

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G01J 1/42 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610016766.4

[43] 公开日 2007年10月17日

[11] 公开号 CN 101055205A

[22] 申请日 2006.4.14
[21] 申请号 200610016766.4
[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 130031 吉林省长春市东南湖大路16号
[72] 发明人 李文连 初蓓 陈丽莉 毕德锋 孔治国

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 王立伟

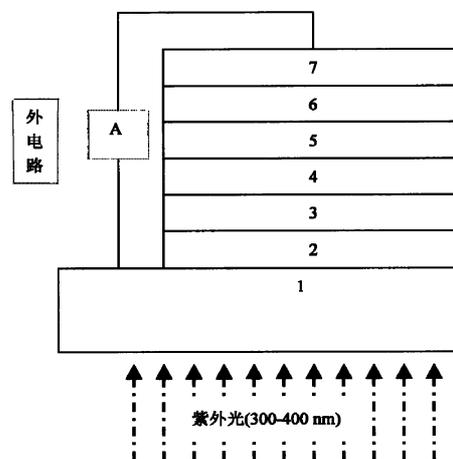
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

[54] 发明名称

有机紫外光探测器

[57] 摘要

本发明属于有机紫外探测器的材料和器件领域，该有机紫外光探测器包括：衬底(1)、透明导电膜(2)、电子给体层(3)、混合层(4)、电子受体层(5)、电子收集层(6)、电子收集电极层(7)；其特征在于：电子给体层(3)和电子受体层(5)之间的薄的电子给体与电子受体的混合层(4)，且所采用的功能材料吸收波段都位于300-400nm的紫外区，UV照射光源选用能辐射中心波长为365nm的UV光。本发明所说的有机光探测器是指对紫外光敏感而对可见光不敏感的有机光伏二极管，它在科学、工业和商业领域有着广泛的应用，与无机紫外探测器的材料和器件相比，制作工艺简单，材料和器件易得并且便宜，又由于这种紫外探测器重量轻，便于携带，因而易于大量推广应用。



1、有机紫外光探测器，包括：衬底(1)、透明导电膜(2)、电子给体层(3)、混合层(4)、电子受体层(5)、电子收集层(6)、电子收集电极层(7)；其特征在于：在电子给体(3)的上面沉积电子受体(5)，或者在电子给体(3)的上面沉积一层薄的电子给体与电子受体的混合层(4)，再在上面沉积一层电子受体(5)，之后再依次沉积电子收集层(6)、电子收集电极层(7)；所有采用的功能材料光吸收在 300-400 nm 的紫外区，所有功能层的厚度不超过 1 微米。

2、根据权利要求 1 所述的有机紫外光探测器，其特征在于混合层(4)由薄的电子给体与电子受体组成，体积比为 1:1，厚度为 3~5nm。

3、根据权利要求 1 所述的有机紫外光探测器件，其特征在于，电子给体层(3)的材料可选择二胺衍生物，TPD,NPB 和 *m*-MTDATA，厚度选取 10 nm~20 nm。

4、根据权利要求 1 所述的有机紫外光探测器，其特征在于，电子受体层(5)的材料可选择恶二唑衍生物，稀土与 β -二酮-邻菲罗啉及其它的衍生物的三元配合物，稀土为 4f 层没有电子或半充满或全满电子的惰性元素，可以用一种或两个的任意组合；电子受体层 5 选用 Alq3, PBD, 厚度选取 10 nm~30 nm。

5、根据权利要求 1 所述的有机紫外光探测器，其特征在于：衬底 1 用玻璃或透明塑料；透明导电膜(2)选用 ITO 透明导电膜，面电阻为 20-30 欧姆；电子收集层(6)材料选用 LiF 或 CsF，厚度可采用 0.8 nm~3 nm；电子收集电极层(7)的材料可采用 Al 或其它低功函数金属，厚度可采用 100 nm~150 nm。

