



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103765621 B

(45)授权公告日 2017.02.22

(21)申请号 201280031104.8
 (22)申请日 2012.06.22
 (65)同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 103765621 A
 (43)申请公布日 2014.04.30
 (30)优先权数据
 11170945.7 2011.06.22 EP
 (85)PCT国际申请进入国家阶段日
 2013.12.23
 (86)PCT国际申请的申请数据
 PCT/EP2012/002647 2012.06.22
 (87)PCT国际申请的公布数据
 W02012/175219 EN 2012.12.27
 (73)专利权人 诺瓦尔德股份有限公司
 地址 德国德雷斯顿
 (72)发明人 萨沙·多罗克 乌尔里希·黑格曼
 伊纳·费尔廷 曼努埃拉·克洛瑟
 鲁道夫·莱斯曼
 (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 郭国清 穆德骏
 (51)Int.Cl.
 H01L 51/00(2006.01)
 C07F 9/06(2006.01)

C07F 9/535(2006.01)
 (56)对比文件
 CN 101197424 A,2008.06.11,
 US 3188294 A,1965.06.08,
 A Matni等.“ESR/DFT study of bis-
 iminophosphorane cation radicals”.
 《Magnetic Resonance in Chemistry》.2007,第
 45卷(第12期),
 VV Guidi等.“Bis(phosphine imide)s:
 easily tunable organic electron donors”.
 《Journal of Organic Chemistry》.2005,第70
 卷(第19期),
 Marcela, Escobar等.“Electron-donating
 properties of p-phenylene phosphine
 imides: an electrochemical and
 spectroscopic investigation”.《Organic
 Letters》.2002,第4卷(第13期),
 Adil Matnia等.“Oxidation products of
 iminophosphorane and bis-
 iminophosphorane: An EPR study”.《Chemical
 Physics Letters》.2005,第411卷(第1-3期),
 (续)

审查员 王小峰

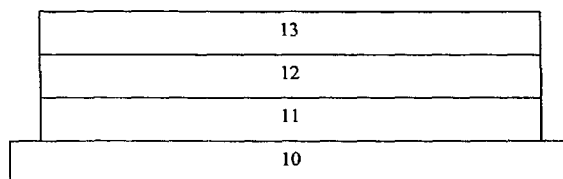
权利要求书3页 说明书18页 附图1页

(54)发明名称
 电子器件和化合物

(57)摘要

本发明涉及包含根据式1A-B(1)的化合物的
 电子器件,且其中-Ar¹是C₆-C₁₈亚芳基,其可以
 是单环或多环的,并且可以任选地被一个或多个
 C₁-C₁₀烷基或C₃-C₁₀环烷基基团取代,-Ar²为C₆-
 C₁₈芳烃骨架,其任选地被供电子基团R⁴所取
 代,-B¹和B²独立地选自B和Ar²,-B³独立地选自与
 B相同的基团,-R¹、R²、R³独立地选自烷基、芳基烷
 基、环烷基、芳基、二烷基氨基,-x选自0、1、2和3,

其中,在x>1时,每个Ar¹可以是不同的,-y是最大
 为所述芳烃骨架上化合价位点总数的非零整
 数,-z是从零到所述芳烃骨架上化合价位点总数
 减去y的整数;以及根据式A-B的相应的化合物。



CN 103765621 B

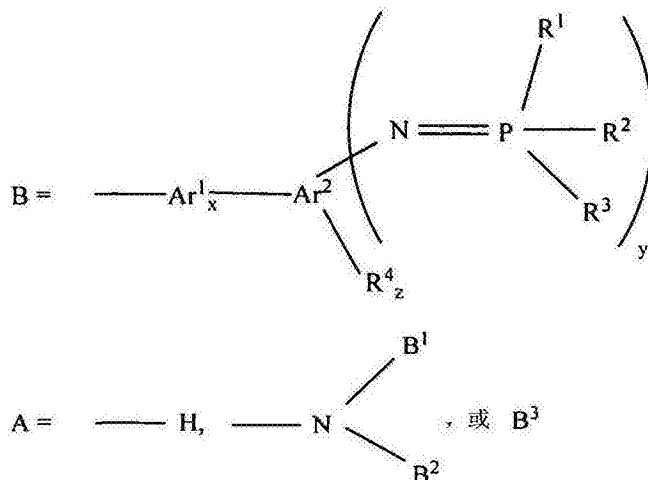
[接上页]

(56)对比文件

M Pomerantz等.“NMR spectroscopy and cyclic voltammetry of N-aryl-P,P,P-triphenylphosphazenes. Substituent effects and correlation with molecular orbital calculations”.《Journal of Organic Chemistry》.1986,第51卷(第8期),

M Pomerantz等.“NMR spectroscopy and cyclic voltammetry of N-aryl-P,P,P-triphenylphosphazenes. Substituent effects and correlation with molecular orbital calculations”.《Journal of Organic Chemistry》.1986,第51卷(第8期),

1. 一种包含根据式A-B(1)所述的化合物作为n型掺杂剂的电子器件A-B(1),
其中:



并且其中

-Ar¹是C6-C18亚芳基,其是单环或多环的,并且任选地被一个或多个C₁-C₁₀烷基或C₃-C₁₀环烷基基团取代,

-Ar²为C6-C18芳烃骨架,其任选被供电子基团R⁴所取代,

-B¹和B²独立地选自B和Ar²,

-B³独立地选自与B相同的基团,

-R¹、R²、R³独立地选自烷基、芳基烷基、环烷基、芳基、二烷基氨基,

-x选自0、1、2和3,其中,在x>1时,每个Ar¹任选地是不同的,

-y是最大为所述芳烃骨架上化合价位点总数的非零整数,

-z是从零到所述芳烃骨架上化合价位点总数减去y的整数,

其中所述电子器件是太阳能电池。

2. 根据权利要求1所述的电子器件,其中任何R¹、R²、R³独立地选自直链或支链的饱和或不饱和的C₁-C₂₄烷基,

饱和或不饱和的C₃-C₂₄环烷基或烷基,其包括至少一个环状结构,其中至多四个醚键包含在任何上述烷基或环烷基结构中,其条件是氧原子在任何情况下被至少二个碳原子隔开,

C₆-C₂₄芳基,其中的碳原子的总数也包括单个取代基或多个取代基的任何可能的取代,所述取代基选自饱和或不饱和的直链或支链的烷基或环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基基团,并且在这种取代中,最多三个烷基基团通过醚键连接到芳烃核,或最多六个烷基通过二取代的氮原子连接到芳烃核,

C₇-C₂₅芳基烷基,其中的C原子的总数也包括在一个或多个芳烃环上的可能的取代,并且在这种取代中,最多三个烷基基团通过醚键连接到所述一个或多个芳烃环,或最多六个烷基基团通过二取代的氮原子连接到所述一个或多个芳烃环,

C₂-C₂₄二烷基氨基,其中所述烷基基团是相同或不同的、直链或支链的,也任选地包括脂环族或芳族的结构,或者是不饱和的,其条件是具有双键或三键的碳原子不与氮相邻,所

述二烷基氨基基团的两个烷基任选地以形成包含所述氮原子的环的方式连接,并且最多四个醚键包含在所述二烷基氨基基团的亚甲基基团之间,其条件是在任何情况下,所述氮和/或氧原子被至少二个碳原子隔开,

或两个选自 R^1 - R^3 的基团任选地以形成如下环状结构的方式连接,所述环状结构包含所述磷原子。

3. 根据权利要求2所述的电子器件,其中任何 R^1 、 R^2 、 R^3 独立地选自C1-C4烷基、C3-C10环烷基、C7-C10芳基烷基、C6-C14芳基和C2-C12二烷基氨基。

4. 根据权利要求1-3中的任一项所述的电子器件,其中每个 R^4 独立地选自如下的烷基和烷氧基、芳基和芳氧基,其碳原子总数的范围是C1-C22。

5. 根据权利要求1-3中的任一项所述的电子器件,其中

- Ar^2 为苯骨架或萘骨架,

- Ar^1 为亚苯基或 $x=0$,

-如果 Ar^2 为苯,则 y 选自1、2、3和4,或如果 Ar^2 是萘,则 y 选自1、2、3、4、5和6,

-如果 Ar^2 为苯,则 z 选自0和1,或如果 Ar^2 是萘,则 z 选自0、1和2。

6. 根据权利要求5所述的电子器件,其中

- Ar^2 为苯骨架,

- Ar^1 是1,4-亚苯基或 $x=0$ 。

7. 根据权利要求1-3中的任一项所述的电子器件,其中每个 R^4 独立地选自甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基、异丙基、异丙氧基、丁基、丁氧基、叔丁基、叔丁氧基、环己基、苄基和苄氧基,或者每个 R^1 - R^3 独立地选自甲基、异丙基、叔丁基、环己基、苯基、甲苯基、二甲苯基、三甲苯基、萘基、蒽基、菲基、1,1'-联苯基、1,3-二异丙基苯基、苄基、4-甲氧基苄基和二甲基氨基。

