

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

具有激子障蔽性電荷載體濾波器之有機光敏性裝置

ORGANIC PHOTOSENSITIVE DEVICES WITH EXCITON-
BLOCKING CHARGE CARRIER FILTERS

相關申請案之交叉參考

本申請案主張2013年4月12日申請之美國臨時申請案第61/811,570號、2013年8月29日申請之美國臨時申請案第61/871,452號、及2013年12月5日申請之美國臨時申請案第61/912,051號之權益，其等均以其全文引用方式併入本文中。

聯邦資助研究之相關聲明

本發明是在美國能源部(U.S. Department of Energy)頒發之合同編號DE-SC0000957、DE-SC0001013、及DE-EE0005310、及空軍科學研究所(Air Force Office of Scientific Research)頒發之FA9550-10-1-0339下由美國政府支持進行。政府對本發明具有特定權力。

聯合研究協議

本發明之主題係以代表且/或聯合以下各方中之一方或多方達成聯合大學-公司研究協議來進行：密西根州立大學董事會(The Regents of the University of Michigan)、南加州大學(University of Southern California)、及環球光能公司(Global Photonic Energy Corporation)。該協議係在本發明主題制定日期當天及提前生效，並制定作為在協議範疇內所進行各項活動之成果。

本發明大體而言係關於電活性、光學活性、太陽能、及半導體裝置，及特定言之，係關於包括至少一個激子障蔽性電荷載體濾波器

之有機光敏性光電子裝置。本文亦揭示製造該有機光敏性光電子裝置之方法。

光電子裝置仰賴於材料之光學及電子性質來以電子方式產生或偵測電磁輻射，或自環境電磁輻射產生電。

光敏性光電子裝置將電磁輻射轉化成電。太陽能電池(亦稱為光伏打(PV)裝置)為專門用於產生電力之一種類型的光敏性光電子裝置。可使用可自除日光外的光源產生電能之PV裝置於驅動功率消耗負載來提供(例如)照明、加熱，或為電子電路或裝置(諸如計算機、收音機、電腦或遠端監測或通訊設備)供電。該等發電應用通常亦涉及對電池或其他能量儲存裝置充電，以致當在無法取得來自太陽或其他光源之直接照明時可繼續作業，或平衡PV裝置之功率輸出與特定應用之要求。如本文所用，術語「電阻性負載」係指任何功率消耗或儲存電路、裝置、設備或系統。

另一類型的光敏性光電子裝置為光電導體電池。於此功能中，訊號偵測電路監測裝置之電阻來偵測因吸收光所致之改變。

另一類型的光敏性光電子裝置為光偵測器。於操作中，光偵測器係與當光偵測器暴露於電磁輻射時測量所產生電流及可能具有外加偏壓電壓之電流偵測電路結合使用。本文所述之偵測電路能夠為光偵測器提供偏壓電壓及測量光偵測器對電磁輻射之電子反應。

可根據是否存在如下文定義之整流接面及亦根據裝置是否利用外加電壓(亦稱為偏壓或偏壓電壓)操作來表徵此三類光敏性光電子裝置。光電導體電池不具有整流接面且通常利用偏壓操作。PV裝置具有至少一個整流接面且係在無偏壓下操作。光偵測器具有至少一個整流接面且通常但非始終利用偏壓操作。通常而言，光伏打電池為電路、裝置或設備供電，但不提供訊號或電流來控制偵測電路、或自該偵測電路輸出資訊。相對地，光偵測器或光電導體提供訊號或電流來

控制偵測電路，或自偵測電路輸出資訊，但不為電路、裝置或設備提供功率。

傳統上，光敏性光電子裝置係由許多無機半導體(例如，晶型、多晶型及非晶型矽、砷化鎵、碲化鎢等等)建構。本文中術語「半導體」表示可在藉由熱或電磁激發誘導電荷載體時導電之材料。術語「光電導」一般係指吸收電磁輻射能，且藉此轉換為電荷載體之激發能，以致該等載體可在材料中傳導(亦即，傳輸)電荷之過程。本文中使用術語「光電導體」及「光電導材料」來指示基於其吸收電磁輻射以產生電荷載體之特性所選擇的半導體材料。

PV裝置可由其可將入射太陽光能轉換為有用電能之效率來表徵。利用晶型或非晶型矽之裝置在商業應用中佔優勢，及有些已獲致23%或更高的效率。然而，有效率的結晶型裝置(特別是具大表面積者)因在製造無顯著效率劣化缺陷之大型晶體中所固有的問題而在製造上困難且昂貴。另一方面，高效率非晶型矽裝置仍舊存在穩定性問題。最近的努力聚焦在使用有機光伏打電池來以經濟生產成本獲致可接受的光伏打轉換效率上。

PV裝置可經最佳化成在標準照明條件(亦即，標準測試條件， 1000 W/m^2 、AM1.5光譜照明)下電功率產生量最大，此時光電流乘以光電壓之乘積最大。此種電池於標準照明條件下之功率轉換效率係取決於以下三個參數：(1)於零偏壓下之電流，即，短路電流 I_{sc} ，單位為安培，(2)於開路條件下之光電壓，即，開路電壓 V_{oc} ，單位為伏特，及(3)填充因子 FF 。

PV裝置當其連接到負載兩端及經光照射時產生光生電流。當在無限負載下經照射時，PV裝置產生其最大可能電壓($V_{開路}$ 或 V_{oc})。當在其電接觸件短接下經照射時，PV裝置產生其最大可能電流($I_{短路}$ 或 I_{sc})。當實際上用於產生功率時，PV裝置係連接至有限電阻性負載

及由電流與電壓的乘積 $I \times V$ 給定功率輸出。由PV裝置所產生的最大總功率本質上不會超過乘積 $I_{sc} \times V_{oc}$ 。當負載值經最佳化以獲得最大功率提取時，電流與電壓分別具有值 $I_{最大}$ 及 $V_{最大}$ 。

PV裝置之一品質因數為填充因子 FF ，定義為：

$$FF = \{I_{最大} V_{最大}\} / \{I_{sc} V_{oc}\} \quad (1)$$

其中 FF 始終小於1，此乃因在實際使用中從不會同時達成 I_{sc} 及 V_{oc} 。然而，隨著 FF 接近1，裝置具有較小的串聯或內部電阻，且因而在最佳條件下提供負載較大的 I_{sc} 與 V_{oc} 乘積百分比。當 P_{inc} 為裝置上之入射功率時，可由下式計算得裝置之功率效率 η_P ：

$$\eta_P = FF * (I_{sc} * V_{oc}) / P_{inc}$$

爲了產生佔據半導體大部分體積之內部產生電場，常見方法是並列兩層尤其就其分子量子能量狀態分佈而言具有經適宜選定的導電性質之材料。此兩材料之界面稱為光伏打接面。於傳統半導體理論中，用於形成PV接面之材料一般表示為n或p型。此處n型表示多數載子類型為電子。此可視作具有許多呈相當自由能量狀態之電子之材料。p型表示多數載子類型為電洞。該材料具有許多呈相當自由能量狀態之電洞。背景(即，非光生)多數載子濃度之類型主要取決於經缺陷或雜質之非故意摻雜。雜質之類型及濃度決定介於最小導電帶與最大價帶能量間之能隙(亦稱為HOMO-LUMO能隙)內之費米能量(Fermi energy)或能階的值。費米能量係表徵由佔據機率等於 $\frac{1}{2}$ 之能量值表示的分子量子能量狀態之統計佔據。接近最小導電帶(LUMO)能量之費米能量指示電子為主要載體。接近最大價帶(HOMO)能量之費米能量指示電洞為主要載體。因此，費米能量為傳統半導體之一主要特徵性質及原型PV接面傳統上為p-n界面。

術語「整流」尤其表示界面具有不對稱導電特性，亦即，該界面較佳沿一個方向支援電子電荷傳輸。整流通常係與產生於經適宜選

定材料間之接面處之內建電場相關聯。

有機半導體中之一顯著特性為載體遷移率。遷移率為電荷載體可回應於電場移動通過導電材料之容易度的量度。於有機光敏性裝置情況中，包含歸因於高電子遷移率而優先藉由電子傳導之材料之層可稱之為電子傳輸層(或ETL)。包含歸因於高電洞遷移率而優先藉由電洞傳導之材料之層可稱之為電洞傳輸層(或HTL)。於一些情況中，受體材料可為ETL而供體材料可為HTL。

習知的無機半導體PV電池可利用p-n接面來建立內場。然而，現明瞭除了建立p-n型接面之外，異質接面之能階偏移亦扮演重要角色。

咸信於有機供體-受體(D-A)異質接面處之能階偏移因有機材料中光發電過程之基本特性而對有機PV裝置之操作具重要性。在有機材料光激發時，即產生局部弗倫克爾(Frenkel)或電荷轉移激子。為了進行電偵測或電流產生，必須使束縛激子解離為其組成電子及電洞。此過程可藉由內建電場引發，但在通常存在於有機裝置中之電場($F \sim 10^6$ V/cm)下的效率低。有機材料中最具效率的激子解離係發生在D-A界面處。於該界面處，具有低電離電位之供體材料與具有高電子親和性之受體材料形成異質接面。取決於供體及受體材料之能階之匹配，該界面處激子之解離可在能量上變得有利，從而導致受體材料中之自由電子極化子及供體材料中之自由電洞極化子。

載體之產生需要激子之產生、擴散、及電離或聚集。存在與各該等過程相關聯之效率 η 。可如下使用下標：P表示功率效率，EXT表示外部量子效率，A表示光子吸收，ED表示擴散，CC表示聚集，及INT表示內部量子效率。使用此表示法：

$$\eta_P \sim \eta_{EXT} = \eta_A * \eta_{ED} * \eta_{CC}$$

$$\eta_{EXT} = \eta_A * \eta_{INT}$$

激子之擴散長度(L_D)通常遠小於($L_D \sim 50 \text{ \AA}$)光學吸收長度($\sim 500 \text{ \AA}$)，從而需要在使用厚且因此具電阻性之具有多重或高度折疊界面之電池、或使用具有低光學吸收效率之薄電池之間進行權衡。

有機PV電池相較於傳統的矽基裝置具有許多潛在優點。有機PV電池之重量輕，在材料使用上經濟，及可安置於低成本基板(諸如撓性塑料箔)上。然而，為達商業化，必須通過新材料及裝置設計方法來進一步提高裝置效率。

於有機PV電池中，可看到界面現象主宰關鍵過程之行為，諸如在供體/受體界面處之電荷分離及在有機材料/電極界面處之電荷提取。為增進電荷提取同時抑制激子複合，經常在光活性區域與一或兩個電極之間使用緩衝層。

已使用諸如BCP及BPhen之寬能隙材料作為緩衝物。該等材料係藉由歸因於其寬HOMO-LUMO能隙障蔽激子之傳輸，同時使電子傳輸通過因沉積陰極所引起的缺陷態來作用。該等寬能隙緩衝物的第二作用係使光學吸收層進一步與反射式陰極在光場中之最佳位置處隔開。然而，該等緩衝物因沉積期間所引起的缺陷態之穿透深度而受限於極薄的膜($<10 \text{ nm}$)及其具高電阻性。

已使用具有小HOMO能量之材料(諸如Ru(acac))作為從陰極傳輸電洞以在受體/緩衝體界面處與電子複合之緩衝物。

已基於具有與受體之LUMO能量匹配之LUMO能量之材料開發第三種類型之緩衝物，諸如PTCBI及NTCDA。LUMO能階之匹配容許電子有效率地從受體傳導至陰極。該等材料在其HOMO/LUMO能隙足夠大的情況下亦可用來障蔽激子。然而，該等材料在其於與活性層材料相同之光譜區中吸收之情況下會阻礙裝置效能。必須對該等裝置架構進行改良以提高有機PV電池之轉換效率。

本發明者已開發一種新穎類型的緩衝物，於本文中揭示作為激

子障蔽性電荷載體濾波器。該等新穎緩衝物包括至少一種寬能隙材料及至少一種電子或電洞傳導材料之混合物。該等濾波器係依靠其在裝置中之位置來最佳化。換言之，激子障蔽性電洞傳導濾波器係配置在光活性區域與陽極之間以障蔽激子且傳導電洞至陽極。反之，激子障蔽性電子傳導濾波器係配置在光活性區域與陰極之間以障蔽激子且傳導電子至陰極。例如，於激子障蔽性電子濾波器中，電子係由電子傳導材料透過類似雜質能帶的機制傳輸。同時，激子係受因寬能隙材料引起之能量障蔽及因可用來轉移至電子導體之能態數減少所引起之統計障蔽之組合障蔽。

諸如BCP或BPhen之許多緩衝物之一問題係其具高度電阻性及仰賴於損傷誘發的傳輸狀態，此將實際層厚度限制於~10 nm。藉由將寬能隙材料(例如BCP)與具有良好傳輸性質之材料(例如C₆₀)混合，可藉由利用類似雜質能帶的傳輸來改良總電導率。

