



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101521261 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 09

(21) 申请号 200910103561. 3

(22) 申请日 2009. 04. 09

(73) 专利权人 西南大学

地址 400715 重庆市北碚区天生路 1 号

(72) 发明人 宋群梁 熊祖洪

(74) 专利代理机构 重庆华科专利事务所 50123

代理人 康海燕

(51) Int. Cl.

H01L 51/42 (2006. 01)

H01L 51/44 (2006. 01)

H01L 51/46 (2006. 01)

审查员 赵凤瑗

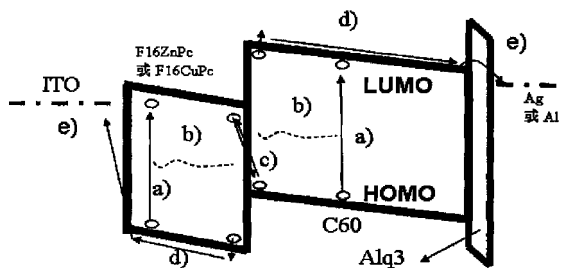
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 5 页

(54) 发明名称

一种基于界面复合产生自由载流子的新型有机太阳能电池

(57) 摘要

本发明提出一种基于界面复合产生自由载流子的新型有机太阳能电池,其按连接顺序包括以下功能层:透明阳极、根据需要加入的阳极缓冲层材料、阳极相连(如有阳极缓冲层则和该缓冲层相连)的有机空穴传输层、阴极相连(如有阴极缓冲层则和该缓冲层相连)的有机电子传输层、根据需要加入的阴极缓冲层材料以及阴极。本发明完全有别于P-N节型有机太阳能电池中通过界面拆分获取自由载流子,而是通过激子在界面的复合来产生自由载流子,具有较高能量转换效率,其中的有机半导体材料可以是小分子也可以是聚合物。



1. 基于界面复合产生自由载流子的新型有机太阳能电池,其特征在於按连接顺序包括以下功能层:

透明阳极

和阳极相连的有机空穴传输层

和阴极相连的有机电子传输层

阴极

所述有机空穴传输层的最高分子占有轨道 HOMO 和最低分子未占有轨道 LUMO 比有机电子传输层的 HOMO 和 LUMO 都低;所述阳极功函数比阴极功函数大。

2. 根据权利要求 1 所述的有机太阳能电池,其特征在於,在所述阳极与有机空穴传输层之间连接有阳极缓冲层。

3. 根据权利要求 1 所述的有机太阳能电池,其特征在於,在所述阴极与有机电子传输层有机电子传输层之间连接由阴极缓冲层。

4. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的有机太阳能电池,其特征在於,所述有机空穴传输层的材料采用 F16ZnPc、F16CuPc、CuPc 或 ZnPc;所述有机电子传输层的材料采用 C60、PTCBI 或并五苯;有机空穴传输层和有机电子传输层的厚度与其激子扩散长度相当,在 10 纳米到 100 纳米之间。

5. 根据权利要求 3 所述的有机太阳能电池,其特征在於所述阴极缓冲层材料采用 Alq3、PTCBI、BCP 或 CuPc,厚度在 1 纳米到 10 纳米之间。

6. 根据权利要求 2 所述的有机太阳能电池,其特征在於所述阳极缓冲层材料采用 NPB、TPD 或金属氧化物,厚度在 1 纳米到 10 纳米之间。

7. 根据权利要求 4 所述的有机太阳能电池,其特征在於,所述空穴传输层和电子传输层是通过物理气相沉积的分层结构或者通过旋涂技术旋涂混合的空穴传输和电子传输材料。

8. 利用权利要求 1、2 或 3 所述的有机太阳能电池组成的叠层有机太阳能电池,其特征在於,其中至少有一个次级有机太阳能电池满足权利要求 1 中的情况。

一种基于界面复合产生自由载流子的新型有机太阳能电池

技术领域

[0001] 本发明涉及有机光电器件,特别适用于有机太阳能电池。

背景技术

[0002] 太阳能电池是将太阳辐射的光能转换为电能的器件。太阳能电池用来向负载,如电灯、计算机等提供电能。在实际应用中还涉及电能储存装置,这样才能在没有阳光照射的情况下对负载持续不断地提供电能。太阳能电池在光照的情况下会产生光伏响应。在外电路开路的情况下光生电压为开路电压 (V_{oc}),在外电路短路的情况下得到的电流为短路电流 (I_{sc})。在有负载的情况下,太阳能电池的输出功率等于负载上的电压降落 (V) 和通过负载的电流 (I) 的乘积,它小于开路电压和短路电流的乘积。定义太阳能电池的最大输出功率和 $V_{oc}I_{sc}$ 的比值为填充因子。

