



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104247069 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 24

(21) 申请号 201280054105. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 11. 01

H01L 51/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/554, 324 2011. 11. 01 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/063063 2012. 11. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/067181 EN 2013. 05. 10

(71) 申请人 密歇根大学董事会

地址 美国密歇根州

申请人 檀国大学校产学协力团

(72) 发明人 史蒂芬·R·福里斯特 佟倬然

李俊焯 赵永珠

(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

权利要求书1页 说明书15页 附图5页

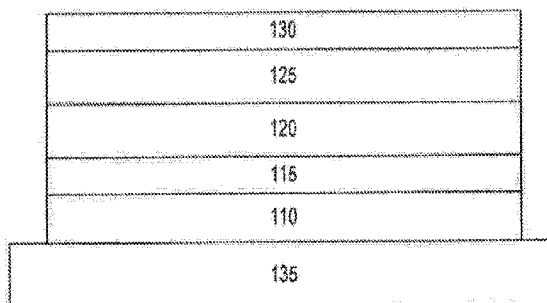
(54) 发明名称

制备有机光敏器件用金属基底的表面的方法

(57) 摘要

本发明公开了制备金属基底的表面的方法。本发明还涉及包括由所述方法制得的金属基底的有机光伏器件。此处还公开了反向光敏器件,其包括具有不锈钢箔片的反射电极(110)、在所述反射电极之上的有机供体受体异质结(115、120)和在所述供体-受体异质结之上的透明电极(130)。

100



1. 制备金属基底的表面的方法,所述方法包括:
  - (a) 将金属基底连结到刚性支撑结构以提供暴露的上表面;
  - (b) 用无机研磨浆机械抛光所述金属基底的暴露的上表面如下的时间,该时间足以降低所述上表面的表面粗糙度;和
  - (c) 在所述上表面上施用有机平滑层以形成具有平整化上表面的金属基底。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述刚性支撑结构包括带、盘或板。
3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中所述带、盘或板包括玻璃、塑料或金属。
4. 根据权利要求 2 所述的方法,其中 (b) 为连续过程且所述刚性支撑结构包括带。
5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在施用所述有机层之前从所述刚性支撑结构除去所述金属基底。
6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中将所述金属基底用石英蜡粘结到所述刚性支撑结构。
7. 根据权利要求 6 所述的方法,该方法还包括在至少一种溶剂中声处理所述金属基底以除去任何残留的石英蜡。
8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中所述至少一种溶剂包括二甲苯。
9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中经由溶液处理施用所述有机平滑层。
10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述有机平滑层包含聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)。
11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述机械抛光进行如下的时间,该时间足以将表面粗糙度降低到低于 20nm。
12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中足以降低表面粗糙度的所述时间为 15 ~ 60 分钟。
13. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述金属基底包含不锈钢。
14. 一种反向光敏器件,其包括:
  - 包括不锈钢箔片的表面处理过的反射电极;
  - 在所述反射电极之上的有机供体-受体异质结;和
  - 在所述供体-受体异质结之上的透明电极。
15. 根据权利要求 14 所述的反向光敏器件,其中所述有机供体-受体异质结的供体包含选自酞菁、卟啉、亚酞菁和其衍生物或过渡金属络合物的材料。
16. 根据权利要求 14 所述的反向光敏器件,其中所述供体-受体异质结的供体包含氯化硼亚酞菁或铜酞菁。
17. 根据权利要求 14 所述的反向光敏器件,其中所述有机供体-受体异质结的受体包含选自聚合和非聚合茈、聚合和非聚合萘以及聚合和非聚合富勒烯的材料。
18. 根据权利要求 14 所述的反向光敏器件,其中所述有机供体-受体异质结的受体包含 C<sub>60</sub> 或 3,4,9,10-萘四甲酸双-苯并咪唑。
19. 根据权利要求 14 所述的反向光敏器件,其中所述透明电极容许至少约 50% 的环境电磁辐射传播通过所述电极。
20. 根据权利要求 14 所述的反向光敏器件,其中所述器件还包括激子阻挡层。

## 制备有机光敏器件用金属基底的表面的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2011 年 11 月 1 日提交的美国临时申请 61/554,324 的权利,该申请的全文以引用的方式并入本文中。

[0003] 关于联邦资助的研究的声明

[0004] 本发明是在由能源部批准的合同号 DE-SC0001013 下得到美国政府支持而完成的。美国政府对本发明享有特定权利。

[0005] 共同研究协议

[0006] 本发明的主题由以下各方中的一个或多个、代表以下各方中的一个或多个和 / 或以下各方中的一个或多个根据大学 - 公司联合研究协议而作出:密歇根大学 (University of Michigan) 和世界光能公司 (Global Photonic Energy Corporation)。所述协议在本发明作出之日及作出之前就已生效,并且正是由于在所述协议范围内采取的行动,才作出了本发明的主题。

### 技术领域

[0007] 本发明的主题涉及制备金属基底的表面的方法。本发明还涉及包括由所述方法制得的金属基底的有机光伏器件。此处还公开了反向有机光敏光电器件,其包括具有不锈钢箔片的反射电极、在所述反射电极之上的有机供体 - 受体异质结和在所述供体 - 受体异质结之上的透明电极。

### 背景技术

[0008] 光电器件根据材料的光学性质和电子性质而以电子方式产生或检测电磁辐射或由环境电磁辐射产生电力。

[0009] 光敏光电器件将电磁辐射转换成电力。太阳能电池,也称作光伏 (PV) 器件,是具体用于产生电力的一类光敏光电器件。可以由除日光之外的光源产生电能的 PV 器件可以用于驱动耗电负载以提供例如照明、加热或者提供动力到电子电路或如下装置,例如计算器、收音机、计算机或远程监测或通讯设备。这些发电应用通常还包括对电池或其它储能装置充电,以使得当无法利用来自太阳或其它光源的直接照明时可以继续操作,或者在具体应用需求下平衡 PV 器件的动力输出。在此处使用时,术语“电阻负载”是指任何耗电或动力储存电路、器件、设备或系统。

[0010] 另一类型的光敏光电器件为光导体电池。在该功能下,信号检测电路监测器件的电阻以检测由于光吸收而引起的变化。

[0011] 另一类型的光敏光电器件为光检测器。在操作中,光检测器结合电流检测电路使用,该检测电路测量在该光检测器暴露于电磁辐射且可能具有施加的偏压时产生的电流。如此处所述的检测电路能够提供偏压到光检测器且测量该光检测器对电磁辐射的电响应。

[0012] 可以根据是否存在下面定义的整流结,并且也可以根据所述器件是否在也被称作偏压或偏置电压的外加电压下运行,对这三类光敏光电器件进行表征。光导体电池不具有

整流结且一般在偏压下操作。PV 器件具有至少一个整流结且不在偏压下操作。光检测器具有至少一个整流结且通常但未必总是在偏压下操作。按一般规律, 光伏电池提供动力到电路、装置或设备, 但不提供信号或电流来控制检测电路或自该检测电路的信息输出。相比之下, 光检测器或光导体提供信号或电流以控制检测电路或自该检测电路的信息输出, 而不提供动力到该电路、装置或设备。

[0013] 常规地, 光敏光电器件由很多无机半导体构成, 所述无机半导体例如为晶体的、多晶的和非晶的硅、砷化镓、碲化镉等。在此处, 术语“半导体”表示当由热或电磁激发诱发电荷载流子时可以导电的材料。术语“光电导”通常涉及如下的过程, 其中电磁辐射能量被吸收并由此被转化为电荷载流子的激发能, 从而使所述载流子能够在材料中传导即传输电荷。术语“光导体”和“光导材料”在此处用以指如下的半导体材料, 由于其吸收电磁辐射以产生电荷载流子的性质而选择这样的材料。

[0014] 可以通过 PV 器件可将入射太阳能动力转换成有用的电力的效率来表征 PV 器件。使用结晶硅或非晶硅的器件在商业应用中占主导, 且一些实现 23% 或更高的效率。然而, 由于制造大晶体所固有的问题, 在没有显著效率 - 降级缺陷的情况下, 特别是具有大表面积的有效基于结晶的器件的制造困难且成本高。另一方面, 高效非晶硅器件还受到稳定性问题的困扰。现在市售的非晶硅电池具有 4 ~ 8% 的稳定化效率。

[0015] PV 器件可以在标准照明条件 (即, 标准试验条件, 其为 1000W/m<sup>2</sup>, AM1.5 光谱照度) 下进行优化以最大程度地产生电力, 得到光电流与光电压的最大乘积。在标准照明条件下这种电池的功率转换效率取决于以下三个参数: (1) 在零偏压下的电流, 即短路电流  $I_{sc}$ , 单位为安培; (2) 在开路条件下的光电压, 即开路电压  $V_{oc}$ , 单位为伏特; 和 (3) 填充因子, FF。