該等濾波器亦提供一種防止電荷積聚於活性層中以助於減低激子之激子-極化子淬滅，從而增大裝置之短路電流及填充因子之第二作用。

於本發明之第一態樣中，有機光敏性光電子裝置包括包含陽極及陰極之兩個成疊置關係之電極；配置在該兩電極之間以形成供體-受體異質界面之包含至少一種供體材料及至少一種受體材料之光活性區域，其中該至少一種受體材料具有最低未佔用分子軌域能階(LUMO_{Acc})及最高佔用分子軌域能階(HOMO_{Acc})，及該至少一種供體材料具有最低未佔用分子軌域能階(LUMO_{don})及最高佔用分子軌域能階(HOMO_{don})；及配置在該陰極與該至少一種受體材料之間之激子障蔽性電子濾波器，其中該電子濾波器包括包含至少一種陰極側寬能隙材料及至少一種電子傳導材料之混合物，及其中該至少一種陰極側寬能隙材料具有：

- 小於或等於 LUMO_{Acc} 之最低未佔用分子軌域能階($\text{LUMO}_{\text{CS-WG}}$)；
- 大於、等於、或於0.3 eV內小於 HOMO_{Acc} 之最高佔用分子軌域能階($\text{HOMO}_{\text{CS-WG}}$)；及
- 寬於 $\text{HOMO}_{\text{Acc}}\text{-LUMO}_{\text{Acc}}$ 能隙之 $\text{HOMO}_{\text{CS-WG}}\text{-LUMO}_{\text{CS-WG}}$ 能隙；及

其中該至少一種電子傳導材料具有大於、等於、或於0.3 eV內小於 LUMO_{Acc} 之最低未佔用分子軌域能階(LUMO_{EC})。

於第二態樣中，一種有機光敏性光電子裝置包括包含陽極及陰極之兩個成疊置關係之電極；配置在兩電極之間以形成供體-受體異質接面之包含至少一種供體材料及至少一種受體材料之光活性區域，其中該至少一種供體材料具有最低未佔用分子軌域能階(LUMO_{Don})及最高佔用分子軌域能階(HOMO_{Don})；及配置在該陽極與該至少一種供體材料之間之激子障蔽性電洞濾波器，其中該電洞濾波器包括包含至少一種陽極側寬能隙材料及至少一種電洞傳導材料之混合物，及其中該至少一種陽極側寬能隙材料具有：

- 大於或等於 HOMO_{Don} 之最高佔用分子軌域能階($\text{HOMO}_{\text{AS-WG}}$)；
- 小於、等於、或於0.3 eV內大於(離真空能階更遠) LUMO_{Don} 之最低未佔用分子軌域能階($\text{LUMO}_{\text{AS-WG}}$)；及
- 寬於 $\text{HOMO}_{\text{Don}}\text{-LUMO}_{\text{Don}}$ 能隙之 $\text{HOMO}_{\text{AS-WG}}\text{-LUMO}_{\text{AS-WG}}$ 能隙；及

其中該至少一種電洞傳導材料具有小於、等於、或於0.3 eV內大於 HOMO_{Don} 之最高佔用分子軌域能階(HOMO_{HC})。

附圖係併入本說明書中，並構成本說明書的一部分。

【圖式簡單說明】

圖1顯示根據本發明之例示性有機光敏性光電子裝置之示意圖。裝置A(圖1(a))包括激子障蔽性電子濾波器或激子障蔽性電洞濾波器，

及裝置B(圖1(b))包括激子障蔽性電子濾波器及激子障蔽性電洞濾波器。

圖2顯示由依光譜橢圓光度法所測得 k 計算得的具有1:0(◀)、3:1(▼)、1:1(●)、1:2(■)、及0:1(▶)體積摻雜比之 C_{60} :BCP膜之消光光譜。插圖：消光之衰減成 C_{60} 分率之函數。450 nm(■)，360 nm(●)。

圖3顯示頂部之裝置於1個太陽光AM1.5G照明下之J-V曲線，其中頂部插圖顯示裝置之特徵，及底部之外部量子效率之圖，其中底部插圖顯示裝置結構。(A:B)=1:0(D1)，2:1(D2)，1:1(D3)，及1:2(D4)。

圖4顯示頂部之裝置於1個太陽光AM1.5G照明下之J-V曲線及底部之外部量子效率之圖，其中插圖顯示裝置結構。 $x=10$ nm(D7)，20 nm(D6)，30 nm(D5)。

圖5顯示頂部之裝置於1個太陽光AM1.5G照明下之J-V曲線及底部之外部量子效率之圖，其中插圖顯示裝置結構。 $x=0$ nm(D8)，20 nm(D9)，及40 nm(D10)。

圖6顯示頂部之裝置於1個太陽光AM1.5G照明下之J-V曲線，及底部之外部量子效率，其中底部插圖顯示裝置結構。「第一 C_{60} 厚度」係指形成具有DPSQ($x=5$ nm、15 nm、25 nm、35 nm)之供體-受體異質界面之該至少一種受體材料之厚度。

圖7顯示頂部之裝置於1個太陽光AM1.5G照明下之J-V曲線，及底部之外部量子效率，其中底部插圖顯示裝置結構。

圖8顯示不同緩衝層針對零偏壓下之EQE標準化之於外加偏壓(+0.5 V虛線，-1 V實線)下之外部量子效率。

圖9顯示激子擴散至位於純淨 C_{60} 活性層頂部之BCP: C_{60} 混合層中之蒙地卡羅(Monte Carlo)模擬，僅基於混合膜中可用於激子轉移之減少數目之 C_{60} 分子。激子係隨機地於活性層中產生。其等隨機地移動設定數目之間距，接著記錄其最終位置。假設激子僅藉由最近鄰跳躍

擴散。於混合與活性層之間之界面處，於層之間跳躍之機率係依各層中C₆₀分子之相對數量來衡量。

圖10在頂部顯示覆蓋不同緩衝層之C₇₀之標準化消光光譜及在底部顯示於底部覆蓋淬滅(NPD)、障蔽(BCP)、及混合緩衝層之C₇₀(於450 nm下激發)之發射光譜。

圖11顯示覆蓋不同緩衝層之裝置之EQE光譜(頂部)及裝置於0.8個太陽光AM1.5G照明下之J-V曲線。

圖12顯示頂部之裝置於1個太陽光AM1.5G照明下之J-V曲線，及底部之外部量子效率之圖，其中底部插圖顯示裝置結構。緩衝物：10 nm BCP(D11)、10 nm C₆₀:BCP(D12)、10 nm PTCBI(D13)、10 nm C₆₀:BCP/5 nm PTCBI(D14)、10 nm BCP:C₆₀/5 nm BCP(D15)。

圖13在頂部顯示具有不同緩衝層之圖12之裝置針對0 V EQE標準化之於-1 V下之EQE，及在底部顯示裝置之響應度成照明強度之函數。緩衝物：10 nm BCP(D11)、10 nm BCP:C₆₀(D12)、10 nm PTCBI(D13)、10 nm BCP:C₆₀/5 nm PTCBI(D14)、10 nm BCP:C₆₀/5 nm BCP(D15)。

圖14顯示頂部之裝置於1個太陽光AM1.5G照明下之J-V曲線，及底部之外部量子效率之圖，其中底部插圖顯示裝置結構。x=5 nm(D16)，15 nm(D17)，25 nm(D18)，及35 nm(D19)。

圖15顯示頂部之於1個太陽光AM1.5G照明下之J-V曲線及底部之具有不同緩衝層之裝置之外部量子效率之圖。

圖16顯示頂部之於1個太陽光AM1.5G照明下之J-V曲線及底部之具有包含不同比值之C₆₀比BCP之不同緩衝層之裝置之外部量子效率之圖。

圖17顯示具有包含相對厚的1:8體積比之DBP及純淨C₇₀層之活性層之平面混合型OPV電池於1個太陽光模擬AM1.5G照明下之照明之J-

V(左上方)及EQE(右上方)及提取效率參數(下方)。各緩衝物之BPhen:C₇₀之厚度及體積比提供於表中。

圖18顯示具有包含相對薄的1:8體積比之DBP及純淨C₇₀層之活性層及不同緩衝物之平面混合型OPV電池於0.7個太陽光模擬AM1.5G照明下之照明之J-V(左上方)及EQE(右上方)及提取效率參數(下方)。各緩衝物之BCP:C₇₀之厚度及體積比提供於表中。

圖19 a)、b)及c)顯示以BPhen、CBP、及UGH2稀釋之EQE及J-V曲線。

圖20(a)顯示DBP:C₇₀混合-HJ OPV電池於模擬AM 1.5G、1個太陽光照明下之光譜校正電流密度相對電壓(J-V)特徵。陰影區域突顯兩種電池之填充因子(及因此最大功率輸出)之差。插圖顯示裝置結構之示意圖，及(b)顯示(a)中電池之外部量子效率(EQE)光譜。插圖顯示於DBP:C₇₀/緩衝物界面(左側：純淨BPhen緩衝物；右側：BPhen:C₆₀複合緩衝物)處之能階之示意圖。

圖21顯示根據雙分子複合理論進行線性擬合(虛線)之混合-HJ對照組電池及複合緩衝物電池之響應度相對光強度。

圖22(a)顯示利用3-D蒙地卡羅模擬計算得之不同層厚度之電荷提取時間相對電場。插圖顯示電池串聯電阻(R_s)相對層厚度及對自OPV電池獲得之數據(正方形)的線性擬合(虛線)(插圖中之誤差槓較數據點小)，及(b)顯示在 $\lambda=520$ nm之激發波長下獲得之與BPhen(障蔽)、NPD(淬滅)及BPhen:C₆₀混合層接觸之純淨C₇₀層之光致發光(PL)光譜。

圖23(a)顯示於模擬AM 1.5G、1個太陽光照明下之光譜校正電流密度相對電壓(J-V)特徵，及(b)顯示具有不同緩衝層之DBP:C₇₀ PM-HJ OPV電池之外部量子效率光譜。

圖24顯示對照組電池及具有BPhen:C₆₀/BPhen緩衝物之電池之吸收光譜計算值及內部量子效率計算值。

圖25顯示對照組電池及具有BPhen:C₆₀/BPhen緩衝物之電池之響應度(實心正方形)及功率轉換效率(空心正方形)相對光強度。

圖26(a)顯示於模擬AM 1.5G、1個太陽光照明下之光譜校正J-V特徵，及(b)顯示具有BPhen:C₆₀/BPhen緩衝物之電池中之外部量子效率光譜成BPhen:C₆₀混合層之厚度之函數。

圖27顯示模型化中值提取時間相對電場成BPhen:C₆₀混合層厚度之函數，及插圖顯示串聯電阻相對混合層厚度與擬合。

圖28(a)顯示於1個太陽光模擬AM1.5G照明下之照明之J-V，其中插圖顯示NPD，及(b)顯示具有包含DBP及C₆₀之活性層及不同緩衝物之OPV電池之外部量子效率。

如本文所用，術語「有機」包括可用於製造有機光敏性裝置之聚合材料以及小分子有機材料。「小分子」係指不為聚合物之任何有機材料，及「小分子」實際上可能相當大。於一些情況中，小分子可包括重複單元。例如，使用長鏈烷基作為取代基並不會將分子從「小分子」類別移除。小分子亦可併入聚合物中，(例如)作為聚合物主鏈上之側基或作為主鏈之一部分。

於本發明有機材料之情況中，術語「供體」及「受體」係指兩種相接觸但為不同有機材料之最高佔用分子軌域(HOMO)及最低未佔用分子軌域(LUMO)能階之相對位置。若一與另一材料接觸之材料之LUMO能階離真空能階更遠，則該材料為受體。否則其為供體。在不存在外部偏壓之情況下，在能量上有利於供體-受體接面處之電子移至受體材料中，及有利於電洞移至供體材料中。

於本文中，術語「陰極」係依下述方式使用。於環境照射下及與電阻性負載連接且無外部施加電壓之非堆疊PV裝置或堆疊PV裝置之單一單元(例如太陽能電池)中，電子從相鄰光電導材料移動至陰極。類似地，於本文中使用術語「陽極」，因此，在照明下之太陽能

電池中，電洞從相鄰光電導材料移動至陽極，此等同於電子以相反方式移動。應注意「陽極」及「陰極」電極可為電荷轉移區域或複合區，諸如用於串接式光伏打裝置中之彼等。於光敏性光電子裝置中，可能期望能使來自裝置外部之最大量的環境電磁輻射被光電導活性內部區域接收。換言之，電磁輻射必須到達光電導層，在此其可藉由光電導吸收轉換為電。此通常決定至少一個電接觸件應最低程度地吸收及最低程度地反射入射電磁輻射。於一些情況中，該接觸件應為透明或至少半透明。電極在其允許相關波長之環境電磁輻射之至少50%透射透過其時被稱為「透明」。電極在其允許相關波長之環境電磁輻射之部分(但小於50%)透射時被稱為「半透明」。相對電極可為反射材料，以致已通過電池但未被吸收之光被回反射通過該電池。

如本文所用，「光活性區域」係指裝置之吸收電磁輻射以產生激子之區域。類似地，層在其吸收電磁輻射以產生激子之情況下係「光活性」。該等激子可解離成電子及電洞，以產生電流。

