



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102460761 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 16

(21) 申请号 201080024803. 0

大卫·怀南迪斯

(22) 申请日 2010. 06. 07

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

(30) 优先权数据

102009024294. 5 2009. 06. 05 DE

102009051142. 3 2009. 10. 29 DE

代理人 李兰 孙志湧

(51) Int. Cl.

H01L 51/42 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 12. 05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/057889 2010. 06. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02010/139803 DE 2010. 12. 09

(71) 申请人 赫里亚泰克有限责任公司

地址 德国德累斯顿

(72) 发明人 贝尔特·梅恩尼希

克里斯蒂安·乌里希

卡尔斯滕·沃尔泽

梅尔廷·普法伊费尔

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 4 页

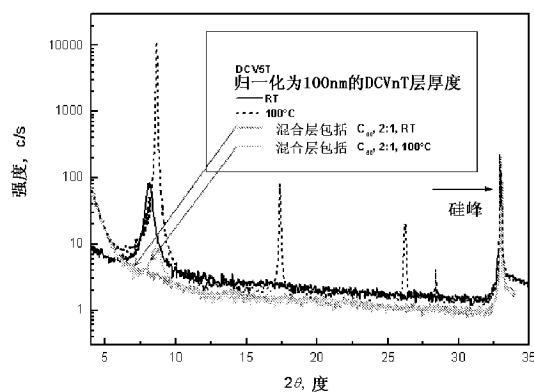
(54) 发明名称

包含倒置的层顺序的光活性元件以及制备所述元件的方法

(57) 摘要

本发明涉及包含有机层的光活性元件,特别是包含光活性 i- 层系统的太阳能电池,光活性 i- 层系统包含至少一个混合层,其中所述混合层包含至少一种给体材料和一种受体材料,并因此形成给体-受体系统。混合层的给体材料和受体材料为非聚合物材料。在真空中,给体材料具有比受体材料的蒸发温度低至少 150℃ 的蒸发温度,并且具有分别有着 n- 层、i- 层、或 p- 层系统的 n-i-p、i-p 或 n-i 结构的倒置层顺序,其中将有机光活性 i- 层系统直接施加到阴极上或电子传导 n- 材料系统上。

DCV5T的XRD膜谱



1. 一种有机光活性元件,包括电极和对电极以及在所述电极之间的至少一个有机光活性 i- 层系统,其特征在于:

(i) 所述光活性 i- 层系统包含至少一个混合层,

(ii) 所述混合层包含至少一种给体材料和一种受体材料,并且所述混合层由此形成给体-受体系统,

(iii) 所述混合层的所述给体材料和所述受体材料为非聚合物材料,

(iv) 在真空中,所述给体材料具有比所述受体材料的蒸发温度低至少 150°C 的蒸发温度,并且

(v) 具有由 n-i-p、i-p 或 n-i 结构组成的倒置的层顺序,每种所述结构由 n-、i- 或 p- 层系统构成,其中将所述有机光活性 i- 层系统直接施加在阴极上或电子传导 n- 材料系统上。

2. 根据权利要求 1 所述的光活性元件,其特征在于所述元件包含由一个或多个层组成的 p- 和 / 或 n- 材料系统。

3. 根据权利要求 1 和 2 中的任一项所述的光活性元件,其特征在于所述 p- 和 / 或 n- 材料系统包含一个或多个掺杂的宽禁带层,所述掺杂的宽禁带层在小于 450nm 波长范围内具有吸收最大值。

4. 根据前述权利要求中的任一项所述的光活性元件,其特征在于在活性系统中形成用于扩大入射光的光路的光阱。

5. 根据权利要求 4 所述的光活性元件,其特征在于所述光阱被实现为掺杂的宽禁带层具有相对于 i- 层的光滑界面和相对于接触的周期性微结构界面。

6. 根据权利要求 4 所述的光活性元件,其特征在于所述光阱通过如下事实来实现:所述元件构建在周期性微结构的衬底上,并且通过使用掺杂的宽禁带层确保所述元件的均匀功能,也就是在整个区域上电场的均匀分布以及无短路的接触连接。

7. 根据前述权利要求中的任一项所述的光活性元件,其特征在于所述元件包含在第一电子传导层(n- 层)和位于所述衬底上的所述电极之间的 p- 掺杂层,从而含有 pnip 或 pni 结构。

8. 根据前述权利要求中的任一项所述的光活性元件,其特征在于所述元件包含在所述光活性 i- 层和位于所述衬底上的所述电极之间的 p- 掺杂层,从而含有 pip 或 pi 结构,其中所述额外的 p- 掺杂层具有处于所述 i- 层的电子传输能级之下的、至多 0.4eV 但优选小于 0.3eV 的费米能级。

9. 根据前述权利要求中的任一项所述的光活性元件,其特征在于所述元件包含在所述 p- 掺杂层和所述对电极之间的 n- 层系统,从而含有 nipn 或 ipn 结构。

10. 根据前述权利要求中的任一项所述的光活性元件,其特征在于所述元件包含在所述光活性 i- 层和所述对电极之间的 n- 层系统,从而含有 nin 或 in 结构,其中所述额外的 n- 掺杂层具有处于所述 i- 层的空穴传输能级之上的、至多 0.4eV 但优选小于 0.3eV 的费米能级。

11. 根据前述权利要求中的任一项所述的光活性元件,其特征在于所述元件包含 n- 层系统和 / 或 p- 层系统,从而含有 pnipn、pnin、pipn 或 p-i-n 结构。

12. 根据权利要求 7 至 11 中的任一项所述的光活性元件,其特征在于所述额外的 p- 材料系统和 / 或所述额外的 n- 材料系统包含一个或多个掺杂的宽禁带层。

13. 根据前述权利要求中的任一项所述的光活性元件,其特征在于所述元件还包含其它 n- 层系统和 / 或 p- 层系统,从而含有例如 npnnpn、pnipnp、nnpipnp、pnnpipnpn 或 pnnpnpnnpnpnpn 结构。

14. 根据权利要求 13 所述的光活性元件,其特征在于所述其它 p- 材料系统和 / 或所述其它 n- 材料系统中的一个或多个包含一个或多个掺杂的宽禁带层。

15. 根据前述权利要求中的任一项所述的光活性元件,其特征在于所述元件为由 nip、ni、ip、pnip、pni、pip、nipn、nin、ipn、pnipn、pnin 或 pipn 结构的组合构成的叠层或多重电池。

包含倒置的层顺序的光活性元件以及制备所述元件的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含有机层的光活性元件,更特别地是根据权利要求 1 的前序所述的太阳能电池。

背景技术

[0002] 自从 1986 年由 Tang 等人 [C. W. Tang 等人, Appl. Phys. Lett. 48, 183 (1986)] 展示第一个具有约百分之几效率的有机太阳能电池以来,已经大量地研究有机材料用于各种电子和光电子元件。有机太阳能电池由一系列包含有机材料的薄层组成(通常 1nm 至 1 μ m),有机材料优选通过在真空中气相沉积或通过从溶液旋转涂覆而施用。电接触连接可由金属层、透明导电氧化物(TCO)和/或透明导电聚合物(PEDOT-PSS、PANT)来实现。

