

# 有机-无机杂化光电导电电极修饰材料研究进展

郑佳鑫, 解增旗

(华南理工大学 发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘要:** 有机太阳能电池(OPVs)和有机发光二极管(OLEDs)的阴极界面通常由有机小分子、聚电解质以及低温溶胶-凝胶法加工的金属氧化物(最常见的为 ZnO)制备而成, 由于这些材料导电性不佳使光电器件中阴极界面薄膜厚度限制在 30 nm 以下, 给大面积生产提出了苛刻要求。有机-无机杂化的光电导材料是近来提出的有效提高阴极界面材料电导率的新策略。有机分子具有较高的消光系数, 能够在低掺杂浓度下高效吸收可见光, 而金属氧化物具有较高的电子迁移率, 从有机分子到金属氧化物的光致电子转移能够有效填充金属氧化物中的电子陷阱(缺陷), 同时大幅度增加金属氧化物中的载流子密度, 因而, 这种有机-无机杂化的电极修饰材料具有优异的光电导性能。最近, 报道通过掺杂一类卟啉亚胺光敏剂到无定形 ZnO 薄膜中, 显著提高 ZnO 薄膜在光照下的电导率, 解决了 ZnO 薄膜电导率低的科学问题。将这种杂化的光电导材料用于 OPVs 与 OLEDs 器件中, 显著提高了器件性能, 同时大幅度降低了电极修饰薄膜厚度对器件性能的影响, 为大面积器件的快速制备提供了有利条件。

**关键词:** 光致电子转移; 电导率; 电极修饰; 杂化; 太阳能电池; 发光二极管; 印刷电子学

**中图分类号:** O62; O484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)05-0426-07

## Research Progress on Organic-Inorganic Hybrid Photoconductive Cathode Modification Materials

ZHENG Jiaxin, XIE Zengqi

(State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The cathode interlayers of organic photovoltaic cells (OPVs) and organic light-emitting diodes (OLEDs) are usually made from organic small molecules, polyelectrolytes and sol-gel processed metal oxides. The film thickness is usually limited under 30 nm due to the poor conductivity of these materials, which causes troubles for large-scale production in future. Recently, the novel strategy of organic-inorganic hybrid photoconductive interlayer materials by photo-doped method was proposed to solve the low conductivity problem of cathode interlayer materials. Conjugated molecules possess high extinction coefficient while inorganic metal oxides typically show high electron mobility, thus, photoinduced electron transfer from organic molecules to metal oxides fulfills the electron traps in metal oxides and greatly enhances the charge carrier (electron) density at the same time, which result in very high photoconductivity. It has been reported that by doping a class of perylene imide photosensitizers into the amorphous zinc oxide film, the electrical conductivity under light irradiation is improved dramatically. Such photoconductive materials were used as cathode interlayers in OPVs and OLEDs, and greatly enhanced device performance was achieved even the film thickness was changed in very large range, which facilitates the large volume production in future.

**Key words:** photoelectron transfer; conductivity; electrode modification; hybrid; solar cell; light-emitting diode; printed electronics

收稿日期: 2018-09-12 修回日期: 2018-10-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51761135101, 51573055, 21733005); 科技部“973”计划项目(2014CB643504); 广州市科技计划项目(201707020024)

第一作者: 郑佳鑫, 男, 1995 年生, 硕士研究生

通讯作者: 解增旗, 男, 1979 年生, 教授, 博士生导师, Email: msxiez@scut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.05.02

## 1 前言

自邓青云博士研发的薄膜有机太阳能电池(OPVs)与有机发光二极管(OLEDs)问世以来, 有机光电器件研究已经走过了 30 个春秋。在化学家、物理学家、材料学家以及工业界的共同努力下, 通过新材料的开发以及器件结

构的优化,取得了一系列具有开创性的研究成果,促进了从基础理论到实际器件应用等多方面长足的发展。目前,OLEDs已经在显示屏方面进行大规模应用,而OPVs器件虽然还未被规模化生产应用,但是文献报道的光伏性能在近几年有了大幅度提高(单结器件性能已突破14%<sup>[1]</sup>,叠层电池效率达到17%<sup>[2]</sup>)。相比于现今市面上已实现大规模生产使用且价格日趋亲民的无机硅太阳能电池,OPVs还面临着效率较低、稳定性差等多种问题的困扰,距离实现量产还有相当长的一段路要走。为了顺应发展柔性器件的趋势,可溶液加工、低温处理的材料受到了更多科研工作者的青睐。

OPVs与OLEDs等光电器件中,阴极与阳极的电极修饰对实现高效器件性能具有不可或缺的作用。在OPVs中,阴极/阳极修饰层位于活性层以及相应的电极之间,分别对激子分离后的电子、空穴进行抽取和传输,以减少电荷复合过程。而在OPVs中,通过引入阴极/阳极修饰层以分别增强电子、空穴的注入,目的是促进电子和空穴在发光层中的复合。在过去几十年里,一系列有机半导体小分子以及聚电解质被应用于阴极/阳极修饰,以制备高性能的有机电子元件<sup>[3-8]</sup>。但是,由于这些材料导电性不佳使得器件性能对电极修饰层的薄膜厚度变化十分敏感,通常薄膜厚度不超过10 nm<sup>[9]</sup>。这对未来大规模快速生产有机电子元件带来了挑战,如卷对卷工艺,很难快速生产如此薄且又无针孔的薄膜<sup>[10]</sup>。