如在本文中所使用及敘述，「層」係指其主要維度為X-Y(亦即，沿著其長度及寬度)之光敏性裝置之構件或組件。應明瞭術語層不一定受限於材料之單層或片。另外，應明瞭某些層之表面(包括該等層與其他材料或層之界面)可能非完美，其中該等表面呈現與其他材料或層之互穿、糾纏或盤旋網狀結構。類似地，亦應明瞭層可為不連續，以致該層沿X-Y維度之連續性可被其他層或材料干擾或以其他方式中斷。

如本文所用，若第一HOMO或LUMO能階與第二HOMO或LUMO能階相比更靠近真空能階，則第一HOMO或LUMO能階係「小於」第二HOMO或LUMO能階。類似地，若第一HOMO或LUMO能階與第二HOMO或LUMO能階相比離真空能階更遠，則第一HOMO或LUMO能階係「大於」第二HOMO或LUMO能階。

如本文所用，當在本文中使用的術語時，若其能量匹配到十分位，則兩軌域能階彼此「相等」。例如，基於本發明之目的，-3.70 eV之LUMO能量將被視為「等於」-3.79 eV之LUMO能量。

如本文所用， LUMO_{Acc} 及 HOMO_{Acc} 分別代表至少一種受體材料之最低未佔用分子軌域能階及最高佔用分子軌域能階。

如本文所用， LUMO_{Don} 及 HOMO_{Don} 分別代表至少一種供體材料之最低未佔用分子軌域能階及最高佔用分子軌域能階。

如本文所用， $\text{LUMO}_{\text{CS-WG}}$ 及 $\text{HOMO}_{\text{CS-WG}}$ 分別代表至少一種陰極側寬能隙材料之最低未佔用分子軌域能階及最高佔用分子軌域能階。

如本文所用， $\text{LUMO}_{\text{AS-WG}}$ 及 $\text{HOMO}_{\text{AS-WG}}$ 分別代表至少一種陽極側寬能隙材料之最低未佔用分子軌域能階及最高佔用分子軌域能階。

如本文所用， LUMO_{EC} 及 HOMO_{EC} 分別代表至少一種電子傳導材料之最低未佔用分子軌域能階及最高佔用分子軌域能階。

如本文所用， LUMO_{HC} 及 HOMO_{HC} 分別代表至少一種電洞傳導材料之最低未佔用分子軌域能階及最高佔用分子軌域能階。

如本文所用，HOMO-LUMO能隙為材料之HOMO與LUMO之間之能量差。

本發明之裝置包括至少一個激子障蔽性電荷載體濾波器。例如，圖1中顯示根據本發明之有機光敏性光電子裝置的示意圖。電極110包括陽極或陰極。在電極110包括陰極之情況下，電極140包括陽極。在電極110包括陽極之情況下，電極140包括陰極。光活性區域包括供體/受體有機層120及130以形成如本文所述之供體-受體異質界面。光活性區域可包括額外的供體及/或受體層，以形成(例如)混成平面混合型異質界面。有機層120包含至少一種供體材料或至少一種受體材料。在層120包含至少一種受體材料之情況下，有機層130包含至少一種供體材料。在層120包含至少一種供體材料之情況下，有機層

130包含至少一種受體材料。應注意圖1中之該等供體/受體層無需為平面型。換言之，本發明涵蓋相關技藝中已知用於有機光伏打裝置之所有類型的供體-受體異質接面，包括本文中具體描述之彼等。

於圖1之裝置A中，在電極110包括陰極、有機層120包含至少一種受體材料、有機層130包含至少一種供體材料、且電極140包含陽極之情況下，層115為激子障蔽性電子濾波器。在電極110包括陽極、有機層120包含至少一種供體材料、有機層130包含至少一種受體材料、且電極140包含陰極之情況下，層115為激子障蔽性電洞濾波器。

於一些實施例中，如在裝置B中，裝置同時包括激子障蔽性電子濾波器及激子障蔽性電洞濾波器。在電極110包括陰極、有機層120包含至少一種受體材料、有機層130包含至少一種供體材料、層135為激子障蔽性電洞濾波器、且電極140包括陽極之情況下，層115為激子障蔽性電子濾波器。在電極110包括陽極、有機層120包含至少一種供體材料、有機層130包含至少一種受體材料、層135為激子障蔽性電子濾波器、且電極140包括陰極之情況下，層115為激子障蔽性電洞濾波器。

雖然未顯示於圖1中，但裝置A與B可包括位於激子障蔽性電子/電洞濾波器與最接近電極之間之其他緩衝層或覆蓋層。

激子障蔽性電子濾波器係配置在陰極與至少一種受體材料之間且包括包含至少一種陰極側寬能隙材料及至少一種電子傳導材料之混合物。該至少一種陰極側寬能隙材料具有：

- 小於或等於 $LUMO_{Acc}$ 之最低未佔用分子軌域能階($LUMO_{CS-WG}$)；
- 大於、等於、或於0.3 eV內小於 $HOMO_{Acc}$ 之最高佔用分子軌域能階($HOMO_{CS-WG}$)；及
- 寬於 $HOMO_{Acc}$ - $LUMO_{Acc}$ 能隙之 $HOMO_{CS-WG}$ - $LUMO_{CS-WG}$ 能隙。

該至少一種電子傳導材料具有大於、等於、或於0.3 eV內小於(諸如於0.2 eV內小於) LUMO_{Acc} 之最低未佔用分子軌域能階 (LUMO_{EC})。

於一些實施例中， $\text{HOMO}_{\text{CS-WG}}$ 係較 HOMO_{Acc} 大，諸如大至少0.2 eV、大至少0.3 eV、大至少0.5 eV、大至少1 eV、大至少1.5 eV、或大至少2 eV，及 $\text{LUMO}_{\text{CS-WG}}$ 係較 LUMO_{Acc} 小，諸如小至少0.2 eV、小至少0.3 eV、小至少0.5 eV、小至少1 eV、小至少1.5 eV、或小至少2 eV。

於一些實施例中， LUMO_{EC} 係等於 LUMO_{Acc} 。

於一些實施例中， LUMO_{EC} 係大於 LUMO_{Acc} ，諸如大0.5 eV以內、大0.4 eV以內、大0.3 eV以內、或大0.2 eV以內。

於一些實施例中， LUMO_{EC} 較 LUMO_{Acc} 小或大不超過0.1 eV。

於一些實施例中， $\text{LUMO}_{\text{CS-WG}}$ 係小於 LUMO_{EC} ，諸如小至少0.2 eV、小至少0.3 eV、小至少0.5 eV、小至少1 eV、小至少1.5 eV、或小至少2 eV。

於一些實施例中， $\text{LUMO}_{\text{CS-WG}}$ 係較 LUMO_{Acc} 小超過0.2 eV，諸如小超過0.3 eV、小超過0.5 eV、小超過1 eV、小超過1.5 eV、或小超過2 eV。

於一些實施例中，該至少一種陰極側寬能隙材料包括選自以下之材料：浴銅靈(BCP)、浴啡啉(BPhen；bathophenanthroline)、對-雙(三苯矽烷基)苯(UGH-2)、(4,4'-N,N'-二吡啶)聯苯(CBP)、N,N'-二吡啶基-3,5-苯(mCP)、聚(乙烷基吡啶)(PVK)、菲及經烷基及/或芳基取代之菲、經烷基及/或芳基取代之苯衍生物、苯并菲及經烷基及/或芳基取代之苯并菲、氮雜取代苯并菲、噁二唑、三唑、芳基-苯并咪唑、金剛烷及經烷基及/或芳基取代之金剛烷、四芳基甲烷及其衍生物、9,9-二烷基-蒽及其寡聚物、9,9-二芳基-蒽及其寡聚物、螺-聯苯

及經取代衍生物、碗烯(corannulene)及其經烷基及/或芳基取代之衍生物及其衍生物。

於一些實施例中，該至少一種受體材料包括選自以下之材料：亞酞菁、亞萘酞菁、二吡咯甲烯錯合物(諸如鋅二吡咯甲烯錯合物)、BODIPY錯合物、芘、萘、富勒烯及富勒烯衍生物(例如，PCBM、ICBA、ICMA等等)、及聚合物(諸如經羰基取代之聚噻吩、經氰基取代之聚噻吩、聚伸苯基乙烯、或包含缺電子單體之聚合物(諸如芘二醯亞胺、苯并噻二唑或富勒烯聚合物))。非限制性地提及選自下列之彼等： C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{82} 、 C_{84} 、或其衍生物諸如苯基- C_{61} -丁酸甲酯([60]PCBM)、苯基- C_{71} -丁酸甲酯([70]PCBM)、或噻吩基- C_{61} -丁酸甲酯([60]ThCBM)、及其他受體諸如3,4,9,10-芘四甲酸-雙苯并咪唑(PTCBI)、十六氟酞菁($F_{16}CuPc$)、及其衍生物。

於一些實施例中，該至少一種電子傳導材料包括選自以下之材料：亞酞菁、亞萘酞菁、二吡咯甲烯錯合物(諸如鋅二吡咯甲烯錯合物)及BODIPY錯合物、芘、萘、富勒烯及富勒烯衍生物(例如，PCBM、ICBA、ICMA等等)、及聚合物(諸如經羰基取代之聚噻吩、經氰基取代之聚噻吩、聚伸苯基乙烯、或包含缺電子單體之聚合物(諸如芘二醯亞胺、苯并噻二唑或富勒烯聚合物))。非限制性地提及選自下列之彼等： C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{82} 、 C_{84} 、或其之衍生物諸如苯基- C_{61} -丁酸甲酯([60]PCBM)、苯基- C_{71} -丁酸甲酯([70]PCBM)、或噻吩基- C_{61} -丁酸甲酯([60]ThCBM)、及其他受體諸如3,4,9,10-芘四甲酸-雙苯并咪唑(PTCBI)、十六氟酞菁($F_{16}CuPc$)、及其衍生物。

於一些實施例中，該至少一種受體材料包括選自富勒烯及官能化富勒烯衍生物之材料。於一些實施例中，該至少一種電子傳導材料包括選自富勒烯及官能化富勒烯衍生物之材料。

特別關注使用富勒烯作為該至少一種電子傳導材料。 C_{60} (例如)

在溶液中具有由兩個特徵所主宰之吸收光譜，該兩個特徵具有歸因於容許產生弗倫克爾(Frenkel)類型(即，單分子)激發態之電子躍遷之於260 nm及340 nm波長處之峰值，同時於較長波長處之吸收係歸因於對稱禁制躍遷。在自溶液轉變為固體狀態時，C₆₀(例如)經歷在 $\lambda=400$ 及550 nm之間之吸收之顯著增加，此乃因出現起因於電子從一個富勒烯之HOMO激發至其最接近相鄰者之LUMO之分子間電荷轉移(CT)狀態。當將C₆₀與諸如BCP之陰極側寬能隙材料混合時，CT狀態吸收相較於弗倫克爾類型特徵之CT狀態吸收更為快速地衰減。因此，可使用與陰極側寬能隙材料混合之富勒烯作為具有減低吸收率(甚至在諸如70% C₆₀及30%寬能隙材料之中等稀釋下)之良好電子傳導材料，以不在富勒烯電子傳導材料中產生在其他情況中將無法增進裝置效率之激子。

於一些實施例中，該至少一種電子傳導材料包括選自C₆₀及C₇₀之材料。

於一些實施例中，該至少一種受體材料及該至少一種電子傳導材料包括相同的材料。於某些實施例中，該相同材料為富勒烯或官能化富勒烯衍生物。於某些實施例中，該相同材料為C₆₀或C₇₀。於一些實施例中，該至少一種受體材料及該至少一種電子傳導材料包括不同的材料。

於一些實施例中，該至少一種受體材料及該至少一種電子傳導材料係選自不同的富勒烯及官能化富勒烯衍生物。

於一些實施例中，該混合物包含比值範圍自約10:1至1:10(以體積計)(諸如約8:1至1:8(以體積計)、約6:1至1:6(以體積計)、約4:1至1:4(以體積計)、或約2:1至1:2(以體積計))之至少一種陰極側寬能隙材料及至少一種電子傳導材料。於某些實施例中，該比值為約1:1。應明瞭所指出的比值包括整數及非整數值。

於一些實施例中，該供體-受體異質界面係選自混合異質界面、整體異質界面、平面異質界面、及混成平面混合型異質界面。於某些實施例中，該供體-受體異質界面為混成平面混合型異質界面(PM-HJ)。例如，於PM-HJ結構中，有兩個主要損失機制會導致低 FF 。其一為自由電荷載體於PM-HJ結構之廣大供體-受體摻合區域中之雙分子複合，其速率由 $k_{BM}=\gamma \cdot n \cdot p$ 給定。此處， γ 為郎之萬(Langevin)複合常數，及 $n(p)$ 為自由電子(電洞)密度。第二個顯著損失係歸因於純淨受體層中之激子-極化子淬滅。已於純淨受體/障蔽性層界面處觀察到導致淬滅及因此內部量子效率(IQE)減低之電子-極化子積聚。應注意激子-極化子淬滅遵循與雙分子複合類似的關係，此乃因激子及極化子濃度均與強度成比例。兩種機制會導致順向偏壓下之光電流損失，其使第四象限中電流密度-電壓(J - V)特徵之斜率增加，最終使 FF 及 PCE 減低。