8. 根据权利要求1-3中的任一项所述的电子器件,其具有包含多个层的层状结构。

9. 根据权利要求8所述的电子器件,其中,包含式A-B(1)化合物的层为电子传输层。

10. 根据权利要求8所述的电子器件,其中,包含式A-B(1)化合物的层的厚度小于5nm。

11. 根据权利要求8所述的电子器件,其中包含式A-B(1)化合物的层直接接触电极。

12. 根据权利要求11所述的电子器件,其中所述电极是阴极。

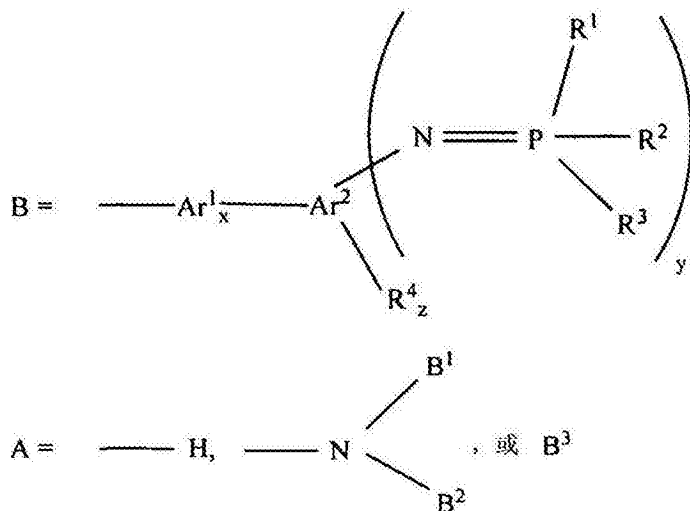
13. 根据权利要求8所述的电子器件,其中包含式A-B(1)化合物的层直接接触电子传输层。

14. 根据权利要求8所述的电子器件,其中包含式A-B(1)化合物的层是连接单元的一部分。

15. 根据下式的化合物在太阳能电池中的用途,

A-B

其中



其中

-Ar²为C6-C18芳烃骨架,其任选地被供电子基团R⁴所取代,

-Ar¹是C6-C18亚芳基,其是单环或多环的,并且任选地被一个或多个C₁-C₁₀烷基或C₃-C₁₀环烷基基团取代,

-R⁴选自烷基和烷氧基,

-R¹、R²、R³独立地选自烷基、芳基烷基、环烷基、芳基、二烷基氨基,

-B¹和B²独立地选自B和Ar,

-B³独立地选自与B相同的基团,

-x选自0、1、2和3,其中,在x>1时,每个Ar¹任选地是不同的,

-y是最大为所述芳烃骨架上化合价位点总数的非零整数,

-z是从零到所述芳烃骨架上化合价位点总数减去y的整数,

并且其中适用如下条件:

如果A=H,Ar²=苯和x=0,则y=1或2,和z=1;并且

如果A=B³和x=0,则所有y的总和至少是3。

电子器件和化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电子器件和一种化合物。

背景技术

[0002] 有机太阳能电池(OSC),也被称为有机光伏(OPV)器件,具有最不同的器件结构。通常,它们包括至少一个布置在两个电极之间的有机半导体层。所述有机层可以是给体和受体例如P3HT(聚3-己基噻吩)和PCBM(苯基C61丁酸甲酯)的掺合物。如果界面注入层用于促进载流子注入/提取,则这种简单的器件结构只能合理地实现效率(Liao等, Appl.Phys.Lett.(应用物理快报),2008.92:p.173303)。其它有机太阳能电池具有多层结构,有时甚至有杂化聚合物和小分子结构。而且串联或多单元堆积是已知的(参见US2007/090371A1,或AMERI等人,Energy&Env.Science(能源和环境科学),2009.2:p.347)。多层器件可以更容易优化,因为不同的层可以包含适用于不同功能的不同化合物(或简单化合物)和它们的混合物。典型的功能层是传输层、光敏层、注入层等。

[0003] 光学活性化合物是具有高吸光系数的化合物,用于至少一个太阳光谱的特定波长范围,这种化合物将吸收的光子转化为激子,然后激子促成光电流。光活性化合物通常用于供体-受体异质结,其中供体或受体中的至少一者是光吸收化合物。供体-受体异质结的界面将所生成的激子分离为载流子。该异质结可以是一个本体异质结(掺合物),或扁平(也称为平面)异质结,也可以提供附加层(Hong等, J.Appl.Phys.(应用物理期刊),2009.106:p.064511)。

[0004] 高效率OPV器件的复合损失必须最小化。因此,异质结中的化合物必须具有高的载流子迁移率和高的激子扩散长度。激子必须在异质结面分离成载流子,而且载流子在任何复合发生之前,必须离开光学活性区域。由于这些原因,目前,富勒烯(C60、C70、PCBM等)是OPV器件受体材料的优选项。

[0005] 用于光电器件的传输化合物必须是透明的,至少在器件有活性的波长处必须是透明的,并具有良好的半导体性能。这些半导体性质是固有的,例如能级或迁移率,或非固有的,例如载流子密度。载流子密度也可以通过用电掺杂剂掺杂所述化合物而受到外在影响。

[0006] OSC通常需要在n型掺杂的电子传输层中使用至少一种n型掺杂剂,或者作为纯中间层促进电子从导电层注入到半导体或从半导体注入到另一半导体。

[0007] 几种不同的n型掺杂剂是已知的,例如EP1768200B1的四(1,3,4,6,7,8-六氢-2H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶合)二钨(II),双(2,2'-三联吡啶)钌,以及其它化合物。n型掺杂剂的一个主要问题是,由于是强供体,它们容易通过与大气中的氧气反应而降解。并非有许多已知的化合物能够直接作为还具有空气稳定性的n型掺杂剂。开发前体化合物的目的是提供空气稳定的有机化合物并且能够作为n型掺杂剂,在W02007/107306A1中公开了这样的前体的实例。

[0008] 另-,只有很少的能够高效率地掺杂OSC中所用低LUMO化合物的有机化合物是已知的,例如富勒烯(例如C60)或富勒烯衍生物(例如PCBM),例如在US2007/145355A1中公开的

化合物。

发明内容

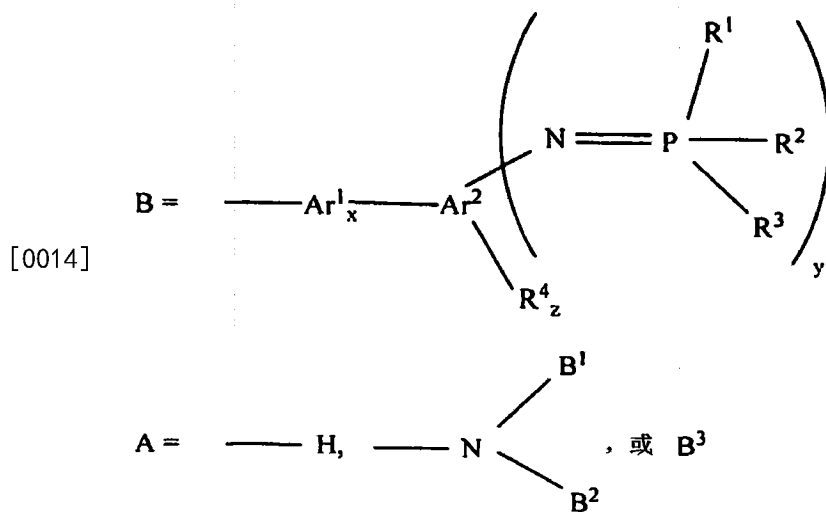
[0009] 本发明的一个目的是提供用于电子器件的改进技术。其它目的是提供在电子器件中的高电导率和热稳定性的掺杂层,并且还提供一种易于处理的化合物。

[0010] 该目的通过根据独立权利要求1所述的电子器件和根据独立权利要求15所述的化合物而实现。从属权利要求的主题是有利的实施方案。

[0011] 根据本发明的一个方面,提供一种包含根据式1所述的化合物的电子器件

[0012] A-B(1)