与有机小分子、聚合物界面材料相比,金属氧化物具有更好的稳定性,特别是通过溶胶-凝胶法制备的金属氧化物兼具易于加工和合适能级匹配等优势,例如ZnO无定形薄膜,被广泛应用于倒置太阳能电池中<sup>[11-13]</sup>。然而,这种低温处理的金属氧化物电极修饰层因存在大量结构缺陷,导致电子迁移率和电导率较低,同样限制薄膜厚度在30 nm以下<sup>[14]</sup>。为了提高金属氧化物的电子迁移率与电导率,一种可行的办法是对其进行n型掺杂,例如使用不同的元素如Al<sup>[15,16]</sup>, Ga<sup>[17]</sup>, In<sup>[18]</sup>, Sn<sup>[19]</sup>, Mg<sup>[20]</sup>等对ZnO进行掺杂。在这些n型掺杂材料中,自由电子被引入到金属氧化物(如ZnO)的导带,从而增加了材料的电子密度以及电导率。通过这种元素掺杂的方法,膜厚大于100 nm的阴极修饰层也被成功应用到倒置光伏器件中<sup>[15]</sup>。不过,对金属氧化物进行元素掺杂通常需要较高的热处理温度,不适用于未来柔性器件的制造。

在半导体中掺杂光敏剂以达到光照条件下提高电导率的光敏化方法,以前人们在三硝基芴酮(TNF)掺杂聚乙烯吡唑(PVK)有机半导体的研究工作中已经进行了充分论证<sup>[21]</sup>,这是由于光诱导电子转移增加了最高已占轨道(HOMO)/价带的空穴密度(p型掺杂)或者最低未占轨

道(LUMO)/导带的电子密度(n型掺杂)<sup>[22]</sup>。这种掺杂方法被称为“光掺杂”,原则上同样可以对金属氧化物半导体进行光掺杂,从而实现有机-无机杂化的光电导材料。最近,Nian等通过掺杂一种茚酰亚胺染料分子到ZnO中,在光照的条件下能显著提高电子迁移率以及电导率,同时降低ZnO界面的功函<sup>[23-25]</sup>。这种“光电导”的掺杂方法综合了无机材料较好的电子迁移率以及有机材料强摩尔吸光系数的特点,开辟了一条解决低温溶液加工阴极修饰材料低电导率的新途径。

## 2 光电导电极修饰材料的制备、结构与光电导性能

茚酰亚胺分子(PBI)具有良好的光、热稳定性,在可见光区具有很高的消光系数( $10^4 \sim 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )。如图1所示,两个含有NH基团并且湾区被取代的茚酰亚胺染料分子PBI-H和PBI-Py被用作光敏剂掺杂到ZnO中。具体的掺杂过程十分简单方便,只需往配制好的ZnO前驱体溶液(醋酸锌溶液)中加入质量比为1%(PBI:  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )的染料分子PBI-H或PBI-Py,充分溶解后,旋涂成膜,然后进行热处理( $100 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ )即可得到ZnO掺杂薄膜。在PBI的湾区引入4个体积很大的取代基有效增加了这类染料分子的溶解度<sup>[26]</sup>,这是实现有机分子在无机材料中单分子分散(掺杂)的先决条件。如果有有机分子的溶解度不够,则会因强烈的自组装性能而发生有机分子与无机材料的相分离,从而难以实现均匀掺杂。

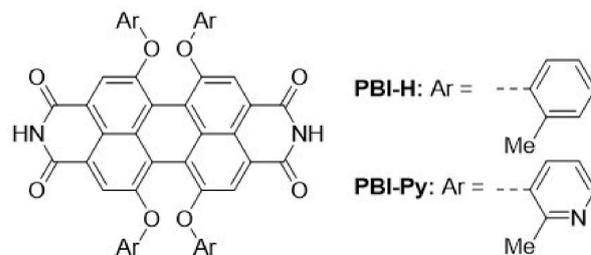


图1 具有光敏剂性质的PBI染料分子结构

Fig. 1 Molecular structures of PBI dyes with photosensitizer properties

对于不同的染料分子,ZnO前驱体溶液溶剂的选择有所不同。掺杂PBI-H光敏剂时选择的溶剂是乙二醇甲醚:乙醇胺;而对PBI-Py则是使用更加绿色环保的去离子水:乙酸作溶剂,并加有少量的表面活性剂FSO-100。由于茚酰亚胺染料分子很稳定,在特定湿度的空气氛围下就可以旋涂成膜以及进行后续的热处理。因为光敏剂用量很少,对比未掺杂的ZnO薄膜,光电导薄膜(30 nm)在可见光区的透光度变化不大,在染料分子500~600 nm这一主要吸收波段的透光率仅减少了2%。掺杂PBI-H的醋