配置在光活性區域與陰極之間之激子障蔽性電子濾波器可提高雙層OPV電池之效率。電子傳導材料有效率地傳導電子-極化子而寬能隙材料障蔽激子。激子-極化子淬滅在利用電子濾波器之雙層電池中因其於障蔽界面處空間分離激子及極化子之能力而可明顯地減低。此繼而可導致 J_{sc} 顯著增加，同時 V_{oc} 及 FF 保持不變。PM-HJ電池另存在於混合光活性層中之雙分子複合之問題。然而，本發明之濾波器(混合層)導致與活性層之界面場減低，此歸因於其相較於純淨習知障蔽性緩衝層之增加電導率。所致之跨光敏性區域之場增加導致更快速之電荷提取。此繼而導致電池中之雙分子複合減低。

於一些實施例中，裝置進一步包括至少一個配置在激子障蔽性電子濾波器與陰極之間之額外緩衝層或覆蓋層。於一些實施例中，該至少一個覆蓋層具有大於、等於、或於0.3 eV內小於(諸如於0.2 eV內小於)LUMO_{EC}之LUMO能階，以傳導電子至陰極。於某些實施例中，

覆蓋層之LUMO能階係於0.5 eV內大於、諸如於0.4 eV內大於、於0.3 eV內大於、或於0.2 eV內大於LUMO_{EC}。於一些實施例中，覆蓋層具有較LUMO_{EC}小或大不超過0.1 eV之LUMO能階。於一些實施例中，該至少一個覆蓋層係選自富勒烯及官能化富勒烯衍生物。於一些實施例中，該至少一個覆蓋層包含PTCBI。

於一些實施例中，覆蓋層包含具有不利於電子傳導至陰極之LUMO能階之材料。於該等實施例中，覆蓋層可足夠薄以通過損傷誘發狀態傳輸電子。於一些實施例中，該至少一個覆蓋層包括選自BCP、BPhen、UGH-2、及CBP之材料。

於一些實施例中，該至少一個覆蓋層及該至少一種電子傳導材料包括相同的材料。於一些實施例中，該至少一個覆蓋層、該至少一種電子傳導材料、及該至少一種受體材料包括相同的材料。

於一些實施例中，該至少一個覆蓋層及該至少一種陰極側寬能隙材料包括相同的材料。

激子障蔽性電洞濾波器係配置在陽極與至少一種供體材料之間且包括包含至少一種陽極側寬能隙材料及至少一種電子傳導材料之混合物。該至少一種陽極側寬能隙材料具有：

- 大於或等於HOMO_{Don}之最高佔用分子軌域能階(HOMO_{AS-WG})；
- 小於、等於、或於0.3 eV內大於LUMO_{Don}之最低未佔用分子軌域能階(LUMO_{AS-WG})；及
- 寬於HOMO_{Don}-LUMO_{Don}能隙之HOMO_{AS-WG}-LUMO_{AS-WG}能隙。

該至少一種電洞傳導材料具有小於(更靠近真空能階)、等於、或於0.2 eV內大於(離真空能階更遠)HOMO_{Don}之最高佔用分子軌域能階(HOMO_{HC})。

於一些實施例中，HOMO_{AS-WG}係大於HOMO_{Don}，諸如大至少0.2 eV、大至少0.3 eV、大至少0.5 eV、大至少1 eV、大至少1.5 eV、或

大至少2 eV，及 $\text{LUMO}_{\text{AS-WG}}$ 係小於 LUMO_{Don} ，諸如小至少0.2 eV、小至少0.3 eV、小至少0.5 eV、小至少1 eV、小至少1.5 eV、或小至少2 eV。

於一些實施例中， HOMO_{HC} 係等於 HOMO_{Don} 。

於一些實施例中， HOMO_{HC} 係小於 HOMO_{Don} ，諸如小0.5 eV以內、小0.4 eV以內、小0.3 eV以內、或小0.2 eV以內。

於一些實施例中， HOMO_{HC} 較 HOMO_{Don} 小或大不超過0.1 eV。

於一些實施例中， $\text{HOMO}_{\text{AS-WG}}$ 係大於 HOMO_{HC} ，諸如大至少0.2 eV、大至少0.3 eV、大至少0.5 eV、大至少1 eV、大至少1.5 eV、或大至少2 eV。

於一些實施例中， $\text{HOMO}_{\text{AS-WG}}$ 係較 HOMO_{Don} 大超過0.2 eV，諸如大超過0.3 eV、大超過0.5 eV、大超過1 eV、大超過1.5 eV、或大超過2 eV。

於一些實施例中，該至少一種陽極側寬能隙材料包括選自以下之材料：諸如N,N'-二苯基-N,N'-雙(1-萘基)-1-1'聯苯-4,4'二胺(NPD)及N,N'-雙-(3-甲基苯基)-N,N'-雙-(苯基)-聯苯胺(TPD)之四芳基-聯苯胺、三芳胺、5,10-二取代蒽、寡聚噻吩、9,9-二烷基芴及其寡聚物、9,9-二芳基芴及其寡聚物、寡伸苯基、螺-聯苯及其經取代衍生物、及其衍生物。

於一些實施例中，該至少一種供體材料包括選自以下之材料：酞菁(諸如銅酞菁(CuPc)、氯鋁酞菁(ClAlPc)、錫酞菁(SnPc)、鋅酞菁(ZnPc)、及其他經改質酞菁)、亞酞菁(諸如硼亞酞菁(SubPc))、萘酞菁、部花青染料、硼-二吡咯甲川(BODIPY)染料、噻吩(諸如聚(3-己基噻吩)(P3HT))、低能帶隙聚合物、聚并苯(諸如并五苯及并四苯)、二茛并芴(DIP)、方酸(SQ)染料、四苯基二苯并二茛并芴(DBP；tetraphenyldibenzoperiflanthene)、及其衍生物。方酸供體材料之實例

包括(但不限於)2,4-雙[4-(N,N-二丙基胺基)-2,6-二羥基苯基]方酸、2,4-雙[4-(N,N-二異丁基胺基)-2,6-二羥基苯基]方酸、2,4-雙[4-(N,N-二苯基胺基)-2,6-二羥基苯基]方酸(DPSQ)。

於一些實施例中，該至少一種電洞傳導材料包括選自以下之材料：酞菁(諸如銅酞菁(CuPc)、氯鋁酞菁(ClAlPc)、錫酞菁(SnPc)、鋅酞菁(ZnPc)、及其他經改質酞菁)、亞酞菁(諸如硼亞酞菁(SubPc))、蔡酞菁、部花青染料、硼-二吡咯甲川(BODIPY)染料、噻吩(諸如聚(3-己基噻吩)(P3HT))、低能帶隙聚合物、聚并苯(諸如并五苯及并四苯)、二茛并茈(DIP)、方酸(SQ)染料、四苯基二苯并二茛并茈(DBP)、及其衍生物。方酸供體材料之實例包括(但不限於)2,4-雙[4-(N,N-二丙基胺基)-2,6-二羥基苯基]方酸、2,4-雙[4-(N,N-二異丁基胺基)-2,6-二羥基苯基]方酸、2,4-雙[4-(N,N-二苯基胺基)-2,6-二羥基苯基]方酸(DPSQ)。

於一些實施例中，該至少一種供體材料及該至少一種電洞傳導材料包括相同的材料。於一些實施例中，該至少一種供體材料及該至少一種電洞傳導材料包括不同的材料。

於一些實施例中，該混合物包含比值範圍自約10:1至1:10(以體積計)(諸如約8:1至1:8(以體積計)、約6:1至1:6(以體積計)、約4:1至1:4(以體積計)、或約2:1至1:2(以體積計))之至少一種陽極側寬能隙材料及至少一種電洞傳導材料。於某些實施例中，該比值為約1:1。應明瞭所指出的比值包括整數及非整數值。

於一些實施例中，裝置進一步包括至少一個配置在激子障蔽性電洞濾波器與陽極之間之額外緩衝層或覆蓋層。

本文中所揭示之有機光敏性光電子裝置可生長或置於提供所欲結構性質之任何基板上。因此，於一些實施例中，裝置進一步包括基板。例如，基板可係撓性或剛性、平坦或非平坦。基板可係透明、半

透明或不透明。基板可具反射性。塑料、玻璃、金屬、及石英為剛性基板材料之實例。塑料及金屬箔及薄玻璃為撓性基板材料之實例。基板之材料及厚度可經選擇以獲得所欲結構及光學性質。

本發明之有機光敏性光電子裝置可作為(例如)PV裝置，諸如太陽能電池、光偵測器、或光電導體。

當本文所述之有機光敏性光電子裝置作為PV裝置時，可選擇用於光電導有機層中之材料及其厚度，(例如)以使裝置之外部量子效率最佳化。例如，可選擇適宜的厚度以達成裝置中之所欲光學間距及/或減低裝置中之電阻。當本文所述之有機光敏性光電子裝置作為光偵測器或光電導體時，可選擇用於光電導有機層中之材料及其厚度，(例如)以使裝置對所欲光譜範圍之靈敏度最大化。

此外，裝置可進一步包括至少一個平滑層。平滑層可(例如)位於光活性層與任一個或兩個電極之間。包含3,4-聚伸乙二氧基噻吩：聚苯乙烯磺酸鹽(PEDOT:PSS)之膜為平滑層之一個實例。

本發明之有機光敏性光電子裝置可作為包括兩個或更多個子電池之串接裝置存在。子電池如本文中所用意指包括至少一個供體-受體異質接面之裝置之組件。當子電池係個別地用作光敏性光電子裝置時，其通常包括一完整的電極組。串接裝置可包括電荷轉移材料、電極、或電荷複合材料或介於串接供體-受體異質接面之間之隧道接面。於一些串接組態中，相鄰子電池可利用共同的(亦即，共用的)電極、電荷轉移區域或電荷複合區域。於其他情況中，相鄰子電池不共用共同電極或電荷轉移區域。該等子電池可以並聯或串聯方式電連接。

於一些實施例中，電荷轉移層或電荷複合層可選自Al、Ag、Au、MoO₃、Li、LiF、Sn、Ti、WO₃、氧化銦錫(ITO)、氧化錫(TO)、氧化鎵銦錫(GITO)、氧化鋅(ZO)、或氧化鋅銦錫(ZITO)。於另

一個實施例中，電荷轉移層或電荷複合層可包含金屬奈米簇、奈米顆粒、或奈米棒(nanorod)。

可利用相關技藝中已知之技術來沉積層及材料。例如，本文所述之層及材料可自溶液、蒸氣、或二者之組合來沉積或共沉積。於一些實施例中，有機材料或有機層可透過溶液處理(諸如藉由一或多種選自旋轉塗佈、旋轉澆鑄、噴霧塗佈、浸漬塗佈、刮刀式、噴墨印刷、或轉移印刷之技術)來沉積或共沉積。

於其他實施例中，有機材料可利用真空蒸鍍(諸如真空熱蒸鍍、有機氣相沉積、或有機蒸氣噴射印刷)來沉積或共沉積。

包括材料之混合物之本發明之激子障蔽性電荷載體濾波器可藉由改變沉積條件來製造。例如，可藉由改變各材料之沉積速率來控制混合物中各材料之濃度。

應明瞭本文所述之實施例可結合多種結構使用。功能性有機光伏打裝置可基於設計、性能、及成本因素藉由以不同方式組合所述各種層來獲得，或可完全省略層。亦可包括未明確說明之其他層。可使用除彼等明確說明者外之材料。本文中針對各種層所給定的名稱並不欲具嚴格限制性。

除了在實例中、或另外指出之處外，應明瞭用於本說明書及申請專利範圍中之所有表示成分量、反應條件、分析測量值等等的數值在所有實例中均經術語「約」修飾。因此，除非有相反指示，否則陳述於本說明書及隨附申請專利範圍中之數值參數為可隨本發明企圖獲得之期望特性變化之近似值。至少而非嘗試限制均等論應用於申請專利範圍之範疇，應根據有效位數的個數及尋常捨入法來解釋各數值參數。

儘管陳述本發明廣泛範圍之數值範圍及參數為近似值，然而除非另外指出，否則述於具體實例中之數值係儘可能精確地報告。然

而，任何數值固有地包含必然由其各別試驗測量中存在的標準差所導致之特定誤差。

本文所述之裝置及方法將進一步由僅欲作為示例之以下非限制性實例來說明。

實例

實例1

將C₆₀及浴銅靈(BCP)以不同濃度混合而形成激子障蔽性電子濾波器。BCP為相較於C₆₀(1.86 eV單重態，1.55 eV三重態)及LUMO(-1.6 eV)具有較高單重態(3.17 eV)及三重態(2.62 eV)能量之寬能隙材料，使得BCP為惰性摻雜劑且同時阻止能量及電子自C₆₀轉移。經摻雜C₆₀：BCP膜有效地障蔽激子，同時仍傳導電子。基於該等性質，施加經摻雜膜作為緩衝層/濾波器，而獲得相較於具有其他緩衝物之裝置經改良之裝置性能。

