

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09K 11/06

H01L 31/0256 H05B 33/14

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00131912.4

[43]公开日 2002年5月22日

[11]公开号 CN 1350050A

[22]申请日 2000.10.19 [21]申请号 00131912.4
[71]申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街140号
[72]发明人 李文连 梁春军 洪自若 李锐刚

[74]专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 李恩庆

权利要求书1页 说明书4页 附图页数0页

[54]发明名称 用于有机薄膜光伏器件的稀土配合物材料

[57]摘要

本发明是一种用于有机固体薄膜光伏器件上的稀土配合物材料,利用三价稀土配合物制成结构简单薄膜双层光伏器件,有机层两侧分别是镀在玻璃表面的透明铟锡氧化物薄膜ITO和低功函高稳定性镁银合金薄膜Mg:Ag。本发明的通式为 $R(III)M_3N$, $R(III)M_3$ 或 $R(III)M_3N_2$,R是稀土元素,M是第一配体,N是第二配体,第二配体包括单齿配体和双齿配体。由于采用稀土配合物材料,合成工艺简单,制作光伏器件时,采用真空热蒸镀法,易于大规模生产。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

1、一种用于有机薄膜光伏器件的稀土配合物材料，其特征是该化合物的通式为 $R(III)M_3N$, $R(III)M_3$ 或 $R(III)M_3N_2$ ，其中 $R(III)$ 表示三价稀土元素， M 为第一配体， N 为第二配体，第二配体包括单齿配体和双齿配体；三价稀土元素 $R(III)$ 可以是 Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 中的一种，或它们任意两个或三个元素的组合，第一配体 M 可以是有机脂肪二羧酸，芳香羧酸，或不同取代基的 β -二酮，第二配体 N 为中性单齿配体或双齿配体；上述配体的配位原子均为氧和氮。

2、根据权利要求 1 所述的用于有机薄膜光伏器件的稀土配合物材料，其特征是所述的第一配体 M 为有机脂肪二羧酸，可以是丁二酸，或戊二酸，芳香羧酸可以是邻苯二甲酸 OBBA，或水杨酸 Sal，不同取代基的 β -二酮可以是乙酰丙酮 AcA，二苯甲酰基甲烷 DBM， α -噻吩甲酰基三氟丙酮 TTA，苯甲酰基丙酮 BMA，或六氟代乙酰丙酮；第二配体 N 的双齿配体可以是 phen，包括 1, 10-邻菲罗啉，2-9 二甲基-1, 10-邻菲罗啉，4, 7-二苯基-1, 10-邻菲罗啉，2, 2-联吡啶 bpy，单齿配体可以是三苯基氧化膦 TPP0，或三正辛基氧化膦 TOP0。



说 明 书

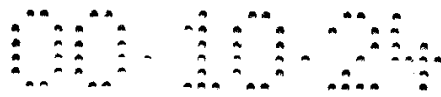
用于有机薄膜光伏器件的稀土配合物材料

本发明属于半导体材料领域，是一种用于光伏器件上的稀土有机配合物材料。

对于有些半导体材料，在外界光学辐射照射半导体 p-n 结区及其附近时，只要入射光的能量大于它的带隙宽度，就有可能产生本征光激发并产生电子-空穴对。在结区中的光生空穴和光生电子在内电场的作用下，电子趋向 n 区，空穴趋向 p 区，这样就会在 p 区中积累过量空穴，在 n 区中积累过量电子，从而形成一个附加电场，该附加电场对外接电路来说就会有光生电流通过。这种光生伏特效应已经被广泛应用到太阳能电池和光电二极管技术中。

上述光伏器件所用的材料是无机半导体材料。由于有机/聚合物材料易于采用真空蒸镀或旋转涂复的方法制成薄膜，而且器件结构简单，因而很受人们关注。

同光伏器件相反的电致发光装置，已经得到广泛的应用，在许多文献中都有报道，如“从空穴传输层发光的有机电致发光器件”（CN1176286A，申请号 97112943.6），利用有机材料做成空穴传输层 HTL 和电子传输层 ETL，使得从 HTL 到 ETL 的空穴注入能量势垒远高于从 ETL 到 HTL 的电子注入能量势垒。当在 HTL 或接近 ETL/HTL 交界处的 HTL 部分掺入作为发射极的有效荧光染料，得到具有有效的从 HTL 层的光发射。在 HTL 或 ETL/HTL 交界处掺入的发光材，有有机发光化合物，如“电发光显示器用的发光化合物”（CN1183454A，申请号 97120086.6），“有机电致发光装置，有机薄膜和三胺化合物”（CN1168132A，申请号 96191527.7）；有聚合物，



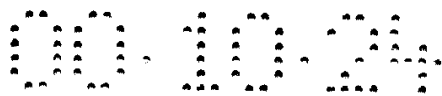
如“作为电致发光材料的含有三芳基胺单元的聚合物”(CN1199414A, 申请号 96197502.4), “用作电致发光材料的含氮聚合物”(CN1162323A, 申请号 95195962.x); 有金属络合物,如“用于场致发光器件的有机金属络合物”(CN1223065A, 申请号 97195685.5)。上述有机/聚合物等材料合成工艺复杂,给制造电致发光器件或装置带来一定难度。

稀土配合物材料合成工艺相对简单并且易于纯化,是一类较好的有机薄膜电致发光材料。在研究此类有机薄膜电致发光器件的电光转换过程中,意外地发现这种器件光电转换现象,即光伏效应。