有机紫外光探测器

技术领域

本发明属于对紫外线敏感的有机光伏二极管或有机紫外光探测器件领域，涉及获得仅仅对紫外线（UV-A:320-400 nm）敏感但对可见光不敏感的器件结构。

背景技术

已知中国实用新型专利 96247084 号公开了“一种红外光探测器”，尚未发现有关“有机紫外探测器”的专利申请。由于无机紫外光探测器制备工艺复杂，成本高，不适用于大面积应用[1-2]。有机紫外光探测器制作成本低廉，制作基板可以自由选择，又由于重量轻因而可以制成便携式。由此可以推断其应用前景和巨大的潜在市场成为各国竞相追逐的热点。有机材料光子-电子转换要求把光学吸收产生的激子分解成电荷载流子，而这种光学吸收与普通太阳能电池不同，有机太阳能电池光吸收光谱要求覆盖可见区（400 nm-700 nm）[3, 4] 而紫外光探测器则要求必须吸收紫外即是 UV-A 波段（320 nm-400 nm）[5] 因为太阳光照射到地面的紫外线主要处于 UV-A 波段，而可见光波段的吸收尽可能少或者没有。另外，有效的激子分解是通过在有机层间相互接触的界面处产生的从给体（D, donor）向受体（A, acceptor）的光诱导的电子转移，有效紫外探测器要求给体-受体的强烈耦合从而产生有效的电子转移。要想获得紫外吸收，就要求给体或/和受体材料发色团具有大的带隙即是大的 $\pi-\pi^*$ 吸收跃迁。此外，从光伏器件工作原理考虑，有效的激子分解则要求给体和受体分别具有低的离化能（IPs, ionization potentials）即大的空穴传输性能和高的电子亲和势（EA, electron affinities）即大的电子传输性能，而且两者的能量差越大，产生

光生载流子的效率越高。

本申请按着上述要求在现有已知材料基础上进行选择,而不需要进行复杂的新材料合成,即分别选择出符合上述性能要求给体-和受体-化合物,然后再比较这些性能,选择合适的给体和受体材料的组合,进行紫外探测器的结构设计并进行制作。

参考文献有:

[1] E. Monroy, F. Omnès, F. Calle, *Semicond. Sci. Technol.* 2003, 18, R33

[2] Y. A. Goldberg, *Semicond. Sci. Technol.* 1999, 14, R41.

[3] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 1986, 48, 183.

[4] G. Yu, J. Gao, J. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* 1995, 270, 1789.

[5] 紫外线可以分为 UV-A (320-400nm) UV-B (280-320nm) UV-C (250-280nm),

发明内容:

为了解决上述背景技术无机紫外光探测器制备工艺复杂,成本高,不适用于大面积应用,本发明的目的在于采用已经存在的具有 IPs 和大的空穴传输特性的化合物和具有高 EA 和大的电子传输特性的化合物分别用作给体和受体成分,使材料选择范围更宽,依据给体和受体成分的载流子传输特性,可以使器件结构更为简单,制作程序更为简洁,为实现上述目的本发明将要提供一种具有材料选择容易,器件结构易于设计,制作工艺简洁的有机紫外光探测器。

由于有机太阳能电池光吸收在可见区 (400 nm-700 nm),而且又不需要复杂的材料合成工艺,只要得知已经存在的给体化合物的 IPs 和受体化合物的 EA,并能测量出它们两个或给体化合物薄膜荧光吸收光谱处在 320 nm-400 nm,我们就可以把它们制成紫外光探测器。

本发明的紫外光探测器的结构包括:衬底、透明导电膜、电子给体(空穴传输层)、电子受体(电子传输层)或电子给体与电子受体的混合层和电子受体、阴极或复合阴极(电子注入层/阴极);本发明的特点是:在电子

给体的上面沉积电子受体层，或者在电子给体的上面沉积一层薄的电子给体与电子受体的混合层，再在上面沉积一层电子受体，之后再依次沉积电子收集层，电子收集电极层（电子注入层/阴极金属）。电子给体材料厚度为 5 nm~20 nm，电子受体层厚度在 10 nm~30 nm 之间，如果电子给体和电子受体之间夹一层它们二者的混合层，混合层比例为 1: 1，厚度为 5nm。