[0003] 顾名思义,有机太阳能电池就是采用有机半导体材料制备的太阳能电池。目前报道的最好的有机太阳能电池的能量转换效率大约 5%,叠层的有机太阳能电池的能量转换效率大约 7%。这些有机太阳能电池的自由载流子是通过激子在给体(电子给体)和受体(电子受体)材料形成的界面上的拆分来获取的。当光照射到有机半导体材料上时,有机半导体中通常不会形成自由载流子,而是先形成电子-空穴对(激子)。要利用有机材料得到光电流就必须使这些由光激发得到的激子被拆分开,否则这些激子将通过辐射或非辐射的方式退激发。具有不同能级结构的两种有机材料(给体和受体)的界面被认为是拆分激子的地方,这种由给体(P型材料,材料的主要载流子为空穴)和受体(N型材料,材料的主要载流子为电子)形成的界面与无机太阳能电池中的P/N节类似,比如酞菁铜(CuPc)和富勒烯(C60)形成的界面,如图1所示。在这种结构中,给体(CuPc)的最高分子占有轨道(HOMO)和最低分子未占有轨道(LUMO)的能量都比相应的受体(C60)的HOMO和LUMO高。激子在给体-受体界面出的拆分是这样完成的:CuPc激子中的电子向C60的LUMO注入的同时在CuPc的HOMO中留下空穴,或者C60激子中的空穴向CuPc的HOMO注入的同时在C60的LUMO中留下电子。之所以可以产生这样的激子拆分过程是因为自由载流子(CuPc的HOMO中的空穴和C60的LUMO中的电子)的能量总和比未拆分前的激子能量总和小。要获得有用的电流,这些自由载流子必须被电极收集,即阳极收集空穴,阴极收集电子。实际上,激子在界面处除了存在上述的通过拆分过程产生自由载流子外,还有一个获得自由载流子的可能途径:CuPc激子中的电子和C60激子中的空穴复合,在CuPc和C60中分别留下自由的空穴和自由的电子。但是由于激子在给体-受体界面的拆分过程具有压倒性的优势,通过界面复合产生自由载流子的过程被忽略了。

发明内容

[0004] 本发明提出一种不同于界面拆分获取自由载流子的新型有机太阳能电池,它通过界面复合来产生自由载流子。

[0005] 要通过界面复合来产生可测量的自由载流子,首先必须尽量抑制通过界面拆分产

生自由载流子的数量,该目标可以通过仔细选择组合有机半导体材料来实现。其次,通过界面复合获得的自由载流子必须要能够尽快被电极收集,否则自由载流子之间产生的复合将使得测量不可行。由于自由载流子的产生是通过界面复合来实现的,因此所选取的形成界面的两种材料必须要在可见光区域有良好的吸收并且有吸收光谱的重叠。

[0006] 本发明就是基于以上的考虑,实现了利用界面复合来产生自由载流子,从而提出一种基于界面复合产生自由载流子的新型有机太阳能电池,按连接顺序包括以下功能层:

[0007] 透明阳极

[0008] 根据需要加入的阳极缓冲层材料

[0009] 和阳极相连(如有阳极缓冲层则和该缓冲层相连)的有机空穴传输层

[0010] 和阴极相连(如有阴极缓冲层则和该缓冲层相连)的有机电子传输层

[0011] 根据需要加入的阴极缓冲层材料

[0012] 阴极

[0013] 所述有机空穴传输层的 HOMO 和 LUMO 比有机电子传输层的 HOMO 和 LUMO 都低;所述阳极功函数比阴极功函数大。

[0014] 所述的阴极缓冲层在有机电子传输层和阴极之间,阳极缓冲层在有机空穴传输层和阳极之间。

[0015] 所述空穴传输层是 F16ZnPc(perfluorinated hexadecafluoro-phthalocyanineatozinc)、F16CuPc(perfluorinated hexadecafluoro-phthalocyaninatocopper)、CuPc(Copper phthalocyanine) 或 ZnPc(Zincphthalocyanine);所述电子传输层是 C60、PTCBI(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bis-benzimidazole) 或并五苯。有机空穴传输层和有机电子传输层的厚度与其激子扩散长度相当,在 10 纳米到 100 纳米之间。

[0016] 所述阴极缓冲层是 Alq3(tris-8-hydroxy-quinolinato aluminum)、PTCBI、BCP(bathocuproine) 或 CuPc,厚度在 1 纳米到 10 纳米之间。。所述阳极缓冲层是 NPB(N,N'-Bis(naphthalene-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine) 或 TPD(triphenylamine dimer),厚度在 1 纳米到 10 纳米之间。

[0017] 本发明提出的有机太阳能电池完全有别于 P-N 节型有机太阳能电池中通过界面拆分获取自由载流子,采用一种全新的工作原理,通过激子在界面的复合来产生自由载流子,具有较高能量转换效率,其中的有机半导体材料可以是小分子也可以是聚合物。

附图说明

[0018] 图 1、传统 P-N 节型有机太阳能电池的结构和能级排列。

[0019] 图 2N、新型 N-N 型有机太阳能电池的结构和能级排列(含阴极缓冲层)。在该电池中自由载流子的产生过程是:通过吸收光在 F16ZnPc 和 C60 中产生激子,激子扩散到由 F16ZnPc 和 C60 形成的界面,在界面处 F16ZnPc 激子中的电子和 C60 激子中的空穴复合释放了 F16ZnPc 激子中的空穴和 C60 激子中的电子使它们成为自由载流子,这些自由载流子通过扩散和漂移被两端的电极所收集。