藉由製造不同體積比之C₆₀：BCP膜來研究BCP摻雜對富勒烯吸收之影響。純淨及經摻雜C₆₀膜之吸收光譜顯示於圖2中。當C₆₀之分率減少時，吸收減低且接近BCP之吸收。然而，分別對應於弗倫克爾及電荷轉移(CT)激子之於340 nm及450 nm處之兩個吸收峰之衰減呈現如圖2之插圖中所描繪之相當不同的速率。於340 nm下之許可弗倫克爾躍遷之消光係數已如比爾定律(Beer's law)所預測與C₆₀分率以線性衰減擬合，反映此躍遷之單分子性質。有趣地，於450 nm下之分子間CT吸收之消光係數呈現指數衰減且經擬合成等式 $\alpha = x^{-2.4}$ ，其中x為C₆₀體積分率。此意指CT激子之形成涉及2至3個分子。C₆₀：BCP膜之吸收光譜顯示摻雜濃度對CT激子呈現顯著影響，即使在中度的摻雜水平下亦會抑制其形成。

實例2

如下製造裝置：用肥皂清潔經塗覆圖案化ITO(圖案化條帶的寬度

為2 mm，厚度=150±10 nm；薄片電阻=20±5 $\Omega \text{ cm}^{-2}$ ；於550 nm下之透射率84%；Thin Film Devices, Inc.提供)之玻璃基板及在四氯乙烯、丙酮及丙醇中煮沸(各5 min)。緊接於負載至高度真空腔室中之前將ITO基板暴露於臭氧氛圍(UVOCS T10X10/OES)歷時10 min。純淨材料之層之沉積速率如下：MoO_x(0.02 nm/s)、NPD(0.1 nm/s)、C₆₀(0.1 nm/s)、BCP(0.1 nm/s)及Al(0.2 nm/s)。經摻雜膜(C₆₀：BCP體積含量)之沉積速率如下：C₆₀：BCP(2:1)-共沉積C₆₀(0.08 nm/s)：BCP(0.04 nm/s)；C₆₀：BCP(1:1)-共沉積C₆₀(0.06 nm/s)：BCP(0.06 nm/s)；C₆₀：BCP(1:2)-共沉積C₆₀(0.04 nm/s)：BCP(0.08 nm/s)。於有機物沉積之後，於N₂下將具有2 mm條帶寬度之遮罩置於基板之上，及沉積100 nm之Al陰極。裝置之面積為4 mm²。

為觀察來自C₆₀之明確的光響應，製得使用寬能隙電洞傳輸材料*N,N'*-二-[(1-萘基)-*N,N'*-二苯基]-1,1'-聯苯)-4,4'-二胺(NPD)作為供體之具有圖3所說明結構之雙層裝置。於D/A界面處之C₆₀之純淨層係要保持電荷分離之熱力學及動力學，以致在裝置之間觀察到的所有變化將係與整體經摻雜膜相關，而非與界面效應相關。

在具有1個太陽光強度(100 mW/cm²)之模擬AM1.5G照明下之電流-電壓(J-V)特徵及裝置之外部量子效率(EQE)曲線顯示於圖3中。隨著C₆₀：BCP層之摻雜濃度從1:0增加至1:2，短路電流(*J*_{sc})從3.0±0.1 mA/cm²減小1.7 mA/cm²變為1.3±0.1 mA/cm²，如表1所顯示。此減小係歸因於如反映在EQE測量中的C₆₀光響應之下降，同時開路(*V*_{oc})大致維持不變地為0.87±0.01，及填充因子(FF)隨著C₆₀分率之減少而從0.45±0.01增加至0.49±0.01。EQE響應之下降與經摻雜C₆₀膜之吸收特性之間有很好的相關性，其中相較於在短於400 nm之波長下之響應，介於400 nm及550 nm之間之響應之減低更為快速地發生。藉由比較D1及D2可最為清楚地觀察CT激子之影響。於該等裝置中，於350 nm

下之EQE響應維持不變，而於450 nm下之EQE響應自23%減低大約三分之一至15.5%。

觀察到光響應隨著混合層中BCP摻雜濃度之增加而減低係與Menke等人，J. Nat. Mater. 2012中以寬能隙材料UGH2稀釋SubPc導致光電流顯著增加之彼等形成鮮明的對比。就SubPc之情況而言，Menke證實光電流之增加係歸因於由存在佛洛斯特半徑(Forster radius)較平均分子分離距離增加地更為快速之濃度範圍的事實所引起之激子擴散長度之增加。擴散長度之增加係歸因於光致發光效率、激發態壽命、及光譜重疊積分之增加及經摻雜膜中非輻射衰減速率之減低。該等結果之間之對比可藉由檢視兩種系統中所涉及激子之來源來解釋。於SubPc中，形成單分子佛洛斯特激子。於稀釋時，吸收之損失為線性，而激子擴散長度之增加係指數型。反之，於C₆₀中，形成顯著數量的多分子CT激子。於稀釋時，此導致CT激子形成之指數衰減，其超過擴散長度之任何增加。歸因於C₆₀中之CT吸收特徵存於高太陽照射度區域中之事實，裝置之總體性能減低。

雖然混合裝置具有較低的光電流，但該等裝置之 V_{oc} 維持不變，顯示保留D/A界面達成其所欲效應。於C₆₀稀釋時FF未減低之事實指示混合膜可有效率地傳輸電子。未改變的 V_{oc} 及FF之增加與 J_{sc} 之減低組合導致於稀釋時功率轉換效率(η)自1.14%(D1)下降大於50%至0.56%(D4)。然而，混合膜之透明度增加及有效率的電荷傳輸使C₆₀:BCP膜成為緩衝層之吸引人的候選物。

表1：裝置性能數據。

裝置	比值(A:B)/厚度(nm)		J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
C ₆₀ BCP	1:0	D1	3.0	0.87	0.44	1.14
	2:1	D2	2.2	0.87	0.43	0.84
	1:1	D3	1.7	0.86	0.45	0.64
	1:2	D4	1.3	0.86	0.49	0.56

實例3

圖4所顯示之裝置係依照揭示於實例2中之製造方法製得。圖4顯示裝置於1個太陽光AM1.5 G照明下之J-V曲線及外部量子效率成波長函數之圖，插圖中為裝置結構。(x=10 nm(D7)，20 nm(D6)，及30 nm(D5))。表2提供該裝置之性能數據。

表2：裝置性能數據。

裝置	厚度 (nm)		J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
NPD/C ₆₀ (C ₆₀ BCP (1:1))/C ₆₀	10/20/30	D5	1.94	0.87	0.44	0.73
	20/20/20	D6	3.05	0.88	0.44	1.18
	30/20/10	D7	3.62	0.89	0.43	1.40

實例4

圖5所顯示之裝置係依照揭示於實例2中之製造方法製得。圖5顯示裝置於1個太陽光AM1.5G照明下之J-V曲線及外部量子效率成波長函數之圖，插圖中為裝置結構。(x=0 nm(D8)、20 nm(D9)、及40 nm(D10))。表3提供該裝置之性能數據。

表3：裝置性能數據。

裝置	厚度 (nm)		J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
C ₈₀ (C ₈₀ BCP(1:1))	40/0	D8	3.06	0.88	0.44	1.16
	40/20	D9	4.48	0.89	0.43	1.72
	40/40	D10	3.49	0.85	0.43	1.27

實例5

製得圖6(底部插圖)所顯示之OPV裝置。利用紅色吸收供體(2,4-雙[4-(N,N-二苯基胺基)-2,6-二羥基苯基]方酸)(DPSQ)製得包含包夾在兩個C₆₀層(一個層為 $x \leq 35$ nm厚及另一層為 $[40 \text{ nm} - x]$ 厚)之間之10 nm厚BCP:C₆₀層之OPV。純淨C₆₀及BCP:C₆₀膜之總厚度為50 nm。圖6顯示 $x=5$ nm至35 nm之裝置D20-D23的 $J-V$ 及 EQE 特徵，其他性能參數提供於表4中。 J_{sc} 隨著BCP:C₆₀層移向D/A界面(亦即，隨著 x 減小)自 $6.2 \pm 0.3 \text{ mA/cm}^2$ 減小至 $4.1 \pm 0.2 \text{ mA/cm}^2$ 。此趨勢於 EQE 光譜中亦明顯，其中來自C₆₀之響應隨著與D/A界面相鄰的純淨C₆₀層之厚度之減小(表4中的D20至D23)而減低。該等數據顯示BCP:C₆₀防止於與金屬電極相鄰的C₆₀膜中產生之激子擴散至D/A界面，在該D/A界面處可發生解離形成自由電荷。相對地，如由恆定及高 $FF=0.72 \pm 0.01$ 及 $V_{oc}=0.94 \pm 0.01 \text{ V}$ 推斷得，混合層不阻礙電荷傳輸。與D/A界面相鄰的C₆₀層之厚度自 $x=5$ nm增加至35 nm使得於1個太陽光、AM 1.5G照明下之功率轉換效率自 $2.7 \pm 0.1\%$ 增加至 $4.1 \pm 0.1\%$ 。

表4：裝置性能數據。

裝置	比值(A:B)/厚度(nm)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	
C ₆₀ (C ₆₀ :BCP(1:1))C ₆₀	5:10:35	D20	4.1	0.92	0.72	2.7
	15:10:25	D21	4.8	0.94	0.73	3.3
	25:10:15	D22	5.6	0.94	0.73	3.8
	35:10:5	D23	6.2	0.94	0.71	4.2

實例6

圖7所顯示之裝置係依照揭示於實例2中之製造方法製得。圖7顯示裝置於1個太陽光AM1.5G照明下之 $J-V$ 曲線，其中插圖顯示裝置之特徵，及外部量子效率成波長之函數，其中插圖顯示裝置結構。該等裝置比較經覆蓋其他層以增進電荷聚集之混合緩衝層與單一純淨PTCBI緩衝層之性能。

實例7

圖8所顯示之裝置係依照揭示於實例2中之製造方法製得。圖8顯示不同緩衝層針對零偏壓下之EQE標準化之於外加偏壓(+0.5 V虛線，-1 V實線)下之外部量子效率。該等數據顯示該混合緩衝層減低裝置之偏壓相依性，說明活性層/緩衝物界面處之電荷積聚減少，因此減少激子-極化子淬滅的量。

實例8

混合層障蔽激子之機制可以統計方式來思考，其中可於經摻雜層中獲得之能態密度之減低使激子轉移速率減低。於混合層中存在明顯減少數量之能量可轉移進入的能態，從而有效地障蔽能態之進展。由蒙地卡羅模擬(Monte Carlo simulation)來模擬能態密度之變化效應，其結果可見於圖9。於該模型中，激子隨機地於與混合膜相鄰的純淨膜中產生。為模擬擴散，激子接著透過隨機步進移動設定數目之間距及記錄其最終位置。假設該等激子僅通過最近鄰跳躍轉移。在介於經摻雜層及純淨層之間之界面處，於層之間之跳躍機率係藉由各層中有效位點之相對數量來衡量。據該模型預測得，就介於兩種具有相等位點密度之材料之間之接面而言，50%之激子擴散至緩衝物中。在緩衝物中之位點減少50%之情況中，該情況對應於C₆₀之弗倫克爾激子接近1:1 C₆₀:BCP之緩衝物之情況，只有20%的激子經轉移。於模擬CT激子接近1:1 C₆₀:BCP緩衝物之情況之80%位點減少下，小於5%之激子經轉移。即使當僅考慮統計方法時，該等模擬亦證實經摻雜緩衝物相當良好地障蔽激子。

實例9

如圖10所顯示，於上部圖上繪製經覆蓋不同緩衝層之C₇₀之標準化消光光譜成波長之函數。該等數據顯示激子能量隨著更多混合而變得更大，此有助於障蔽激子。底部圖顯示經覆蓋淬滅(NPD)、障蔽(BCP)、及混合緩衝層之C₇₀之發射光譜(於450 nm處激發)。

實例10

如圖11所顯示，經覆蓋不同緩衝層之裝置之EQE光譜(頂部)及裝置於0.8個太陽光AM1.5G照明下之J-V曲線(底部)說明由於包含複合緩衝物相較於包含其他緩衝層所致之性能提高。