[0003] 太阳能电池将光能转换成电能。在这种情况下,术语光活性同样表示光能向电能的转换。与无机太阳能电池形成对比,在有机太阳能电池中,光不直接产生自由载荷子,而是首先形成激子,也就是说电中性激发态(结合的电子-空穴对)。只有在第二步中,这些激子分离成自由载荷子,然后自由载荷子导致电流流动。

[0004] 这种有机基元件胜过常规无机基元件(诸如硅、砷化镓的半导体)的优点是在某些情况下极高的吸光系数(高达 $2 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$),因此能够在材料和能源方面以少的费用来制备非常薄的太阳能电池。另外技术方面包括低成本、在塑料膜上制备柔性大面积元件的可能性,以及有机化学的变化几乎不受限制的可能性和不受限制的可用性。

[0005] 已经在文献中提出的有机太阳能电池的一种可能的实现包含具有如下层结构的 pin 二极管 [Martin Pfeiffer, “有机真空沉积染料层的受控掺杂:基础和应用”(“Controlled doping of organic vacuum deposited dye layers: basic and applications”, 德累斯顿工业大学博士论文 (PhD thesis Tu-Dresden), 1999)]:

[0006] 0. 载体,衬底,

[0007] 1. 底接触,通常透明,

[0008] 2. p- 层,

[0009] 3. i- 层,

[0010] 4. n- 层,

[0011] 5. 顶接触。

[0012] 在这种情况下,n 和 p 分别表示 n- 型和 p- 型掺杂,其在热平衡状态下分别导致自由电子和空穴密度增加。然而,仅考虑材料属性(例如,不同的移动性),考虑到未知杂质(例如来自在层制备期间的合成、分解或反应产物的残留物),或考虑到环境的影响(例如相邻层、未扩散的金属或其它有机材料、从环境大气中掺杂的气体),也可能 n- 层和 p- 层名义上无掺杂并且分别优选具有 n- 导电和优选 p- 导电属性。从这个意义上来说,这种类型的层主要应该被理解为传输层。相反,指定的 i- 层表示名义上无掺杂的层(本征层)。在这种情况下,一个或多个 i- 层能够组成包含一种材料或者包含两种材料的混合物的层(所谓的内渗透网络或本体异质结;M. Hiramoto 等人, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2006, 444, 第

33-40 页)。入射光经由透明底接触在 i- 层中或在 n-/p- 层中产生激子(结合的电子-空穴对)。所述激子仅可通过非常高的电场或在合适的界面上分离。在有机太阳能电池中不能获得足够高的场,从而对于有机太阳能电池的所有有希望的方案都基于在光活性界面上激子分离。通过扩散激子穿过这种活性界面,在活性界面电子和空穴相互分离。在这种情况下,将吸收电子的材料称为受体,并将吸收空穴的材料称为给体。分离界面可位于 p-(n-) 层和 i- 层之间或位于两个 i- 层之间。在太阳能电池构建的电场中,然后可将电子传输到 n- 区域并将空穴传输到 p- 区域。优选地,传输层是具有大的带隙(宽禁带)的透明或几乎透明的材料,诸如在例如 WO 2004083958 中描述的。在这种情况下,术语宽禁带材料表示吸收最大值在小于 450nm,优选小于 400nm 波长范围内的材料。

[0013] 因为光总是首先产生激子,还没有产生自由载荷子,激子以很少的复合扩散到光活性界面对有机太阳能电池起到重要作用。为了对光电流产生贡献,因此,在良好的有机太阳能电池中,为了能够利用光的主要部分,激子扩散长度必须显著超过光的典型穿透深度。结构完善并考虑化学纯度的有机晶体或薄层确实满足该标准。然而,对于大规模应用,不可能使用单晶有机材料并且仍然非常难以预期结构上足够完善的多层的制备。

[0014] 如果 i- 层是混合层,则仅由元件之一或者由两个元件来承担光吸收的任务。混合层的优点在于产生的激子在到达它们分离的域边界之前仅需覆盖非常短的路径。电子和空穴分别在相应材料中分开传输。因为在混合层中材料到处互相接触,在这种概念的情况下重要的是分离的电荷在相应材料中具有长寿命并且对于两种载荷子存在从每个位置朝向相应接触的封闭的渗流路径。

[0015] US 5,093,698 公开了一种有机材料的掺杂。通过混合受体类或给体类掺杂物质,在层中的平衡载荷子浓度增加并且电导率增加。根据 US 5093,698,在电致发光元件中将掺杂的层用作在相对于接触材料的界面处的注入层。类似的掺杂方法对太阳能电池也同样适合。

[0016] 文献公开了实现光活性 i- 层的各种可能性。因此光活性 i- 层可以为双层(EP0000829)或混合层(Hiramoto, Appl. Phys. Lett. 58,1062(1991))。双层和混合层的组合也是已知的(Hiramoto, Appl. Phys. Lett. 58,1062(1991);US 6,559,375)。同样已知混合比率在混合层的不同区域中不同(US 20050110005),或混合比率渐变。

[0017] 另外由文献中已知光活性混合层可部分地以晶体形式存在(Hiramoto, 分子晶体和液晶(MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS),444,30-40(2006))。在这种情况下,结晶度可以通过在气相沉积期间选择衬底温度而改变。增加的衬底温度通常导致较高的结晶率和较大的晶粒。或者,在层制备之后,也可使元件经受升温(Peuman, 自然(Nature),425,158(2003))。这种工艺通常同样导致结晶度增加。影响有机混合层结构的另一可能性在于使用有机气相沉积技术(OVPD)(Rusu, 固体薄膜(Thin Solid Films),516,7160-7166(2008);Rusu, 可再生能源(Renewable Energy),33,254-258(2008);Yang, 自然材料(Nature Materials),4,37-41,(2005))。在此,有机材料在气流中蒸发。然后气流携带分子到衬底。通过选择各种参数,能够影响沉积层和混合层的结构。

[0018] 另外,文献公开了具有 ip 结构的太阳能电池(Drechsel, Org. Electron., 5, 175(2004);J. Drechsel, Synthet. Metal., 127,201-205(2002))。在此,光活性混合层为包含 ZnPc 和 C60 的混合层。这两种材料具有非常相似的蒸发温度。因此,在这个系统中未出

现如下所述的问题,从而本发明的内容不受其影响。

[0019] 另外,从文献(Hiramoto, Chem. Lett., 1990, 327(1990); DE 102004014046)中已知叠层(tandem)和多重(multiple)太阳能电池。

[0020] 在非聚合物有机材料,所谓的小分子的情况下,真空中的蒸发温度与分子间相互作用密切相关。如果所述相互作用高度明显,则这导致蒸发温度增加。

[0021] 在本发明的含义内,术语蒸发温度理解为表示对给定的蒸发器几何形状(参考:圆形开口(直径1cm)的源距离垂直安装其上的衬底30cm)和 10^{-4} 至 10^{-10} 毫巴范围内的真空,实现在衬底处0.1nm/s的气相沉积速度所需要的温度。在这种情况下,是否是狭义的蒸发(从液相转移到气相),或在这种情况下涉及升华并不重要。