[0013] 其中



[0015] 并且其中

[0016] ---Ar^1 是C6-C18亚芳基,其可以是单环或多环的,并且可以任选地被一个或多个C₁-C₁₀烷基或C₃-C₁₀环烷基基团取代,

[0017] ---Ar^2 为C6-C18芳烃骨架,其任选被供电子基团R⁴所取代,

[0018] ---B^1 和 ---B^2 独立地选自B和Ar²,

[0019] ---B^3 独立地选自与B相同的基团,

[0020] ---R^1 、 ---R^2 、 ---R^3 独立地选自烷基、芳基烷基、环烷基、芳基、二烷基氨基,

[0021] ---x 选自0、1、2和3,其中,在 $x > 1$ 时,每个Ar¹可以是不同的,

[0022] ---y 是最大为所述芳烃骨架上化合价位点总数的非零整数,

[0023] ---z 是从零到所述芳烃骨架上化合价位点总数减去y的整数。

[0024] 优选地,

[0025] ---Ar^2 为苯骨架或萘骨架,

[0026] ---R^4 选自烷基和烷氧基,

[0027] ---R^1 、 ---R^2 、 ---R^3 独立地选自烷基、芳基烷基、环烷基、芳基、二烷基氨基,

[0028] $\text{---x}=0$ 或Ar¹=亚苯基,

[0029] --- 如果Ar²为苯,则y选自1、2、3和4,或如果Ar²是萘,则y选自1、2、3、4、5和6,

[0030] --- 如果Ar²为苯,则z选自0和1,或如果Ar²是萘,则z选自0、1和2。

[0031] 根据本发明的另一个优选的方面,在根据式1的所述化合物中,

[0032] $-\text{Ar}^2$ 为苯骨架,

[0033] $-\text{R}^4$ 选自烷基和烷氧基,

[0034] $-\text{R}^1$ 、 $-\text{R}^2$ 、 $-\text{R}^3$ 独立地选自烷基、芳基烷基、环烷基、芳基、二烷基氨基,

[0035] $-x=0$ 或 $\text{Ar}^1=1,4$ -亚苯基,

[0036] $-y$ 选自1、2、3和4。

[0037] 根据本发明的又一另外优选的实施方案,在根据式1所述的化合物中,

[0038] $-\text{R}^4$ 选自烷基和烷氧基,

[0039] $-\text{R}^1$ 、 $-\text{R}^2$ 、 $-\text{R}^3$ 独立地选自烷基、芳基烷基、环烷基、芳基、二烷基氨基,

[0040] $-x=0$

[0041] $-\text{A}=\text{H}$, $y=1$ 或 2 , $z=1$ 或

[0042] $-\text{A}=\text{B}^3$ 且所有 y 的总和至少是3。

[0043] 对于每个 B ,可以彼此独立地选择式1化合物中的组成部分 R^1 - R^4 和标记 x 、 y 和 z 。在 A 等于 B 时,还导致化合物为 $\text{B}-\text{B}^3$, B 和 B^3 可以是不同的。式1化合物的组成部分 A 可以布置在任何苯基环的对位、邻位或间位处。

[0044] 在本发明的任何上述实施方案中,优选地, R^1 - R^3 是直链或支链的饱和或不饱和的 $\text{C}1$ - $\text{C}24$ 烷基,饱和或不饱和的 $\text{C}3$ - $\text{C}24$ 环烷基或烷基,其包括至少一个环状结构,其中至多四个醚键可以包含在任何上述烷基或环烷基结构中,其条件是氧原子在任何情况下被至少二个碳原子隔开, $\text{C}6$ - $\text{C}24$ 芳基,其中的碳原子的总数也包括单个取代基或多个取代基的任何可能的取代,所述取代基选自饱和或不饱和的直链或支链的烷基或环烷基、芳基、芳基烷基或烷基芳基基团,并且在这种取代中,最多三个烷基基团可通过醚键连接到芳烃核,或最多六个烷基基团可通过二取代的氮原子连接到芳烃核, $\text{C}7$ - $\text{C}25$ 芳基烷基,其中的 C 原子的总数也包括在一个或多个芳烃环上的可能的取代,并且在这种取代中,最多三个烷基基团可通过醚键连接到所述一个或多个芳烃环,或最多六个烷基基团通过二取代的氮原子连接到所述一个或多个芳烃环, $\text{C}2$ - $\text{C}24$ 二烷基氨基,其中所述烷基基团可以是相同或不同的、直链或支链的,也可以包括脂环族或芳族的结构,或者是不饱和的,其条件是具有双键或三键的碳原子不与氮相邻。所述二烷基氨基基团的两个烷基可以以形成包含所述氮原子的环的方式连接。最多四个醚键可包含在所述二烷基氨基基团的亚甲基基团之间,其条件是在任何情况下,所述氮和/或氧原子被至少二个碳原子隔开。两个 R^1 - R^3 的基团可以以形成如下环状结构的方式连接,所述环状结构包含所述磷原子。更优选地, R^1 - R^3 是 $\text{C}1$ - $\text{C}4$ 烷基、 $\text{C}3$ - $\text{C}10$ 环烷基、 $\text{C}7$ - $\text{C}10$ 芳基烷基、 $\text{C}6$ - $\text{C}14$ 芳基、 $\text{C}2$ - $\text{C}12$ 二烷基氨基。特别优选地, R^1 - R^3 中的每个独立地选自甲基、异丙基、叔丁基、环己基、苯基、甲苯基、二甲苯基、三甲苯基、萘基、蒽基、菲基、1,1'-联苯基、1,3-二异丙基苯基、苄基、4-甲氧基苄基、二甲氨基。最优选地, R^1 - R^3 是1,3-二甲苯基。

[0045] 如果 R^4 是烷基或烷氧基,则该烷基基团可以是直链或支链的、饱和或不饱和的。该烷基也可以包含环状结构,饱和的或不饱和的。如果多于一个 R^4 出现在同一芳烃骨架上,那么它们也可以一起形成环状结构。优选地,如果 R^4 是烷基或烷氧基,则其碳原子总数的范围是 $\text{C}1$ - $\text{C}22$ 。更优选地, R^4 选自甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基、异丙基、异丙氧基、丁基、丁氧基、叔丁基、叔丁氧基、环己基、苄基、苄氧基。

[0046] 在一个优选的实施方案中,所述电子器件是有机电子器件。

[0047] 根据本发明的一个优选的实施方案,式1的化合物用作n型掺杂剂。

[0048] 根据一个优选实施方案,所述电子器件具有包括多个层的层状结构,其中至少一层包含式1的化合物。该电子器件还可以包括电子传输层。可选地或另外地,该电子器件可以包括第一电极和/或第二电极。

[0049] 在一个优选的实施方案中,所述电子器件的包含式1化合物的层为电子传输层。更优选地,所述电子器件包括电子传输层,该电子传输层包含电子传输化合物和式1化合物形成均匀混合物。根据本发明的另一个优选方式中,所述电子器件的包含式1化合物的层直接接触电子传输层。在本发明的一个优选方式中,所述电子传输层包含富勒烯或富勒烯衍生物作为其主要组分。

[0050] 如果用作电子提取层,则所述电子器件的包含式1化合物的层的厚度优选小于5nm。

[0051] 优选地,所述电子器件的包含式1化合物的层直接接触电极,更优选阴极。另外地或可选地,包含式1化合物的层被布置在所述电子传输层和阴极之间。

[0052] 在本发明的一个方面,所述电子器件包括连接单元。在一个优选的实施方案中,所述电子器件的包含式1化合物的层是所述连接单元的一部分。

[0053] 在本发明的一个优选方式中,所述电子器件是太阳能电池,优选有机太阳能电池(OSC)。该太阳能电池可以包括,例如,阳极、阴极和光吸收层。在一个优选的实施方案中,所述有机太阳能电池还包括式1的化合物,其中所述化合物包含在光吸收层和阴极之间。在本发明的一个优选方面,该有机太阳能电池包含pi、ni或pin结构,其各包括第一p层、i层或n层。在此处,p表示p型掺杂的空穴传输层,n表示n型掺杂的电子传输层,而i是本征型光活性层(进一步细节参见US2007/090371A1)。传输层有比光活性层更大的HOMO-LUMO能隙(HOMO-最高占据分子轨道,LUMO-最低未占分子轨道)。

[0054] 该太阳能电池可以优先包括如下的光吸收单元,其包括光吸收层,和另外的光吸收单元,其包括另外的光吸收层。连接单元可以是如下的pn结,其将光吸收单元连接至另外的光吸收单元。优选地,在串联器件或多重堆叠器件中,所述连接单元是如下的pn结,其将光吸收单元连接至另外的光吸收单元。多重堆叠器件是如下的器件,其具有三个或更多个光吸收单元,有时也称为多串联。多重堆叠的pin、pi或ni器件是优选的。另外地或可选地,所述连接单元可以是如下的pn结,其将阴极或阳极连接至光吸收单元。

[0055] 本发明具有如下的优点:可以通过掺杂用于OSC的典型的电子传输材料(ETM)来实现高导电性。通过使用式1的化合物,可以获得1S/cm数量级的电导率,其掺杂浓度为10摩尔%,这对于有机体系是高数值。此外,式1的化合物具有高稳定性,准许例如在真空中,例如通过真空热蒸发(VTE),或通过有机气相沉积(OVPD),来对其进行处理。可选地,式1的化合物能够在惰性气氛下或甚至暴露在空气中通过溶液处理进行处理。

[0056] 在一个优选的实施方案中,式1的化合物被插入到形成掺杂层的基质材料中。由此,形成来源于式1化合物分子的阳离子,特别是通过至少一个电子从式1化合物至周围基质材料的转移而形成。在该过程中,也形成基质材料的阴离子。在这种方式中,基质材料获得如下的导电率,其高于未掺杂基质材料的导电率。

[0057] 未掺杂基质材料的导电率通常为约 10^{-8} S/cm的,特别是通常大约 10^{-10} S/cm。基质材料应具有足够高的纯度。这样的纯度可以使用常规的方法来实现,例如梯度升华。通过掺

杂, 基质材料的导电率能够提高到超过 10^{-6}S/cm 。这尤其适用于如下的基质材料, 其具有相对于 Fc/Fc^+ 小于 -0.3V 、优选相对于 Fc/Fc^+ 小于 -0.8V 的还原电位。符号 Fc/Fc^+ 表示氧化还原对二茂铁/二茂铁盐, 其在电化学电位测定中用作参比, 例如通过循环伏安法。在A. J. Bard等的“Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications”(电化学方法: 原理和应用), Wiley, 第2版, 2000年中, 可以发现关于测定还原电位的循环伏安法和其它方法以及二茂铁/二茂铁盐参比对与各种参比电极的关系的详细资料。对于OSC中的典型的电子传输材料, 还原电位相对于 Fc/Fc^+ 是大约 -0.8V 。