實例11

研究包含C₆₀:BCP之緩衝物之用途及將其性能與先前開發的緩衝物BCP及PTCBI，及於C₆₀:BCP經覆蓋BCP或PTCBI之複合緩衝物中之性能作比較。於該等裝置中，活性層包含DPSQ/C₆₀。J-V、EQE、及裝置架構顯示於圖12中，及相關數據顯示於表5中。裝置之V_{oc}維持恆定在0.95±0.01 V，與緩衝物無關。經覆蓋10 nm PTCBI緩衝物(D13)之裝置因來自PTCBI之寄生性光學吸收而顯示7.1±0.1 mA/cm²之最小J_{sc}。²⁰不同於PTCBI，具有10 nm厚度之其他緩衝物(BCP(D11)及C₆₀:BCP(D12))不吸收，導致J_{sc}分別增加至7.5±0.1 mA/cm²及7.6±0.1 mA/cm²。具有15 nm厚度之複合緩衝層(C₆₀:BCP/PTCBI(D14)及C₆₀:BCP/BCP(D15))具有分別為8.1±0.1 mA/cm²及8.3±0.1 mA/cm²之再更高之J_{sc}。EQE測量證實光電流之改變係歸因於C₆₀響應之變化，及利用轉移矩陣形式法(transfer matrix formalism)⁹之光學模型化證實J_{sc}在緩衝物自10 nm轉變至15 nm時之增加係歸因於光學效應。裝置間之FF亦發生顯著改變。經覆蓋BCP(D11及D15)之裝置顯示分別為0.64±0.01及0.65±0.01之最小FF。僅包含C₆₀:BCP(D12)之緩衝物具有0.66±0.01之略佳的FF。經覆蓋PTCBI(D13及D14)之裝置展現分別為0.68±0.01及0.71±0.01之最大FF。歸因於光電流及FF之增加，相較於C₆₀:BCP/BCP之5.0±0.1%、C₆₀:BCP之4.8±0.1%、PTCBI之4.8±0.0=1%、及BCP之4.8±0.1%，C₆₀:BCP/PTCBI緩衝物之功率轉換效率最大，其為5.3±0.1%。

緩衝層間FF之差異可藉由檢視於外加偏壓下之EQE及響應度(R)

成照明強度之函數來解釋。圖13繪示具有不同緩衝層之裝置針對其0 V EQE標準化之於-1 V偏壓下之EQE。藉由施加外部偏壓來調變介於400 nm及550 nm之間之來自C₆₀之訊號，同時介於600 nm及825 nm之間之DPSQ響應維持不變。可以偏離零偏壓EQE之量值得知緩衝層之效應。就經覆蓋10 nm BCP緩衝物(D11)之裝置而言，電壓相依性最為顯著，而就10 nm C₆₀:BCP緩衝物(D12)而言，電壓相依性最小。

經覆蓋10 nm C₆₀:BCP/5 nm BCP(D15)之裝置經歷較10 nm BCP(D11)小的電壓相依性。此係歸因於兩個因素。第一因素為，BCP層較薄，使得陷留電子的數量減少。第二因素為，如上所顯示，C₆₀:BCP層障蔽激子使不擴散至C₆₀:BCP/BCP界面，但仍傳輸電子。此防止激子與陷留在C₆₀:BCP/BCP界面處之電子相互作用。

10 nm PTCBI(D13)緩衝物歸因於其LUMO匹配而容許電子自C₆₀等能傳輸。同時地，PTCBI/Ag界面不形成偶極子或針對電荷提取之能量障蔽。10 nm C₆₀:BCP/5 nm PTCBI(D14)係以類似方式作用，同時亦防止激子到達PTCBI。

由極化子-激子所引起之激子淬滅進一步藉由檢視圖13中所顯示之響應度成照明強度的函數來證實。響應度係經定義為裝置之短路電流密度除以入射光面積強度。此參數使吾人可比較裝置在不同照明強度下之電流產生效率。經覆蓋BCP(D11及D15)之裝置展現響應度隨著照明自1 W/m²(0.01個太陽光)增加至100 W/m²(1個太陽光)而明顯非線性地減低。衰減之非線性性質與由激子-極化子引起之激子淬滅一致，其中經增加之照明強度導致激子及極化子數量同時增加。用於D12、D13、及D14中之其他緩衝物均展現成照明強度函數之響應度之小的改變，證實由激子-極化子引起之激子淬滅受到抑制。

表5：裝置性能數據。

裝置	比值(A:B)/厚度(nm)		J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
BCP	10	D11	7.5	0.95	0.63	4.8
C ₆₀ :BCP	10	D12	7.6	0.95	0.66	4.8
PTCBI	10	D13	7.1	0.95	0.71	4.8
C ₆₀ :BCP:PTCBI	10:5	D14	8.1	0.95	0.68	5.3
C ₆₀ :BCP:BCP	10:5	D15	8.3	0.95	0.64	5.0

實例12

為研究 C₆₀:BCP 之激子障蔽特性，利用紅色吸收供體(2,4-雙[4-(N,N-二苯基胺基)-2,6-二羥基苯基]方酸)(DPSQ)^{20,21}製得包含包夾在兩純淨 C₆₀ 層之間之經摻雜 C₆₀ 層之裝置(圖14)。純淨 C₆₀ 及 C₆₀:BCP 膜之總厚度係恆定的；僅移動經摻雜膜之位置，從 D/A 界面移開，朝向 Ag 電極。

裝置 D16-19 之 J-V 及 EQE 特徵顯示於圖14中，及相關數據顯示於表6中。隨著與 D/A 界面相鄰的純淨 C₆₀ 層之厚度自 35 nm 減小至 5 nm (或 C₆₀:BCP 層朝向 D/A 界面移動)，裝置之光電流自 6.2±0.1 mA/cm² 明顯地下降至 4.1±0.1 mA/cm²。此趨勢亦可在 EQE 光譜中觀察到，其中來自 C₆₀ 之響應隨著與 D/A 界面相鄰的純淨 C₆₀ 層之厚度減小(D16 至 D19)而減低。該等結果清楚地證實 C₆₀:BCP 藉由有效地障蔽於與金屬電極相鄰的純淨 C₆₀ 膜中產生之激子使不擴散至 D/A 界面達成電荷分離而充作激子障蔽層。與其激子障蔽作用相反，經摻雜層展現良好之電荷傳導性，此乃因裝置之 FF 維持恆定在約 0.72±0.01。 V_{oc} 亦維持恆定在 0.94±0.01。總體而言，與 D/A 界面相鄰的純淨 C₆₀ 層之厚度自 5 nm 增加至 35 nm 使得 η 自 2.7±0.1% 增加至 4.1±0.1%。

表6：裝置性能數據。

裝置	比值(A:B)/厚度(nm)	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	
C ₆₀ (C ₆₀ BCP (1:1)) C ₆₀	5:10:35	D16	4.1	0.92	0.72	2.7
	15:10:25	D17	4.8	0.94	0.73	3.3
	25:10:15	D18	5.6	0.94	0.73	3.8
	35:10:5	D19	6.2	0.94	0.71	4.2

實例13

圖15顯示頂部之於1個太陽光AM1.5G照明下之J-V曲線及底部之具有不同緩衝層之裝置之外部量子效率成波長函數之圖。該等裝置證實由於包含混合緩衝層所致之性能提升。

實例14

圖16顯示頂部之於1個太陽光AM1.5G照明下之J-V曲線及底部之具有包含不同C₆₀相對BCP之比值之不同緩衝層之裝置之外部量子效率之圖。該等裝置證實1:1(以體積計)之最佳摻合比。

實例15

製得具有以下結構之裝置：玻璃基板/100 nm ITO/10 nm MoO₃/54 nm 1:8 DBP:C₇₀/緩衝物/100 nm Ag。圖17顯示具有包含相對厚的1:8體積比之DBP及純淨C₇₀層之活性層之平面混合型OPV電池於1個太陽光模擬AM1.5G照明下之照明之J-V(左上圖)及EQE(右上圖)及提取效率參數(下方)。各緩衝物之BPhen:C₇₀之厚度及體積比提供於表中。最佳填充因子及效率係針對具有混合緩衝物且在混合區域及接觸件之間具有額外BPhen或PTCBI層之裝置，證實該接觸件亦改良混合型或整體異質接面裝置。

實例16

製得具有以下結構之裝置：玻璃基板/100 nm ITO/5 nm MoO₃/25 nm 1:8 DBP:C₇₀/緩衝物/100 nm Ag。圖18顯示具有包含相對薄的1:8體積比之DBP及純淨C₇₀層之活性層及不同緩衝物之平面混合型OPV電池於0.7個太陽光模擬AM1.5G照明下之照明之J-V(左上圖)及EQE(右

上圖)及提取效率參數(下方)。各緩衝物之BCP:C₇₀之厚度及體積比提供於表中。最佳填充因子及效率係針對具有混合緩衝物且在混合區域及接觸件之間具有額外BPhen或PTCBI層之裝置，證實該接觸件亦改良混合型或整體異質接面裝置及可於混合層裝置中獲得極佳的填充因子。

實例17

製得具有圖19中所示結構之裝置。圖19(a)中之裝置具有結構ITO/MoO₃/DPSQ/C60/C₆₀:BPhen(x)/BPhen/Al。圖19(b)中之裝置具有結構ITO/MoO₃/DPSQ/C60/C₆₀:BCP(x)/BPhen/Al。圖19(c)中之裝置具有結構ITO/MoO₃/DPSQ/C60/C₆₀:UGH2(x)/BPhen/Al。圖19顯示經BPhen、CBP、及UGH2稀釋之EQE及J-V曲線。於所有情況中均觀察到提升，證實減少電荷積聚於C₆₀/緩衝物界面處達成提升。

實例18

藉由於 2×10^{-7} torr之基壓下於經預塗覆氧化銦錫(ITO，薄片電阻： $15 \ \Omega/\square$)之玻璃基板上真空熱蒸鍍(VTE)來生長OPV電池。在沉積之前，於經稀釋之Tergitol®(NP-10型)、去離子水、丙酮及異丙醇中清潔該等基板，且接著暴露至紫外線-臭氧持續10 min。MoO₃係自Acros Organics獲得，C₆₀係自Materials and Electrochemical Research Corp.獲得，BPhen及DBP係自Luminescence Technology Corp.獲得，及C₇₀係自SES Research獲得。藉由熱梯度昇華將DBP、C₆₀及C₇₀純化一次。

MoO₃及BPhen層係以0.1 nm/s之速率生長，DBP及C₇₀係採用0.02 nm/s之DBP沉積速率及0.16 nm/s之C₇₀沉積速率共沉積以達成1:8之比值。BPhen:C₆₀混合緩衝物係藉由使BPhen及C₆₀各自以0.05 nm/s之速率共沉積建立1:1摻合物而生長。隨後透過界定15個1 mm直徑裝置(裝置面積0.008 cm²)陣列之陰影遮罩來沉積100 nm厚Ag陰極。於製造之

後，將裝置傳送至經填充超高純度 N_2 之手套箱中以測量 J - V 特徵及 EQE 。於測量期間，僅受測試裝置係處於照明下，而其他裝置維持在黑暗中。太陽模擬器強度係使用NREL-可追蹤Si參照電池進行校準，及 J_{sc} 係針對光譜失配校正。利用鎖相放大器及來自斬波頻率在200 Hz之Xe燈之單色光獲得 EQE 成波長(λ)之函數。 J_{sc} 及 PCE 之誤差主要來源於光強度及光譜校準之不確定性。

藉由真空熱蒸鍍(VTE)生長具有結構： MoO_3 (10 nm)/DBP:C₇₀(54 nm, 1:8體積比)/緩衝物/Ag(100 nm)之混合HJ電池。使用兩個不同緩衝層：8 nm厚BPhen(對照組)、及經覆蓋純淨5 nm厚BPhen層之10 nm厚的1:1比(以體積計)BPhen:C₆₀混合層。圖20顯示使用對照組及複合緩衝物之混合HJ裝置之 J - V 特徵及 EQE 光譜。對照組如先前所述在模擬AM 1.5G、1個太陽光照明(光譜失配因子=1.00±0.01)下具有 $FF=55\pm1\%$ ， $J_{sc}=12.5\pm0.3$ mA/cm²， $V_{oc}=0.91\pm0.1$ V及 $PCE=6.3\pm0.3\%$ 。具有複合電子-濾波器緩衝物之電池展現所有三種性能參數的改善，達成 $FF=63\pm1\%$ ， $J_{sc}=12.8\pm0.3$ mA/cm²， $V_{oc}=0.93\pm0.1$ V及 $PCE=7.5\pm0.4\%$ ，後者對應於相較對照組之19%增加。

具有複合緩衝物之裝置之 FF 的顯著改善顯示於圖20(a)中(由介於兩曲線間之陰影區域指示)，且圖20(b)插圖中為能階圖。上述研究顯示在富勒烯/BCP界面處發生能階彎曲，從而導致電子累積及如左側插圖中所顯示之大幅度電位下降。因此，跨活性層兩端的電場隨著電壓之再分配而減低，從而增加電荷提取時間，及因此增加電子及電洞在其有機會複合之供體-受體異質界面處之滯留時間。在複合緩衝物之情況中，1:1 BPhen:C₆₀摻合物之高電導率導致較少電子累積，及因此導致界面(右側插圖，圖20(b))處較小之電位下降及DBP:C₇₀混合區域中較高之電場。此繼而導致減低之雙分子淬滅，及因此導致如圖

20(b)所顯示在介於 $\lambda=400$ nm及 550 nm之間之波長下之 FF 及 EQE 增加。

兩種電池於 $\lambda<400$ nm及 $\lambda>550$ nm下均顯示幾近相同的 EQE (參見圖20(b))。於 $\lambda<400$ nm下，在複合緩衝物電池中由BPhen:C₆₀混合緩衝物中之寄生性吸收導致光活性區域吸收減低，同時內部量子效率(IQE)因經減低之雙分子複合而提高。總體而言，複合緩衝物電池之 EQE 幾近等於對照組電池。於 $\lambda>550$ nm下，經吸收之光學功率峰以及電荷分佈峰向陽極移位，此乃因於DBP:C₇₀混合區域中產生之激子幾近立即地解離成電荷。此使得電子堆積於對照組電池中之DBP:C₇₀/BPhen界面(靠近陰極側)處之電洞數量減少，而同時改良電洞提取。電洞及電子於較長激發波長下之空間分離使得對照組電池中之雙分子複合減低，亦導致幾近相等的 EQE 。