[0022] 在通过气相沉积形成层的过程中,因此,优选出现那些层内分子间相互作用最大化的结构,使得在层表面避免了可进入较大相互作用的界面。

[0023] 在混合层的情况下,其具有相对弱相互作用力的元件优选地堆积在表面上的效果,也就是说,在层形成期间该元件在一定程度上“漂浮”。在分子之间具有相对弱的相互作用力的材料通常具有低熔点(例如小于100°C)或低玻璃转变温度(例如小于150°C)的特征。

[0024] 若“更弱的相互作用元件”为混合层的给体元件,则尤其是在加热的衬底上生长期间或在随后的热处理期间,往往在表面上产生非常薄的层(即至少一个单层),其组成几乎不含给体材料。这种分离或“漂浮”也可以经由其它工艺而产生或支持,例如溶剂处理(在层制备期间或之后)或通过借助于有机气相沉积(OPVD)而沉积层的方法。因此,“漂浮”的给体元件的单层具有较差的电子传输属性并且在pin结构情况下阻碍光致电子传输离开的过程。相反,在该方向中可能光致空穴传输离开没有任何问题,因为,毕竟,给体元件是优选的空穴传输材料。

[0025] 上述问题在给体材料在真空中具有比受体材料的蒸发温度低至少150°C的蒸发温度时更易出现。然而,甚至在蒸发差别在100°C或更小的情况下,也完全可能发生“漂浮”。

[0026] 除少数例外之外,构建在文献中描述的由非聚合物有机分子,所谓的小分子真空沉积而制成的有机太阳能电池(Drechsel, Org. Electron., 5, 175(2004); J. Drechsel, Synthet. Metal., 127, 201-205(2002)),从而其上沉积了有机层的所谓底接触形成正极(如果该结构包含唯一的空穴导电或p-掺杂层,则后者邻接底接触)。正极一般为透明导电氧化物(通常为铟锡氧化物,简称为ITO;然而,其也可以为ZnO:Al),但其也可以为金属层或包含导电聚合物的层。在沉积包含光活性混合层的有机层系统后,沉积通常是金属的阴极。

[0027] 在此,指定为非倒置的这种结构具有在光活性混合层中形成的空穴必须向衬底(正极)运输,而光致电子必须沿阴极方向移出衬底的结果。然而如上所述,如果在混合层的沉积或后处理期间发生给体元件的“漂浮”,则这是成问题的。

[0028] 混合层的生长发生得越接近热平衡,则越发得显现该问题。因此,在接近热平衡的生长期间在量上提高的有序性(order)的优点(替代非晶结构的纳米晶体,见M. Hiramoto等人, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2006, 444, 第33-40页; M. Rusu等人, 固体薄膜(Thin Solid Film), 2008, 516, 第7160至7166页)因此被界面处增加的问题所抵消。

[0029] 在给体-受体组合的情况下,其中在混合层中发生给体材料至少部分“漂浮”,所

述问题因此在于在混合层中获得好的有序性,并同时在混合层的界面上不遭受传输问题。

发明内容

[0030] 因此本发明是基于提供一种克服上述缺点的光活性元件的目的并且在这种情况下具有元件增加的效率和尽可能改善的寿命。本发明的另一目的是提供用于制备这种光活性元件的方法。

[0031] 通过根据权利要求 1 所述的光活性元件来实现该目的。在从属权利要求中具体说明了有利的实施例。

[0032] 根据本发明,通过采用倒置的层顺序来实现该目的,其中在阴极上发生沉积(n^- 侧在底部,例如 $n-i-p$ 结构)并且光致电子因此必须沿朝向衬底的方向离开混合层,并且光致电子向对电极的方向离开混合层,二者都是可能的并且没有任何问题。

[0033] 在此假定的少数单层的“漂浮”的问题实际上不可能使用现今的方法在光谱上证明。因此,到目前为止本领域技术人员没有认识到该问题并且到目前为止没有考虑到如在此提出的对该问题的解决方案。

[0034] 本发明的一个优选实施例以有机 nip 太阳能电池或有机 $nipn$ 叠层太阳能电池或 nip 多重太阳能电池形式存在,如在 WO 2004083958 中给出的。

[0035] 对于上述倒置的结构($n-i-p$ 、 $i-p$ 或 $n-i$ 结构),在位于衬底上的电极和/或对电极的元件中可能出现接触问题:

[0036] 通常,在传统的 $p-i-n$ 结构中,位于衬底上的电极具有到 p^- 层的接触,并且对电极具有到 n^- 层的接触。这些接触运转非常良好,或换句话说,接触系统和接触材料同时优化,从而在此不出现损失。作为倒置结构的可能解决方案,两种新的接触系统电极/ n^- 层和 p^- 层/对电极现在可重新优化(例如通过材料的适当选择或合适的制备条件)。另一种可能的解决方案在于在电极中并入转换接触(pn 或 np),从而重新获得电极/ p^- 层和 n^- 层/对电极的旧式接触系统。出于此目的,可能的结构包括例如 $pnip$ 、 $nipn$ 或 $pnipn$ 。

[0037] 根据本发明元件的另一实施例在于在第一电子传导层(n^- 层)和位于衬底上的电极之间也存在 p^- 掺杂层的事实,从而包含了 $pnip$ 或 pni 结构,其中,优选地通过隧道工艺,使得掺杂优选地选择为足够高从而直接的 pn 接触没有阻碍效应,准确地说,出现低损失的复合。

[0038] 在本发明的另一实施例中, p^- 掺杂层也可存在于光活性 i^- 层和位于衬底的电极之间的元件中,从而包含 pip 或 pi 结构,其中,额外的 p^- 掺杂层具有处于至多 0.4eV,但优选小于 0.3eV 的费米能级,低于 i^- 层的电子传输能级的,从而可发生从 i^- 层进入该 p^- 层的低损失的电子提取。

[0039] 根据本发明的另一实施例在于 n^- 层系统也存在于 p^- 掺杂层和对电极之间的事实,从而包含 $nipn$ 或 ipn 结构,其中,优选地通过隧道工艺,使得掺杂优选地选择为足够高从而直接的 pn 接触没有阻碍效应,准确地说,出现低损失的复合。

[0040] 在另一实施例中, n^- 层系统也可以存在于固有的光活性层和对电极之间的元件中,从而包含 nin 或 in 结构,其中额外的 n^- 掺杂层具有处于至多 0.4eV,但优选小于 0.3eV 的费米能级,高于 i^- 层的空穴传输能级,从而可发生从 i^- 层进入该 n^- 层的低损失的空穴提取。

[0041] 根据本发明元件的另一实施例在于元件包含 n- 层系统和 / 或 p- 层系统的事实, 从而包含 pnipn、pnin、pipn 或 p-i-n 结构, 其在所有情况下具有邻接衬底侧上的光活性 i- 层的层具有比邻接 i- 层且背对衬底的层低的热功函数的特征, 而与传导类型无关, 从而如果不对元件施加外部电压, 则光致电子优选向衬底传输。

[0042] 在本发明的另一实施例中, 多个转换接触串联连接, 从而包含例如 npnnpn、pnipnp、nnpipnp、pnpnipnpn 或 pnpnpnipnpnpn 结构。