酸锌薄膜经过 200 °C/60 min 退火处理后, 由 X 射线光电电子能谱(XPS)发现 PBI 中的氮原子 1s 轨道峰位向更低的键能数值移动, 从 400.32 降至 398.62 eV, 这表明 ZnO 和 PBI-H 在热处理后形成了 N—Zn 化学键(图 2<sup>[9]</sup>), 这类似于萘二酰亚胺体系在 140 °C 条件下形成 N—Zn 键<sup>[27]</sup>。能谱中锌原子 2p 轨道键能从 1020.82 升至 1023.17 eV 也佐证了这一点。这种掺杂薄膜即使长时间浸在 PBI-H 的良溶剂四氢呋喃中, 也未观测到染料分子的溶解, 说明形成的 N—Zn 键十分牢固, 这对薄膜稳定性以及光致电子转移过程都有着重要的意义。作为对比, 使用烷基链取代 N—H 单元上的 H 原子, 在同样条件下可以立即观察到染料分子的溶解, 这是因为烷基取代基抑制了 N—Zn 键的形成。

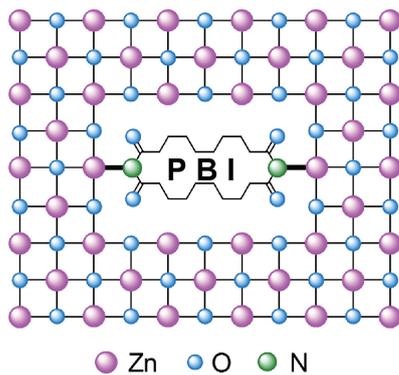


图 2 通过 N—Zn 键相互作用嵌入 ZnO 晶格中的 PBI 示意图<sup>[9]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of PBI embedded in ZnO lattice by N—Zn bond interaction<sup>[9]</sup>

为了验证 ZnO : PBI 杂化界面的光电导性能, 设计了 ITO/ZnO : PBI/Al 结构的器件, 并分别在黑暗以及光照条件下检测器件的伏安特性, 如图 3a 所示<sup>[24]</sup>。在黑暗条件下, 器件表现出典型的二极管行为, 施加电压时只有很小的电流。而在模拟太阳光照下 ( $AM1.5G\ 1000\ W \cdot m^{-2}$ ),  $I-V$  曲线呈线性关系。当光敏剂为 PBI-H 时, 对比黑暗条件, 施加 1 V 的正向电压后电流增加了 50 倍。 $I-V$  曲线的转变表明光照使 ZnO : PBI 薄膜由半导体过渡为导体, 光照下 ZnO : PBI-H 和 ZnO : PBI-Py 杂化薄膜具有很高的电导率, 分别为  $4.5 \times 10^{-3}$  和  $6.0 \times 10^{-3}\ S \cdot m^{-1}$ 。这种染料敏化体系能有这么高的光电导率, 可以理解为从 PBI 到 ZnO 的光致电子转移大幅提高了 ZnO 导带中的电子密度(图 3b)<sup>[9]</sup>。同时经循环伏安法(CV)确认, 染料分子的 LUMO 能级(约 -3.8 eV)高于 ZnO 导带的能级(-4.2 eV), 确保了该光致电子转移过程的发生。与之相对比, 未掺杂的 ITO/ZnO/Al 器件无论是在黑暗还是光照条件下都只表现出二极管特性。此外, 对结构为 ITO/ZnO : PBI-Py(1 : 1)/Al 的器件进行瞬态光电电压(TPV)测试, 得到光致载流子的寿命为 5.4  $\mu s$ , 如此之长的光致

载流子寿命意味着较低的掺杂浓度即可实现有效的光掺杂, 对获得高效光电导材料来说相当重要。

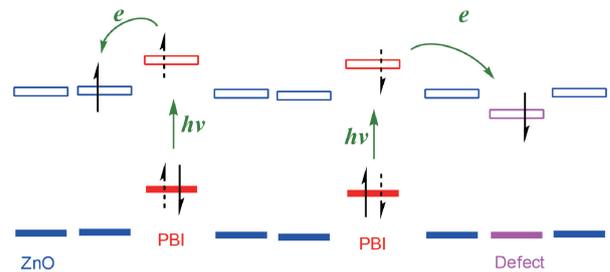
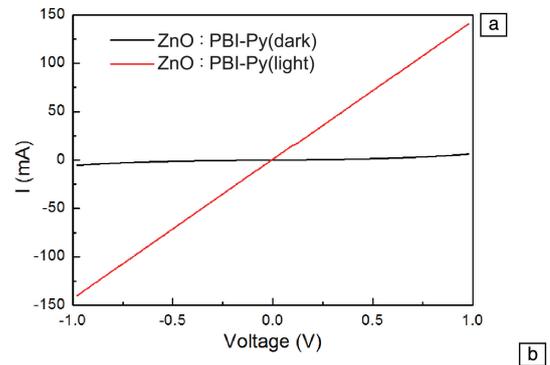