研究兩種電池之響應度(R)成光強度(I)之函數關係以明瞭雙分子複合之作用。發現對照組電池具有 R 隨 I 之單調減低，從 $I=0.6$ 個太陽光下之 $R=12.7\pm0.4$ A/W減低至 $I=2.7$ 個太陽光下之 11.8 ± 0.3 A/W，而就複合緩衝物電池而言，在相同強度範圍內 R 僅降低 0.2 A/W(參見圖21)。一般而言， $J_{SC}=J_G-J_{MM}-J_{BM}$ ，其中 J_G 為光生電流密度， J_{MM} 為單分子複合電流密度及 J_{BM} 為雙分子複合電流密度。 J_G 及 J_{MM} 均與 I 成線性比例，而 $J_{BM} \propto \gamma \cdot n \cdot p \propto b \cdot I^2$ ，其中 γ 為郎之萬係數及 b 為常數。因此， $R=J_{SC}/I=R_0-\beta \cdot I$ ，其中 R_0 為不存在雙分子複合情況下之響應度。就兩種電池而言，針對該分析之線性擬合(虛線，圖21)獲得 $R_0=12.9$ A/W。兩種電池於零光強度下之相同截距顯示兩種OPV電池具有與不存在雙分子複合情況下 $I \rightarrow 0$ 相同的響應度。然而，對照組之 β 係四倍大於具有複合緩衝物之電池之 β 。複合緩衝物電池之較小的 β 顯示雙分子複合僅為對照組電池之雙分子複合之25%，指示電子及電洞濃度因混合區域中電場之增加而各自平均減低50%。就指定外部偏壓而言與

對照組者相比複合緩衝物電池中異質接面兩端之此種較大內部電場導致經改良之電荷提取及因此較高之 FF 。

進一步藉由以Matlab程式化之層之3-D蒙地卡羅模擬來研究複合緩衝物之電荷傳輸性質。該緩衝物係經模型化為BPhen及 C_{60} 分子隨機分佈於立方晶格上，其中電子傳輸係歸因於 C_{60} 分子之間之最近鄰跳躍。於此模型中，忽略電荷間之庫倫(Coulombic)相互作用，及假設晶格位點除了由外加電場所致之能量差異外為等能。根據Miller-Abrahams理論計算轉移機率，由該轉移機率獲得注入於緩衝層一側上之電荷之提取時間中位數。接著由提取時間與電場間之關係計算得層之遷移率，藉由設定純淨 C_{60} 層中電子之零場遷移率為 $5.1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 之實驗值而標準化。就1:1混合緩衝物而言，該模型預測 $4.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 之有效遷移率，僅較純淨 C_{60} 之有效遷移率低一個數量級。比較言之，純淨BPhen膜具有 $1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 之明顯更低之電子遷移率，導致電荷堆積於緩衝物界面處而促進淬滅。

藉由檢視針對1:1混合緩衝物之不同厚度之預測來測試該模型，結果顯示於圖22(a)中。於指定電壓下之提取時間(對應於膜遷移率)與混合層之厚度之間存在線性關係，假設電荷密度恆定(亦即，照明強度恆定)，則此關係轉換成串聯電阻之線性增加。針對混合緩衝物DBP: C_{60} OPV之實驗數據之擬合顯示於圖22(a)之插圖中。接著，純淨BPhen層透過金屬沉積期間引起之缺陷態態傳導電子，因而導致厚度與電阻間之超線性關係。相對地，混合緩衝物電阻隨著厚度即使高達20 nm亦呈線性地增加，顯示混合緩衝物中之電子主要係由混合物中之 C_{60} 傳導。

以實驗方式研究利用於石英上經覆蓋1:1 BPhen: C_{60} 摻合物之40 nm厚 C_{70} 膜之光致發光(PL)激發光譜之激子障蔽效率。藉由比較沉積至所研究摻合物之表面上之層之PL強度與「完全」障蔽層或淬滅層

中任一者之PL強度，可確定該等製程之相對重要性。基於此點，因此分別使用8 nm厚BPhen或N,N'-二苯基-N,N'-雙(1-萘基)-1-1'-聯苯-4,4'-二胺(NPD)層作為參照、完全激子障蔽或淬滅層。混合緩衝物之PL強度與障蔽參照物之實測強度幾近相等(參見圖22(b))，證實BPhen:C₆₀混合層可有效率地障蔽激子。由於BPhen:C₆₀混合物具有相對高的電子遷移率，故混合緩衝層可在空間上分離充作有效濾波器之激子及極化子，從而導致純淨富勒烯層中激子-極化子淬滅之減低。

實例19

依照揭示於實例18中之實驗製得具有混成平面混合型異質界面(PM-HJ)之OPV電池。在OPV電池中分別使用DBP及C₇₀作為供體及受體。OPV電池具有氧化銦錫(ITO)/MoO₃(10 nm)/DBP:C₇₀(54 nm，1:8體積比)/C₇₀(9 nm)/緩衝物/Ag(100 nm)之裝置結構。在DBP:C₇₀ PM-HJ OPV電池中使用三個不同緩衝層：(1)8 nm厚浴啡啉(BPhen)(對照組)；(2)10 nm厚的1:1比之BPhen:C₆₀混合層；及(3)經覆蓋純淨5 nm厚BPhen層之與(2)相同的混合緩衝物。

圖23顯示使用緩衝層結構(1)至(3)之裝置之電流密度相對電壓(J-V)特徵及比較性能的外部量子效率EQE光譜，概述於表7中。

表7：具有不同緩衝層之PH-HJ OPV電池之裝置性能。

緩衝物	<i>V</i> _{oc} (V)	<i>J</i> _{sc} (mA/cm ²)	<i>FF</i>	<i>PCE</i> (%)	
1個太陽光，AM 1.5G 光譜失配因子					
對照組	0.91 ± 0.01	13.8 ± 0.4	0.56 ± 0.01	7.1 ± 0.2	0.99
僅混合緩衝物	0.91 ± 0.01	12.8 ± 0.3	0.62 ± 0.01	7.2 ± 0.2	0.99
混合緩衝物+ BPhen	0.93 ± 0.01	13.2 ± 0.4	0.66 ± 0.01	8.1 ± 0.4	1.00

對照組電池具有FF=56%及短路電流*J*_{sc}=13.8±0.4 mA/cm²，與上

述結果相當或稍佳。¹因此，對照組電池顯示於模擬AM 1.5G、1個太陽光照明下功率轉換效率 $PCE=7.1\pm0.2\%$ 。相較於對照組電池，比值上僅具有BPhen:C₆₀(1:1)濾波器之電池具有類似的開路電壓(V_{oc})= 0.91 ± 0.01 V、但增加之 $FF=62\pm1\%$ ，此乃由於減低之極化子-激子淬滅所致。^{2,3}然而， $J_{sc}=12.8\pm0.3$ mA/cm²，其略有減小，此乃因(為)就 $\lambda<420$ nm及 $\lambda>550$ nm而言減低之EQE(之結果)，如圖23(b)所顯示。總體而言，於1個太陽光照明下， PCE 略微增加至 $7.2\pm0.2\%$ 。

具有BPhen:C₆₀/BPhen複合緩衝物之OPV電池具有 $FF=66\pm1\%$ ，相較於對照組改善18%。此外， V_{oc} 從對照組之 0.91 ± 0.1 V增加至具有BPhen:C₆₀/BPhen緩衝物之電池之 0.93 ± 0.1 V。然而， J_{sc} 減低至 13.2 ± 0.4 mA/cm²，相較於對照組減低5%。總體而言，具有BPhen:C₆₀/BPhen緩衝物之OPV電池展現於模擬AM 1.5G、1個太陽光照明下 $PCE=8.1\pm0.4\%$ ，相較於對照組電池增加14%。

於圖24中，利用轉移矩陣方法^{4,5}及兩種電池之內部量子效率(IQE)計算得有機光活性區域(即，DBP:C₇₀混合層及純淨C₇₀覆蓋層)之吸收效率 η_A 。如先前所述³，由於BPhen:C₆₀混合緩衝物之吸收，經覆蓋緩衝物電池之吸收在 $\lambda=350$ nm至500 nm之間減低。於 $\lambda>500$ nm下，混合緩衝物為透明，且因此，兩種電池具有接近相同的吸收光譜。

類似地，具有BPhen:C₆₀/BPhen緩衝物之電池相較於對照組電池在 $\lambda=350$ nm至550 nm之間之IQE增加。例如，具有BPhen:C₆₀/BPhen緩衝物之電池之IQE在 $\lambda=350$ nm至 $\lambda=500$ nm之間具有EQE~90%，在 $\lambda=430$ nm處達到~100%，指示被吸收的每個光子皆轉化成經電極聚集之電荷載體。

研究具有BPhen:C₆₀/BPhen濾波器之電池及對照組之響應度(R)及 PCE 成範圍自0.4個太陽光至2.7個太陽光之光強度之函數關係(圖25)。

對照組電池之響應度係隨強度單調地減低，從0.4個太陽光下之 $R=14.9\pm0.4$ A/W減低至2.7個太陽光下之 13.0 ± 0.4 A/W，而具有濾波器之電池在該相同太陽能聚光範圍內維持不變。如圖25所顯示，對照組電池亦顯示隨光強度增加其PCE滾降，此乃歸因於響應度之單調減低。具有BPhen:C₆₀/BPhen緩衝物之電池之PCE於1個太陽光下略微增加達到最大值，接著在較高光強度下由於FF減低而開始滾降，可能係因高光強度下之增強雙分子複合所致。

亦改變具有BPhen:C₆₀/BPhen緩衝物之DBP:C₇₀ PM-HJ電池中混合緩衝層之厚度。於1個太陽光照明下之J-V特徵及EQE光譜顯示於圖26中及裝置性能概述於表8中。

表8：具有不同厚度之混合緩衝層之OPV電池之裝置性能。

緩衝物	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)	1 個太陽光， 光譜失配因子 AM 1.5G	
0 nm	0.91 ± 0.01	13.9 ± 0.4	0.56 ± 0.01	7.1 ± 0.2	0.99	0.85 ± 0.02
5 nm	0.92 ± 0.01	12.7 ± 0.3	0.62 ± 0.01	7.2 ± 0.2	0.99	1.24 ± 0.06
10 nm	0.93 ± 0.01	13.2 ± 0.4	0.66 ± 0.01	8.1 ± 0.4	1.00	1.51 ± 0.06
15 nm	0.93 ± 0.01	12.3 ± 0.3	0.60 ± 0.01	6.8 ± 0.3	1.00	2.49 ± 0.09
20 nm	0.93 ± 0.01	12.0 ± 0.3	0.58 ± 0.01	6.4 ± 0.2	1.00	2.65 ± 0.09

J_{sc} 隨混合緩衝物厚度之增加單調地減低。如圖26(b)所顯示，EQE在整個可見光譜內隨混合層厚度之增加而減低。 V_{oc} 從不具有混合緩衝層之電池之 0.91 ± 0.01 V略微增加至具有10 nm厚混合緩衝物之電池之 0.93 ± 0.01 V，及就較厚混合緩衝層而言保持穩定。 FF 從對照組電池之 0.56 ± 0.01 增加至10 nm厚混合緩衝物之 0.66 ± 0.01 V且接著就

較厚混合緩衝物而言滾降，起因於如表8所顯示之增加串聯電阻。

同時，使用立方晶格中最近鄰跳躍輸送之3-D蒙地卡羅模擬，將混合層模型化為C₆₀及BPhen分子之隨機分佈，來模型化電荷傳輸通過混合緩衝層。忽略電荷間之庫倫相互作用及假設晶格位點除了由外加電場引起之能量差異外為等能。利用Miller-Abrahams表式計算得在位點間之相對跳躍機率。於該模型之每個時間距中，電荷挑選隨機最近鄰來跳躍，以相對跳躍機率加權。若所選位點包含BPhen分子，則就該間距而言電荷係相反地維持靜止。於混合及純淨層中電荷之行為在其他方面係相同。

藉由注入電荷於100×100模擬位點晶格之一側上及量測電荷於電場下自相對側逃逸之時間，計算得針對不同厚度之提取時間中位數。圖27顯示提取時間中位數相對電場成混合層厚度之函數。就指定厚度之混合層而言，電場加速電荷於混合層中傳輸，因此隨著電場增加提取時間中位數減低。隨著混合緩衝物厚度增加，電荷要耗費更長時間來行進通過該混合層。因此，提取時間中位數隨著混合層厚度增加而變得較長。