[0043] 在如上所述结构的一个优选发展中, 所述结构体现为有机叠层太阳能电池或多重太阳能电池。因此, 所述元件可以是包含 nip、ni、ip、pnip、pni、pip、nipn、nin、ipn、pnipn、pnin 或 pipn 结构的组合的叠层电池, 其中包含至少一个 i- 层的多个独立的组合一个在另一个上堆叠 (交叉组合)。

[0044] 在上述结构的一个特别优选的实施例中, 所述结构体现为 pnipnipn 叠层电池。

[0045] 在这种类型的堆叠电池中特别重要的是各个电池中产生的电流的平衡, 即吸收的光子转换成载荷子的数量的平衡。例如在对于混合层情况具有两个不同吸收系统的 pinpin 叠层电池的情况下, 如果出现上述“漂浮”问题, 并且如果所述混合层由此产生较少的电流或具有较差的填充因子并且由此极大削弱了叠层太阳能电池的属性 (较弱的部分电池以其较低的生成电流或较差的填充因子 (FF)) 限制了整个元件, 换句话说, 其它部分电池, 也不能再实现其电势), 则根据本发明通过变为倒置的 nipnip 结构或上述另一结构来解决该问题。

[0046] 在本发明的另一实施例中, 在叠层或多重电池的情况下, 在加热的衬底 (优选在 70°C 至 140°C 之间上) 制备特定数量的 i- 混合层, 并且当衬底在较低温度 (优选小于 60°C) 或室温时制备其余 i- 混合层。在这种情况下, 也可以通过交替加热并再次冷却衬底, 交替地在加热的衬底上和在较低温度或室温下制备 i- 混合层。

[0047] 在另一实施例中, 有机光活性元件具体体现为具有电极和对电极以及至少一个在电极之间的有机光活性 i- 层系统的有机太阳能电池。这种光活性 i- 层系统包含至少一个由给体材料和受体材料组成的混合层, 其形成给体 - 受体系统。混合层的给体和受体材料包含非聚合物材料, 即所谓的小分子。另外, 在真空中给体材料具有比受体材料的蒸发温度低至少 150°C 的蒸发温度。有机太阳能电池具有倒置层顺序。倒置层顺序可以形成成为 n-i-p、i-p 或 n-i 结构, 分别包含于 n-、i- 或 p- 层系统中, 其中将光活性 i- 层系统直接施加在阴极上或在电子传导 n- 材料系统上。

[0048] 在另一实施例中, 混合层中的受体材料至少部分以晶体形式存在。

[0049] 在另一实施例中, 混合层中的给体材料至少部分以晶体形式存在。

[0050] 在另一实施例中, 混合层中的受体材料和给体材料均至少部分以晶体形式存在。

[0051] 在另一实施例中, 受体材料在大于 450nm 波长范围内具有吸收最大值。

[0052] 在另一实施例中, 给体材料在大于 450nm 波长范围内具有吸收最大值。

[0053] 在另一实施例中, 除了提及的混合层之外, 光活性 i- 层系统也包含的其它光活性的单独层或混合层。

[0054] 在另一实施例中, n- 材料系统由一个或多个层组成。

[0055] 在另一实施例中, p- 材料系统由一个或多个层组成。

[0056] 在另一实施例中, n- 材料系统包含一个或多个掺杂的宽禁带层。在这种情况下,

术语宽禁带层定义了在小于 450nm 波长范围内具有吸收最大值的层。

[0057] 在另一实施例中, p- 材料系统包含一个或多个掺杂的宽禁带层。

[0058] 在另一实施例中, 在活性系统中形成扩大入射光光路的光阱。

[0059] 在另一实施例中, 光阱被实现为掺杂的宽禁带层具有相对于 i- 层光滑的界面和相对于接触周期性微结构的界面。

[0060] 在另一实施例中, 光阱通过如下事实来实现: 元件在周期性微结构衬底上构建, 并且通过使用掺杂的宽禁带层确保元件的均匀功能, 换句话说, 无短路的接触-、连接以及在整个区域上电场的均匀分布。超薄元件具有在构建的衬底上形成局部短路的增加的风险, 从而整个元件的功能性最终受到这种明显的不均匀性的损害。通过使用掺杂的传输层来降低这种短路的风险。

[0061] 在另一实施例中, 元件包含在第一电子传导层 (n- 层) 和位于衬底上的电极之间的 p- 掺杂层, 从而包含 pnip 或 pni 结构。

[0062] 在另一实施例中, 元件包含在光活性 i- 层和位于衬底上的电极之间的 p- 掺杂层, 从而包含 pip 或 pi 结构, 其中额外的 p- 掺杂层具有处于至多 0.4eV, 但优选小于 0.3eV 的费米能级, 低于 i- 层的电子传输能级。

[0063] 在另一实施例中, 元件包含在 p- 掺杂层和对电极之间的 n- 层系统, 从而包含 nipn 或 ipn 结构。

[0064] 在另一实施例中, 元件包含在光活性 i- 层和对电极之间的 n- 层系统, 从而包含 nin 或 in 结构, 其中额外的 n- 掺杂层具有处于至多 0.4eV, 但优选小于 0.3eV 的费米能级, 高于 i- 层的空穴传输能级。

[0065] 在另一实施例中, 元件包含 n- 层系统和 / 或 p- 层系统, 从而包含 pnipn、pnin、pipn 或 p-i-n 结构。

[0066] 在另一实施例中, 额外的 p- 材料系统和 / 或额外的 n- 材料系统包含一个或多个掺杂的宽禁带层。

[0067] 在另一实施例中, 元件还包含其它 n- 层系统和 / 或 p- 层系统, 从而包含例如 npnipn、pnipnp、npnipnp、pnpnipnpn 或 pnpnpnipnpnpn 结构。

[0068] 在另一实施例中, 其它 p- 材料系统和 / 或其它 n- 材料系统的一个或多个包含一个或多个掺杂的宽禁带层。

[0069] 在另一实施例中, 元件还包含其它 n- 层系统和 / 或 p- 层系统, 从而包含例如 npnipn、pnipnp、npnipnp、pnpnipnpn 或 pnpnpnipnpnpn 结构。

[0070] 在另一实施例中, 其它 p- 材料系统和 / 或其它 n- 材料系统的一个或多个包含一个或多个掺杂的宽禁带层。

[0071] 在另一实施例中, 元件为叠层或多重结构。

[0072] 在另一实施例中, 元件为包含 nip、ni、ip、pnip、pni、pip、nipn、nin、ipn、pnipn、pnin 或 pipn 结构的组合的叠层电池。

[0073] 在另一实施例中, 所用有机材料为小分子。在本发明含义内, 术语小分子理解是指可以蒸发并因此沉积在衬底上的单体。

[0074] 在另一实施例中, 有机材料至少部分为聚合物, 但至少一个光活性 i- 层由小分子形成。

[0075] 在另一实施例中,受体材料是来自富勒烯或富勒烯衍生物(优选 C60 或 C70)或 PTCDI 衍生物(萘-3,4,9,10-双(二甲酰亚胺)衍生物)的组的材料。

[0076] 在另一实施例中,给体材料为低聚物,特别是根据 WO2006092134 的低聚物、卟啉衍生物、并五苯衍生物或萘衍生物,诸如 DIP(二-茚并萘)、DBP(二-苯并萘)。