[0016] 当 PV 器件跨负载连接并被光照射时, 它们产生光生电流。当在无穷大负载下照射时, PV 器件产生其最大可能电压,  $V_{开路}$  或  $V_{oc}$ 。当在其电接触短路下照射时, PV 器件产生其最大可能电流,  $I_{短路}$  或  $I_{sc}$ 。当实际上用于产生电力时, PV 器件连接到有限电阻性负载且功率输出由电流和电压的乘积  $I \times V$  给出。由 PV 器件产生的最大总功率固有地不能超过乘积  $I_{sc} \times V_{oc}$ 。当优化负载值以便提取最大功率时, 电流和电压分别具有值  $I_{最大}$  和  $V_{最大}$ 。

[0017] PV 器件的品质因数为填充因子 FF, 其定义为:

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

[0019] 其中 FF 始终小于 1, 因为在实际使用中  $I_{sc}$  和  $V_{oc}$  从不同时获得。尽管如此, 随着 FF 接近 1, 该器件具有较小的串联或内部电阻且因此在优化条件下向负载递送较高百分率的  $I_{sc}$  和  $V_{oc}$  乘积。在  $P_{入射}$  为入射在器件上的功率的情况下, 器件的功率效率  $\eta_p$  可以通过下式计算:

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

[0021] 为了产生占据半导体大量容积的内生电场, 常用方法是并置两层具有特别是对于其分子量子能态分布适当选择的导电性质的材料。这两种材料的界面被称作光伏结。在传统半导体理论中, 用于形成 PV 结的材料已经通常表示为 n 型或 p 型。在此, n- 型表示大多数载流子类型为电子。这可以看作是材料具有许多处于相对自由能态的电子。p- 型表示大多数载流子类型为空穴。所述材料具有许多处于相对自由能态的空穴。背景类型即非光生的大多数载流子浓度主要取决于由缺陷或杂质引起的非故意掺杂。杂质的类型和浓度决定着在导带最小能量和价带最大能量之间的能隙内的费米能或费米能级的值, 所述能隙也

称作 HOMO-LUMO 能隙。费米能表征的是分子的量子能态的统计学占据情况,所述分子的量子能态由占据概率等于 1/2 时的能量值所表示。在导带最小 (LUMO) 能量附近的费米能表明电子是主要的载流子。在价带最大 (HOMO) 能量附近的费米能表明空穴是主要的载流子。因此,该费米能为常规半导体的主要表征性质且原型 PV 结常规上是 p-n 界面。

[0022] 术语“整流”尤其表示界面具有不对称的传导特性,即界面支持优选在一个方向上的电荷传输。整流一般与在适当选择的材料之间的结点处出现的内建电场相关。

[0023] 有机异质结的电流-电压特性常使用对于无机二极管得出的通用肖克利 (Shockley) 方程作模型。然而,因为肖克利方程并不严格地适用于有机半导体供体-受体 (D-A) 异质结 (HJ),所以所提取的参数缺乏明确的物理意义。

[0024] 在有机半导体中的显著性质是载流子迁移率。迁移率度量载流子响应电场可以移动穿过导电材料的容易度。在有机光敏器件的情况下,包含由于高电子迁移率而优先通过电子导电的材料的层可以称作电子传输层或 ETL。包含由于高空穴迁移率而优先通过空穴导电的材料的层可以称作空穴传输层或 HTL。在一些情况下,受体材料可以为 ETL 且供体材料可以为 HTL。

[0025] 常规无机半导体 PV 电池可以采用 p-n 结以产生内场。然而,现在已经认识到,除了 p-n 型结的产生之外,异质结的能级偏移也可以起重要作用。认为在有机供体-受体 (D-A) 异质结处的能级偏移由于在有机材料中光产生过程的基本性质而对于有机 PV 器件的操作是重要的。在有机材料的光激发下,产生定域的夫伦克尔 (Frenkel) 或电荷-转移激子。为了进行电检测或产生电流,结合的激子必须离化成它们的成分电子和空穴。这一过程可以由内建电场诱发,但在有机器件中通常见到的电场处的效率 ( $F \sim 10^6 \text{V/cm}$ ) 低。在有机材料中最有效的激子离化在 D-A 界面处发生。在这样的界面处,具有低电离电位的供体材料与具有高电子亲合性的受体材料形成异质结。取决于供体材料和受体材料的能级的排列,激子的离化可以在这样的界面处变得在能量上有利,在受体材料中产生自由的电子极化子且在供体材料中产生自由的空穴极化子。

[0026] 当与常规硅基器件相比较时,有机 PV 电池具有许多潜在的优点。有机 PV 电池重量轻、材料使用经济且可以沉积在低成本基底例如柔性塑料薄膜上。然而,有机 PV 器件通常具有约 1% 或更低的相对较低的量子产率 (所吸收的光子与所产生的载流子对的比率或电磁辐射转换成电力的效率)。认为这部分地归因于本征光导过程的二阶性质。也就是说,载流子产生需要激子产生、扩散和电离或收集。存在与这些过程中的每个过程相关的效率  $\eta$ 。可以使用如下的下标: P: 功率效率; EXT: 外量子效率; A: 光子吸收; ED: 扩散; CC: 收集, 和 INT: 内量子效率。使用如下的表示法:

$$[0027] \quad \eta_P \sim \eta_{EXT} = \eta_A * \eta_{ED} * \eta_{CC}$$

$$[0028] \quad \eta_{EXT} = \eta_A * \eta_{INT}$$

[0029] 激子的扩散长度 ( $L_D$ ) 通常比光吸收长度 ( $\sim 500 \text{Å}$ ) 小得多 ( $L_D \sim 50 \text{Å}$ ), 需要在厚且因此为电阻性的具有多个或高度折叠的界面的电池或光吸收效率低的薄电池之间进行折衷。

[0030] 在透明基底例如涂布有透明导体例如氧化铟锡 (ITO) 的玻璃或塑料上制造常规有机 PV 电池。因为这些基底可能昂贵和 / 或是器件的总成本结构的重要元素,所以使用这种透明导电基底,具有特别是在大面积应用中限制整体器件的成本有效性的可能性。反向

有机 PV 电池使用反射基底和透明的上触点 (top contact)。该结构消除了对于成本比较高的透明基底的需要,并且允许在任意表面上制造。该设计显著扩展了有机 PV 电池的应用,例如允许发电涂层或在柔性且廉价的不透明基底上生长。因此,需要研发用于制备这种基底的有效且低成本的方法。

## 发明内容

[0031] 本发明公开了制备金属基底的表面的方法,包括:

[0032] (a) 将金属基底连结到刚性支撑结构以提供暴露的上表面;

[0033] (b) 用无机研磨浆机械抛光所述金属基底的暴露的上表面如下的时间,该时间足以降低所述上表面的表面粗糙度;和

[0034] (c) 在所述上表面上施用有机平滑层以形成具有平整化上表面的金属基底。

[0035] 在一个实施方式中,所述刚性支撑结构包括带、盘或板,其可以由任何已知的刚性材料例如玻璃、塑料或金属制成。

[0036] 在一个实施方式中,此处所述的方法可以为连续法或分批法。当使用连续法时,应该适当地调适所述刚性支撑结构,例如以带的形式。

[0037] 在一个实施方式中,可以在施用所述有机层之前从所述刚性支撑结构除去所述金属基底。应了解所述金属基底可以用任何已知的粘结剂例如石英蜡 (quartz wax) 粘结到所述刚性支撑结构。当使用可除去的粘结剂时,所述方法还可以包括在施用所述有机平滑层之前,在至少一种溶剂例如二甲苯中声处理所述金属基底以除去任何残留的石英蜡。

[0038] 在一个实施方式中,所述有机平滑层可以经由溶液处理而施用,例如通过选自旋涂、旋转流延 (spin-casting)、喷涂、浸涂和刮刀涂布的一种或多种技术。

[0039] 在一个实施方式中,所述有机平滑层包含聚 (3, 4-亚乙基二氧基噻吩): 聚 (苯乙烯磺酸盐) (PEDOT:PSS)。

[0040] 在一个实施方式中,所述机械抛光进行如下的时间,该时间足以将表面粗糙度降低到低于 20nm,例如 3nm 或更低。所述足以降低表面粗糙度的时间为 15 ~ 60 分钟,例如 20 ~ 50 分钟。

[0041] 在一个实施方式中,所述金属基底包含不锈钢,其可以使用如下的浆料进行机械抛光,该浆料例如是包含如下研磨材料的水性悬浮液,该研磨材料包括氧化铝,例如煅烧氧化铝 (calcined alumina)。

[0042] 本发明还涉及以反向方式生长的有机光敏光电器件,例如有机 PV 器件。对于本发明的目的,以反向方式生长是指从反射电极开始且使用透明上电极。在一些实施方式中,此处所述的反向有机 PV 器件包括:

[0043] 反射电极;