[0058] 在本申请中, 掺杂剂应理解为混合在基质材料中(“该基质材料掺杂有掺杂剂”)的材料。对于用于ETM的掺杂剂, 在现有技术中也通常使用术语“电掺杂剂”或只是“n型掺杂剂”。

[0059] 所述电子器件的与电子传输层相邻布置的含有式1化合物的层, 可用于OSC中作为电子提取层。发现式1化合物能够在电子组件中用作电子注入层, 优选在电极和可被掺杂的半导体层之间。可选地或另外地, 式1的化合物能够用作阻挡层, 优选在吸收层和传输层之间, 或用作电子组件的半导体层。

[0060] 在本发明的一个优选方面, 所述电子器件的所有有机层由小分子构成。优先地, 小分子可以通过VTE(真空热蒸发)沉积。

[0061] 在本发明的另一个方面, 至少一个有机半导体层包含聚合物, 其中所述聚合物层和/或至少一个另外的半导体层包含式1的化合物。

[0062] 式1的化合物具有如下的特殊优势: 形成非常稳定的具有相对高导电率的n型掺杂层。

[0063] 式1化合物的合成是文献中已知的, 例如参见Horner和Oediger, “Phosphororganische Verbindungen, XVIII: Phosphinimino-Verbindungen aus Phosphindihalogeniden und *Primären* Aminen”, Liebigs Annalen der Chemie 1959, 第627卷, 第132-162页。

附图说明

[0064] 在下文中, 参照附图公开示例性实施方案。这些图表示:

[0065] 图1是表示形成太阳能电池的堆叠层的示意图。

[0066] 图2是表示太阳能电池堆叠层示意图, 其包括电子传输层(ETL)。

[0067] 图3表示照射和非照射条件下太阳能电池的 $I \times V$ (电流与电压)曲线。

具体实施方式

[0068] 根据图1, 一种有机太阳能电池包括至少一个基底10, 一个阳极11, 一个光吸收单元12和一个阴极13。层的堆叠也可以颠倒, 其中层11是阴极, 而层13是阳极。在该有机太阳能电池中可设置额外的光吸收单元。

[0069] 在一个实施方案中, 基底10可以是透明基底, 例如玻璃或者聚合物板或网。阳极11可以是透明的导电氧化物, 例如ITO、FTO、Al₂O₃。阴极13可以包含铝或铝合金。至少一个光吸收单元12可包含含有噻吩的聚合物和式1化合物的掺合物。可选地, 光吸收单元12可以包含供体聚合物、优选含有噻吩的聚合物, 和受体、优选富勒烯或可溶性富勒烯衍生物的掺合

物。在本实施方案中,包含式1化合物的层(例如掺杂的电子传输层)或由其组成的层(如电子提取层)在光吸收单元12和阴极13之间形成。任选地,该层结构可以颠倒。

[0070] 在一个可选实施方案中,阳极11是不透明的,并且主要包含铝或铝合金。基底10不必是透明的。阴极13包括透明的导电氧化物层或厚度小于30纳米的薄透明金属层。

[0071] 仍然关于图1,在另一实施方案中,基底10、阳极11和阴极13都是透明的。在本实施方案中,整个装置是半透明的,因为它对于可见波长范围内任何波长的入射光不具有100%的吸收。

[0072] 也可以提供多重堆叠的器件(例如串联器件)。在这样的器件中,在光吸收单元12与阴极13之间形成至少一个另外的光吸收单元。可以形成另外的有机或无机层以提供合适的电子连接和层位置的光学优化。优选地,由包含式1化合物的层提供至少部分的这些功能。

[0073] 图2示出了代表有机太阳能电池的堆叠层,其包括基底20、阳极21、包括吸收层的光吸收单元22、有机电子传输层(ETL)23和阴极24。层的堆叠也可以颠倒。在阴极24与吸收层22之间可形成ETL。在该太阳能电池中可设置另外的光吸收的单元。

[0074] 在一个实施方案中,所述有机电子传输层23可以包含作为基质材料的电子传输材料(ETM)作为其主要组分以及作为掺杂剂的式1化合物。ETL23可具有任何厚度。在光吸收层22和阴极24之间无另外的吸收层的情况下,其厚度优选小于40nm。

[0075] 如结合图1所描述的所有实施方案也可应用于根据图2的太阳能电池。

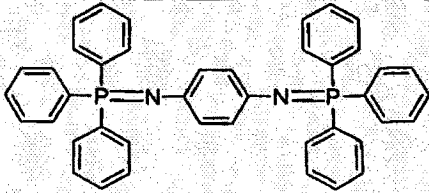
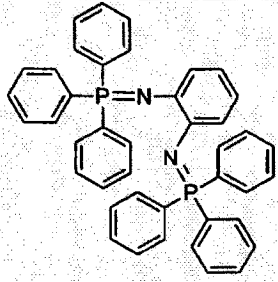
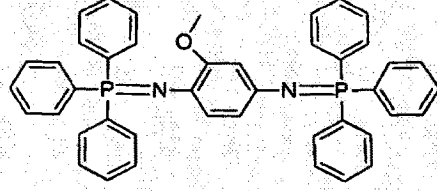
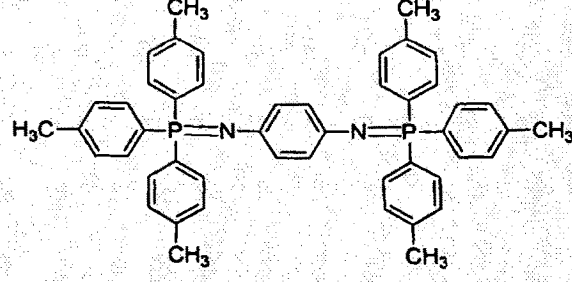
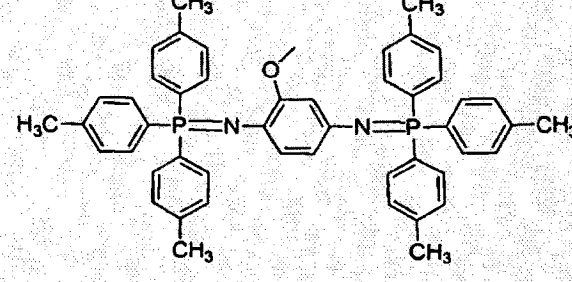
[0076] 所有图均为太阳能电池的层结构的示意图。一些器件功能未示出,例如电连接、封装、电极外部的光学结构等。层的厚度不按比例绘制。至少一个电极(阳极和/或阴极)在器件具有活性的波长范围内是透明的。

[0077] 在另一个实施方案中,光吸收单元22为供体-受体本体异质结,例如供体-受体材料的掺合物。供体优选由含有吡咯或噻吩基团的强吸收化合物形成。受体优选是C₅₈、C₆₀或C₇₀富勒烯或可溶性富勒烯衍生物。ETL23可包含式1化合物作为掺杂剂。

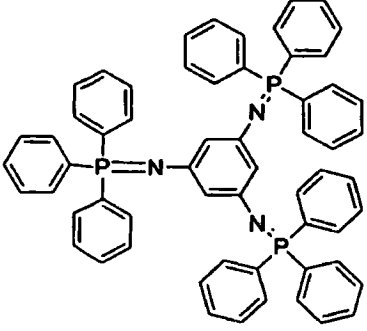
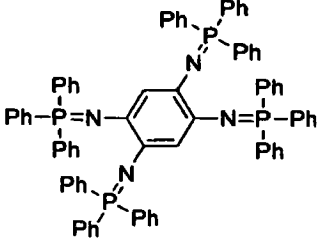
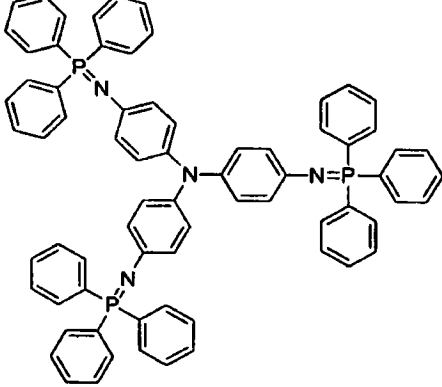
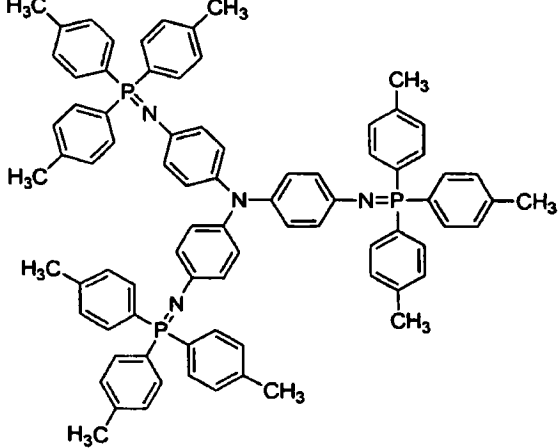
[0078] 在又一实施方案中,光吸收单元22为供体-受体本体异质结,例如供体-受体材料的掺合物。供体优选由含有吡咯或噻吩基团的强吸收化合物形成。受体可以是式1化合物。

[0079] 在下表中,列出了根据式1的优选的示例性化合物。

[0080]