电子给体材料采用 二胺衍生物 (diamine derivative) 如, TPD (N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine) NPB (N,N'-diphenyl-N,N'-bis(naphthylphenyl)-1,18-biphenyl-4,4'-diamine) *m*-MTDATA (4,4',4''-tris(3-methylphenyl-phenylamino)triphenylamine;)

电子受体可以是恶二唑衍生物(oxidiazole derivative), PBD[2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl) 1,3,4-oxadiazole], Alq₃[tris(8-hydroxyquinoline) aluminum], tris(β-dichetone)₃ (monophenothroline) [RE (稀土):(rare earth)] [β-dichetone可以是ACAC(acetyl-acetonato), DBM(dibenzoylmethane), β-NTA(nathoylacetyltrifluoroacetone), 稀土与β-二酮-邻菲罗啉及其它的衍生物的三元配合物, 稀土为4f 层没有电子或半充满或全满电子的惰性元素, RE可以是Sc,Y,La, Gd,Lu中的任何一个以及它们中任意两个元素的任意比例的组合,

本发明的优点在于:

(1) 材料来源范围宽

由于用于 OLED 的许多空穴注入和空穴传输材料多具有低的离化能且吸收位于 UV-A 波段, 用于 OLED 的许多电子传输材料多具有高的的电子亲和势而且吸收也位于 UV-A 波段, 这样在选取电子给体和电子受体材料时, 只要它们分别是很好的空穴注入及空穴传输材料和电子传输材料, 我们选择两者的组合就可以构造本发明的器件, 即不需要繁杂的材料合成, 又不

需要特意分别测量它们的离化能和电子亲和势参数，即选择已经用于 OLED 的材料就可以；

(2) 紫外光探测器件制作工艺简单

由于采用本发明的器件结构是与 OLED 的许多器件结构类似的“三明治”式多层结构，所有材料都是采用热蒸发法成膜，不需要无机紫外光探测器件必须的复杂的半导体制造工艺；

(3) 可以制作成体积小和重量轻的探测器

由于本发明采用了薄的有机层和金属电极层，除了透明导电基板的厚度 (0.3-1.1 mm) 外，所有功能层的厚度不超过 1 微米。

本发明所说的有机光探测器是指仅仅对紫外光敏感而对可见光不敏感的有机光伏二极管 (OPV, Organic photovoltaic diodes)，由于它在科学工业和商业领域有着广泛的应用，如在天文学，天体物理学，化学/生物传感器，烟雾和火灾探测，环境监测，光谱和医学仪器各种电子产品的 UV 仪表等应用人们对此有着广泛的兴趣，以往多采用无机紫外光探测器。

附图说明

图1 是本发明器件结构示意图，也是摘要附图。

其中：衬底 1、透明导电膜 2、电子给体层 3、电子给体和电子受体混合层 4、电子受体层 5、电子收集层 6、电子收集电极层 7。

具体实施方式：

下面结合附图和实施例对本发明做进一步说明，但本发明不限于这些实施例。

本发明的器件中包括衬底 1、透明导电膜（空穴收集电极）2、电子给体层 3、电子给体和电子受体混合层 4、电子受体层 5、电子收集层 6、电

子收集电极 7。

衬底 1 用玻璃或透明塑料；透明导电膜 2 选用 ITO 透明导电膜；电子给体层 3 选用 TPD, NPB, 或 *m*-MTDATA 材料，厚度选取 10 nm~20 nm，共沉积的电子给体和电子受体混合层 4，体积比为 1: 1，厚度为 3~5nm。电子受体层 5 选用 Alq3, PBD, 厚度选取 10 nm~30 nm，电子收集材料层 6 的选用 LiF 或 CsF，厚度可采用 0.8 nm~3 nm；电子收集电极层 7 的材料可采用 Al 或其它低功函数金属，厚度可采用 100 nm~150 nm；UV 照射光源选用能辐射中心波长为 365 nm 的 UV 光，外电路采用电压-电流表检测，可选择 3 V~20 V。