[0044] 在所述反射电极之上的有机供体 - 受体异质结;和

[0045] 在所述供体 - 受体异质结之上的透明电极。

[0046] 在一些实施方式中,所述反射电极可以包括基底,例如此处所述的金属基底。在一些实施方式中,所述电极可以包含如下的低逸出功金属及其混合物或合金,该低逸出功金属选自钢、Ni、Ag、Al、Mg、In。

[0047] 在特定实施方式中,此处所述的反向有机 PV 器件包括:表面处理过的反射电极;

在所述反射电极之上的有机供体 - 受体异质结 ;和在所述供体 - 受体异质结之上的透明电极。

[0048] 在一些实施方式中,所述有机供体 - 受体异质结的供体可以选自酞菁、卟啉、亚酞菁及其衍生物或过渡金属络合物。在一些实施方式中,所述供体包含氯化硼亚酞菁 (SubPc) 或铜酞菁 (CuPc)。在一些实施方式中,所述有机供体 - 受体异质结的受体选自聚合或非聚合的苝、聚合或非聚合的萘以及聚合或非聚合的富勒烯。在一些实施方式中,所述受体包含  $C_{60}$  或 3, 4, 9, 10- 苝四甲酸双 - 苯并咪唑 (PTCBI)。

[0049] 在一些实施方式中,所述透明电极选自透明氧化物和金属或金属替代物,其具有足以使它们透明或半透明的厚度。在一些实施方式中,所述透明电极选自透明导电氧化物,例如氧化铟锡 (ITO)、氧化镓铟锡 (GITO) 和氧化锌铟锡 (ZITO)。

[0050] 在一些实施方式中,此处所述的反向有机 PV 器件可以任选包括在所述反射电极和所述透明电极之间的一个或多个阻挡层,例如激子阻挡层 (EBL)。在一些实施方式中,所述 EBL 可以选自三氧化钼、N, N' - 二苯基 -N, N' - 双 -  $\alpha$  - 萘基联苯二胺 (NPD)、三 (8- 羟基喹啉) 铝 ( $Alq_3$ )、咔唑联苯 (CBP)、浴铜灵 (bathocuproine, BCP) 和三 (乙酰基丙酮酸基) 钌 (III) ( $Ru(acac)_3$ )。

[0051] 此处还描述了包括至少一个有机 PV 器件的发电装置,所述有机 PV 器件包括:

[0052] 反射电极;

[0053] 在所述反射电极之上的有机供体 - 受体异质结 ;和

[0054] 在所述供体 - 受体异质结之上的透明电极。

[0055] 在一些实施方式中,在此处所述的金属基底上形成所述发电装置。在一些实施方式中,在器件的外壳上直接形成所述发电装置,其中所述器件外壳起基底的作用且在所述基底之上形成所述反射电极。

[0056] 还描述了制造有机 PV 器件的方法,包括:

[0057] 提供反射电极;

[0058] 对所述反射电极进行至少一种表面处理;

[0059] 在所述反射电极之上形成有机供体 - 受体异质结 ;和

[0060] 在所述有机供体 - 受体异质结之上形成透明电极。

[0061] 还描述了产生和 / 或测量电力的方法。在一些实施方式中,所述方法包括:

[0062] 提供光到包括反射电极的有机 PV 器件;

[0063] 在所述反射电极之上形成有机供体 - 受体异质结 ;和

[0064] 在所述供体 - 受体异质结之上形成透明电极。

[0065] 在一些实施方式中,所述基底为反射基底,例如金属箔片,且最靠近所述反射基底的电极由此处限定的合适的透明或半透明材料形成。

## 附图说明

[0066] 图 1 显示反向有机 PV 器件,其包括在基底之上形成的表面处理过的反射电极、在所述反射电极之上的有机供体 - 受体异质结和在所述供体 - 受体异质结之上的透明电极。

[0067] 图 2 示出在抛光前后不锈钢箔片 (SUS) 基底的表面。图 2(a) 为在抛光之前 SUS 基底的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。图 2(b) 显示在抛光之后 SUS 基底的 SEM 图像。图 2(c)

为在抛光之后同一 SUS 基底的原子力显微镜 (AFM) 图像, 展示出降低的表面粗糙度 (图像面积  $5 \times 5 \mu\text{m}$ , 均方根 (RMS) 粗糙度  $1.63\text{nm}$ .)。

[0068] 图 3 示出在多种基底上沉积的光敏器件的表面粗糙度演变。使用 AFM (图像面积  $5 \times 5 \mu\text{m}$ ) 显示, 在多种基底 (从左至右, 玻璃、石英、在 Si 上的厚  $\text{SiO}_2$ 、SUS 和 Si) 上依次沉积期间, 包括基底、Ag:Mg (第一  $50 \text{ \AA}$ , 和  $1200 \text{ \AA}$ ) 和  $\text{C}_{60}$  的层的图像和 RMS 表面粗糙度。

[0069] 图 4 示出沉积在多种基底上的光敏器件的表面粗糙度演变。使用 AFM (图像面积  $5 \times 5 \mu\text{m}$ ) 显示, 在多种基底 (从左至右, 玻璃、在 Si 上的厚  $\text{SiO}_2$ 、SUS 和 Si) 上依次沉积期间, 包括 SubPc、 $\text{MoO}_3$  和 ITO 的层的图像和 RMS 表面粗糙度。

[0070] 图 5 示出平面 IOPV (SUS/PEDOT:PSS/Ag:Mg/ $\text{C}_{60}$ /SubPc/ $\text{MoO}_3$ /ITO) 的  $\eta_p$  (正方形)、 $V_{oc}$  (圆形) 和 FF (三角形) 和功率密度的关系。

[0071] 图 6 示出在黑暗中 (正方形) 和在模拟的一个晴天 AM1.5G 照度下 (三角形) 平面 IOPV (SUS/PEDOT:PSS/Ag:Mg/ $\text{C}_{60}$ /SubPc/ $\text{MoO}_3$ /ITO) 的电流密度 - 电压 (J-V) 特性。

[0072] 图 7 示出在黑暗中 (正方形) 和在模拟的一个晴天 AM1.5G 照度下 (三角形) 平面 IOPV (SUS/PEDOT:PSS/Ag:Mg/ $\text{C}_{60}$ /SubPc/ $\text{MoO}_3$ /ITO) 的电流密度 - 电压 (J-V) 特性。

[0073] 图 8 示出对于如下 IOPV 的电流密度 - 电压 (J-V) 特性: (1) 在黑暗中 (正方形) 和在一个晴天 AM1.5G 模拟照度下的常规 IOPV; (2) 在黑暗中 (圆形) 和在一个晴天 AM1.5G 模拟照度下在石英基底上的 IOPV; (3) 在黑暗中 (三角形) 和在一个晴天 AM1.5G 模拟照度下在 SUS 基底上的 IOPV。对于器件 (1)、(2) 和 (3), 分别以实线、长虚线和短虚线示出根据文字理论的拟合。

[0074] 发明详述

[0075] 在此处描述反向有机光敏光电器件。所述有机器件可以例如用于自入射的电磁辐射产生可用的电流 (例如, PV 器件) 或者可以用于检测入射的电磁辐射。一些实施方式可以包括阳极、阴极和在阳极和阴极之间的感光区域。所述感光区域为所述光敏器件的吸收电磁辐射以产生激子的部分, 所述激子可以离化以产生电流。在此处描述的器件还可以包含至少一个透明电极以允许在所述器件内吸收入射辐射。在美国专利 6,657,378、6,580,027、6,352,777 和美国专利申请公开 2010/0102304 中描述了数种 PV 器件材料和构造, 将这些专利关于其 PV 器件材料和构造的公开内容通过引用并入本文中。

[0076] 在此处使用时, 术语“层”是指光敏器件的构件或组件, 其主要维度为 X-Y, 即沿其长度和宽度方向。应该理解, 该术语层未必限于材料的单层或片。另外, 应该理解, 特定层的表面可能并不完美, 所述表面包括所述层与一种或多种其它材料或层的一个或多个界面, 其中所述表面代表与一种或多种其它材料或层的互穿、纠缠或旋绕网络。类似地, 还应该理解层可能不连续, 使得所述层沿 X-Y 维度的连续性可以被一种或多种其它层或材料干扰或另外中断。

[0077] 术语“电极”和“触点”在此处用以指如下的层, 其提供用于传送光生电流到外电路或提供偏压电流或电压到器件的介质。也就是说, 电极或触点提供在有机光敏光电器件的活性区域与如下电线、引线、迹线或其它设备之间的界面, 所述电线、引线、迹线或其它设备传输电荷载流子到外电路或从外电路传输载流子。阳极和阴极是实例。以引用的方式将其电极的公开内容并入本文中的美国专利 6,352,777 提供电极或触点的实例, 它们可以在光敏光电器件中使用。在光敏光电器件中, 可能需要允许大量的来自器件外部的环境电磁