图 3 ZnO : PBI-Py 体系的光电导特性(a)<sup>[24]</sup>及光照下从 PBI 染料分子 LUMO 能级到 ZnO 导带的光致电子转移过程以及填补 ZnO 缺陷态的示意图(b)<sup>[9]</sup>

Fig. 3 Photoconductivity of ZnO : PBI-Py system (a)<sup>[24]</sup> and schematic diagram of photoinduced electron transferring from the lowest unoccupied molecular orbital of PBI to conduction band of ZnO upon light irradiation and the process of filling the ZnO defect state(b)<sup>[9]</sup>

进一步对杂化薄膜电子迁移率以及表面功函等其他物理性能进行更深入的研究。对 ITO/Al/ZnO : PBI/Ca/Al 单电子器件经空间电荷限制电流法(SCLC)可以测得黑暗条件下 ZnO : PBI-H 杂化薄膜的电子迁移率为  $2.02 \times 10^{-3}\ cm^{-2} \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ , 对比未掺杂的 ZnO 薄膜提高了 3 倍, 与富勒烯掺杂 ZnO 取得的效果相仿<sup>[28, 29]</sup>。通过制备场效应晶体管, 可以发现在很微弱的光照下杂化薄膜的电子迁移率显著提高(图 4a<sup>[24]</sup>)。如 ZnO : PBI-Py 薄膜在  $1.52\ mW \cdot cm^{-2}$  光强度(仅为模拟太阳光的 1.5%)的照射下, 由黑暗条件时的  $1.15 \times 10^{-3}$  增强接近 3 倍至  $4.32 \times 10^{-3}\ cm^{-2} \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ , 这充分说明光照下的光致电子转移填补了 ZnO 中的缺陷态(图 3b)<sup>[9]</sup>。该结果亦表明除了 ZnO 导带中电子密度的增加, 显著提高的电子迁移率也对光照下的高电导率做出了贡献。

光致电子转移过程不仅改变了电荷的传输性能, 对杂化薄膜的费米能级也产生了影响。由图 4b<sup>[24]</sup>中的紫外光电子能谱(UPS)结果可以看出, PBI-Py 掺杂 ZnO 薄膜在黑暗条件下的表面功函较 ZnO 薄膜有所降低(由 4.2 下

降至 4.1 eV), 继而在光强为  $55.87 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  的白光照射下又降低至 3.9 eV。这归因于光致载流子提高了 ZnO 导带的电子密度, 从而使杂化薄膜的费米能级得到升高。较低的表面功函有利于光电导薄膜与富勒烯受体 [6, 6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester (PC<sub>71</sub>BM) 形成良好的

欧姆接触, 增强内建电势并提高电荷抽取效率, 降低电荷复合带来的损失<sup>[30]</sup>。这种由光引发降低表面功函的机理不同于广泛应用的表面极化模型<sup>[31-33]</sup>, 是一种调控阴极表面功函的新方法。

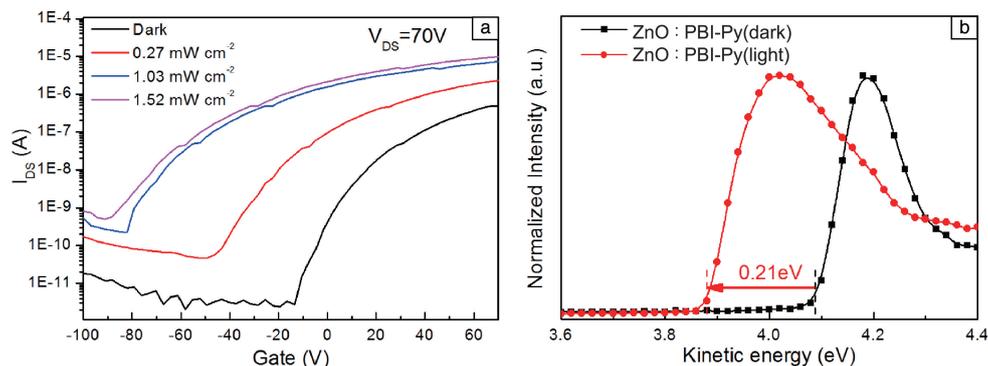


图 4 黑暗及不同强度的光照下基于 ZnO:PBI-Py 界面的有机场效应晶体管电子传输性能的变化(a)和掺杂 PBI-Py 的 ZnO 界面在黑暗及光照(光强度  $55.87 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ )下的 UPS 图谱(b)<sup>[24]</sup>

Fig. 4 Variation of electron transport properties in organic field effect transistors based on ZnO:PBI-Py interlayer under dark and different intensity illumination(a) and UPS spectra of ZnO interface doped with PBI-Py in darkness and illumination (light intensity  $55.87 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ )(b)<sup>[24]</sup>