[0020] 图 2P、新型 P-P 型有机太阳能电池的结构和能级排列(含阴极缓冲层)。在该电池中自由载流子的产生过程是:通过吸收光在 CuPc 和并五苯中产生激子,激子扩散到由 CuPc 和并五苯形成的界面,在界面处 CuPc 激子中的电子和并五苯激子中的空穴复合释放

了 CuPc 激子中的空穴和并五苯激子中的电子使它们成为自由载流子,这些自由载流子通过扩散和漂移被两端的电极所收集。

[0021] 图 3、新型 N-N 有机太阳能电池在光照和暗态下的电流 - 电压曲线。

[0022] 图 4、新型 P-P 有机太阳能电池在光照和暗态下的电流 - 电压曲线。

[0023] 图 5、在 11 赫兹的斩波器频率下测量得到的 N-N 型新型有机太阳能电池在有光偏压和无光偏压下的量子效率。测量顺序是没有光偏压的第一次测量、有红光偏压、有绿光偏压和没有光偏压的第二次测量。和第一次没有光偏压的测量相比,第二次没有光偏压的测量表现出了少许的量子效率下降,这表明器件在整个测量过程中有少许的衰减。可以很明显地看出,在 400-530 纳米波段范围,量子效率在有红光偏压的情况下有较大的增加,而在绿光偏压的情况下基本不发生变化。另外,在波长大于 800 纳米的情况下也测量到了量子效率。

[0024] 图 6、氟化钙衬底上 48 纳米的 C60 和 25 纳米的 F16ZnPc 紫外 - 可见吸收光谱。在 400-530 纳米波段, F16ZnPc 的吸收很小,而在同一波段 C₆₀ 的吸收则比较大。

[0025] 图 7a、具有阳极缓冲层的新型有机太阳能电池能级结构。

[0026] 图 7b、同时具有阳极缓冲层和阴极缓冲层的新型有机太阳能电池能级结构。

具体实施方式

[0027] 图 2N 和 2P 所示为本有机太阳能电池的实例,图 3 到图 5 列举了这些实例器件的相关结果。

[0028] 图 2N 和图 2P 给出了基于上述考虑的采用界面复合来获取自由载流子的新型有机太阳能电池的结构和能级排列关系。这里与阳极相连的材料被称为空穴传输层,与缓冲层相连然后和阴极相连的材料被称为电子传输层。显然,在图 2N 和图 2P 所示的能级排列情况下,激子在空穴传输层和电子传输层形成的界面处的拆分是不可能的。比如在图 2N 中采用氧化铟锡 (ITO) 做阳极, F16ZnPc (一种 n 型材料,它的 HOMO 和 LUMO 分别是 -6.9eV 和 -5.2eV) 做空穴传输层, C60 (一种 n 型材料,它的 HOMO 和 LUMO 分别是 -6.2eV 和 -4.5eV) 做电子传输层,阴极缓冲层是 Alq₃,阴极是银 Ag。本发明的另外一个 P-P 型的例子是图 2P,采用 ITO 做阳极, CuPc (一种 P 型材料,它的 HOMO 和 LUMO 分别是 -5.2eV 和 -3.5eV) 做空穴传输层,并五苯 (一种 P 型材料,它的 HOMO 和 LUMO 分别是 -4.9eV 和 -3.0eV) 做电子传输层,阴极缓冲层是 Alq₃,阴极是铝 Al。

[0029] 在图 2N 和 2P 中,光透过 ITO 玻璃后被空穴传输层和电子传输层吸收,在空穴传输层和电子传输层形成的界面两侧产生激子 (图 2N 和 2P 中的过程 a))。这些激子通过扩散过程达到界面 (图 2N 和 2P 中的过程 b))。这些激子中在空穴传输层一侧的电子和在电子传输层一侧的空穴产生复合,将空穴传输层一侧的空穴和电子传输层一侧的电子释放成为自由载流子 (图 2N 和 2P 中的过程 c))。这些自由的空穴和电子在由两个电极的功函数差异建立的内建电场的作用下通过扩散和漂移分别被阳极和阴极所收集 (图 2N 和 2P 中的过程 d) 和 e))。因此在这类新型有机太阳能电池中,激子中的一半电荷被用于产生自由载流子,另外一半则在界面处复合消失了。而传统的 P-N 节型有机太阳能电池则不同,激子拆分产生自由载流子使得激子中的全部电荷都被用于产生自由载流子。实际上在传统的 P-N 节型有机太阳能电池中,通过界面复合获得自由载流子的过程也是同样存在的,但是由于界

面拆分的作用远远大于界面复合,因此无法在这类传统电池中观测到通过界面复合产生的自由载流子。

[0030] 我们在清洗干净的 ITO 玻璃衬底上生长图 2N 和 2P 所示的实例太阳能电池。ITO 厚度约 1500\AA , 方块电阻约 $13\ \Omega/\text{方块}$ 。蒸镀有机材料时真空约为 $1 \times 10^{-6}\text{Pa}$, 蒸镀阴极银和铝时的真空约为 $1 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 。生长时 ITO 衬底为室温, CuPc (Aldrich, 99%)、C60 (Aldrich, 99.5%)、F16ZnPc (Aldrich, 95%, 经过一次升华提纯)、并五苯 (Aldrich, 99%) 的生长速率约 $0.5\ \text{\AA}/\text{s}$, Alq3 (Aldrich, 99.95%) 生长速率约为 $0.2\ \text{\AA}/\text{s}$ 。银和铝 (Aldrich, 99.99%) 的生长速率约 $1\ \text{\AA}/\text{s}$ 。制备好的电池的有效面积为 4mm^2 。测量是在 Newport (Oriel) 公司生产的太阳能模拟器下进行的。I-V 曲线用 Keithley 2400 进行测量。所有的测量都是在大气环境下进行的。