辐射进入光导活性内部区域。也就是说,电磁辐射必须到达一个或多个光导层,其中电磁辐射可以通过光导吸收转换成电力。这通常表明,至少一个电触点应该最低限度地吸收且最低限度地反射入射的电磁辐射。在一些情况下,这样的触点应该基本上是透明的。相反的电极可以为反射材料,以使得穿过该电池 (cell) 而没有被吸收的光经由该电池反射回来。在此处使用时,当材料的层或不同材料的多个层的序列容许至少约 50% 的在相关波长下的环境电磁辐射传播通过该一层或多层时,将该一层或多层说成是“透明的”。类似地,将容许一些、但小于约 50% 在相关波长下的环境电磁辐射传输的层说成是“半透明的”。

[0078] 术语“阴极”以如下方式使用。在环境照射下且与电阻性负载相连接且在没有外加电压情况下的非堆叠 PV 器件或堆叠 PV 器件的单一单元例如 PV 器件中,电子从光导材料移动到阴极。类似地,术语“阳极”在此处以如下方式使用,从而在 PV 器件中在光照下空穴从光导材料移动到阳极,这等价于电子以相反方式移动。应该注意到,当这些术语在此处使用时,阳极和阴极可以为电极或电荷转移层。

[0079] 在此处使用时,“上”(top)是指离基底结构(如果存在的话)最远,而“下”(bottom)是指最靠近基底结构。如果器件不包括基底结构,则“上”是指离反射电极最远。例如,对于具有两个电极的器件,下电极为最靠近基底结构的电极,且通常为所制造的第一电极。下电极具有两个表面,下侧最靠近基底且上侧远离基底。当将第一层描述为“布置在第二层之上”或“布置在第二层上方”时,该第一层远离基底布置。除非规定第一层与第二层“物理接触”,否则在第一层和第二层之间可能有其它层。例如,即使在其间存在多个有机层,也可以将阴极描述为“布置在阳极之上”或“布置在阳极上方”。

[0080] 图 1 显示反向有机光敏电光器件 100 的一个实施例。该图未必按比例绘制。器件 100 可以包括反射基底 110、供体层 115、受体层 120、任选的阻挡层 125 和透明电极 130。器件 100 可以通过依次沉积所描述的层来制造。在一些实施方式中,在图 1 中描述的器件可以任选包括在阻挡层 125 和透明电极 130 之间的非常薄的损伤诱发金属层以使得透明性不受影响。器件 100 还可以任选包括基底结构 135。在一些实施方式中,该基底结构可以直接支撑反射电极 110。

[0081] 在图 1 中示例的层的特定排列仅为示例性的,而不是用以限制。例如,可以省略一些层(例如阻挡层)。可以增加其它层(例如反射电极或另外的受体和供体层)。可以改变层的顺序。可以使用与具体描述的排列不同的那些排列。另外,所述有机 PV 器件可以作为包括一个或多个另外的供体-受体层的串联器件而存在。串联器件可以具有电荷转移层、电极或在串联供体-受体层之间的电荷复合层。可以组合基底和反射电极,该基底可以为反射的且该电极可以为透明的。

[0082] 在一些实施方式中,反射电极 110 和基底材料 135 可以组合或由两种金属形成。在一些实施方式中,基底 135 为反射的且电极 110 为透明的。

[0083] 可以在其上生长或放置该器件的基底 135 可以为提供所期望结构性质的任何合适的材料。该基底可以为柔性或刚性的、平面或非平面的。该基底可以为透明、半透明或不透明的。塑料、玻璃和石英为刚性基底材料的实例。塑料和金属箔片为柔性基底材料的实例。可以选择该基底的材料和厚度以获得所期望的结构和光学性质。在一些实施方式中,基底 135 为不锈钢,例如不锈钢箔片(SUS)。与常规材料相比较,SUS 基底成本相对较低,且 SUS 基底在层生长期间提供更好的散热。

[0084] 在一些实施方式中,适合在有机 PV 中使用的金属基底可以通过机械抛光以降低表面粗糙度到例如低于 3nm 或在 1 ~ 3nm 之间来制备。在一些其它实施方式中,该金属基底的表面可以通过沉积平滑层例如有机平滑层而被进一步平滑。

[0085] 在该机械抛光方法的一些实施方式中,将金属基底连结到刚性支撑结构以提供暴露的上表面。该刚性支撑结构可以为带、盘或板,其可以由任何已知的刚性材料例如玻璃、塑料或金属制成。在一个实施方式中,此处所述的方法可以为连续法或分批法。当使用连续法时,应该适当地调适刚性支撑结构,例如以带形式。

[0086] 在一些实施方式中,该金属基底可以用任何已知的粘结剂例如石英蜡粘结到该刚性支撑结构。

[0087] 该金属基底的暴露的上表面可以用无机研磨浆机械抛光如下的时间,该时间足以降低该表面的表面粗糙度。该浆料例如水性悬浮液包含研磨材料,例如氧化铝,例如煅烧氧化铝。

[0088] 在一个实施方式中,该机械抛光进行如下的时间,该时间足以将表面粗糙度降低到例如低于 20nm,例如 15nm 或更低、12nm 或更低、10nm 或更低、5nm 或更低和 3nm 或更低。所述足以降低表面粗糙度的时间可以为 15 ~ 60 分钟,例如 20 ~ 50 分钟、20 ~ 40 分钟、20 ~ 30 分钟、15 ~ 45 分钟和 30 ~ 45 分钟。

[0089] 在一个实施方式中,可以在下一步骤施用有机层之前从所述刚性支撑结构上除去所述金属基底。当使用可去除的粘结剂时,该方法还可以包括在施用该有机平滑层之前在至少一种有机溶剂例如二甲苯中声处理该金属基底以除去任何残留的石英蜡。

[0090] 在一些实施方式中,所获得的上表面可以通过施用有机平滑层进一步平整化。在一个实施方式中,该有机平滑层包含聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)。

[0091] 在一个实施方式中,可以经由溶液处理,例如通过选自旋涂、旋转流延、喷涂、浸涂和刮刀涂布的一种或多种技术,来施用所述有机平滑层。

[0092] 在一些其它的实施方式中,本发明还涉及以反向方式生长的有机光敏光电器件,例如有机 PV 器件。对于本发明的目的,以反向方式生长是指用反射电极开始且使用透明上电极。在一些实施方式中,此处所述的反向有机 PV 器件包括:

[0093] 反射电极;

[0094] 在所述反射电极之上的有机供体-受体异质结;和

[0095] 在所述供体-受体异质结之上的透明电极。

[0096] 在一些实施方式中,所述反射电极可以包括基底,例如此处所述的金属基底。在一些实施方式中,该电极可以包含选自钢、Ni、Ag、Al、Mg、In 的低逸出功金属及其混合物或合金。

[0097] 在特定实施方式中,此处所述的反向有机 PV 器件包括:表面处理过的反射电极;在该反射电极之上的有机供体-受体异质结;和在该供体-受体异质结之上的透明电极。

[0098] 除了在实施例中或其它另外指明之处外,在本说明书和权利要求书中使用的表示成分的量、反应条件、分析测量等的所有数值,在一切情况下都应被理解为由表述“约”修饰。因此,除非给出相反指示,否则在本说明书和所附权利要求书中列出的数值参数都是近似值,其可根据设法通过本发明获得的所期望的性质而改变。至少应用与本权利要求书的

范围等同的原则,而不是试图进行限制,应该根据有效数字的位数且通过普通舍入方法解释各数值参数。

[0099] 尽管限定本发明的广泛范围的数值范围和参数是近似值,但除非另外规定,否则尽可能准确地列出在具体实施例中列举的数值。然而,任何数值必定内在地含有由其相应试验测量中见到的标准偏差产生的特定误差。

[0100] 在一些实施方式中,此处所述的“电极”可以由“金属”或“金属替代物”构成。在此处,术语“金属”用以包括由纯金属元素例如 Mg 构成的材料和金属合金两者,所述金属合金为由两种或更多种纯金属元素构成的材料,例如 Mg 和 Ag 一起构成的材料,表示为 Mg:Ag。在此处,术语“金属替代物”是指如下的材料,其不是在常规定义内的金属,但在特定的适当应用中具有期望的类似金属的性质。用于电极和电荷转移层的常用金属替代物将包括掺杂的宽带隙半导体,例如透明导电氧化物如氧化铟锡 (ITO)、氧化镓铟锡 (GITO) 和氧化锌铟锡 (ZITO)。特别地,ITO 为如下的高度掺杂的简并 n+ 半导体,其具有约 3.2eV 的光学带隙,以使其对于大于约 3900 Å 的波长透明。另一合适的金属替代物为透明的导电聚合物聚苯胺 (PANI) 及其化学相关物。