### 3 光电导电修饰材料在光伏器件中的应用

把这种光电导薄膜应用到器件结构为 ITO/ZnO:PBI/poly{4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophene-4,6-diyl}(PTB7):PC<sub>71</sub>BM/MoO<sub>3</sub>/Al 的倒置光伏电池中, 得益于 ZnO:PBI-H 薄膜较高的电导率以及更好的能级匹配, 光伏电池光电转化效率(PCE)达到了 9%, 其中开路电压( $V_{oc}$ )为 0.75 V, 短路电流( $J_{sc}$ )为  $17.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 填充因子(FF)为 70.4%; 而作为对照, 基于未掺杂的 ZnO 薄膜制造的器件光电转化效率只有 7.4%, 开路电压、短路电流、填充因子分别为 0.73 V、 $15.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、67.3%。较高的短路电流和填充因子归因于 ZnO:PBI-H 修饰后的阴极电子选择性和电荷传输性能都得到了提升, 器件在反向偏压下暗电流减小以及正向偏压

下暗电流增加证明了这一点。阴极修饰层使用 ZnO:PBI-H, 活性层使用窄带隙聚合物 poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene)-2-carboxylate-2,6-diyl](PTB7-Th)作为电子给体, PC<sub>71</sub>BM 作为电子受体, 得到了器件效率为 10.5% 的光伏电池(开路电压 0.82 V, 短路电流  $17.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 填充因子 72.8%)。此外, 基于上述光电导阴极修饰, 同时在 PTB7:PC<sub>71</sub>BM 活性层中引入一种深吸收的卟啉小分子 5,15-bis(2,5-bis(2-ethylhexyl)-3,6-dithienyl-2-yl-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione-5'-yl-ethynyl)-10,20-bis(5-(2-ethylhexyl)thienyl)porphyrin zinc(II)(DPPE-ZnP-THE)<sup>[34]</sup>敏化剂, 构建了能将活性层光吸收扩展至超过 900 nm 的近红外区域的三元活性体系, 从而实现了最高光电转化效率超过 11%。汇总数据见表 1。

表 1 多种活性层搭配不同阴极界面的器件性能<sup>a)</sup>

Table 1 Performance of devices with multiple active layers combined with different cathode interfaces<sup>a)</sup>

Cathode interlayer	Active layer	$V_{oc}/\text{V}$	$J_{sc}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	FF/%	PCE/% <sup>b)</sup>
ZnO	PTB7:PC <sub>71</sub> BM	0.73	15.3	67.3	7.42(7.58)
ZnO	PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM	0.79	15.5	67.9	8.31(8.45)
ZnO:PBI-H	PTB7:PC <sub>71</sub> BM	0.75	17.2	70.4	9.01(9.09)
ZnO:PBI-H	PTB7-Th:PC <sub>71</sub> BM	0.82	17.5	72.8	10.48(0.59)
ZnO:PBI-H	PTB7:PC <sub>71</sub> BM:DPPEZnP-THE	0.77	18.7	74.9	10.79(11.03)

a) Data from 10 independent devices; b) Maximum PCEs in brackets.

这种光照下具有高电导率的杂化薄膜适用于大规模生产稳定、高效、多层厚膜的器件。使用水溶液加工的 ZnO:PBI-Py 光电导薄膜作阴极界面, 制备以低带隙聚合物给体 FBT-Th<sub>4</sub>(1,4)<sup>[35]</sup> 和受体 PC<sub>71</sub>BM 为活性层的倒置光伏器件(图 5a)<sup>[24]</sup>, 在吸光层为 300 nm 时电池具有

最佳的效率(10.6%)。更重要的是, 当阴极界面从 30 变化至 100 nm 时器件的光电转化效率仍然保持在 10%以上(图 5b)<sup>[24]</sup>, 是目前少有的活性层和界面层都是厚膜但又如此高效的倒置光伏电池, 完全达到了使用卷对卷工艺制备大面积薄膜的要求。

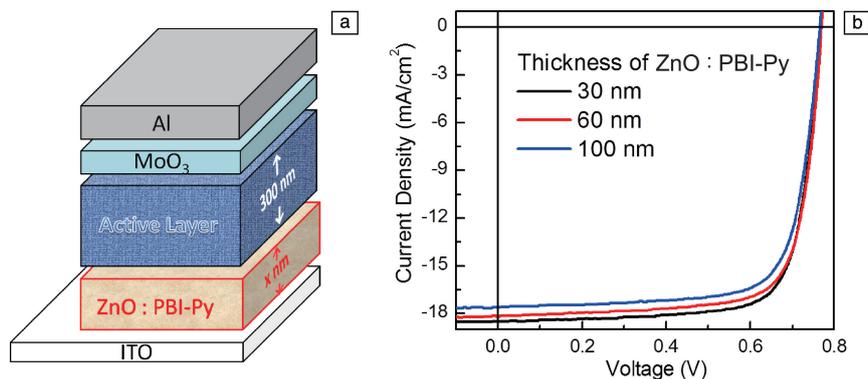


图 5 厚膜的倒置太阳电池, 活性层为 FBT-Th<sub>4</sub>(1,4):PC<sub>71</sub>BM (a) 以及 ZnO:PBI-Py 阴极界面膜厚对器件性能的影响, 器件结构为 ITO/ZnO:PBI-Py(x nm)/FBT-Th<sub>4</sub>(1,4):PC<sub>71</sub>BM(300 nm)/MoO<sub>3</sub>(10 nm)/Al(100 nm) (b)<sup>[24]</sup>