[0031] N-N 型和 P-P 型器件结构和相应的各层的厚度分别为: ITO/F16ZnPc (20nm)/C60 (55nm)/Alq3 (5nm)/Ag and ITO/CuPc (20nm)/并五苯 (30nm)/Alq3 (5nm)/Al。该器件在光照和无光照的情况下的 I-V 曲线如图 3 和图 4 所示。测量量子效率的时候, 斩波器的频率为 11 赫兹。量子效率的分别在有光偏压和没有光偏压的情况下都进行了测量。

[0032] 图 3 是新型 N-N 有机太阳能电池的电流 - 电压曲线。在 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的模拟阳光的照射下得到了相对于银电极的 510mV 的开路电压和 $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ 的短路电流。由于空穴是被 ITO 收集, 电子是被银电极收集, 从图 2 的能级结构中可以看出, 该电池的的自由载流子是通过界面复合而不是界面拆分得到的。当在样品和 AM1.5G 的滤片之间加入 560nm 的截止滤片滤掉 560nm 以下的具有高能量的模拟阳光以后, 该器件仍然有 $0.13\text{mA}/\text{cm}^2$ 的短路电流。采用截止滤片以后仍然获得了较大的光电流表明直接电离不是获得自由载流子的途径, 因为可以产生直接电离的高能量光子已经被截止滤片滤掉了。图 5 中的量子效率测量结果也表明自由载流子不来源于电离过程, 因为波长大于 800nm 的光 (能量为 1.55eV) 仍然对光电流有贡献。

[0033] 图 4 是新型 P-P 有机太阳能电池在光照和暗态下的电流 - 电压曲线。在 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的模拟阳光的照射下得到了相对于铝电极的 912mV 的开路电压和 $9.3\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的短路电流。由于空穴是被 ITO 收集, 电子是被铝电极收集, 从图 2 的能级结构中可以看出, 该电池的的自由载流子是通过界面复合而不是界面拆分得到的。

[0034] 串联结构的电池中, 也是将激子中的一半电荷用于产生光电流。与串联电池不同, 本发明的电池直接在界面处通过激子的复合将一半的电荷复合掉, 而在串联电池中先将激子在次级电池中拆分, 然后其中的一半电荷在两个次级电池的连接处复合。在串联电池中, 要获得较大的光电流, 就需要各次级电池产生的光电流要相当。因此本发明将光电流的匹配转换成了在界面两侧激子数目的匹配。图 5 是图 2N 表示的 N-N 型新型有机太阳能电池在有光偏压和没有光偏压情况下的量子效率测量结果。可以很明显地看出, 光电流的贡献来源于两种 N 型材料。在光偏压的情况下, 该器件表现出了和传统 P-N 节型有机太阳能电池不同的光谱相应: 在有红光偏压的情况下, $400\text{--}530\text{nm}$ 波段的量子效率出现了较大的增加。而在传统 P-N 节型电池中, 光偏压使得整个波段的量子效率测量降低。根据前面描述的界面复合产生自由载流子的过程, 该器件的量子效率的测量在没有光偏压的情况下完全取决于入射单色光在 F16ZnPc 和 C60 产生的激子和随后的界面复合。在 $300\text{--}400\text{nm}$ 波段, 由于 F16ZnPc 和 C60 都存在较大的吸收 (参见图 6), 因此在 F16ZnPc 和 C60 形成的界面

两侧产生了较多的激子,也就有较多激子复合产生的自由载流子,因此在该波段的量子效率比较大。而在 400-530 纳米波段, C60 的吸收比 F16ZnPc 的吸收强很多,因此在 F16ZnPc 和 C60 形成的界面两侧的激子数目是不平衡的,因此光电流也就是量子效率就比较小。在红光偏压的情况下, F16ZnPc 由于红光的作用可以在单色光照射前就产生大量的激子,因此单色光在 C60 中产生的激子被复合的机会大大增加了,从而产生了在 400-530 波段的量子效率的增加。如果光偏压不能带来更好的激子数目平衡和复合机会增加,那么量子效率就不会得到增加。从图 5 中可以发现,当采用 532 纳米的绿光作为光偏压,由于 F16ZnPc 在这个波长的吸收很弱因此并没有增加激子在界面两侧的平衡,所以量子效率也没有因为绿光偏压的存在而得到增加。

[0035] 图 7a 和图 7b 分别是具有阳极缓冲层的新型有机太阳能电池能级结构和同时具有阳极缓冲层和阴极缓冲层的新型有机太阳能电池能级结构。根据对图 2N 和图 2P 结构的新型有机太阳能电池的分析和实验测量结果可知,具有图 7a 和图 7b 结构的电池也能达到同样利用界面激子复合来产生自由载流子从而实现光电转换的目的。