[0101] 金属替代物还可以选自很多种非金属材料,其中术语“非金属”旨在包括很多种材料,条件是材料不含以其化学未化合形式的金属。当金属以其化学未化合形式,单独或与一种或多种其它金属作为合金而组合存在时,该金属可以可选地被称为以其金属形式或作为“游离金属”存在。因此,此处所述的金属替代物电极有时可以称为“不含金属”,其中该术语“不含金属”明确地意欲包括如下的材料,其不含以其化学未化合形式的金属。游离金属通常具有如下的金属键结形式,其由在整个金属晶格中在导电带中自由移动的大量价电子产生。虽然金属替代物可以含有金属成分,但它们在各自的基础上都是“非金属”。它们不是纯游离金属,也不是游离金属的合金。当金属以其金属形式存在时,导电带趋于提供高电导率以及高光学辐射反射率以及其它金属性质。

[0102] 透明电极 130 可以选自透明氧化物和金属或金属替代物,其具有足以使它们透明的厚度。电极和电荷转移层用的常用金属替代物将包括掺杂的宽带隙半导体,例如透明导电氧化物。在一些实施方式中,透明电极 130 可以选自 ITO、GITO 和 ZITO。其它示例性电极包括高度透明的非金属低电阻阴极,例如在 Parthasarathy 等的美国专利 6,420,031 中公开的那些,或高效率低电阻的金属/非金属复合阴极,例如在 Forrest 等的美国专利 5,703,436 中公开的那些,这两个专利关于阴极的公开内容以引用的方式并入本文中。各类型的阴极通常在如下制造方法中制备,该制造方法包括如下的步骤:将 ITO 层溅射沉积到例如 CuPc 的有机材料上以形成高度透明的非金属低电阻阴极,或溅射沉积到薄 Mg:Ag 层上以形成高效率低电阻的金属/非金属复合阴极。

[0103] 此处所述的器件将包括至少一个“感光区域”,光在其中被吸收以形成激发态或“激子”,激子随后可以离化成电子和空穴。激子的离化通常将在通过并置供体层和受体层形成的“异质结”处发生。例如,在图 1 的器件中,“感光区域”可以包括供体层 115 和受体层 120。电荷分离可以主要在供体层 115 和受体层 120 之间的有机异质结处发生。在该异质结处的内建电势通过在接触以形成该异质结的两种材料之间的 HOMO-LUMO 能级差来确定。在供体材料和受体材料之间的 HOMO-LUMO 能带偏移在供体-受体界面处产生电场,其促进在界面的激子扩散长度内产生的激子离化成符号相反的载流子(空穴和电子)。

[0104] 构成受体层 120 的合适材料例如可以包含聚合或非聚合的茈、萘、富勒烯或纳米管。在一些实施方式中,受体层 120 可以包含  $C_{60}$ 、3, 4, 9, 10- 茈四甲酸双 - 苯并咪唑 (PTCBI)。在其它实施方式中,受体层 120 可以包含如在美国专利 6, 580, 027 中描述的富勒烯材料,该富勒烯材料的描述通过引用并入本文中。在一些实施方式中,供体层 115 可以包含方酸、酞菁、卟啉、氯化硼亚酞菁 (SubPc)、铜酞菁 (CuPc) 或其衍生物或过渡金属络合物,例如氯化铝酞菁 (AlClPc)。

[0105] 在所述感光层中使用的其它合适有机材料可以包括环金属化有机金属化合物。在此处使用时,术语“有机金属”如本领域普通技术人员所通常理解且如在例如 Gary L. Miessler 和 Donald A. Tarr 在“*Inorganic Chemistry*”(无机化学)(第二版),Prentice Hall(1998) 中所给出的。因此,该术语有机金属可以指具有经碳 - 金属键键结到金属的有机基团的化合物。除了至有机物质的一个或多个碳 - 金属键之外,有机金属化合物还可以包含来自杂原子的一个或多个供体键。至有机物质的碳 - 金属键例如可以指在金属和有机基团例如苯基、烷基、烯基等的碳原子之间的直连键。术语环金属化是指包含二齿有机金属配体以便在键结到金属时形成包含金属作为环成员之一的环结构的化合物。

[0106] 如上文关于术语“层”所提到的,应该理解如在图 1 中所描绘的受体层 120 和供体层 115 的边界可能不完美、不连续和 / 或另外代表供体和受体材料的互穿、纠缠或旋绕网络。例如,在一些实施方式中,虽然有机供体 - 受体异质结可以形成平面异质结,但是在其它情况下其可以形成本体异质结、非晶本体异质结、混杂平面 - 混合异质结或混合异质结。在一些实施方式中,可以使用两个或更多个有机供体 - 受体异质结以产生串联的反向 PV 器件。

[0107] 可以使用真空沉积、旋涂、有机气相沉积、喷墨印刷及本领域已知的其它方法来制造有机层。

[0108] 此处所述的实施方式的有机光敏光电器件可以起 PV 器件、光检测器或光导体的作用。当此处所述的有机光敏光电器件起 PV 器件的作用时,可以选择在该光导有机层中使用的材料及其厚度,以例如优化该器件的外量子效率。每当此处所述的有机光敏光电器件起光检测器或光导体的作用时,可以选择在该光导有机层中使用的材料及其厚度以例如使该器件对所期望光谱区域的敏感度最大化。

[0109] 图 1 的器件还可以包括一个或多个阻挡层 125,例如在 Forrest 等的美国专利 6, 097, 147 和美国专利 6, 451, 415 中描述的激子阻挡层 (EBL),各专利关于阻挡层的公开内容通过引用的方式并入本文中。在特定实施方式中,通过包含 EBL 以将光生激子约束到靠近化界面的区域并防止寄生激子在感光有机 / 电极界面处淬灭,而实现更高的内量子效率和外量子效率。除了限制激子可能在其上扩散的体积之外,EBL 还可以充当在电极沉积期间引入的物质的扩散阻挡层。在一些情况下,EBL 可以制得足够厚以填充针孔或短路缺陷,否则其会使有机 PV 器件不起作用。EBL 因此可以帮助保护脆弱的有机层以免受在电极沉积到有机材料上时所产生损坏的影响。

[0110] 在不受任何特定理论束缚的情况下,认为 EBL 因具有如下的 LUMO-HOMO 能隙而获得它们的激子阻挡性质,该 LUMO-HOMO 能隙大幅大于激子正从其中被阻挡的邻近有机半导体的 LUMO-HOMO 能隙。因此,受约束的激子由于能量因素而禁止存在于该 EBL 中。虽然期望 EBL 阻挡激子,但并不期望 EBL 阻挡所有电荷。然而,由于邻近能级的性质,EBL 可以阻

挡一种符号的电荷载流子。通过设计,EBL 将存在于两个其它层之间,该两个其它层通常是有有机感光半导体层和电极、电荷转移层或电荷复合层。该邻近的电极或电荷转移层在上下文中将为阴极或阳极。因此,将选择在该器件的给定位置处的 EBL 用材料,以使得在载流子传输到电极或电荷转移层时将不会妨碍所期望符号的载流子。恰当的能级排列保证不存在电荷传输势垒,从而防止串联电阻增加。在特定实施方式中,可能期望用作阴极侧 EBL 的材料具有密切匹配邻近受体材料的 LUMO 能级的 LUMO 能级,以使对电子的任何不期望的势垒最小化。

[0111] 应该了解材料的激子阻挡性质并不一定是其 HOMO-LUMO 能隙的固有特性。给定材料是否将充当激子阻挡剂,取决于邻近有机感光材料的相对 HOMO 和 LUMO 能级。因此,在不考虑在其中可以使用激子阻挡剂的器件环境的情况下,可能无法确定孤立作为激子阻挡剂的化合物的种类。然而,在此处教导的情况下,本领域普通技术人员可以确定给定材料在与所选择的材料组一起使用以构造有机 PV 器件时是否将起激子阻挡层的作用。

[0112] 在一些实施方式中,阻挡层 125 可以包括位于受体层 120 和透明电极 130 之间的 EBL。合适 EBL 材料的实例包括但不限于 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(也称作浴铜灵(bathocuproin)或 BCP),其被认为具有约 3.5eV 的 LUMO-HOMO 能级分离,或双(2-甲基-8-羟基喹啉)-苯酚铝(III)(Alq<sub>2</sub>OPH)。BCP 可以是有效的激子阻挡剂,其可以容易地将电子从受体层传输到阴极。在其它实施方式中,该 EBL 可以选自三氧化钼、N,N'-二苯基-N,N'-双- $\alpha$ -萘基联苯二胺(NPD)、三(8-羟基喹啉)铝(Alq<sub>3</sub>)、咔唑联苯(CBP)和三(乙酰基丙酮酸基)钌(III)(Ru(acac)<sub>3</sub>)。