化合物	编号
	1
	2
	3
	4
	5

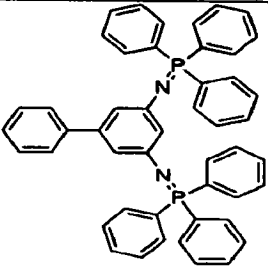
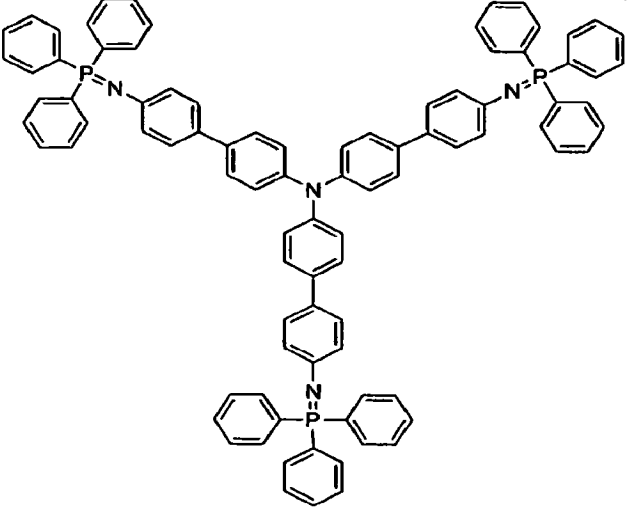
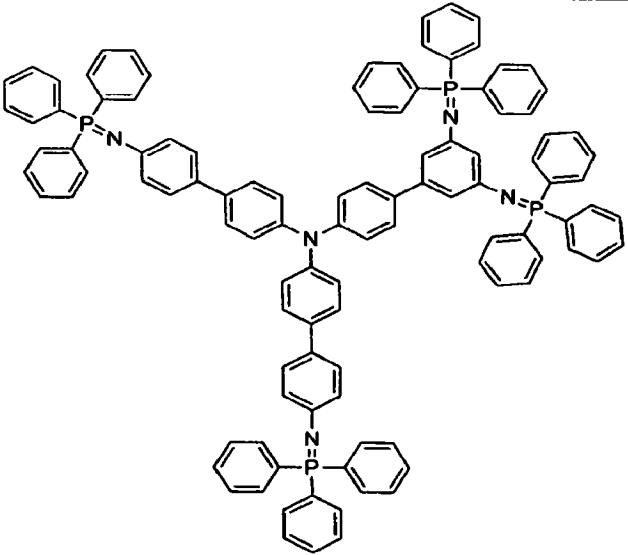
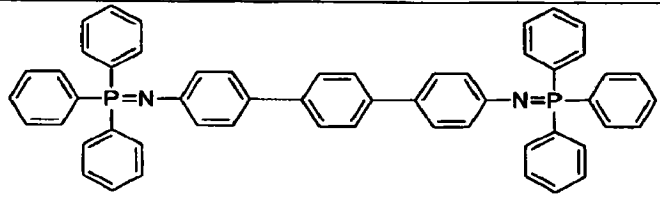
[0081]

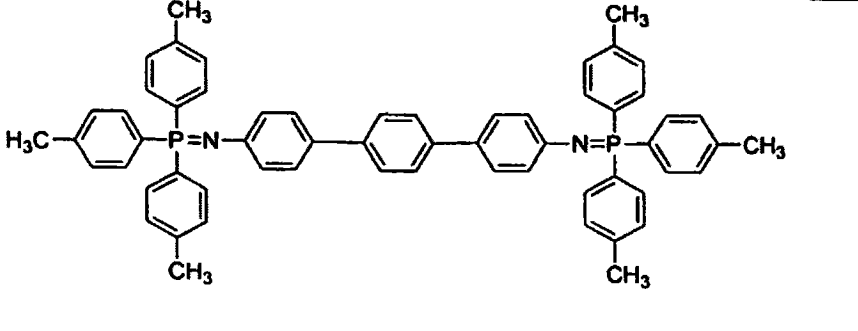
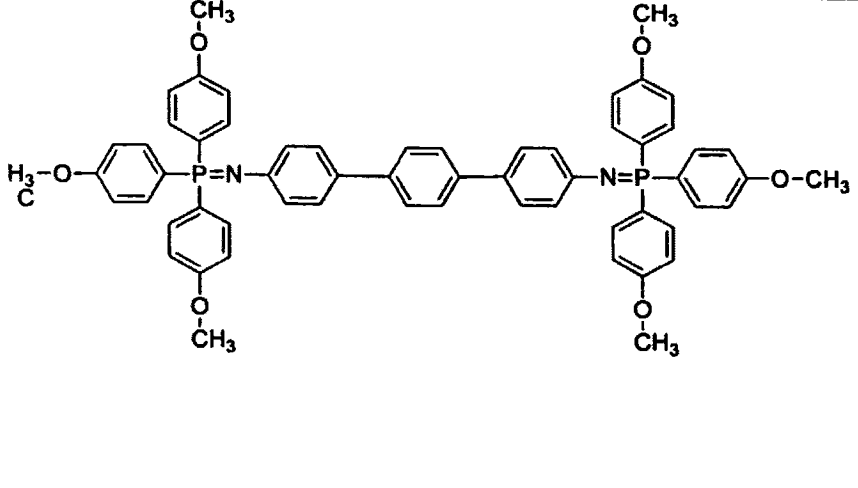
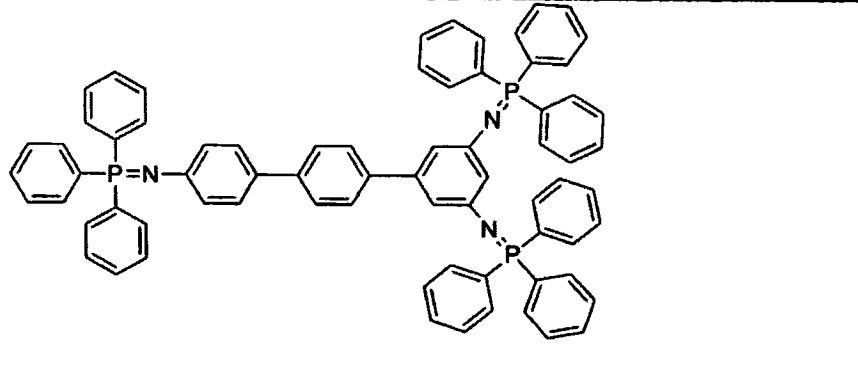
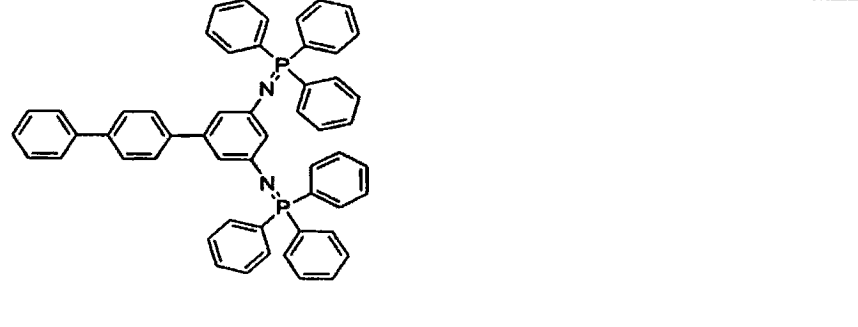
	<p>6</p>
	<p>7</p>
	<p>8</p>
	<p>9</p>

[0082]

	<p>10</p>
	<p>11</p>
	<p>12</p>
	<p>13</p>
	<p>14</p>

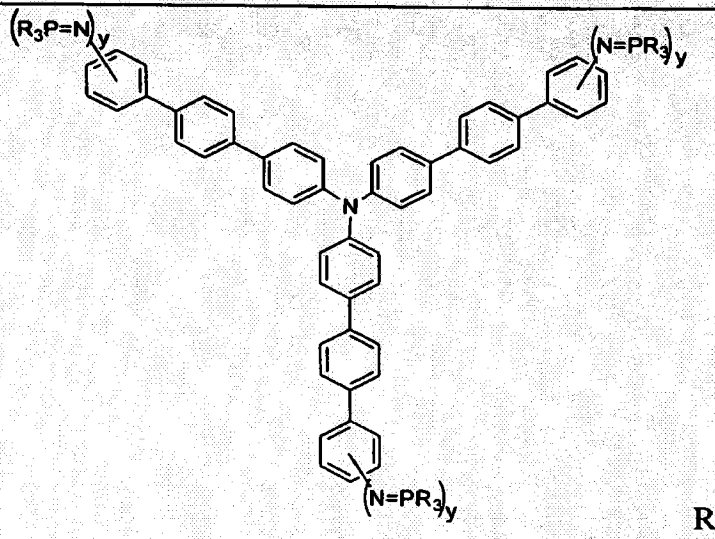
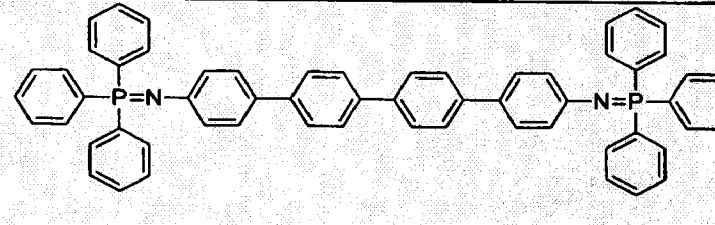
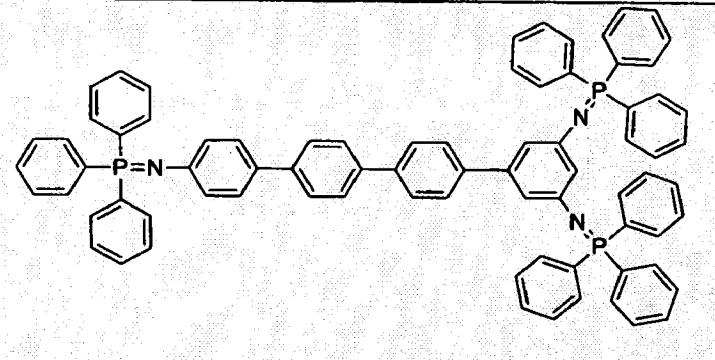
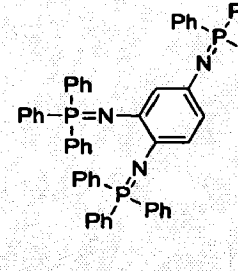
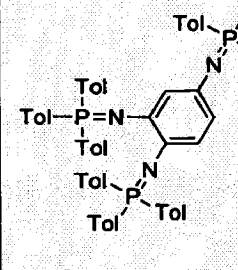
[0083]