本发明的目的在于,以三价稀土金属配合物材料做为双层光伏器件 n 区, TPD (一种二胺衍生物) 做为 p 区,利用这种简单的双层结构器件可实现光电转换。此外,选择不同稀土离子可以得到不同的光伏特性,改变三价离子所处化学环境,也能够获得不同的开路电压和短路电流。利用稀土配合物做为另一种有机收集层,可大大拓宽有机光伏器件材料选择范围,开发了三价稀土金属配合物材料的应用领域。

本发明是在研究有机薄膜电致发光器件的电光转换过程中,意外地发现这种器件光电转换现象。也就是,利用三价稀土金属配合物制成的双层薄膜器件,空穴传输层靠近 ITO 阳极,紧挨着它的稀土金属配合物层靠近阴极。即有机层两侧分别镀在玻璃表面的透明铟锡氧化物薄膜 (ITO 阳极) 和低功函高稳定性镁银合金薄膜 (Mg:Ag 阴极) 上。当光从 ITO 玻璃一侧向器件照射时,用直流电压表可测量出明显的开路电压,当用电流表测量回路电流时,可测量出明显短路电流。

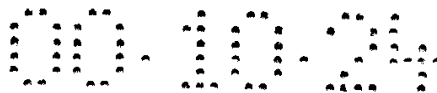
本发明是一类具有三价稀土元素的配合物,可以作为薄膜有机光伏器件电子收集材料。本发明的通式为: $R(III)M_3N$, $R(III)M_3$



或 R (III) M_3N_2 。R 可以是 Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb 和 Lu 中的一种元素, 或它们任意两个或三个元素的组合。M 可以是有机脂肪二羧酸, 如丁二酸, 戊二酸等; 芳香羧酸, 如邻苯二甲酸 DBBA、水杨酸 Sal, 或不同取代基的 β -一二酮, 如乙酰丙酮 AcA、二苯甲酰基甲烷 DBM、 α -噻吩甲酰基三氟丙酮 TTA、苯甲酰基丙酮 BMA、六氟代乙酰丙酮。N 为中性有机配体, 包括双齿配体和单齿配体, 双齿配体是含某些取代基的邻菲罗啉, 如 Phen, 包括 1, 10-邻菲罗啉、2-9 二甲基-1, 10-邻菲罗啉、4, 7-二苯基-1, 10-邻菲罗啉, 2, 2'-联吡啶 bpy; 单齿配体有三苯基氧化膦 TPPO, 三正辛基氧化膦 TOPO 等。以上所述的配位体的配位原子均为氧和氮。

用本发明制作光伏器件, 其中的空穴传导层是二胺衍生物 TPD 或 NPB 等。本发明的通式在于由三个 M 配体构成三价稀土离子的配合物, 或者由三个 M 配体和一个 N 配体或二个 N 配体构成三价稀土离子的配合物。只要在电驱动下能够使由上述材料制作的器件产生激基复合物发射, 这类稀土配合物材料与 TPD 或 NPB 组合成的器件具有较强的光伏效应。实际上, 在有机 EL 中的激基复合物发射是来自从 TPD/稀土配合物界面 (类似半导体的结区) 处的 TPD 到稀土配合物的电荷转移跃迁所致。光伏效应原则上是在光照射下, 界面处的荷电载流子产生离化, 电子趋向电子传导层区, 空穴趋向空穴传导层区, 这样就会在空穴传导层区积累过量空穴, 在电子传导层区积累过量电子, 从而形成一个附加电场, 该附加电场对外接电路来说就会有光生电流通过。这种在电激发下易于产生激基复合物发射的有机电致发光器件恰恰易于在光照射下产生光生载流子, 易于产生光生伏特效应。

使用本发明制作光伏器件的空穴传导层为二胺衍生物 TPD 或 NPB 等, 有机薄膜器件由真空热蒸镀稀土配合物材料及其它有机层材料制备。这种薄膜器件在直流电驱动下 (以 ITO 为正极) 往往产生



激基复合物发射。这种器件在光照射下，可以获得明显的光伏效应。对于本发明，最好的光伏器件是采用惰性气体结构的稀土离子 R，如 Y，La，Gd 和 Lu，这些离子激发态能级高于配体三重态能级，会获得更为理想的光电压和光电流响应。

本发明的实施例如下表所列：

序号	器件结构	第一配体 M	第二配体 N	最大开路电压, Voc V	最大短路电流, Isc $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
1	ITO/TPD 或 NPB/ Gd(III)M ₃ /Mg:Ag	DBM, TTA, HFA	Phen 及其 衍生物	2.2	20
2	ITO/TPD 或 NPB/ La(III)M ₃ N/Mg:Ag	AcA, DBM	2, 2'-bpy	1.8	15
3	ITO/TPD 或 NPB/Y(III)M ₃ N ₂ /Mg:Ag	AcA, DBM	TPPO, TOPO	1.0	1.3
4	ITO/NPB/LuM ₃ /Mg:Ag	丁二酸, 戊二酸	无	1.1	1.1
5	ITO/NPB/(Gd _{0.5} Y _{0.5}) ₃ /Mg:Ag	OBBA, Sal	无	1.8	1.5
6	ITO/TPD 或 NPB/La _{0.5} Y _{0.5} (III)M ₃ N ₂ /Mg:Ag	DBM, TTA, HFA	TPPO, TOPO	1.0	1.3

本发明是一种稀土配合物材料，合成工艺简单，而且易于纯化，在制作光伏器件时，可以采用真空热蒸镀方法，此方法成熟，易于大规模生产。