[0113] 在一些实施方式中,阻挡层 125 可以包含掺杂有合适掺杂剂的 EBL,该掺杂剂包括但不限于 3,4,9,10-萘四甲酸二酐(PTCDA)、3,4,9,10-萘四甲酸二酐亚胺(PTCDI)、3,4,9,10-萘四甲酸-双-苯并咪唑(PTCBI)、1,4,5,8-萘四甲酸二酐(NTCDA)及其衍生物。如在此处所述的器件中沉积的 BCP 可为非晶的。非晶 BCP 激子阻挡层可以展示出薄膜重结晶,其在高光强度下可能特别迅速。所得形态变为多晶材料,产生具有可能缺陷例如短路、空隙或电极材料侵入的较低品质的薄膜。因此,已经发现一些 EBL 材料例如 BCP 的掺杂显示出如下的作用,使用合适的相对较大且稳定的分子可以使 EBL 结构稳定化以防止性能劣化形态改变。还应该了解,用具有接近 EBL 的 LUMO 能级的材料掺杂在给定器件中传输电子的 EBL,可以帮助确保不形成可能产生空间电荷累积并降低性能的电子捕集器。另外,应该了解,相对较低的掺杂密度将使在隔离掺杂剂位点处的激子产生最少化。因为这样激子被有效禁止通过周围 EBL 材料扩散,所以所述吸收降低器件光转换效率。

[0114] 在一些实施方式中,图 1 的器件还可以包括一个或多个透明电荷转移层或电荷复合层。如此处所述,电荷转移层与受体和供体层的不同之处在于,电荷转移层常常但并不一定为无机的(常为金属)且它们可以被选择为不是光导活性的。术语“电荷转移层”在此处用以指类似但不同于电极的层,区别在于电荷转移层仅从光电器件的一个分区传送电荷载流子到邻近分区。术语“电荷复合层”在此处用以指类似但不同于电极的层,区别在于电荷复合层允许在串联光敏器件之间电子和空穴复合并且还可以增强在一个或多个活性层附近的内部光场强度。电荷复合层可以由半透明的金属纳米簇、纳米粒子或纳米棒构造,如在美国专利 6,657,378 中描述的,所述半透明金属纳米簇、纳米粒子和纳米棒的公开内容通过引用并入本文中。

[0115] 在一些其它的实施方式中,平滑层可以位于反射电极 110(例如,阳极)和供体层 115 之间。该层的示例性材料包括 3,4-聚亚乙基二氧基噻吩:聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)的薄膜。在反射电极 110(例如,包含 ITO 的阳极)和供体层 115(例如 CuPc)之间引入该 PEDOT:PSS 层,可以引起制造产率大大改善。在不受特定理论约束的情况下,认为该改善的制造产率可能是旋涂 PEDOT:PSS 薄膜使 ITO 平整化的能力的结果,否则其粗糙表面会经薄分子层引起短路。

[0116] 在另一实施方式中,图 1 器件的一个或多个层可以经历表面处理。例如,一个或多个所述层可以在沉积下一层之前用等离子体处理。可以例如用温和的氩或氧等离子体处理所述层。该处理可以有益于降低串联电阻。可能有利的是,在沉积下一层之前对任选的 PEDOT:PSS 层进行温和的等离子体处理。可选地,可以将一个或多个所述层暴露于紫外线臭氧(UV-O<sub>3</sub>)处理。在至少一个实施方式中,将反射电极(例如阳极层)暴露于表面处理。

[0117] 此处所述的实施方式还包括制造图 1 的有机 PV 器件的方法,包括:提供反射电极 110,对反射电极 110 进行至少一种表面处理,在反射电极 110 之上形成有机供体-受体异质结(例如,供体层 115 和受体层 120),和在所述有机供体-受体异质结之上形成透明电极 130。

[0118] 此处所述的实施方式还包括产生和/或测量电力的方法。在一些实施方式中,所述方法包括:提供光到图 1 的器件,该器件包括反射电极 110、在所述反射电极之上的有机供体-受体异质结(例如,供体层 115 和受体层 120)和在所述供体-受体异质结之上的透明电极 130。

[0119] 在一些实施方式中,描述了发电装置,其可以包括至少一个图 1 的器件,该器件包括:反射电极 110;在所述反射电极之上的有机供体-受体异质结(例如,供体层 115 和受体层 120);和在所述供体-受体异质结之上的透明电极 130。在一些实施方式中,该器件可以处于漆层、薄膜或箔片的形式。例如,在一个实施方式中,器件 100 可以在包括薄膜、箔片等的基底结构 135 上形成,或者在器件的外壳上直接形成,例如施用油漆。在一些实施方式中,该器件显示在 1%至 4%范围内,例如在约 2%至 3%范围内的  $\eta_p$ 。在一些实施方式中,该器件显示在 0.2V 至 1.5V 范围内,例如在约 0.8V 至约 1.2V 范围内的  $V_{oc}$ 。在一些实施方式中,该器件显示在 0.4 至 0.85 范围内,例如在 0.5 至 0.6 范围内的 FF。

[0120] 在另外实施方式中,此处所述的有机光敏光电器件可以起光检测器的作用。在该实施方式中,该器件可以为多层有机器件。在该情况下,通常可以施加外部电场以促进提取分离的电荷。

[0121] 可以使用涂层以将光能聚焦到器件的所期望区域。例如参见美国专利 7,196,835,该专利关于所述涂层的内容通过引用并入本文中。

[0122] 通过非限制性实施例提供在图 1 中示例的简单层状结构,且应该理解此处所述的实施方式可以结合多种其它结构使用。所描述的具体材料和结构在本质上为示例性的,且可以使用其它材料和结构。可以通过以不同方式组合所描述的各种层来获得功能性有机光敏光电器件,或者基于设计、性能和成本因素可以完全省略多个层。也可包括没有具体描述的其它层。可以使用与具体描述的那些材料不同的材料。尽管在此处提供的许多实施例将多种层描述为包括单一材料,但应理解可以使用材料组合,例如主体和掺杂剂的混合物,或更通常的混合物。并且,所述层可以具有多个子层。在此处给予各种层的名称并非旨在严

格限制。不是感光区域的一部分的有机层,即通常不吸收对光电流作出显著贡献的光子的有机层,可以称作“非感光层”。非感光层的实例包括 EBL 和阳极-平滑层。还可以使用其它类型的非感光层。

### 具体实施方式

[0123] 此处描述的方法和设备将通过以下非限制性实施例进一步描述,其仅旨在示例。

#### [0124] 实施例 1

[0125] 制备不锈钢箔片 (SUS) 基底以用于光伏器件应用。

[0126] 首先将箔片基底 (约 76  $\mu\text{m}$  厚) 使用加热到 80°C 的石英蜡粘结到 105mm 玻璃支撑盘上。在将它们冷却到室温之后,将该玻璃支撑体安装到在研磨夹具上的真空吸盘上,且然后将箔片在 20rpm 下在 1300 克的力下使用由 1 微米煅烧氧化铝和去离子 (DI) 水构成的自由流动的浆料抛光约 30 ~ 45 分钟。通过熔融该蜡而从玻璃支撑体除去箔片。将拆下的箔片在二甲苯中声处理以除去残留的蜡,且然后在丙酮中清洁,接着在沸腾的异丙醇中清洁。所得表面对于薄膜太阳能电池制造是非定向、高度反射且充分平滑的。与在如图 2(a) 中所见的抛光之前的表面相比较,如在图 2(b) 和图 2(c) 中所见的,表面粗糙度在抛光之后大幅降低到 1.63nm。然后将 PEDOT:PSS 层在 1000rpm 下旋转流延 30 秒,接着在 6000rpm 下旋转流延 1 分钟,以提供更好的平整化表面和对金属电极更好的润湿。该制备方法简单且成本低。有机太阳能电池可以在通过该方法制备的 SUS 基底上生长且维持相当的效率。

#### [0127] 实施例 2

[0128] 将根据在实施例 1 中描述的方法制备的 SUS 基底用于制造有机光敏器件 (OPV)。首先,将 1200  $\text{\AA}$  的 Ag:Mg 热蒸发到 SUS 上以对阴极逸出功进行改性。然后以 1  $\text{\AA}$  / 秒的速率热蒸发以 C<sub>60</sub> 500  $\text{\AA}$  / SubPc 110  $\text{\AA}$  / MoO<sub>3</sub> 300  $\text{\AA}$  顺序的 OPV 层。通过以 0.1  $\text{\AA}$  / 秒的速率在氩气中 RF 溅射来沉积 500  $\text{\AA}$  厚的 ITO 上电极。使用 SUS 的器件的各层的表面粗糙度与如下的其它器件 (基底 / Ag:Mg / C<sub>60</sub> / SubPc / MoO<sub>3</sub> / ITO) 的各层的表面粗糙度相当,其除了基底之外各层具有相同材料。与 SUS 比较的基底包括玻璃、石英、在 Si 上的厚 SiO<sub>2</sub> 和 Si。图 3 和图 4 示例使用原子力显微镜 (AFM) 测量的,沉积在多种基底 (从左至右:玻璃、石英 (在图 5 中未示出)、在 Si 上的厚 SiO<sub>2</sub>、SUS 和 Si) 上的器件的表面粗糙度演变。