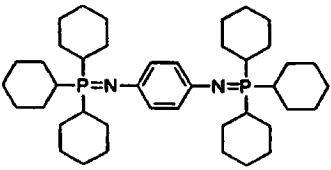
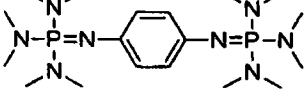
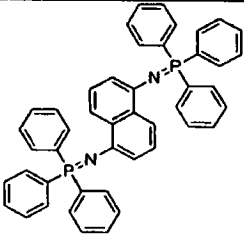
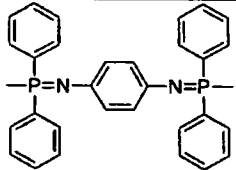
	<p>15</p>
	<p>16</p>
	<p>17</p>
	<p>18</p>

	19
	20
	21
	22

[0084]

[0085]

 <p style="text-align: right;">R= 苯基</p>	<p>23</p>
	<p>24</p>
	<p>25</p>
 <p style="text-align: center;">Ph= 苯基</p>	<p>26</p>
 <p style="text-align: center;">Tol= 对甲苯基</p>	<p>27</p>

	28
	29
<p>[0086]</p> 	30
	31

[0087] 在下文中,提供了一些式1的示例性化合物进一步的详细信息。

[0088] 化合物1:1,4-双(三苯基磷亚胺)-苯

[0089] 将12.3克(37.0毫摩尔)三苯基磷二氯化物溶于80毫升苯中。加入10毫升三乙胺和2.0克(18.5毫摩尔)1,4-苯二胺,并将该混合物加热回流2天。冷却后,将悬浮液过滤,将残余物先用稀释的氢氧化钠溶液洗涤,然后用乙醇/水洗涤。真空干燥后得到9.20克(14.6毫摩尔,79%)黄色固体,该产物通过梯度升华纯化以进行分析表征。

[0090] 熔点(DSC):272°C

[0091] CV(DCM):相对于Fc(rev)为-0.40V

[0092] 化合物2:1,2-双(三苯基磷亚胺)-苯

[0093] 将10.0g(30.0毫摩尔)三苯基磷二氯化物溶于100毫升甲苯中。加入8.5毫升三乙

胺和1.62克(15.0毫摩尔)1,2-苯二胺,并将该混合物在95℃加热2天。冷却后,将悬浮液过滤,将残留物用甲苯洗涤。将残余物悬浮在2M的氢氧化钠溶液中,并在45℃下搅拌5分钟。过滤并真空干燥后得到4.73克(7.5毫摩尔,50%)亮黄色固体。该产物通过梯度升华纯化以进行分析表征。

[0094] 熔点(DSC):257℃

[0095] CV(DCM):相对于Fc为-0.29V

[0096] 化合物3:1,4-双(三苯基膦亚胺)-2-甲氧基-苯

[0097] 步骤1:还原2-甲氧基-4-硝基苯胺

[0098] 将3.0克(17.8毫摩尔)2-甲氧基-4-硝基苯胺和0.8克在炭上的钨(10%)加入至100毫升四氢呋喃中。将在40毫升四氢呋喃中的8.7毫升(114.0毫摩尔)肼一水合物小心地加入,并将反应混合物在90℃下搅拌3小时。冷却后,将悬浮液过滤,并用四氢呋喃洗涤。将母液减压蒸发,得到灰色残余物。将2.44克(17.7毫摩尔,99%)的产物在氩气下储存,无需进一步纯化即可使用。

[0099] 步骤2:1,4-双(三苯基膦亚胺)-2-甲氧基-苯

[0100] 将3.71克(11.2毫摩尔)三苯基膦二氯化物溶于50毫升甲苯中。加入3.1毫升(22.3毫摩尔)的三乙胺和0.77克(5.6毫摩尔)2-甲氧基-1,4-苯二胺在50ml甲苯中的悬浮液,并将混合物在95℃加热2天。冷却后,将悬浮液过滤,用甲苯洗涤残余物,悬浮在2M的氢氧化钠溶液中,在45℃下搅拌5分钟,过滤并用水洗涤。过滤并真空干燥后得到1.96克(3.0毫摩尔,53%)褐色固体。

[0101] 熔点(DSC):206℃

[0102] CV(DCM):相对于Fc(rev)为-0.45V

[0103] 化合物4:1,4-双(三甲苯基膦亚胺)-苯

[0104] 步骤1:制备三(4-甲基苯基)膦二氯化物

[0105] 将11.70克(49.3毫摩尔)六氯乙烷在氩气气氛下加入到15.0克(49.3毫摩尔)三(4-甲基苯基)膦在80毫升乙腈中的悬浮液中。将混合物在95℃搅拌17小时。冷却后,将溶剂在减压下除去,并用甲苯和己烷洗涤残余物。在高真空下干燥后获得9.83克(26.2毫摩尔,53%)白色固体。该化合物不经进一步纯化即用于下一转化。

[0106] 步骤2:1,4-双(三甲苯基膦亚胺)-苯

[0107] 将5.8毫升(41.6毫摩尔)三乙胺在10ml干燥甲苯中的溶液在氩气气氛下、在5℃下加入7.81克(20.8毫摩尔)三(4-甲基苯基)膦二氯化物在80毫升干燥甲苯中的混合物中。加入1.12克(10.4毫摩尔)1,4-苯二胺。将混合物在110℃下搅拌1小时。将黄色沉淀过滤,并用甲苯和己烷洗涤。将干燥的粗产物悬浮在2M的氢氧化钠溶液中,在45℃下搅拌5分钟。过滤后获得5.43克(7.6毫摩尔,73%)亮黄色固体,用水洗涤和真空干燥。该产物通过梯度升华纯化进行分析表征。

[0108] 熔点(DSC):267℃

[0109] CV(DCM):相对于Fc(rev)为-0.46V

[0110] 化合物5:1,4-双(三甲苯基膦亚胺)-2-甲氧基-苯

[0111] 步骤1:制备三甲苯基膦二氯化物

[0112] 参见上文。

[0113] 步骤2:还原2-甲氧基-4-硝基苯胺

[0114] 参见上文。

[0115] 步骤3:1,4-双(三甲苯酰基膦亚胺)-2-甲氧基-苯

[0116] 2.0克(5.3毫摩尔)三甲苯酰基膦二氯化物在氩气下溶解在10ml甲苯中。添加1.5毫升(10.7毫摩尔)三乙胺和0.37克(2.7毫摩尔)的2-甲氧基-1,4-苯二胺在15毫升甲苯中的悬浮液,并将混合物在90℃加热18小时。冷却后,将悬浮液过滤,用甲苯洗涤残余物,悬浮于2摩尔的氢氧化钠溶液中,在45℃下搅拌5分钟,过滤并用水洗涤。过滤并真空干燥后得到0.43克(0.6毫摩尔,22%)黄色固体。

[0117] 熔点(DSC):239℃

[0118] CV(DCM):相对于Fc为-0.51V

[0119] 化合物7:1,2,4,5-四(三苯基膦亚胺)-苯

[0120] 将4.9毫升(35.2毫摩尔)三乙胺和0.50克(1.8毫摩尔)四氨基苯四盐酸盐悬浮在20ml乙腈中。在0℃下,将2.93克(8.8毫摩尔)三苯基膦二氯化物溶于15ml乙腈并加入到悬浮液中。将混合物在室温下搅拌18小时。将沉淀物滤出,悬浮于2摩尔的氢氧化钠溶液,在45℃下搅拌5分钟。过滤并真空干燥后得到0.74克(0.6毫摩尔,35%)红棕色固体。