本发明的器件 UV 光从透明导电膜 2 一侧照射，用外电路来检测 UV 光照射时的电信号：主要是开路电压信号。

实施例 1:

本实用新型选用图 1 所示的器件结构。在本实施例中，首先透明导电膜 2 选择 ITO 膜作为空穴收集电极，洗净衬底 1 上的透明导电膜 2 后，首先在高真空 ($3-2 \times 10^{-4}$ 帕) 下，在透明导电膜 2 上面沉积一层厚度为 10 nm 电子给体层 3TPD，然后在电子给体层 3 上面沉积电子给体 TPD 和电子受体 PBD 比例为 1:1，厚度为 5 nm 的混合层 4、再在混合层 4 之上沉积电子受体层 5PBD 厚度选取 10 nm 或 20 nm 或 30 nm。之后沉积电子收集层 6，材料采用 LiF，其厚度是 0.8 nm；最后是电子收集电极 7 的沉积，采用金属 Al 材料。上述所有薄膜都采用热蒸发工艺沉积。薄膜的厚度使用膜厚监控仪器监视，用电压-电流表检测开路电压和短路电流。当用紫外光导电膜 2 一侧照射，用检测 UV 光辐照计照射 UV 光时用直流电压-电流表可以检测到电信号：主要是开路电压和短路电流信号。

用功率为 4 mW/cm^2 的中心波长为 365 nm UV 光照射时，可以获得的电信号为：开路电压 $V_{oc} = 2.15 \text{ V}$ 短路电流 $J_{sc} = 46 \mu \text{ A/cm}^2$ ，用

长于 400 nm 可见光从 ITO 透明电极一侧照射时, 检测不到电信号。说明对可见光不敏感.

实施例 2:

在实施例 1 基础上, 电子给体层选用 *m*-MTDATA 材料, 厚度为 10 nm, 然后在层 3 上面沉积电子给体 *m*-MTDATA 和电子受体 Gd(DBM)₃phen 比例为 1:1, 厚度为 5 nm 的混合层 4, 再在混合层 4 之上沉积电子受体层 Gd(DBM)₃phen₅ 厚度选取 10 nm 或 20 nm 或 30 nm。之后沉积电子收集层 6, 材料采用 LiF, 其厚度是 0.8 nm; 最后是电子收集电极 7 的沉积, 采用金属 Al 材料。上述所有薄膜都采用热蒸发工艺沉积。薄膜的厚度使用膜厚监控仪器监视, 用电压-电流表检测开路电压和短路电流。当用紫外光导电膜 2 一侧照射, 用外电路检测 UV 光辐照计照射 UV 光时用直流电压-电流表可以检测到电信号: 主要是开路电压和短路电流信号。

效果: 用功率为 4 mW/cm² 的中心波长为 365 nm UV 光照射时, 可以获得的电信号为: 开路电压 $V_{oc} = 2.3 V$ 短路电流 $J_{sc} = 50 \mu A/cm^2$, 用长于 400 nm 可见光从 ITO 透明电极一侧照射时, 检测不到电信号。

实施例 3:

在实施例 1 基础上, 空穴收集层 3 选用 *m*-MTDATA 材料厚度为 10 nm, *m*-MTDATA 与 PBD 比例为 1:1 厚度为 5 nm 的混合层 4、再在混合层 4 之上沉积电子受体层 PBD₅ 厚度选取 10 nm 或 20 nm 或 30 nm. 其它制作条件不变。效果: 用功率为 4 mW/cm² 的中心波长为 365 nm UV 光照射时, 可以获得的电信号为: 开路电压 $V_{oc} = 2.0 V$ 短路电流 $J_{sc} = 49 \mu A/cm^2$, 用长于 400 nm 可见光从 ITO 透明电极一侧照射时, 检测不到电信号。