Fig. 5 Device configuration of a thick-film inverted solar cell, the active layer is FBT-Th<sub>4</sub>(1,4):PC<sub>71</sub>BM (a) and effects of the thickness of ZnO:PBI-Py cathode interlayer on device performance with the device configuration: ITO/ZnO:PBI-Py(x nm)/FBT-Th<sub>4</sub>(1,4):PC<sub>71</sub>BM(300 nm)/MoO<sub>3</sub>(10 nm)/Al(100 nm) (b)<sup>[24]</sup>

#### 4 光电导电修饰材料在发光器件中的应用

有机发光二极管领域中 p 型有机材料被广泛用作发光层, 在靠近阴极的位置提供电子-空穴复合的场所, 其中由空穴主导整个电荷传输的进程<sup>[36-38]</sup>。由于平衡电荷注入与传输效率对于获得具有高性能发光器件来说至关重要, 于是多种阴极修饰材料被尝试用于弥补 p 型发光材料较弱的电子注入和传导能力<sup>[39]</sup>。

n 型金属氧化物如 ZnO、TiO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 等首先被运用到倒置聚合物发光二极管 (PLEDs) 中<sup>[40-43]</sup>, 但是因为金属氧化物导带和发光材料 LUMO 能级之间存在着较大的注入势垒, 使得聚合物发光二极管效率较低。最近, 通过使用上述光电导薄膜(ZnO:PBI-H)修饰 ITO 电极, 光电导薄膜能被发光层发出的光所激发, 从而增强器件电子注入的性能<sup>[44]</sup>。因而, 这种设计可以看作一种自激活的器件结构。

图 6a 和 6b<sup>[44]</sup> 所示器件结构为 ITO/阴极修饰层(30 nm)/P-PPV(80 nm)/MoO<sub>3</sub>(10 nm)/Al(100 nm) 的聚合物发光二极管, 选用经典的 poly(2-(4-ethylhexyl)phenyl-1,4-phenylene vinylene)(P-PPV) 作为绿光发光层, 未掺杂的 ZnO、涂布 poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)]

(PFN) 的 ZnO 和掺杂 PBI-H 的 ZnO 分别作为阴极修饰层。使用光电导电修饰材料的器件与使用 ZnO 修饰层的器件相比, 最大发光效率从 2.2 上升到 15.4 cd·A<sup>-1</sup> (图 6c)<sup>[44]</sup>, 导通电压也从 4.8 降至 3.1 V, 最大亮度则由 4097 增强至 21 050 cd·m<sup>-2</sup>。甚至光电导电修饰比用经典的 PFN 修饰 ZnO 阴极界面效果还要好, 后者导通电压、最大亮度、最大发光效率分别为 3.2 V、17 154 cd·m<sup>-2</sup>、14.4 cd·A<sup>-1</sup>。对比未掺杂的 ZnO, 光电导阴极修饰的器件在高电压下表现出更强的亮度以及更大的电流, 这是因为 ITO/ZnO:PBI-H 阴极表面功函数降至 3.8 eV, 电子注入能力得到显著提升。在 1000 cd·m<sup>-2</sup> 的亮度下, 器件仍然保持 15.4 cd·A<sup>-1</sup> 的发光效率, 这归因于 MoO<sub>3</sub>/Al 阳极和 ITO/ZnO:PBI-H 阴极具有平衡的空穴、电子注入能力。

进一步制备 ITO/阴极修饰层/P-PPV/PFN/Al 的单电子器件, 在黑暗以及光照条件下测试 3 种不同阴极修饰时电子从 ITO 注入的情况。发现在黑暗条件下, ZnO 表层涂布一层 PFN, 由于强烈的界面偶极拉高了真空能级并增强电子注入能力, 使得电流显著增加。掺杂 PBI-H 则与未掺杂时电流密度基本一致。而在模拟太阳光照下, 基于 ZnO:PBI-H 修饰层的器件在外加 4.5 V 正向电压的情况下, 电流对比黑暗条件增加了 80 倍, 将近是 ZnO/