為測試該模型之預測，將如表8所顯示之藉由擬合黑暗中之 J - V 特徵獲得之串聯電阻與藉由模型化具有不同混合層厚度之PM-HJ電池獲得的值作比較。自提取時間之電場相依性計算得具有不同厚度之混合層之遷移率及所有模擬層均顯示 $4.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 之有效遷移率，在1/ τ 提取時間之電場相依性下。此預測層之電阻應與厚度線性相關，如圖27之插圖所顯示。1:1混合緩衝層之預測遷移率僅比純C₆₀小一個數量級，對於有機物質而言相對地高，此說明該等層可如何有效率地從純淨層提取電荷。如先前模擬所顯示，該等層有效率地障蔽激子，導致激子及極化子之空間分離而抑制淬滅。

實例20

如所說明製得圖28所顯示之裝置。完整結構為玻璃基板/ITO(100 nm)/MoO₃(100 nm)/緩衝物1/DBP(20 nm)/C₆₀(40 nm)/緩衝物2/Ag(100 nm)，其中緩衝物1及緩衝物2及對應的效率參數測量值顯示於表9中。圖28(a)顯示於1個太陽光模擬AM1.5G照明下之照明之J-V，其中插圖顯示NPD，及(b)顯示具有包含DBP及C₆₀之活性層及不同緩衝物之OPV電池之外部量子效率。

表9：測量具有DBP:C₆₀活性層及不同緩衝物之OPV電池之效率參數。

裝置(緩衝物1/緩衝物2)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF(%)	PCE(%)
參照例	-5.5	0.92	0.64	3.22
NPD(10 nm)/BCP(10 nm)	-7.9	0.91	0.54	3.87
NPD(10 nm)/BCP:C ₆₀ (10 nm，1:1)	-7.5	0.91	0.53	3.64
NPD:DBP(10 nm，1:1)/BCP(10 nm)	-6.1	0.93	0.57	3.21
NPD:DBP(10 nm，1:1)/BCP:C ₆₀ (10 nm，1:1)	-6.6	0.93	0.57	3.53

各濾波器之厚度、組成、及效率參數測量值提供於表9中。相較於參照例，包含NPD之純淨層作為濾波器導致J_{sc}顯著增加同時FF下降。使用包含DBP與NPD之1:1摻合物之濾波器相較於僅使用NPD可改良FF，同時相較於參照裝置仍可改良J_{sc}。與電極處之電子濾波器結合使用，NDP:DBP電洞濾波器導致PCE之10%增加。

【符號說明】

- 110 電極
- 115 激子障蔽性電子/電洞濾波器
- 120 供體/受體

130	供體/受體
135	激子障蔽性電子/電洞濾波器
140	電極

I645573

※ 申請案號：103113607

※ 申請日：103/04/14

※IPC 分類：H01L 31/0224 (2006.01)
H01L 31/042 (2014.01)

【發明名稱】

具有激子障蔽性電荷載體濾波器之有機光敏性裝置

ORGANIC PHOTSENSITIVE DEVICES WITH EXCITON-
BLOCKING CHARGE CARRIER FILTERS

【中文】

本文揭示包括至少一個激子障蔽性電荷載體濾波器之有機光敏性裝置。該等濾波器包括至少一種寬能隙材料與至少一種電子或電洞傳導材料之混合物。如本文所述，該等新穎濾波器係同時地障蔽激子及傳導所欲電荷載體(電子或電洞)。

【英文】

Disclosed herein are organic photosensitive devices including at least one exciton-blocking charge carrier filter. The filters comprise a mixture of at least one wide energy gap material and at least one electron or hole conducting material. As described herein, the novel filters simultaneously block excitons and conduct the desired charge carrier (electrons or holes).

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

110	電極
115	激子障蔽性電子/電洞濾波器
120	供體/受體
130	供體/受體
135	激子障蔽性電子/電洞濾波器
140	電極

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種有機光敏性光電子裝置，其包括：
 - 包括陽極及陰極之兩個成疊置關係之電極；
 - 包括配置在該兩電極之間之至少一種供體材料及至少一種受體材料以形成供體-受體異質接面之光活性區域，其中該至少一種受體材料具有最低未佔用分子軌域能階(LUMO_{Acc})、最高佔用分子軌域能階(HOMO_{Acc})、及 $\text{HOMO}_{\text{Acc}}\text{-LUMO}_{\text{Acc}}$ 能隙，及該至少一種供體材料具有最低未佔用分子軌域能階(LUMO_{don})、最高佔用分子軌域能階(HOMO_{don})、及 $\text{HOMO}_{\text{don}}\text{-LUMO}_{\text{don}}$ 能隙；及
 - 配置在該陰極及該至少一種受體材料之間之激子障蔽性電子濾波器，其中該電子濾波器包括包含至少一種陰極側寬能隙材料及至少一種電子傳導材料之混合物，及其中該至少一種陰極側寬能隙材料具有：
 - 小於或等於 LUMO_{Acc} 之最低未佔用分子軌域能階($\text{LUMO}_{\text{CS-WG}}$)；
 - 大於、等於、或於0.3 eV內小於 HOMO_{Acc} 之最高佔用分子軌域能階($\text{HOMO}_{\text{CS-WG}}$)；及
 - 寬於該 $\text{HOMO}_{\text{Acc}}\text{-LUMO}_{\text{Acc}}$ 能隙之 $\text{HOMO}_{\text{CS-WG}}\text{-LUMO}_{\text{CS-WG}}$ 能隙；
 - 其中該至少一種電子傳導材料具有大於、等於、或於0.2 eV內小於 LUMO_{Acc} 之最低未佔用分子軌域能階(LUMO_{EC})；
 - 其中該混合物包含比值範圍自10:1至1:10(以體積計)之該至少一種陰極側寬能隙材料及該至少一種電子傳導材料。
2. 如請求項1之裝置，其中該 $\text{HOMO}_{\text{CS-WG}}$ 係大於該 HOMO_{Acc} ，及該 $\text{LUMO}_{\text{CS-WG}}$ 係小於該 LUMO_{Acc} 。
3. 如請求項1之裝置，其中該 LUMO_{EC} 係等於該 LUMO_{Acc} 。

4. 如請求項1之裝置，其中該 LUMO_{EC} 係大於該 LUMO_{Acc} 。
5. 如請求項1之裝置，其中該 $\text{LUMO}_{\text{CS-WG}}$ 係小於該 LUMO_{EC} 。
6. 如請求項5之裝置，其中該 $\text{LUMO}_{\text{CS-WG}}$ 係較該 LUMO_{Acc} 小超過0.2 eV。
7. 如請求項1之裝置，其中該至少一種陰極側寬能隙材料包括選自以下之材料：浴銅靈(BCP)、浴啡啉(BPhen)、對-雙(三苯矽烷基)苯(UGH-2)、(4,4'-N,N'-二咔唑)聯苯(CBP)、N,N'-二咔唑基-3,5-苯(mCP)、聚(乙烯基咔唑)(PVK)、菲、經烷基或芳基取代之苯、苯并菲、氮雜取代苯并菲、噁二唑、三唑、芳基-苯并咪唑、金剛烷、四芳基甲烷、9,9-二烷基-蒽及其寡聚物、9,9-二芳基-蒽及其寡聚物、螺-聯苯、碗烯、經烷基或芳基取代之碗烯、及其衍生物。
8. 如請求項1之裝置，其中該至少一種受體材料包括選自以下之材料：亞酞菁、亞蔡酞菁、二吡咯甲烯錯合物、BODIPY錯合物、芘、蔡、富勒烯、官能化富勒烯衍生物、及其衍生物。
9. 如請求項1之裝置，其中該至少一種電子傳導材料包括選自以下之材料：亞酞菁、亞蔡酞菁、二吡咯甲烯錯合物、BODIPY錯合物、芘、蔡、富勒烯、官能化富勒烯衍生物、及其衍生物。
10. 如請求項8之裝置，其中該至少一種受體材料包括選自富勒烯及官能化富勒烯衍生物之材料。
11. 如請求項9之裝置，其中該至少一種電子傳導材料包括選自富勒烯及官能化富勒烯衍生物之材料。
12. 如請求項11之裝置，其中該至少一種電子傳導材料包括選自 C_{60} 及 C_{70} 之材料。
13. 如請求項1之裝置，其中該至少一種受體材料及該至少一種電子傳導材料包括相同的材料。

14. 如請求項13之裝置，其中該相同材料為富勒烯或官能化富勒烯衍生物。
15. 如請求項14之裝置，其中該相同材料為C₆₀或C₇₀。
16. 如請求項1之裝置，其中該至少一種受體材料及該至少一種電子傳導材料係選自不同的富勒烯及官能化富勒烯衍生物。
17. 如請求項1之裝置，其中該至少一種陰極側寬能隙材料對該至少一種電子傳導材料之比值係在4:1至1:4(以體積計)之範圍內。
18. 如請求項1之裝置，其中該至少一種陰極側寬能隙材料對該至少一種電子傳導材料之比值係在2:1至1:2(以體積計)之範圍內。
19. 如請求項1之裝置，其進一步包括至少一個配置在該激子障蔽性電子濾波器及該陰極之間之覆蓋層。
20. 如請求項19之裝置，其中該至少一個覆蓋層及該至少一種陰極側寬能隙材料包括相同的材料。
21. 如請求項19之裝置，其中該至少一個覆蓋層及該至少一種電子傳導材料包括相同的材料。
22. 如請求項19之裝置，其中該至少一個覆蓋層、該至少一種電子傳導材料、及該至少一種受體材料包括相同的材料。
23. 如請求項1之裝置，其中該供體-受體異質界面係選自整體異質界面、平面異質界面、混合異質界面、及平面混合型異質界面。
24. 如請求項19之裝置，其中該供體-受體異質界面為平面混合型異質界面。
25. 如請求項1之裝置，其進一步包括：

配置在該陽極及該至少一種供體材料之間之激子障蔽性電洞濾波器，其中該電洞濾波器包括包含至少一種陽極側寬能隙材料及至少一種電洞傳導材料之混合物，及其中該至少一種陽極側寬能隙材料具有：

大於或等於該 HOMO_{don} 之最高佔用分子軌域能階($\text{HOMO}_{\text{AS-WG}}$)；

小於、等於、或於0.3 eV內大於該 LUMO_{don} 之最低未佔用分子軌域能階($\text{LUMO}_{\text{AS-WG}}$)；及

寬於該 $\text{HOMO}_{\text{Don}}\text{-LUMO}_{\text{Don}}$ 能隙之 $\text{HOMO}_{\text{AS-WG}}\text{-LUMO}_{\text{AS-WG}}$ 能隙；

及其中該至少一種電洞傳導材料具有小於、等於、或於0.2 eV內大於該 HOMO_{don} 之最高佔用分子軌域能階(HOMO_{HC})。

26. 如請求項25之裝置，其中該 $\text{HOMO}_{\text{AS-WG}}$ 係大於該 HOMO_{don} ，及該 $\text{LUMO}_{\text{AS-WG}}$ 係小於該 LUMO_{don} 。
27. 如請求項25之裝置，其中該 HOMO_{HC} 係等於該 HOMO_{don} 。
28. 如請求項25之裝置，其中該 HOMO_{HC} 係小於該 HOMO_{don} 。
29. 如請求項25之裝置，其中該 $\text{HOMO}_{\text{AS-WG}}$ 係大於該 HOMO_{HC} 。
30. 如請求項25之裝置，其中該 $\text{HOMO}_{\text{AS-WG}}$ 係較該 HOMO_{don} 大超過0.2 eV。
31. 如請求項7、11、12及15中任一項之裝置，其中該至少一種陰極側寬能隙材料包括選自BCP及BPhen之材料。
32. 如請求項19之裝置，其中該至少一個覆蓋層包括具有大於、等於、或於0.3 eV內小於該 LUMO_{EC} 之 LUMO 能階之材料。
33. 如請求項19之裝置，其中該至少一個覆蓋層包括PTCBI、富勒烯、或官能化富勒烯衍生物。
34. 如請求項19之裝置，其中該至少一個覆蓋層包括選自BCP、BPhen、UGH-2及CBP之材料。
35. 如請求項20之裝置，其中該相同的材料係選自BCP及BPhen之材料。
36. 如請求項31之裝置，其進一步包括至少一個配置在該激子障蔽性電子濾波器及該陰極之間之覆蓋層，其中該至少一個覆蓋層

包括PTCBI或富勒烯。

37. 如請求項31之裝置，其進一步包括至少一個配置在該激子障蔽性電子濾波器及該陰極之間之覆蓋層，其中該至少一個覆蓋層包括選自BCP及BPhen之材料。
38. 如請求項16之裝置，其中該至少一種受體材料包括選自C₆₀及C₇₀之材料，該至少一種陰極側寬能隙材料包括選自BCP及BPhen之材料，且該至少一種電子傳導材料包括選自C₆₀及C₇₀之材料。
39. 如請求項38之裝置，其進一步包括至少一個配置在該激子障蔽性電子濾波器及該陰極之間之覆蓋層，其中該至少一個覆蓋層包括BPhen，該至少一種受體材料包括C₇₀，該至少一種陰極側寬能隙材料包括BPhen，且該至少一種電子傳導材料包括C₆₀。
40. 如請求項38之裝置，其中該異質接面係平面混合型異質接面。
41. 如請求項38之裝置，其中該至少一種供體材料包括四苯基二苯并二茛并芘(DBP)。