[0077] 在另一实施例中,p-材料系统包含 TPD 衍生物(三苯胺-二聚物)、螺环化合物,诸如螺吡喃、螺噁嗪、MeO-TPD(N,N,N',N'-四(4-甲氧苯基)联苯胺)、二-NPB(N,N'-二苯基-N,N'-双(N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-(1,1'-二苯基)-4,4'-二胺))、MTDATA(4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯胺基)三苯胺)、TNATA(4,4',4''-三(N-(1-萘基)-N-苯胺基)三苯胺)、BPAPF(9,9-双{4-[二-(对二苯基)氨基苯基]}芴)、NPAPF(9,9-双[4-(N,N'-双萘-2-基氨基)苯基-9H-芴]、螺-TAD(2,2',7,7'-四(二苯胺)-9,9'-螺二芴)、PV-TPD(N,N-二4-2,2-二苯基乙烯-1-基苯基-N,N-二4-甲基苯基苯基联苯胺)、4P-TPD(4,4'-双(N,N-二苯氨基)四苯),或在 DE102004014046 中描述的 p-材料。

[0078] 在另一实施例中,n-材料系统包含富勒烯,诸如 C60、C70;NTCDA(1,4,5,8-萘四羧酸二酐)、NTCDI(萘四羧酸二酰亚胺)或 PTCDI(萘-3,4,9,10-双(二甲酰亚胺))。

[0079] 在另一实施例中,p-材料系统包含 p-掺杂体,其中所述 p-掺杂体为 F4-TCNQ,如在 DE10338406、DE10347856、DE10357044、DE102004010954、DE102006053320、DE102006054524 和 DE102008051737 中描述的 p-掺杂体,或过渡金属氧化物(VO、WO、MoO 等)。

[0080] 在另一实施例中,n-材料系统包含 n-掺杂体,其中所述 n-掺杂体为 TTF 衍生物(四硫富瓦烯衍生物)或 DTT 衍生物(并三噻吩),如在 DE10338406、DE10347856、DE10357044、DE102004010954、DE102006053320、DE102006054524 和 DE102008051737 中描述的掺杂体,或者 Cs、Li 或 Mg。

[0081] 在另一实施例中,一个电极体现为透射率>80%的透明形式,并且另一个电极体现为反射率>50%的反射形式。

[0082] 在另一实施例中,元件体现为具有 10-80%的透射率半透明形式。

[0083] 在另一实施例中,电极由以下材料组成:金属(例如 Al、Ag、Au 或其组合)、导电氧化物,特别是 ITO、ZnO:Al 或某些其它 TCO(透明导电氧化物)、导电聚合物,特别是 PEDOT/PSS 聚(3,4-乙烯二氧噻吩)聚(苯乙烯磺酸)或 PANI(聚苯胺),或这些材料的组合。

[0084] 在另一实施例中,所用有机材料具有低熔点,优选小于 100℃。

[0085] 在另一实施例中,所用有机材料具有低玻璃转变温度,优选小于 150℃。

[0086] 在另一实施例中,所用有机材料具有多个晶相,并且具有与沉积期间衬底的温度或随后的热处理温度类似(+/-30℃)的相变温度。热处理理解为是指加热固体至低于熔点的温度。这发生相对长的时间(几分钟到高达几天),在其过程中补偿了结构缺陷并且在短程序和长程序方面改善了晶体结构。从而避免了用于设置晶体结构的熔融和极其缓慢的冷却的过程。

[0087] 在另一实施例中,通过有机气相沉积法(OVPD)沉积混合层。

[0088] 在另一实施例中,在优选具有大于 80℃温度的加热的衬底上沉积混合层。

[0089] 在另一实施例中,在沉积后使混合层经历热处理,其中热处理温度高于沉积期间

衬底温度至少 20℃。

[0090] 在另一实施例中,在制备期间或之后用溶剂蒸发处理混合层。

[0091] 在另一实施例中,在叠层或多重电池中,在加热的衬底(优选在 70℃至 140℃之间)上制备特定数量的 i- 层,并且当衬底在较低温度(优选小于 60℃)或室温时制备其余 i- 层。

附图说明

[0092] 下面将基于示例性实施例更彻底地解释本发明。在相关附图中:

[0093] 图 1 示出(在 Si100 上的)DVC5T 膜上的 X- 射线衍射测量(XRD)示意图,

[0094] 图 2 示出具有在 90℃衬底温度和室温下制备的混合层 DCV5T:C60 的 pin 太阳能电池的电流-电压特性曲线,

[0095] 图 3 示出具有在 90℃衬底温度和室温下制备的混合层 DCV5T:C60 的 nip 太阳能电池的电流-电压特性曲线,

[0096] 图 4 示出具有在 90℃衬底温度下制备的混合层 DCV5T:C60 的 mip 太阳能电池的电流-电压特性曲线,

[0097] 图 5 示出具有在室温下制备的有着不同层厚度的混合层 DCV5T:C60 的 mip 太阳能电池的电流-电压特性曲线,

[0098] 图 6 示出具有在 90℃衬底温度下制备的有着不同层厚度的混合层 DCV5T:C60 的 mip 太阳能电池的电流-电压特性曲线,

[0099] 图 7 示出具有混合层 ZnPc:C60 和 DCV5T:C60 的 pnipnipn 叠层电池的电流-电压特性曲线,其中分别在 30℃和 90℃的衬底温度下制备所述混合层。

具体实施方式

[0100] 示例性实施例 a)

[0101] 检测在 90℃衬底温度下制备的混合层 DCV5T:C60 的结晶度:

[0102] 图 1 示出(Si100 上的)DVC5T 膜上的 X- 射线衍射测量(XRD)。纯 DCV5T 层(α , α' -双(2,2-二氰乙烯基)五噻吩层)(虚线和深色实线)分别在 8.15°和 8.65°呈现出峰。与在室温下沉积的样品(RT;深色实线)相比,在通过气相沉积施加到加热的衬底(100℃)上的样品(虚线)的情况下,峰明显较高。由此在 100℃样品的情况下显著提高了有序性和结晶度。在混合层包含 C60 的情况下,结晶度极大地下降。在 RT(RT=室温)下混合层的光谱完全没有呈现出峰。通过在 100℃的加热的衬底上的气相沉积,也可在混合层中再次获得结晶度,尽管还未到达如单独层这样良好的程度,其原因是在此仅出现一个峰。为了更好的区分,所制备的两种混合层的曲线图通过箭头标记到相应的衬底温度。

[0103] 示例性实施例 b)

[0104] 在另一示例性实施例中,在图 2 中使用具有 ITO/p-HTL/HTL/DCV5T:C60/ETL/n-ETL/Al 结构的 pin 太阳能电池。首先在 90℃衬底温度下(虚特性曲线,浅色和深色特性曲线),然后在室温(30℃;实特性曲线,浅色和深色特性曲线)下制备混合层 DCV5T:C60。

[0105] 使用的缩写如下定义:

[0106] ETL:电子传输层

[0107] HTL :空穴传输层

[0108] n-ETL :n- 掺杂的电子传输层

[0109] p-HTL :p- 掺杂的空穴传输层

[0110] 可以清楚的看到在 90℃下制备的太阳能电池具有差的填充因子。尽管在此混合层 DCV5T:C60 具有较高的结晶度,但这不产生较好的元件,反而甚至产生较差的元件。原因是来自混合层的电子的传输问题:在混合层 DCV5T:C60 和覆盖的 C60 层之间,形成了包含 DCV5T 的非常薄的层(大概只有一个或几个单层的厚度),其阻碍了电子传输离开的过程。通过将 pin 结构翻转并使用 nip 结构来解决这个问题。

[0111] 示例性实施例 c)

[0112] 在另一示例性实施例中,在图 3 中使用具有 ITO/n-ETL/ETL/DCV5T:C60/HTL/p-HTL/Au 结构的 nip 太阳能电池。首先在 90℃衬底温度下(虚特性曲线,浅色和深色特性曲线),然后在室温(30℃;实特性曲线,浅色和深色特性曲线)下制备混合层 DCV5T:C60。

[0113] 在 90℃衬底温度下制备的太阳能电池具有较高的短路电流和较高的填充因子的特性。其原因是混合层 DCV5T:C60 的增加的结晶度。在这种情况下在混合层上再次形成的非常薄的 DCV5T 层没有干扰效果,因为其现在位于元件的 p- 侧上。相反,在这种 nip 结构的情况下这种薄的 DCV5T 甚至能够对光电流产生贡献,并且因此一进步改善元件的特性。

[0114] 示例性实施例 d)

[0115] 在另一示例性实施例中,在图 4 中使用具有 ITO/ETL/DCV5T:C60/HTL/p-HTL/Au 结构的 mip 太阳能电池。在 90℃衬底温度下(浅色特性曲线)制备混合层 DCV5T:C60。以 mip 的结构,也可实现具有良好填充因子的良好的元件。

[0116] 示例性实施例 e)

[0117] 在另一示例性实施例中,在图 5 中使用具有不同层厚度的混合层的 ITO/C60/DCV5T:C60/p-BPAPF/p-ZnPc(p- 酞氰化锌)/Au 结构的 mip 太阳能电池。在室温(30℃)下制备混合层 DCV5T:C60。混合层的层厚度为 10nm(实特性曲线,浅色和深色特性曲线)和 20nm(虚特性曲线,浅色和深色特性曲线)。

[0118] 具有较厚混合层的元件并不比具有较薄混合层的元件更好,尽管前者吸收更多光线。原因是在室温下制备的混合层较差的结晶度和在载荷子传输离开时导致的问题。

[0119] 示例性实施例 f)

[0120] 在另一示例性实施例中,在图 6 中使用具有不同层厚度的混合层的 ITO/ETL/DCV5T:C60/HTL/p-HTL/Au 结构的 mip 太阳能电池。在 90℃衬底温度下制备混合层 DCV5T:C60。混合层的层厚度为 10nm(实特性曲线,浅色和深色特性曲线)和 20nm(虚特性曲线,浅色和深色特性曲线)。

[0121] 在这种情况下,具有较厚混合层的元件明显是更好的元件:短路电流变得显著较高并且填充因子仅变得稍微较低,从而具有较厚混合层的元件具有较高的效率。

[0122] 示例性实施例 g)

[0123] 在另一示例性实施例中,在图 7 中使用包含混合层 ZnPc:C60 和 DCV5T:C60 的 pnipnipn 叠层电池,其中分别在 30℃和 90℃衬底温度下施加混合层。叠层电池的结构为 ITO/p-HTL/n-ETL/ETL/ZnPc:C60/p-HTL/n-ETL/ETL/DCV5T:C60/HTL/p-HTL/n-ETL/A1。

[0124] 对于一个太阳能电池(实特性曲线),在 30℃下制备混合层 ZnPc:C60 并且也在

30℃衬底温度下制备 DCV5T:C60。在第二个太阳能电池的情况下（虚特性曲线），相反，在 30℃下制备混合层 ZnPc:C60 而在 90℃衬底温度下制备 DCV5T:C60。可以清楚地看出第二个太阳能电池具有显著较好的填充因子并且因此元件具有明显较好的效率。