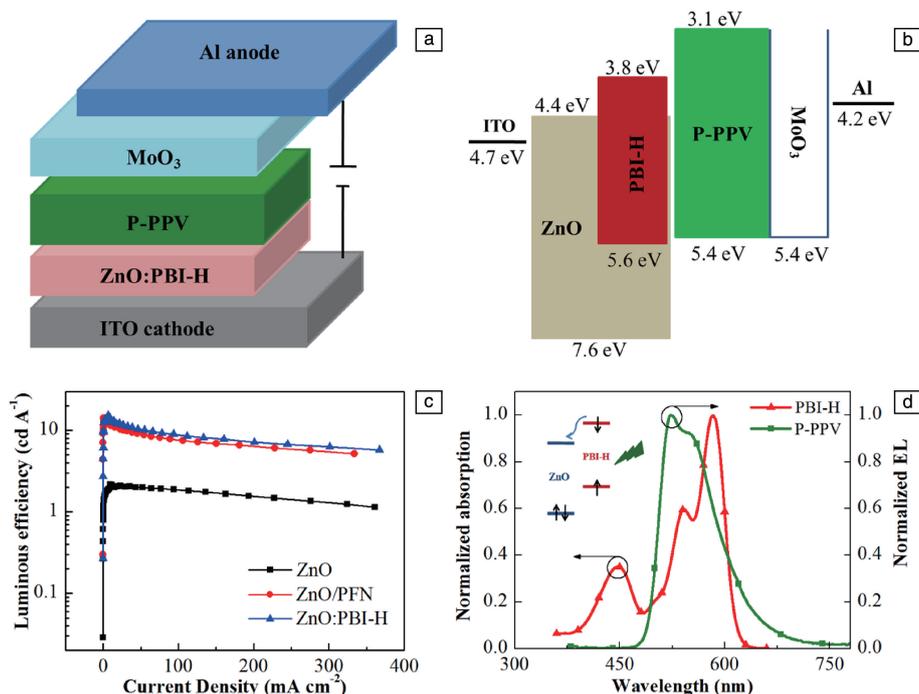


图 6 基于 ZnO:PBI-H 阴极界面的倒置聚合物发光二极管器件<sup>[44]</sup>: (a) 结构示意图, (b) 能级图, (c) 发光效率-电流密度特性曲线, (d) P-PPV 发光二极管的电致发光光谱和溶液中 PBI-H 的吸收光谱

Fig. 6 Inverted polymer light-emitting diode based on ZnO:PBI-H cathode interface<sup>[44]</sup>: (a) schematic diagram of device structure, (b) energy level, (c) luminous efficiency-current density characteristic curves, (d) electroluminescence spectra of inverted polymer light emitting diodes based on P-PPV and absorption spectra of PBI-H in solution

PFN 薄膜的 27 倍, 后者在光照下的电流几乎没有改变。两种条件下电流具有明显的区别, 说明 ZnO:PBI-H 修饰层的电子注入能力具有很强的光照依赖性。

由于聚合物发光二极管的测试是在黑盒子中进行的, 唯一的光源来自于二极管本身, 鉴于图 6d 所示 P-PPV 的电致发光光谱和 PBI-H 吸收图谱存在很大的重叠区域, 掺杂在 ZnO 矩阵中很少量的 PBI-H 在发光二极管发出微弱绿光的时候就被迅速激活, 从而产生从 PBI-H 的 LUMO 能级到 ZnO 导带的电子转移, 实现对 ZnO 的 n 型掺杂<sup>[44]</sup>。需要注意的是许多其他常用的发光材料电致发光光谱也是与 PBI-H 吸收谱重合的, 这意味着在这些材料作发光层的器件中应用光电导阴极修饰材料可以同样获得发光器件性能的提升。

## 5 结 语

掺杂微量的光敏剂 PBI-H 或 PBI-Py 到 ZnO 中制备了有机-无机杂化的阴极修饰材料, 这种杂化材料在光照下具有高电导率、高电子迁移率和低功函。将这种杂化材料用于倒置光伏电池和发光二极管器件中, 实现了光电转化效率或发光性能的极大提升。这种“光掺杂”的方法是一种解决低温溶液加工阴极修饰层低电导率的新策略, 具有很广的适用范围, 契合未来大规模生产大面积、稳

定、高效器件的要求。

有机-无机杂化的光电导材料未来发展前景广阔, 包括材料体系与应用范围等均可进行广泛的扩展。例如, 发展基于其他金属氧化物的光电导阴极材料以及吸收不同光色的有机共轭掺杂分子体系, 如可以参考染料敏化太阳能电池中的有机分子结构设计发展 TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub> 等掺杂体系。目前尚不清楚染料分子与金属氧化物之间的相互作用对光电导性能的影响规律, 针对某种氧化物设计带有相应锚定基团的染料分子将会是一个重要的研究课题。杂化光电导材料的应用也具有很大发展空间, 例如钙钛矿电池、光探测器和光催化元件等涉及光电过程的器件应用。

## 参考文献 References

- [1] Zhang S Q, Qin Y P, Zhu J, *et al. Advanced Materials*[J], 2018, 30 (20): 1800868.
- [2] Meng L X, Zhang Y M, Wan X J, *et al. Science*[J], 2018, 361 (6407): 1094-1098.
- [3] Ma H, Yip H L, Huang F, *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2010, 20(9): 1371-1388.
- [4] Duan C H, Zhang K, Zhong C M, *et al. Chemical Society Reviews*[J], 2013, 42(23): 9071-9104.