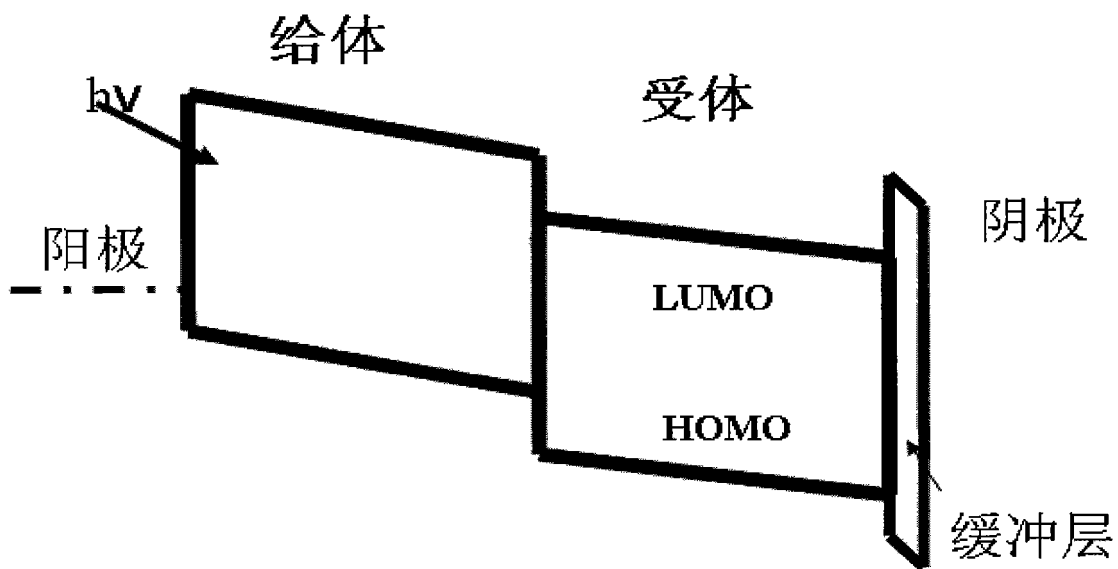


图 1

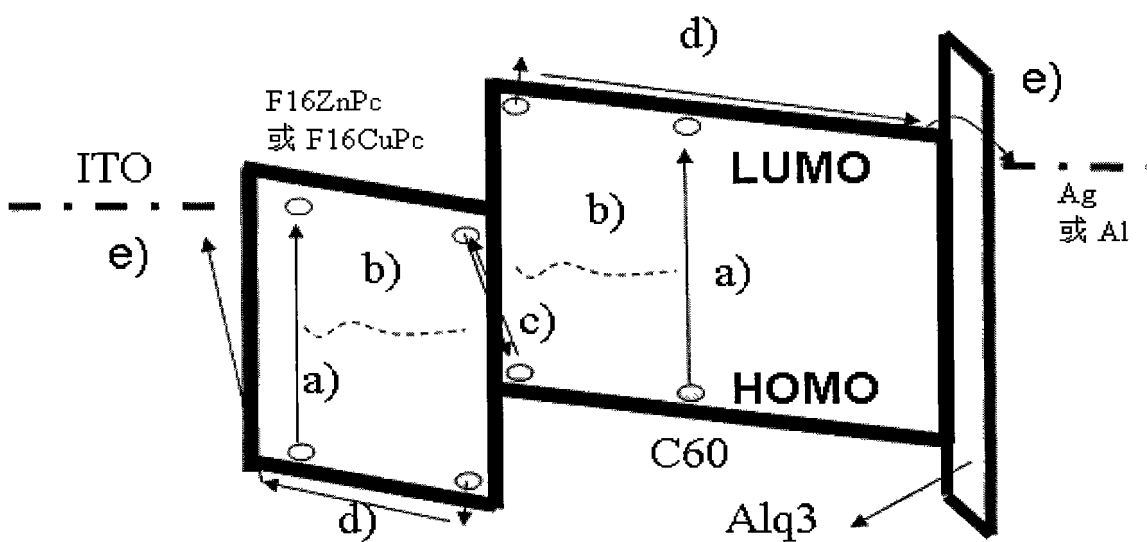


图 2N