[0121] 熔点(DSC):283℃

[0122] CV(DCM):相对于Fc(rev.)为-1.02V

[0123] 化合物8:三(4-三苯基膦亚胺苯基)胺

[0124] 1.72克(5.4毫摩尔)三苯基膦二氯化物在氩气气氛下溶解在8毫升二氯甲烷中。将在2毫升二氯甲烷中的1.8毫升(12.9毫摩尔)三乙胺缓慢加入到该溶液中。加入0.50克(1.7毫摩尔)三(4-氨基苯基)胺,并将该混合物在室温下搅拌4天。将反应用二氯甲烷稀释,并用水提取。将有机相干燥并在减压下除去溶剂。将残余物悬浮于2摩尔的氢氧化钠溶液,在45℃下搅拌5分钟。过滤并真空干燥后得到1.50克(1.4毫摩尔;82%)的固体。

[0125] 熔点(DSC):277℃

[0126] CV(DMF):相对于Fc为-0.39V

[0127] 化合物9:三(4-三甲苯酰基膦亚胺苯基)胺

[0128] 步骤1:制备三甲苯酰基膦二氯化物

[0129] 参见上文。

[0130] 步骤2:三(4-三甲苯酰基膦亚胺苯基)胺

[0131] 在氩气氛、5℃下将3.8毫升(27.4毫摩尔)三乙胺在10毫升干燥甲苯中的溶液添加至溶于40毫升甲苯的3.82克(10.2毫摩尔)三(4-甲基苯基)膦二氯化物。加入1.0g(3.4毫摩尔)三(4-氨基苯基)胺。将混合物在110℃下搅拌1小时。将沉淀物过滤,并用甲苯和己烷洗涤。将干燥的粗产物悬浮于2摩尔的氢氧化钠溶液,在45℃下搅拌5分钟。过滤后得到的3.06克(2.6毫摩尔;75%)浅黄色固体,用水洗涤并真空干燥。

[0132] 化合物11:4,4'-双(三苯基膦亚胺)-1,1'-联苯

[0133] 将4.15克(12.5毫摩尔)三苯基膦二氯化物溶于30毫升苯。加入3.4毫升三乙胺和1.15克(6.3毫摩尔)联苯胺。该混合物在回流下搅拌3小时。冷却后,将悬浮液过滤,将黄色残余物先用稀氢氧化钠溶液洗涤,然后用乙醇/水洗涤。真空干燥后得到3.20克(4.7毫摩尔,73%)黄色固体。该产物通过梯度升华纯化以进行分析表征。

[0134] 熔点(DSC):283°C

[0135] CV(DCM):相对于Fc(rev.)为0.0V

[0136] 化合物18:4,4''-双(三苯基膦亚胺)-对三联苯

[0137] 将2.50克(7.5毫摩尔)三苯基膦二氯化物溶于50毫升甲苯。加入2.9毫升三乙胺和0.88克(3.4毫摩尔)4,4''-二氨基对三联苯,并将该混合物在95°C加热2天。冷却后,将悬浮液过滤,将残余物先用稀释的氢氧化钠溶液洗涤,然后用水和乙腈洗涤。在真空中干燥后获得2.06克(2.6毫摩尔;78%)浅黄色固体。产物通过梯度升华纯化以进行分析表征。

[0138] 熔点(DSC):322°C

[0139] CV(DCM):相对于Fc(rev)为0.22V

[0140] 化合物19:N₄,N₄''-双(三-对-甲苯基亚膦-[1,1':4',1''-三联苯]-4,4''-二胺

[0141] 步骤1:制备三甲苯基二氯化物

[0142] 将11.7克(49.3毫摩尔)六氯乙烷在氩气气氛下加入到15.0克(49.3毫摩尔)三(4-甲基苯基)膦在80毫升乙腈中的悬浮液。将混合物在95°C搅拌17小时。冷却后,加入200毫升干燥甲苯并在减压下除去50毫升乙腈。将沉淀物过滤,用50毫升干燥甲苯和50毫升干燥己烷洗涤。在高真空干燥后,获得9.83克(53%)的白色固体。

[0143] 步骤2:制备N₄,N₄''-双(三-对-甲苯基亚膦-[1,1':4',1''-三联苯]-4,4''-二胺

[0144] 将在3.3毫升二氯甲烷中的1.69克(4.5毫摩尔)加入到0.52克(2毫摩尔)三甲苯基膦二氯化物在5毫升甲苯中的溶液中。加入1克(10毫摩尔)三乙胺后,将混合物在回流下搅拌3小时。将沉淀物过滤,干燥,悬浮在2M的氢氧化钠溶液中,在45°C下搅拌5分钟。过滤后得到0.93克(1.1毫摩尔,55%)棕色固体,用水洗涤并真空干燥。通过梯度升华纯化该产物以进行分析表征。

[0145] 熔点:314°C

[0146] CV(DCM):相对于Fc为0.18V

[0147] 化合物20:N₄,N₄''-双(三(4-甲氧基苯基)亚膦)-[1,1':4',1''-三联苯]-4,4''-二胺

[0148] 步骤1:制备4,4''-二叠氨基-1,1':4',1''-三联苯

[0149] 将在5ml水中的0.63克(9.3毫摩尔)亚硝酸钠和在5ml水中的0.56克(9.3毫摩尔)脲在0°C加入1.2克(4.5毫摩尔)[1,1':4',1''-三联苯]-4,4''-二胺、7.5毫升乙酸和3.3毫升硫酸的混合物中。搅拌1小时后,将在5ml水中的0.64g(9.8毫摩尔)叠氮化钠缓慢加入。将混合物室温搅拌3小时并倾倒在冰上。将沉淀物过滤,用水洗涤并真空干燥。无需进一步纯化的情况下使用1.3克(4.2毫摩尔,93%)褐色固体。

[0150] 步骤2:N₄,N₄''-双(三(4-甲氧基苯基)亚膦)-[1,1':4',1''-三联苯]-4,4''-二胺

[0151] 在氩气氛下向0.66克(2.1毫摩尔)4,4''-二叠氨基-1,1':4',1''-三联苯在15ml甲苯中的溶液,加入在5ml甲苯中的1.48克(4.2毫摩尔)三(4-甲氧基苯基)膦。室温下搅拌18小时后,蒸馏出溶剂,残余物用甲苯洗涤。真空干燥后,得到1.70克(1.8毫摩尔)的黄色粉末。

[0152] 熔点:328°C

[0153] 化合物28:N₁,N₄-双(三环己基亚膦)苯-1,4-二胺

[0154] 将8.1克(34.2毫摩尔)六氯乙烷在氩气气氛下加入到9.6克(34.2毫摩尔)三环己基膦在60毫升乙腈中的悬浮液。混合物在95°C搅拌16小时。冷却至室温后,加入1.7克(15.5

毫摩尔)对-苯二胺和11.5毫升(77.5毫摩尔)2,3,4,6,7,8,9,10-八氢嘧啶并[1,2-a]氮杂环庚三烯在25毫升乙腈中的溶液。将该混合物在95℃下搅拌16小时,然后使其冷却至室温。滤出沉淀物,干燥,悬浮在2M的氢氧化钠溶液中,并在45℃搅拌5分钟。过滤后获得5克(7.5毫摩尔,49%)棕色固体,用水洗涤并真空干燥。由梯度升华纯化产物以进行分析表征。

[0155] 熔点:277℃

[0156] CV(THF):相对于Fc为-0.07V

[0157] 化合物29:N1,N4-双[三(二甲氨基)亚磷]苯-1,4-二胺

[0158] 14.5克(61.0毫摩尔)六氯乙烷在氩气气氛中加入到10.0克(61.0毫摩尔)三(二甲氨基)磷在75毫升乙腈中的悬浮液中。将混合物在100℃搅拌16小时。冷却至室温后,添加3克(27.7毫摩尔)对-苯二胺和20.6毫升(138.5毫摩尔)2,3,4,6,7,8,9,10-八氢嘧啶并[1,2-a]氮杂环庚三烯(1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一-7-烯)在15毫升乙腈中的溶液。将混合物在100℃下搅拌16小时,并使其冷却至室温。将溶剂蒸出达20毫升,沉淀物过滤,干燥,悬浮在2M的氢氧化钠溶液中,并在45℃搅拌5分钟。用甲苯提取,用乙酸乙酯洗涤并真空干燥,得到1.2g(2.8毫摩尔,10%)褐色固体。通过梯度升华纯化产物以进行分析表征。

[0159] 熔点:127℃

[0160] CV(DCM):相对于Fc为-0.61V

[0161] 化合物30:N1,N5-双(三苯基亚磷)萘-1,5-二胺

[0162] 将4.17克(12.5毫摩尔)三苯基磷二氯化物溶于30毫升苯中。加入3.4毫升三乙胺和1.0克(6.25毫摩尔)萘-1,5-二胺,并将该混合物在80℃加热3天。冷却后,将悬浮液过滤,将残余物悬浮在2M的氢氧化钠溶液中,在45℃下搅拌5分钟。过滤并真空干燥后,得到2.18克(3.21毫摩尔,51%)黄色固体。通过梯度升华纯化该产物以进行分析表征。