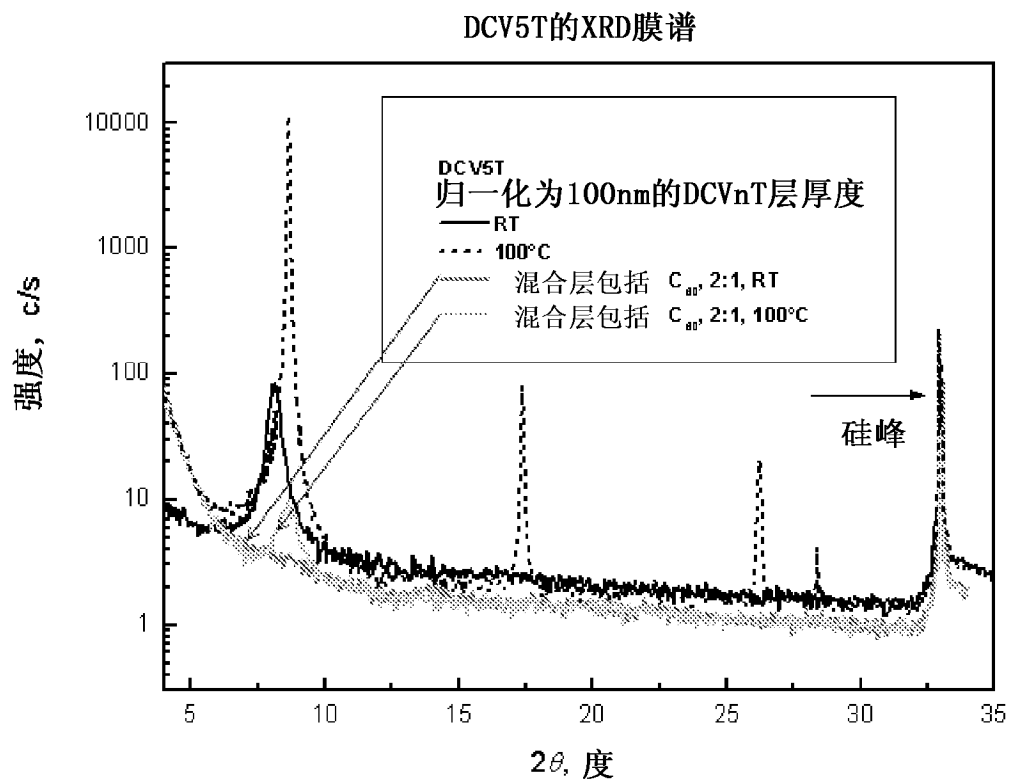


图 1

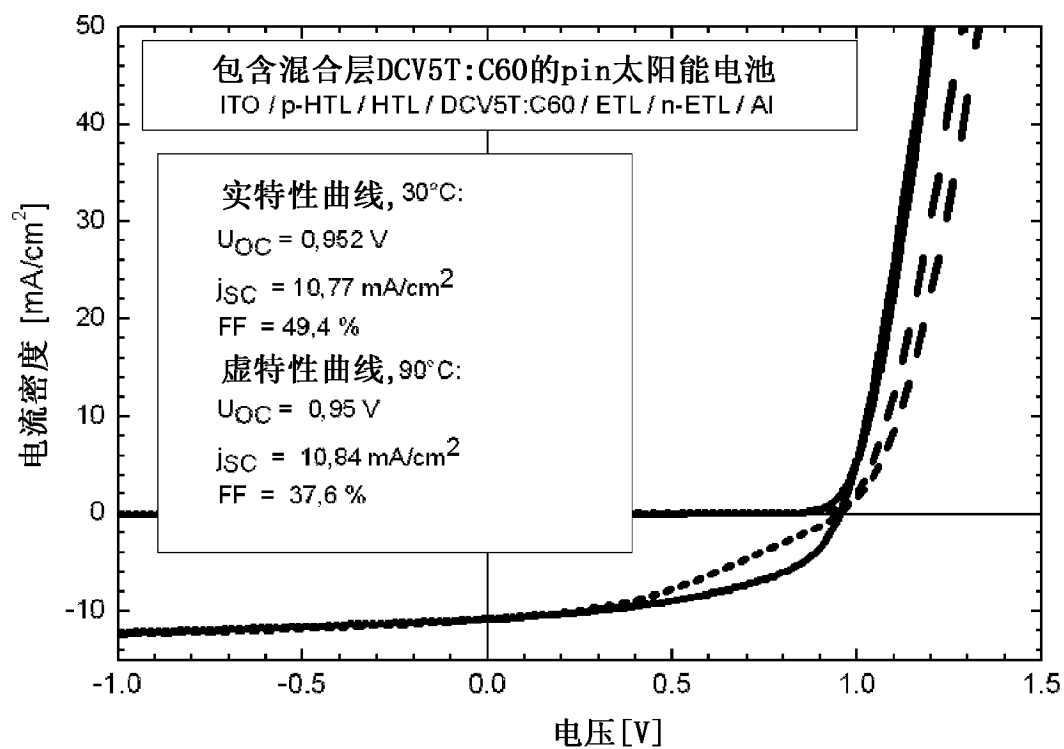


图 2

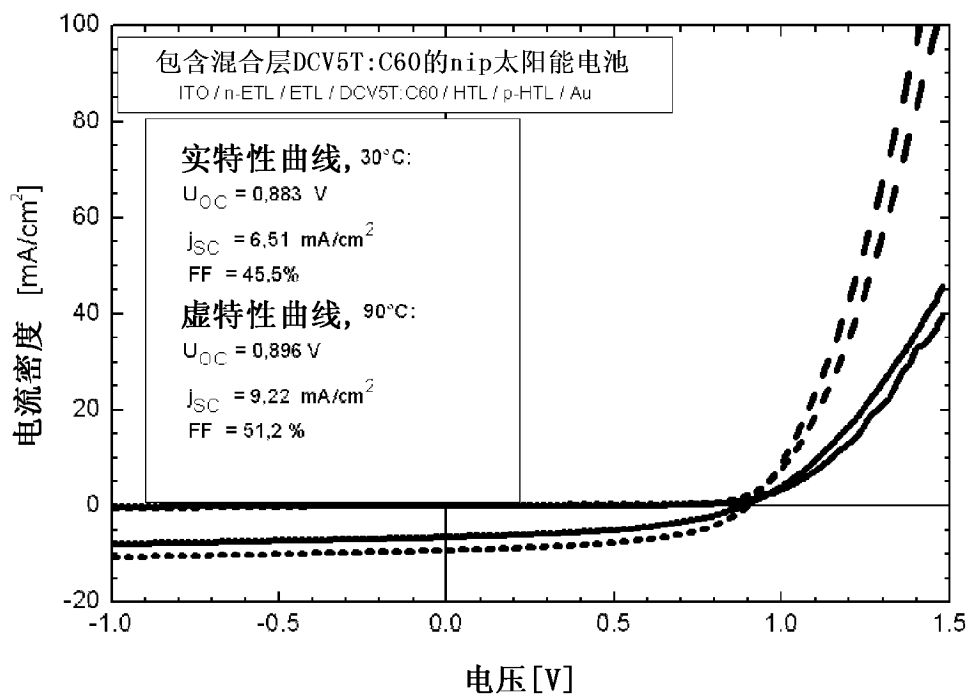


图 3

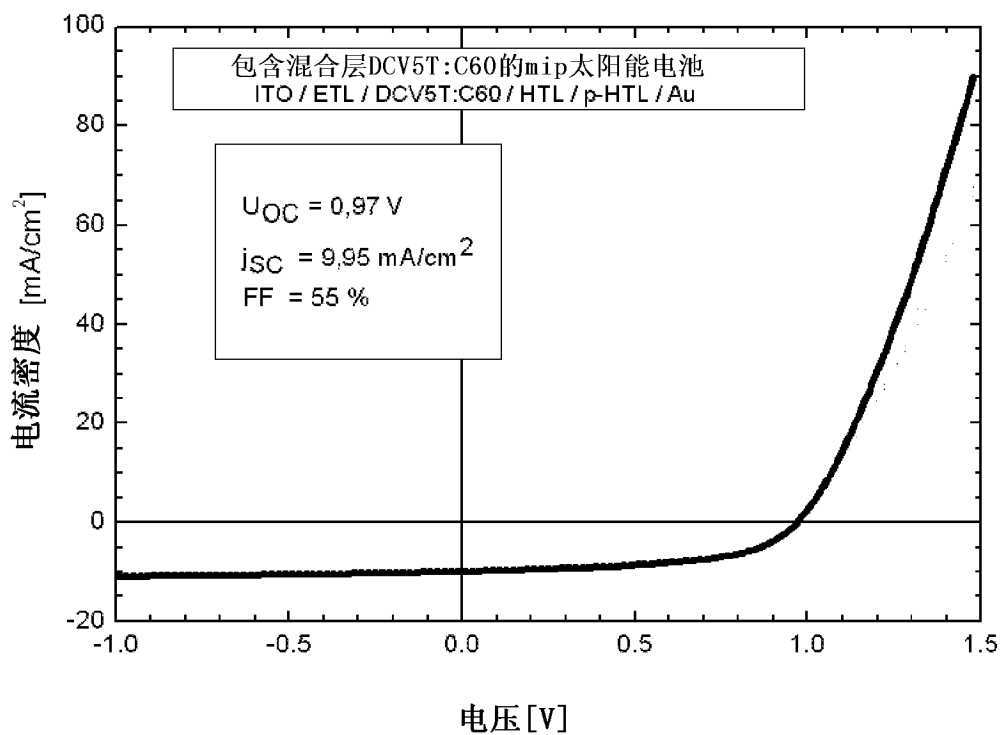