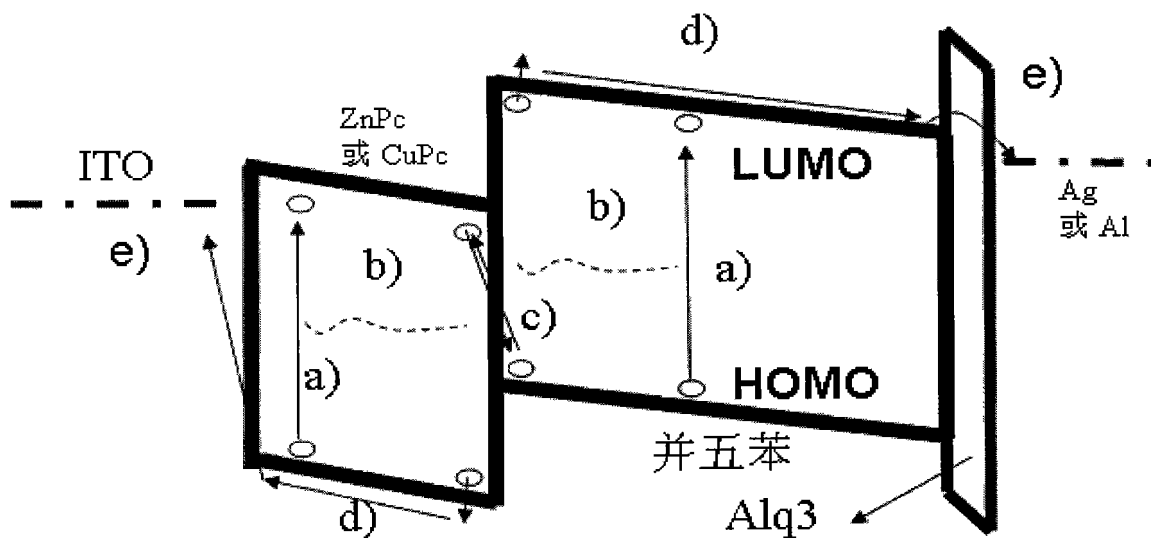


图 2P

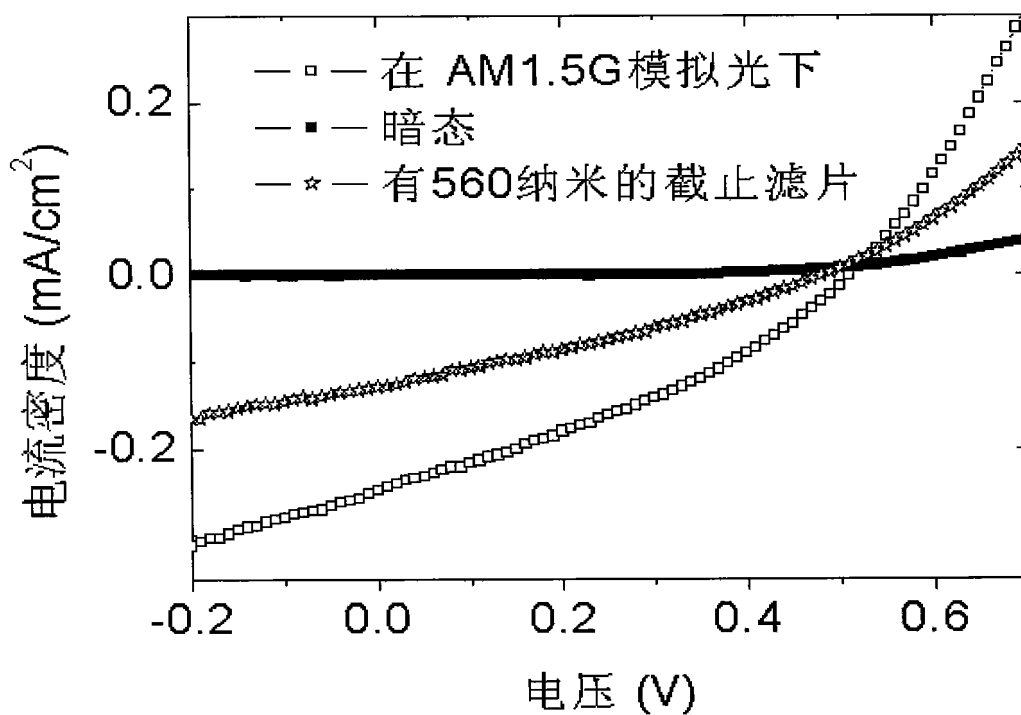


图 3

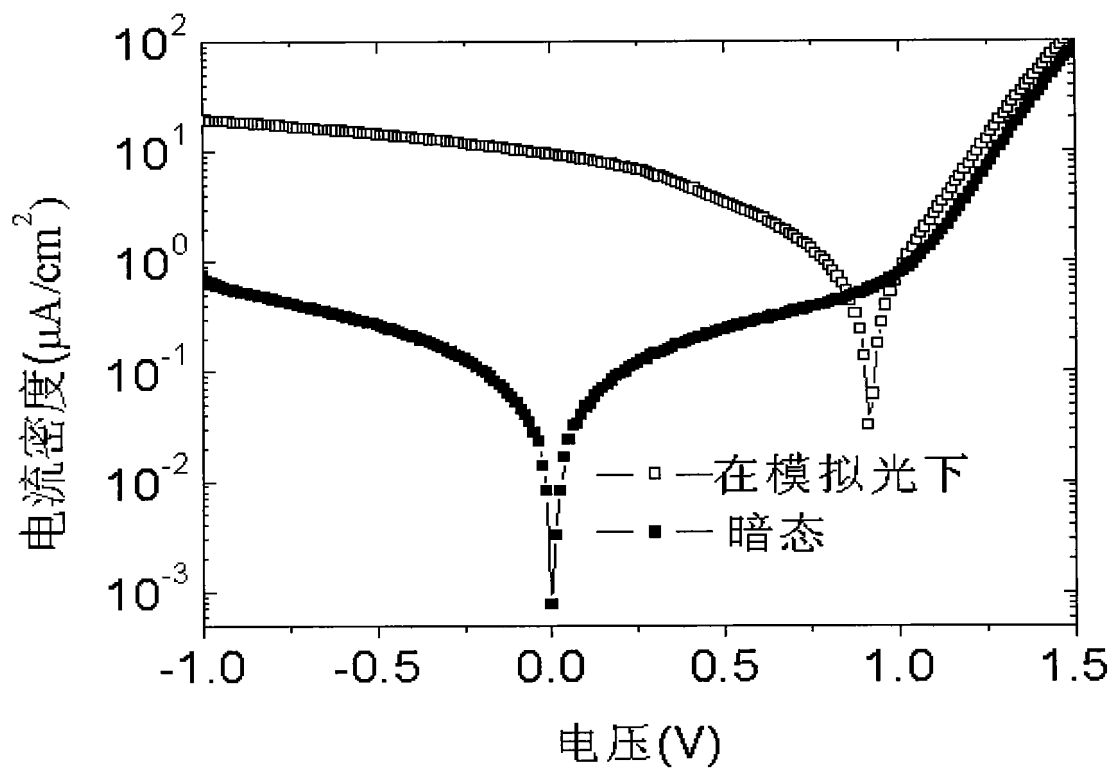