[0129] 在多种基底上依次沉积期间,所述层基底、Ag:Mg (第一 50  $\text{\AA}$ )、Ag:Mg (1200  $\text{\AA}$ )、SubPc、MoO<sub>3</sub> 和 ITO 的 RMS (均方根) 的通过 AFM 测量的表面粗糙度列在表 1 中。还参见图 3 和图 4。

[0130] 表 1

[0131]

RMS 表面粗糙度 (nm)	玻璃	石英	SiO <sub>2</sub>	SUS	Si
ITO	1.6		0.4	2.0	2.1
MoO <sub>3</sub>	1.3		0.5	1.4	1.0
SubPc	0.6		0.8	1.7	
C <sub>60</sub>	1.2	1.2	0.7	2.0	0.7
Ag:Mg-1200 Å	0.5	1.2	0.5	2.9	0.4
Ag:Mg-第一 50 Å	0.5	0.5	0.4	2.1	
基底	0.3	0.8	0.4	1.6	0.2

[0132] 在机械抛光之后 SUS 的表面比其它基底略微粗糙 (1.6nm)。例如,玻璃的粗糙度为 0.3nm,石英的粗糙度为 0.8nm, SiO<sub>2</sub> 的粗糙度为 0.4nm 且 Si 的粗糙度为 0.2nm。然而,依次沉积在 SUS 基底上的层维持相当的粗糙度,范围为 1.4 至 2.9nm。例如,50 Å 的第一 Ag:Mg 层的粗糙度为 2.1nm,随后的1200 Å 的 Ag:Mg 的粗糙度为 2.9nm, C<sub>60</sub> 的粗糙度为 2.0nm, SubPC 的粗糙度为 1.7nm, MoO<sub>3</sub> 的粗糙度为 1.4nm 且 ITO 的粗糙度为 2.0nm。

#### [0133] 实施例 3

[0134] 使用 SUS 作为基底制备平面 IOPV (SUS/PEDOT:PSS/Ag:Mg/C<sub>60</sub>/SubPc/MoO<sub>3</sub>/ITO)。将 PEDOT:PSS 在 1000rpm 下旋转流延 30 秒,接着在 6000rpm 下旋转流延 1 分钟,以提供更好的平整化表面和对金属电极更好的润湿。该器件的其余部分根据在实施例 2 中描述的方法制备。

[0135] 使用电流 - 电压测量来表征所述电池在黑暗中和在使用 150W 氙弧灯模拟的 AM1.5G 模拟太阳照度 (未对太阳能光谱错配进行校正) 下的性能。该器件的性能数据示于图 5 ~ 7 中。

[0136] 该电池作为照明强度的函数的性能示于图 5 中,其示出该器件的  $\eta_p$  (黑色正方形)、 $V_{oc}$  (绿色正方形) 和 FF (三角形) 对光强度的关系。在 1 个晴天 AM1.5G 太阳照度下,所述 IOPV 显示 1.0V 的  $V_{oc}$ 、0.56 的 FF,产生 2.3% 的  $\eta_p$ 。将黑暗电流 - 电压电流曲线拟合成改进的理想二极管方程:

$$[0137] \quad J_D = J_S \left\{ \exp \left[ \frac{q(V - J_D R_{SA})}{nkT} \right] - 1 \right\}$$

[0138] 指定 n 为 3,  $R_{SA}$  为 0.007  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 且  $J_S$  为  $3 \times 10^{-6} \text{A}/\text{cm}^2$ 。

[0139] 在黑暗中 (正方形) 和在一个晴天照度下 (三角形) 电流密度对电压的特性分别以线性标度 (图 6) 和对数标度 (图 7) 显示。该器件示出相对弱的暗电流,表明平滑 SUS 基底充分降低已知导致漏电流的表面粗糙度。

#### [0140] 实施例 4



[0141] 如在实施例 3 中所述的,在 SUS 上生长的 IOPV 与使用 ITO- 涂层玻璃作为基底的常规 OPV 和具有石英作为基底的 IOPV 进行比较。

[0142] 图 8 示出这三种器件的电流密度 - 电压 (J-V) 特性:(1) 在黑暗中(正方形)和在 1 个晴天 AM1.5G 模拟照度下(实线)的常规 IOPV;(2) 在黑暗中(圆形)和在 1 个晴天 AM1.5G 模拟照度下(长虚线)在石英基底上的 IOPV;(3) 在黑暗中(圆形)和在 1 个晴天 AM1.5G 模拟照度下(短虚线)在 SUS 基底上的 IOPV。对于器件 (1)、(2) 和 (3),分别以细实线、长虚线和短虚线示出根据文字理论的拟合。

[0143] 功率系数  $\eta_p$ 、开路电压  $V_{oc}$  和填充因子 FF 根据在本发明中描述的方程进行计算并列在表 2 中。

[0144] 表 2

	常规 IOPV	在石英上的 IOPV	在 SUS 上的 IOPV
[0145] $\eta_p$	3.3%	2.4%	2.3%
$V_{oc}$	1.0 V	1.0 V	1.0 V
$FF$	0.61	0.56	0.56

[0146] 可以看出,在 SUS 上生长的 IOPV 实现与其它两种器件相当的效率。2.3% 的功率转换效率与在石英上生长的 IOPV 的功率转换效率(2.4%)大致相同,且为在 ITO 涂层玻璃上的常规平面太阳能电池的功率转换效率(3.3%)的约 70%。

[0147] 虽然参照特定实施例和实施方式描述了本发明,但是应该理解,此处所述的器件不受这些实施例和实施方式的限制。本领域的技术人员将显而易见地得出,如所要求保护的实施方式因此可以包括此处描述的特定实施例和优选实施方式的变体。

100

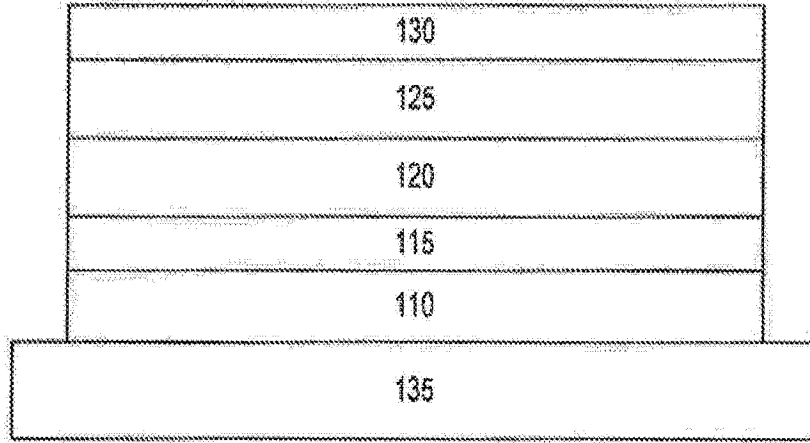


图 1

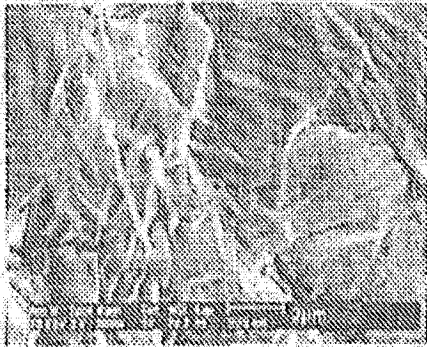


图 2(a)

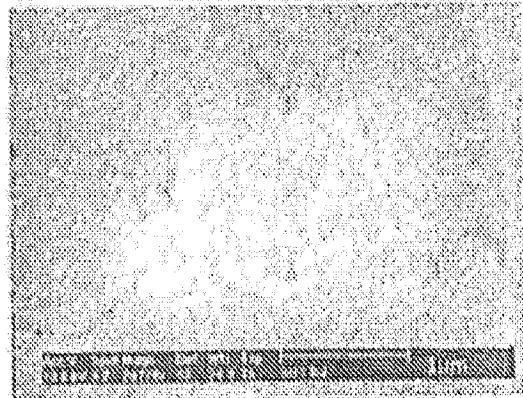


图 2(b)