- [5] Wu Z H, Sun C, Dong S, *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2016, 138(6): 2004–2013.
- [6] Wong M Y, Zysman-Colman E. *Advanced Materials* [J], 2017, 29: 1605444.
- [7] Yook K S, Lee J Y. *Advanced Materials*[J], 2014, 26(25): 4218–4233.
- [8] Yu T C, Liu L L, Xie Z Q, *et al. Science China Chemistry*[J], 2015, 58(6): 907–915.
- [9] Xie Z Q, Würthner F. *Advanced Energy Materials* [J], 2017, 7(16): 1602573.
- [10] Zhao H T, Luo Y Q, Xie Z Q, *et al. Materials Chemistry Frontiers* [J], 2017, 1: 1087–1092.
- [11] Liang Z Q, Zhang Q F, Jiang L, *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2015, 8: 3442–3476.
- [12] White M S, Olson D C, Shaheen S E, *et al. Applied Physics Letters* [J], 2006, 89(14): 143517.
- [13] Sun Y M, Seo J H, Takacs C J, *et al. Advanced Materials*[J], 2011, 23(14): 1679–1683.
- [14] Stubhan T, Oh H, Pinna L, *et al. Organic Electronics*[J], 2011, 12(9): 1539–1543.
- [15] Stubhan T, Litzov I, Li N, *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(19): 6004–6009.
- [16] Liu X H, Li X D, Li Y R, *et al. Advanced Materials*[J], 2016, 28(34): 7405–7412.
- [17] Shin K S, Lee K H, Lee H H, *et al. Journal of Physical Chemistry C* [J], 2010, 114(37): 15782–15785.
- [18] Puetz A, Stubhan T, Reinhard M, *et al. Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2011, 95(2): 579–585.
- [19] Oo T Z, Chandra R D, Yantara N, *et al. Organic Electronics* [J], 2012, 13(5): 870–874.
- [20] Yin Z G, Zheng Q D, Chen S C, *et al. Advanced Energy Materials* [J], 2014, 4(7): 1301404.
- [21] Strohnriegl P, Grazulevicius J V. *Advanced Materials* [J], 2002, 14(20): 1439–1452.
- [22] Dong H L, Zhu H F, Meng Q, *et al. Chemical Society Reviews*[J], 2012, 41(5): 1754–1808.
- [23] Nian L, Zhang W Q, Zhu N, *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137(22): 6995–6998.
- [24] Nian L, Chen Z H, Herbst S, *et al. Advanced Materials*[J], 2016, 28(34): 7521–7526.
- [25] Nian L, Gao K, Liu F, *et al. Advanced Materials*[J], 2016, 28(37): 8184–8190.
- [26] Xie Z, Stepanenko V, Fimmel B, *et al. Materials Horizons*[J], 2014, 1(3): 355–359.
- [27] Tao T, Lei Y H, Peng Y X, *et al. Crystal Growth & Design*[J], 2012, 12(12): 4580–4587.
- [28] Liao S H, Jhuo H J, Yeh P N, *et al. Scientific Reports*[J], 2014, 4(4): 6813.
- [29] Liao S H, Jhuo H J, Cheng Y S, *et al. Advanced Materials*[J], 2013, 25(34): 4766–4771.
- [30] He Z C, Zhong C M, Su S J, *et al. Nature Photonics*[J], 2012, 6: 591–595.
- [31] He Z C, Wu H B, Cao Y. *Advanced Materials* [J], 2014, 26(7): 1006–1024.
- [32] Kang H, Hong S, Lee J, *et al. Advanced Materials* [J], 2012, 24(22): 3005–3009.
- [33] Lv M, Li S, Jasieniak J J, *et al. Advanced Materials*[J], 2013, 25(47): 6889–6894.
- [34] Gao K, Li L S, Lai T Q, *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137(23): 7282–7285.
- [35] Chen Z H, Cai P, Chen J W, *et al. Advanced Materials*[J], 2014, 26(16): 2586–2591.
- [36] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, *et al. Nature*[J], 1990, 347(6293): 539–541.
- [37] Welter S, Brunner K, Hofstraat J W, *et al. Nature* [J], 2003, 421(6918): 54–57.
- [38] Akcelrud L. *Progress in Polymer Science*[J], 2003, 28(6): 875–962.
- [39] Chiba T, Pu Y J, Kido J. *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2015, 3(44): 11567–11576.
- [40] Bolink H J, Coronado E, Repetto D, *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2008, 18(1): 145–150.
- [41] Kabra D, Song M H, Wenger B, *et al. Advanced Materials*[J], 2008, 20(18): 3447–3452.
- [42] Bolink H J, Coronado E, Orozco J, *et al. Advanced Materials* [J], 2009, 21(1): 79–82.
- [43] Tokmoldin N, Griffiths N, Bradley D D C, *et al. Advanced Materials* [J], 2009, 21(34): 3475–3478.
- [44] Luo Y Q, Yu T C, Nian L, *et al. ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2018, 10(13): 11377–11381.

(编辑 吴锐)