图 4

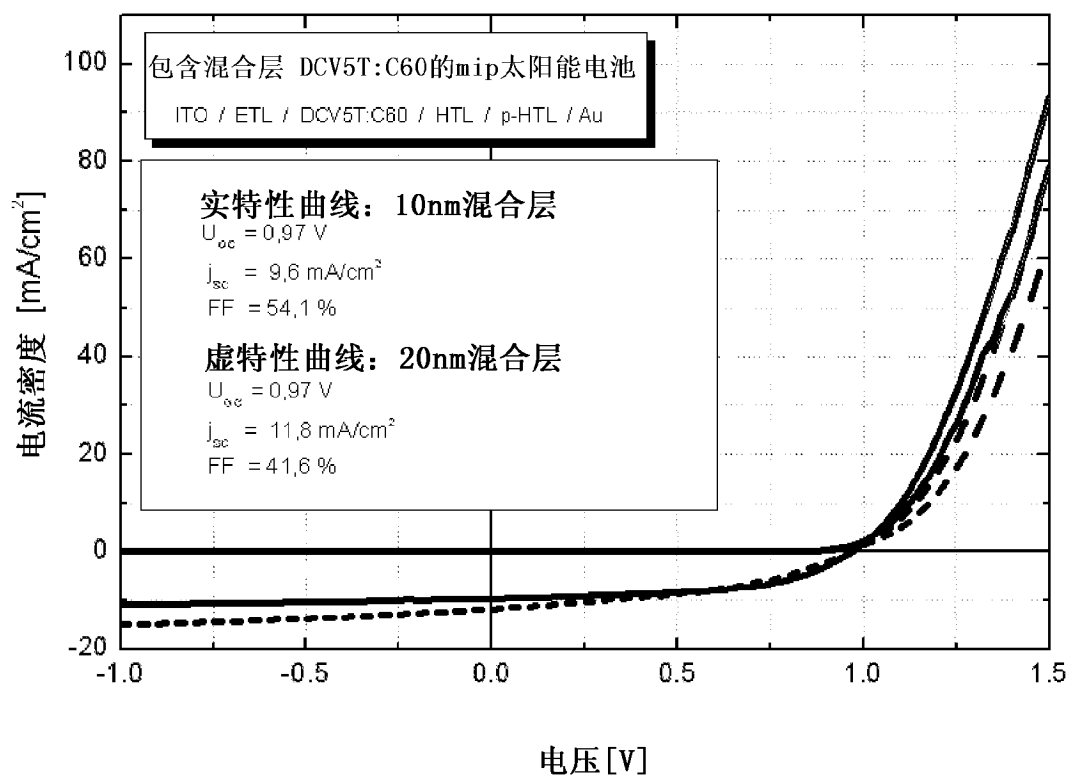


图 5

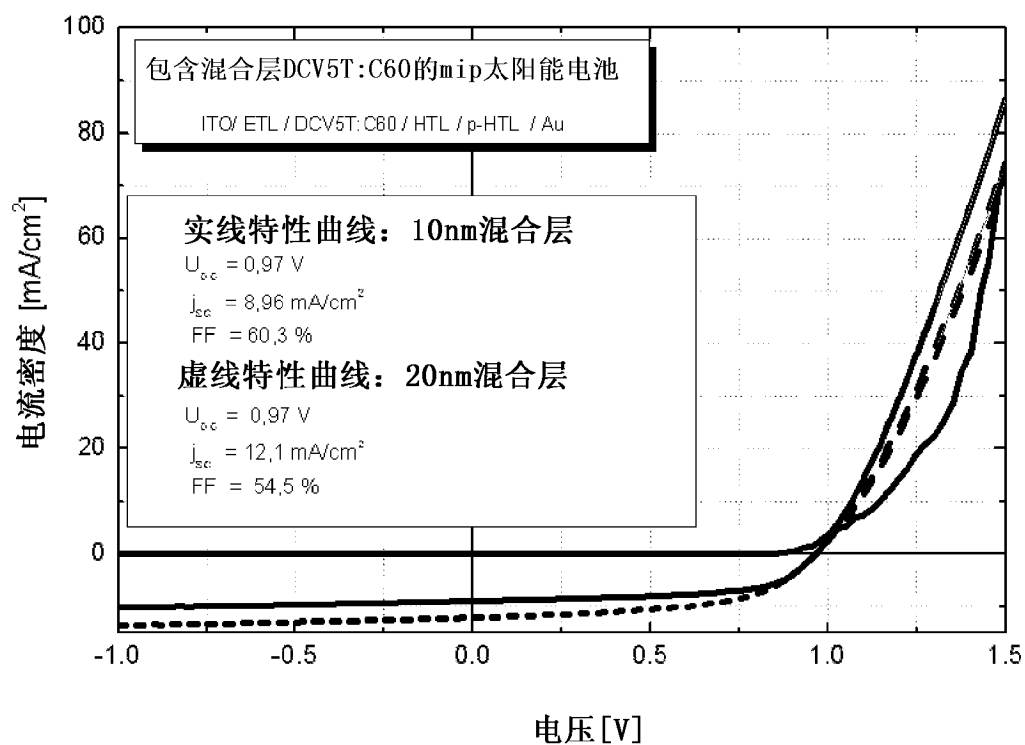


图 6

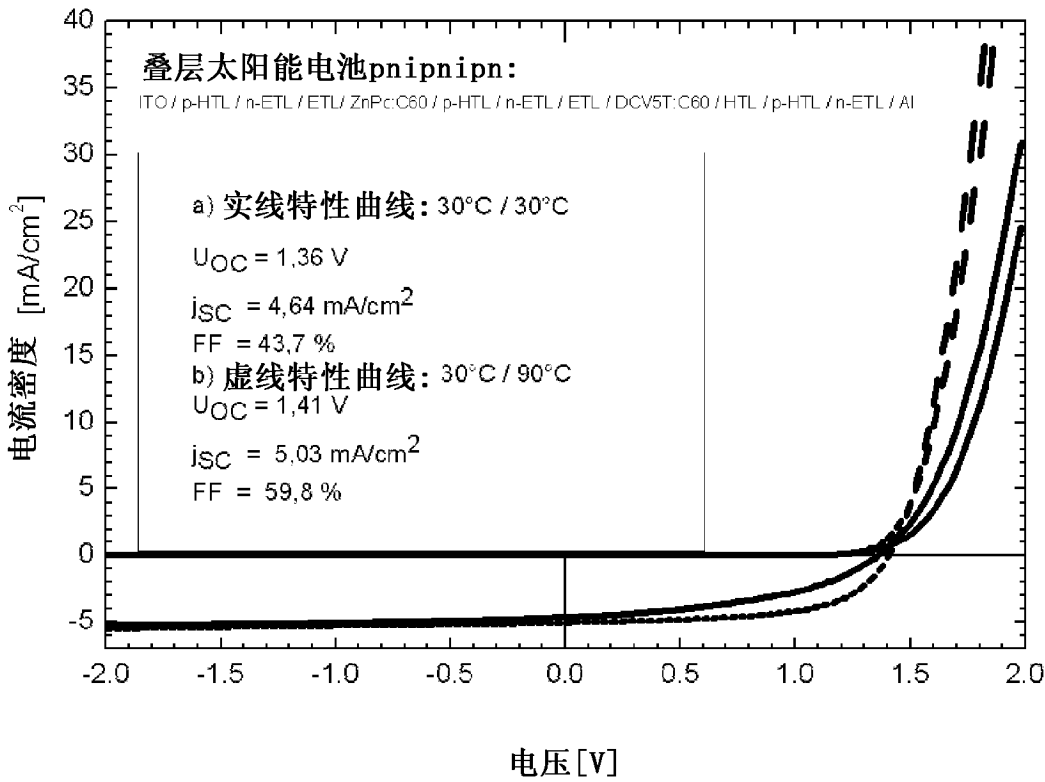


图 7