图 4

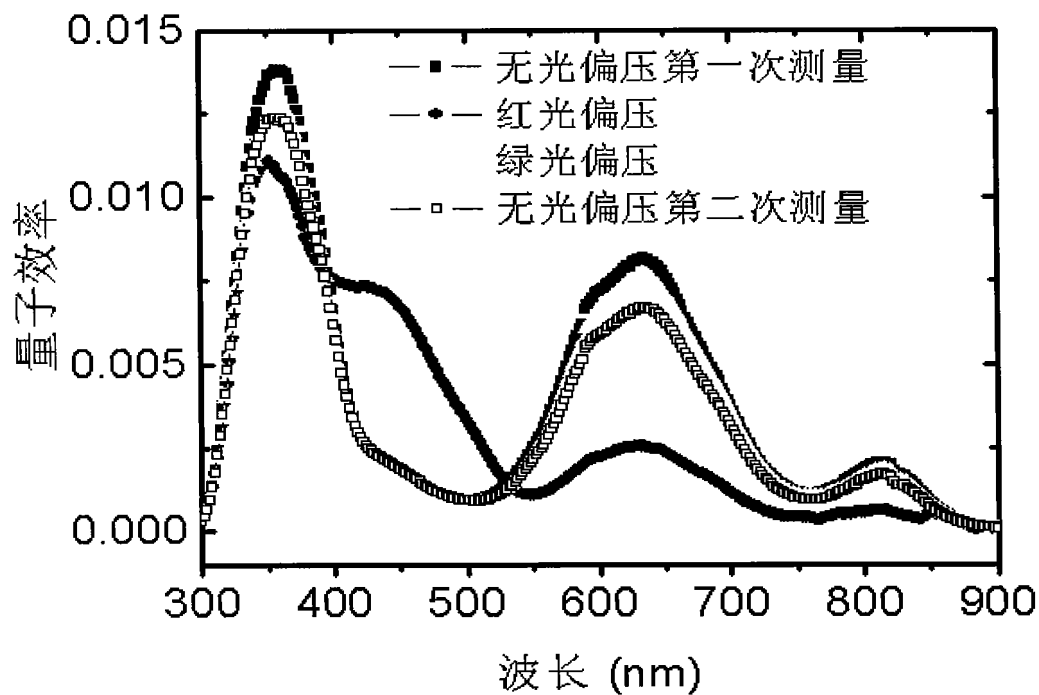


图 5

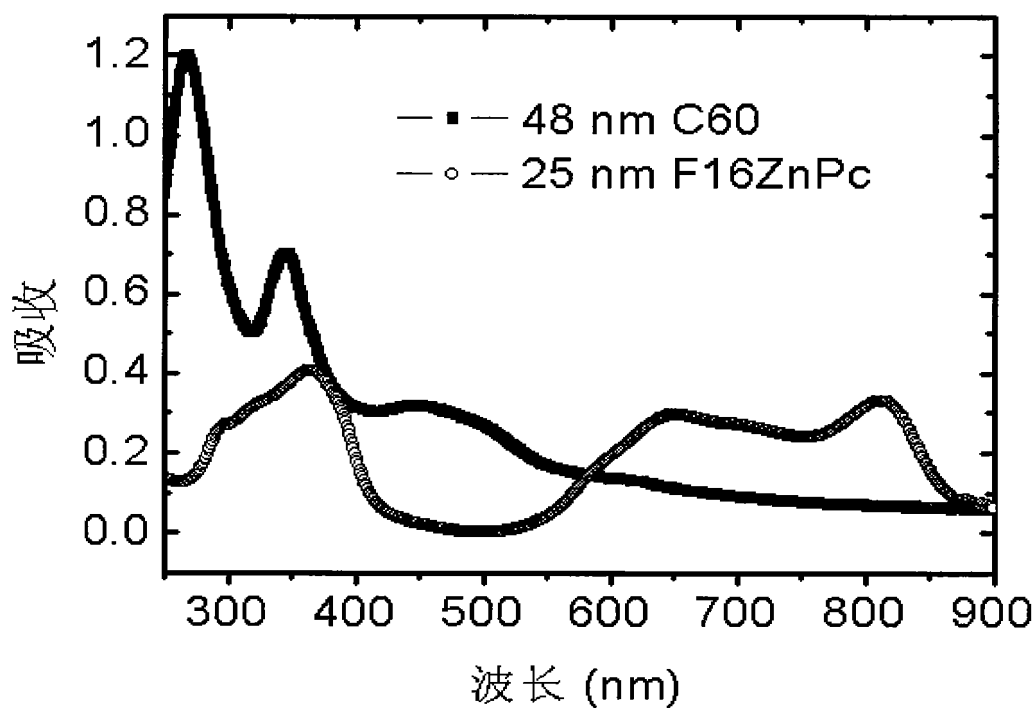


