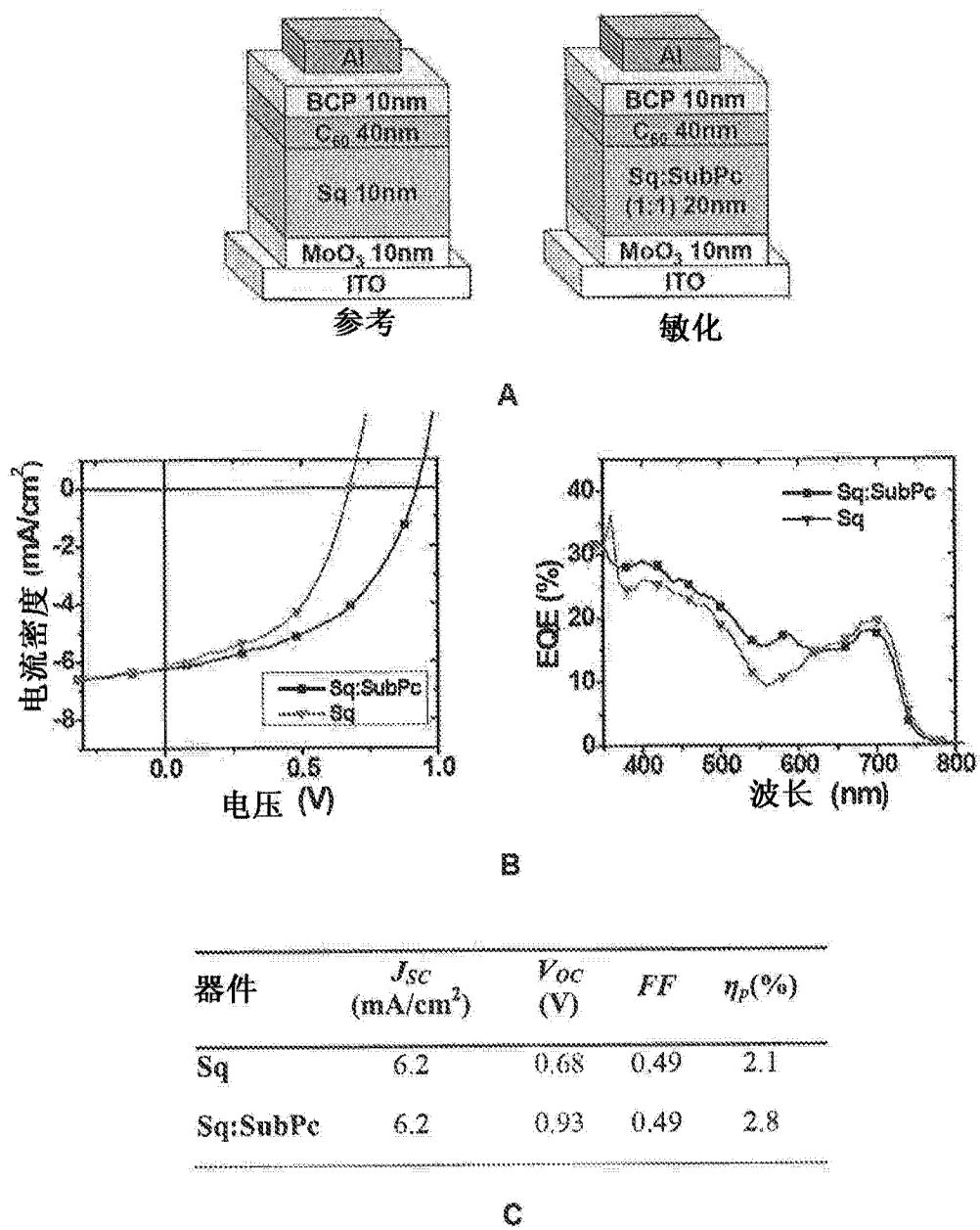


图 27