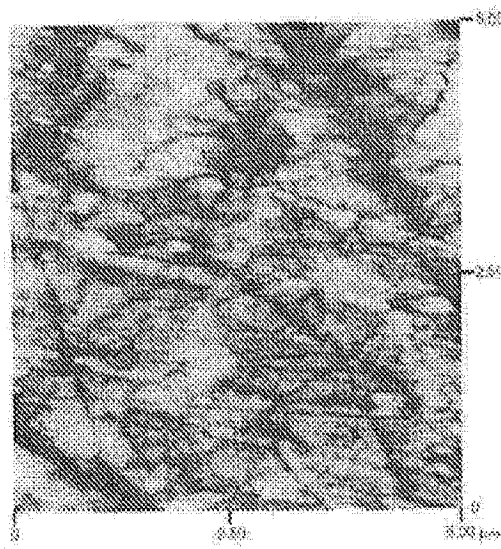
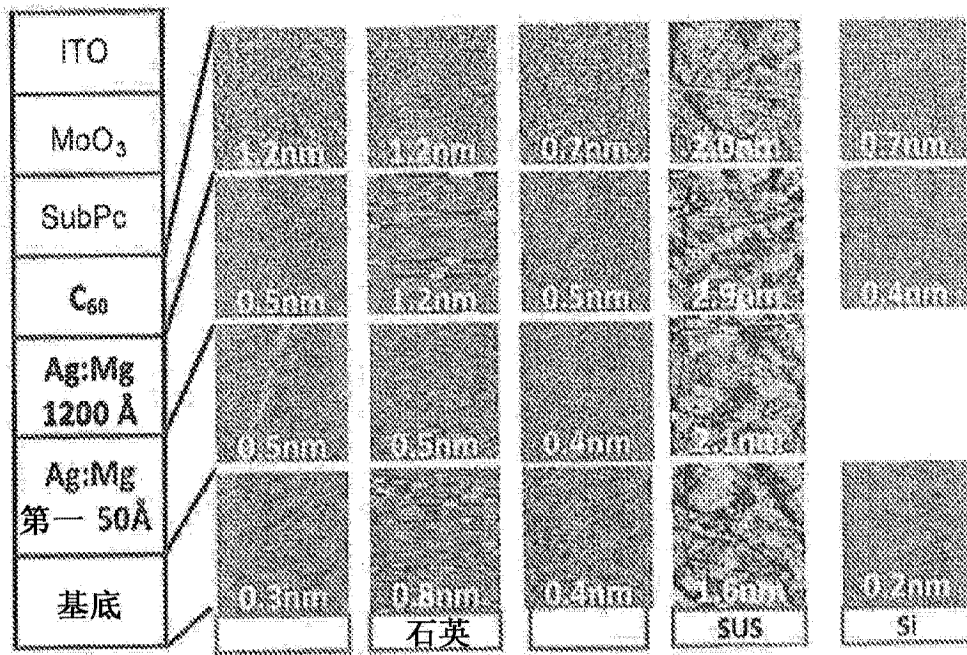
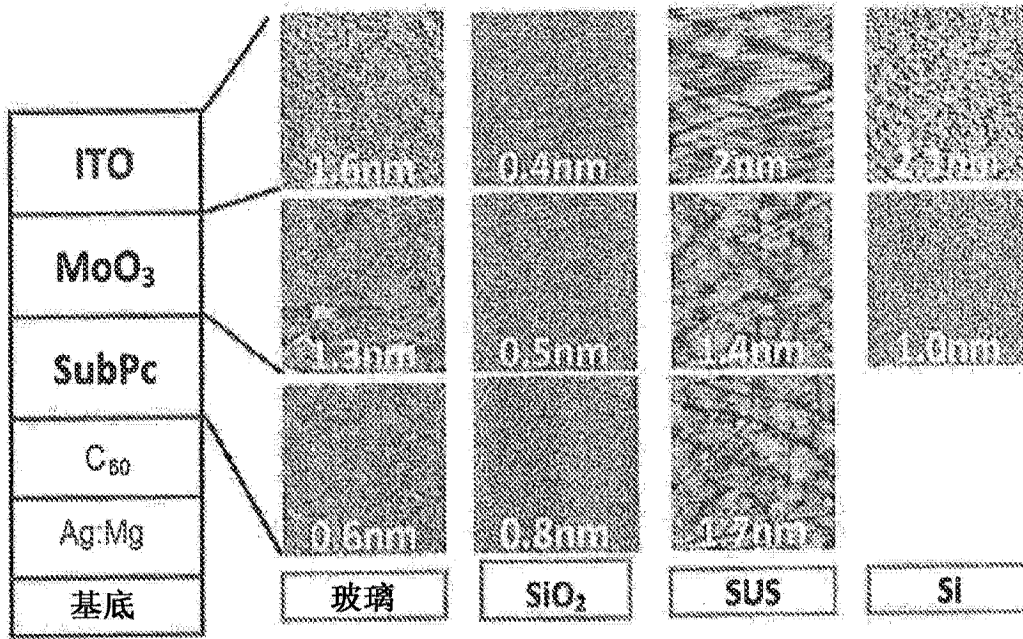


图 2(c)



扫描尺寸: 5 x 5 μm

图 3



扫描尺寸: 5 x 5 μm

图 4

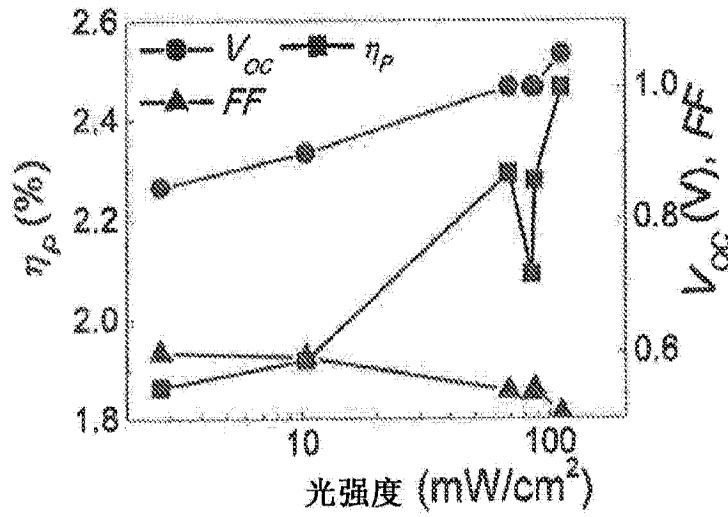


图 5

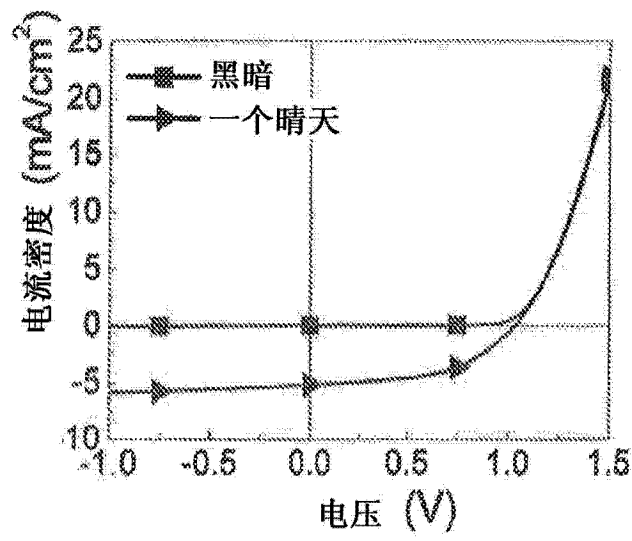


图 6

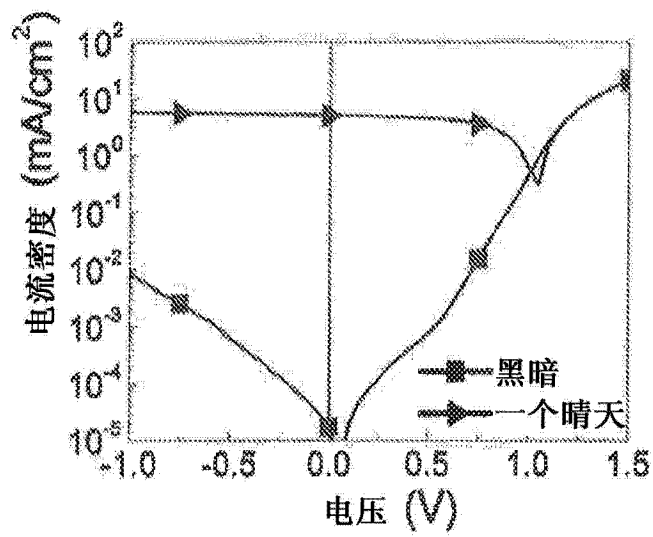


图 7

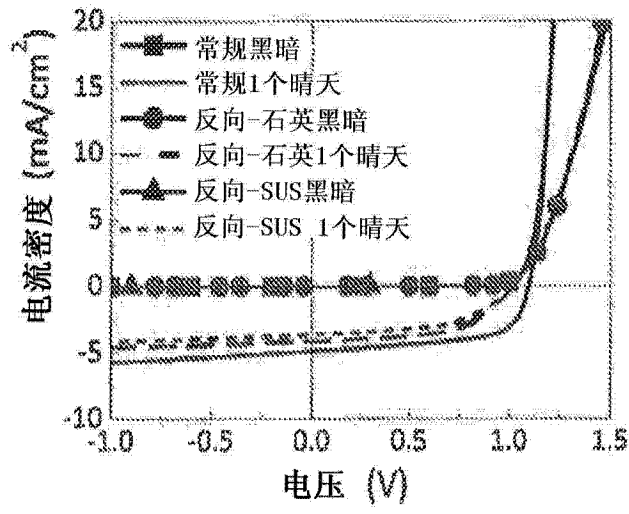


图 8