图 6

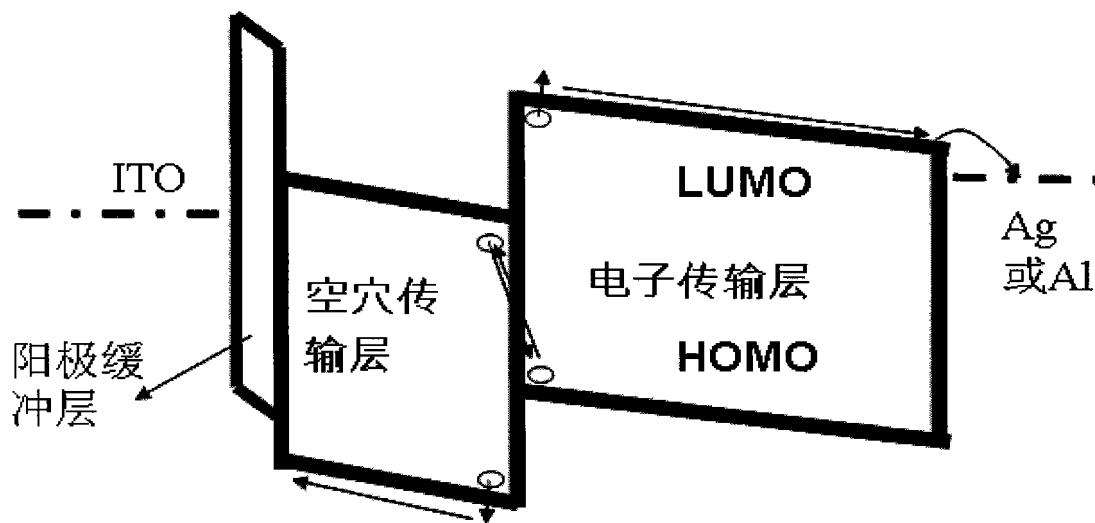


图 7a

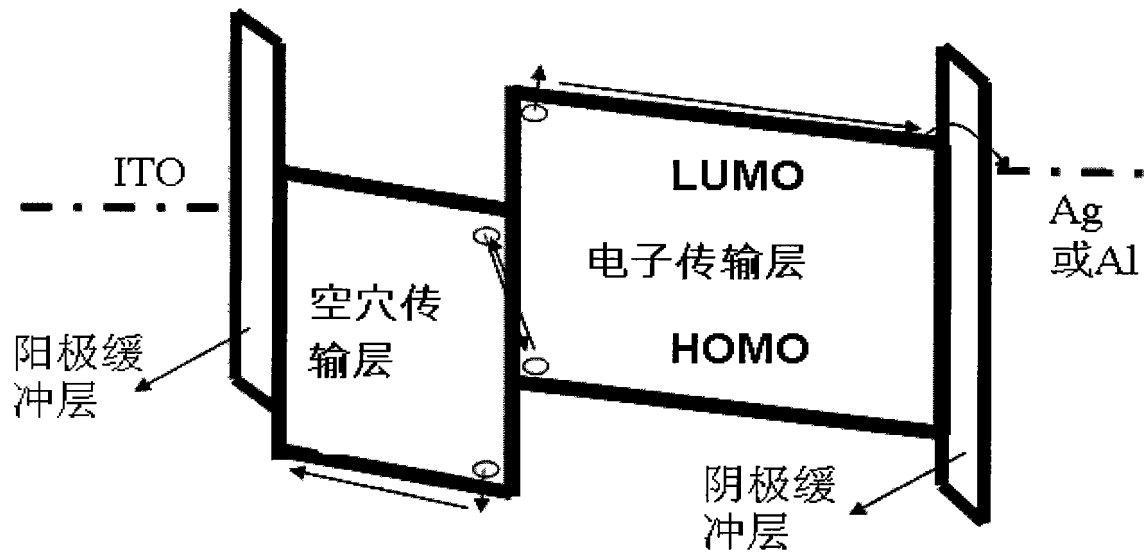


图 7b