实施例 4:

在实施例 1 基础上, 空穴收集层 3 选用 *m*-MTDATA 材料厚度为 10 nm,

m -MTDATA 与 $Y(\text{ACAC})_3\text{phen}$ 比例为 1:1 厚度为 5 nm 的混合层 4、再在混合层 4 之上沉积电子受体层 $Y(\text{ACAC})_3\text{phen}_5$ 厚度选取 10 nm 或 20 nm 或 30 nm. 其它制作条件都不变。

效果：用功率为 4 mW/cm^2 的中心波长为 365 nm UV 光照射时，可以获得的电信号为；开路电压 $V_{oc} = 2.0 \text{ V}$ 短路电流 $J_{sc} = 49 \mu\text{A/cm}^2$ ，用长于 400 nm 可见光从 ITO 透明电极一侧照射时，检测不到电信号。

实施例 5:

在实施例 1 基础上，空穴收集层 3 选用 NPB 材料厚度为 10 nm, 与 $(Y_{1-x}, \text{Lux})(\text{ACAC})_3\text{phen}(x=0-1)$ 比例 NPB 与 $(Y_{1-x}, \text{Lux})(\text{ACAC})_3\text{phen}(x=0-1)$ 比例为 1:1, 厚度为 5 nm 的混合层 4、再在混合层 4 之上沉积电子受体层 $Y(Y_{1-x}, \text{Lux})(\text{ACAC})_3\text{phen}(x=0-1)_5$ 厚度选取 10 nm 或 20 nm 或 30 nm. 其它制作条件都不变。

效果：用功率为 4 mW/cm^2 的中心波长为 365 nm UV 光照射时，可以获得的电信号为；开路电压 $V_{oc} = 1.80 \text{ V}$ 短路电流 $J_{sc} = 38 \mu\text{A/cm}^2$ ，用长于 400 nm 可见光从 ITO 透明电极一侧照射时，检测不到电信号。

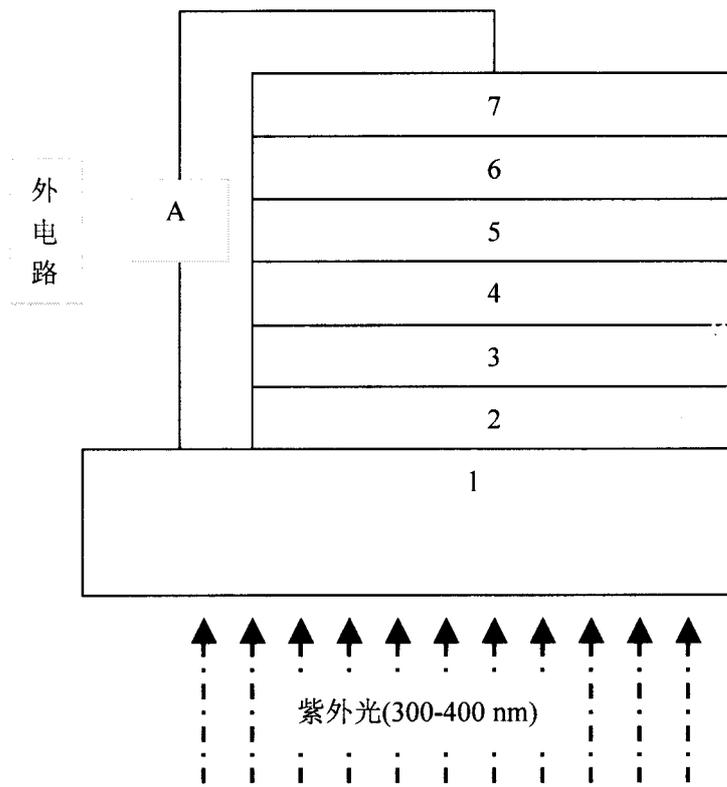


图 1