[0163] 熔点:257℃

[0164] CV(DCM):相对于Fc为0.26V

[0165] 化合物31:N1,N4-双(甲基二苯基亚磷)苯-1,4-二胺

[0166] 将4.7克(20毫摩尔)六氯乙烷在氩气氛下加入到4克(20毫摩尔)甲基二苯基磷在25ml乙腈中的悬浮液中。将混合物在95℃搅拌2.5小时。冷却至室温后,加入0.98克(9.1毫摩尔)对-苯二胺和6.3毫升(45.5毫摩尔)2,3,4,6,7,8,9,10-八氢嘧啶并[1,2-a]氮杂环庚三烯在10ml乙腈中的溶液。将混合物在95℃下搅拌16小时,然后使其冷却至室温。滤出沉淀物,干燥,悬浮在2M的氢氧化钠溶液中,并在45℃搅拌5分钟。过滤后获得1.2克(2.4毫摩尔,26%)棕色固体,用水洗涤并真空干燥。通过梯度升华纯化产物以进行分析表征。

[0167] 熔点:225℃

[0168] CV(DCM):相对于Fc为-0.23

[0169] 这些化合物被证明能够有效地用于OPV的n型掺杂的典型ETM。例如,C60掺杂有10摩尔%的化合物1,表现出 $1.3S/cm$ 的电导率。C60掺杂10摩尔%的化合物4,显示出 $4.6S/cm$ 的电导率。C60掺杂10摩尔%的化合物2,表现出的 $2.1E-2S/cm$ 的电导率。C60掺杂10摩尔%的化合物28,显示出 $2.1E-2S/cm$ 的电导率。C60掺杂10摩尔%的化合物29显示出 $0.35S/cm$ 的电导率。C60用作标准的参照物,且明确的是,其它具有类似电子传输性质的电子传输材料也可掺杂。例如,掺杂有10摩尔%化合物28和29的2,2',2''-(5H-二茚并[1,2-a:1',2'-c]芴-5,10,15-三亚基)三丙二腈(ET1)各自分别显示出大于 $1E-4S/cm$ 导电率,例如用于OPV应

用。

[0170] 器件1:一个pn结器件,用于衡量根据式1的新型掺杂剂与强供体四(1,3,4,6,7,8-六氢-2H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶合)二钨(II)(W(hpp)4)。采用ITO作为阳极,50nm的p型掺杂的HTL(空穴传输层),50nm的掺杂有根据式1的新型掺杂剂之一的C60层作为ETL(电子传输层),和Al阴极,在玻璃基底上制造该pn结器件。电流密度为 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 时所需的电压,对于化合物1为0.09V,对于化合物2为0.12V,对于化合物4为0.03V。这些值是令人预料不到地好,其具有比W(hpp)4低得多的供给强度(HOMO \ll -1.0V,相对于Fc),在一个对比例中对于相同电流密度所需的电压为0.01伏。

[0171] 器件2(对比):以如下步骤制造现有技术的有机太阳能电池。涂有ITO的图案化玻璃基底用标准步骤清洗。将基底在氮气条件下载入手套箱的真空槽中。在真空中,将有机层用常规VTE(真空热蒸发)沉积。首先通过罩板在ITO上沉积40nm厚的15%(摩尔)的p型掺杂的N4,N4',N4'',N4'''-四([1,1'-联苯]-4-基)-[1,1':4',1''-三联苯]-4,4''-二胺(HT1)层。10nm的未掺杂的硼亚酞菁氯(SubPc)层被沉积在掺杂的HT1上。然后沉积25nm的未掺杂的C60层。掺杂(10%重量)有强n型掺杂剂W(hpp)4的15nm厚的C60层沉积在未掺杂的C60层之上。Al阴极沉积在顶部。在模拟太阳光谱下,器件显示以下参数: $V_{oc}=1.06\text{V}$, $J_{sc}=4.83\text{mA}/\text{cm}^2$, $FF=52.5\%$,2.7%的效率。

[0172] 器件3:一种有机太阳能电池,可以制有与器件2相同的层结构,不同的是用化合物4代替W(hpp)4。在相同条件下,该器件通常表现出增加的性能,具有 $4.93\text{mA}/\text{cm}^2$ 的短路电流,54.9%的FF和1.08V的开路电压,与2.91%的总功率效率。该器件照射和非照射条件下的I×V曲线示于图3中。

[0173] 包含式1新化合物作为掺杂剂的串联有机太阳能电池显示出比对比器件更高的功率转换效率,所述器件除了n型掺杂剂(W(hpp)4)之外是相同的。能够实现高达3.9%的功率转换效率,而最好的对比串联太阳能电池只有3.7%。C60被pn结5nm厚ETL中的ET1代替时,进一步提高效率至4.2%。这表明,在连接至pn结一部分的电子传输层使用根据式1的新型化合物作为掺杂剂,进一步改进了有机电子器件,尤其是有机太阳能电池。

[0174] 在以上的说明书、权利要求书和附图中公开的本发明特征,各自都是重要的,并且在用于在本发明的各种实施方案中实施本发明的任何组合中也是重要的。

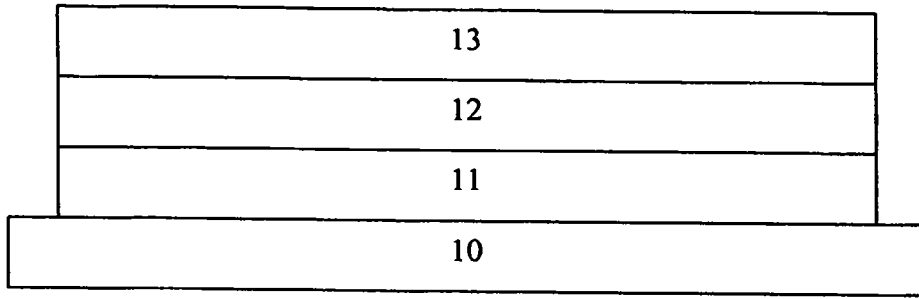


图1

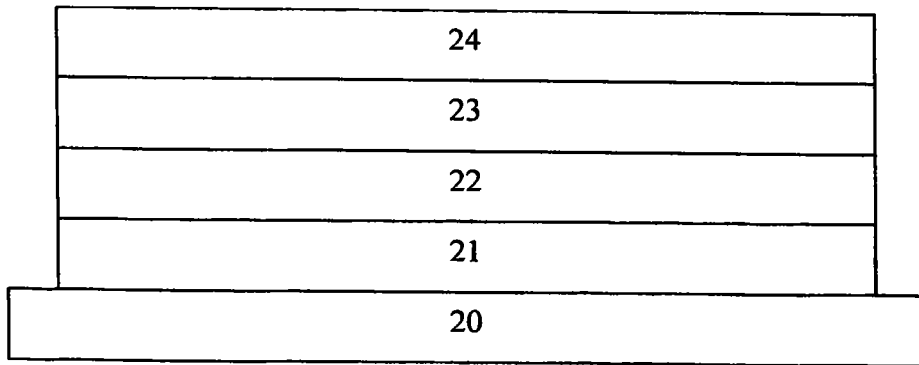


图2

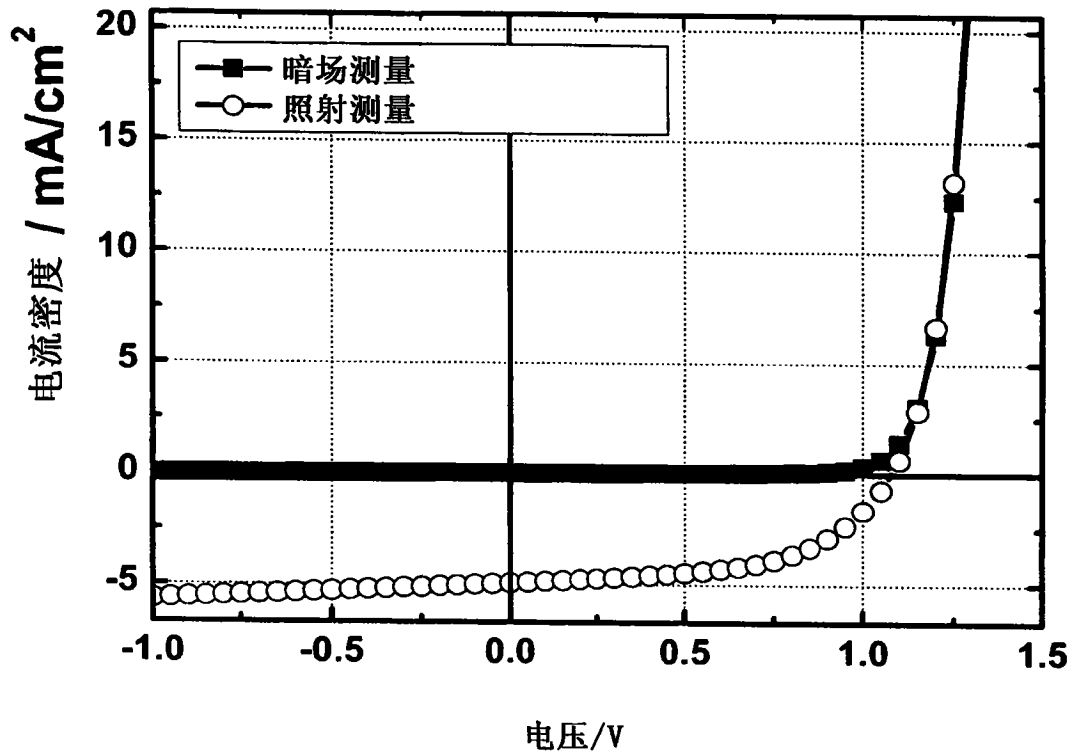


图3