

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
H01L 51/42 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710055787.1

[43] 公开日 2008年1月9日

[11] 公开号 CN 101101970A

[22] 申请日 2007.6.20

[21] 申请号 200710055787.1

[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 孔治国 车广波 初蓓  
毕德锋

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所  
代理人 赵炳仁

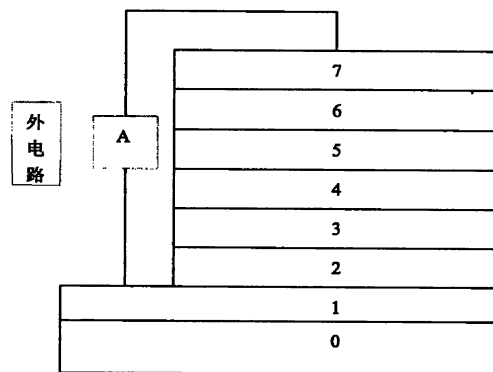
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

基于磷光材料光伏二极管的有机紫外光光学传感器

## [57] 摘要

本发明属于紫外光敏感的光学传感器技术领域，涉及一种基于磷光材料光伏二极管的有机紫外光光学传感器，采用已经存在的具有低离化能(IP)和高空穴传输特性的化合物作为给体，具有高电子亲和势(EA)和大的电子传输特性的磷光化合物作为受体，使材料选择范围更宽；器件为多层结构，采用热蒸发法成膜，制作工艺简单、成本低；并且由于采用了薄的有机层和金属电极层，使得器件体积小、重量轻；由于磷光材料具有长的激发态寿命和激子扩散长度，因而比荧光材料的有机/聚合物光伏二极管有更高的效率即对紫外光有更高响应灵敏度，并且仅仅对300-400nm波段紫外线敏感而对可见光为盲区。本发明可广泛应用于科学、工业和商业领域。



1、一种基于磷光材料光伏二极管的有机紫外光光学传感器，其特征在于为层状结构，由衬底至电子收集电极，依次为衬底、空穴收集电极层、电子给体层、电子给体和电子受体混合层、电子受体层、电子收集层、电子收集电极层；电子给体层厚度为5~20nm，电子受体层厚度为20~40 nm，电子给体和电子受体混合层厚度为2-10 nm，电子给体采用的材料为二胺衍生物，电子受体采用的材料为铱、铂、钷或铈的配合物，电子给体和电子受体混合层中电子给体材料与电子受体材料的重量比为1: 1；电子收集层采用的材料为LiF/或CsF，电子收集层厚度为0.8~3 nm；电子收集电极层采用的材料为Al，电子收集电极层厚度为100~150 nm。

2、一种基于磷光材料光伏二极管的有机紫外光光学传感器，其特征在于为层状结构，由衬底至电子收集电极，依次为衬底、空穴收集电极层、电子给体层、电子受体层、电子收集层、电子收集电极层；电子给体层厚度为5~20nm，电子给体采用的材料为二胺衍生物；电子受体层厚度为20~40 nm，电子受体采用的材料为铱、铂、钷或铈的配合物；电子收集层采用的材料为LiF/或CsF，电子收集层厚度为0.8~3 nm；电子收集电极层采用的材料为Al，电子收集电极层厚度为100~150 nm。

3、根据权利要求1或2所述的基于磷光材料光伏二极管的有机紫外光光学传感器，其特征在于电子给体材料选用TPD或*m*-MTDATA；电子受体材料选用Ir (ppy)<sub>3</sub>或 Btp<sub>2</sub>Ir (acac)。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的基于磷光材料光伏二极管的有机紫外光光学传

感器，其特征在于电子给体层厚度为 10 nm、6 nm、15 nm 或 20 nm。

5、根据权利要求 1 所述的基于磷光材料光伏二极管的有机紫外光光学传感器，其特征在于电子给体和电子受体的混合层厚度为 5 nm、7 nm 或 10 nm。

6、根据权利要求 1 或 2 所述的基于磷光材料光伏二极管的有机紫外光光学传感器，其特征在于电子受体层厚度为 20 nm、30 nm、40 nm、25 nm 或 35 nm。

7、根据权利要求 1 或 2 所述的基于磷光材料光伏二极管的有机紫外光光学传感器，其特征在于电子收集层厚度是 0.8 nm、1.5 nm、2.5 nm。

8、根据权利要求 1 或 2 所述的基于磷光材料光伏二极管的有机紫外光光学传感器，其特征在于电子收集电极厚度为 100 nm、120 nm、150 nm。

## 基于磷光材料光伏二极管的有机紫外光光学传感器

### 技术领域

本发明属于紫外光敏感的光学传感器技术领域，涉及一种基于磷光材料有机二极管的有机紫外光光学传感器。

### 背景技术

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主要覆盖可见区（400 -700 nm）。太阳光照射到地面的紫外线主要处于 300-400 nm 波段，照射到地面的光主要处于可见光波段，而紫外光光学传感器则要求对少量紫外即波段是（300 -400 nm）的紫外光敏感。目前，紫外光光学传感器主要是采用无机紫外光敏感器件作为光学传感器，其制备工艺复杂，成本高，不适用于大面积应用；而很多有机/聚合物光伏二极管的光谱响应多覆盖可见区而且都是采用荧光材料，如果荧光材料用作紫外光敏感器件，由于他们的激子的扩散距离比较短，预期会对紫外光的响应灵敏度变低。

### 发明内容

针对现有技术中主要是采用无机紫外光敏感器件作为光学传感器存在的制备工艺复杂、成本高的问题以及有机/聚合物光伏二极管的光谱响应多覆盖可见区而且都是采用荧光材料，而荧光材料用作紫外光敏感器件对紫外光的响应灵敏度变低的问题，本发明提供一种基于磷光材料光伏二极管的有机紫外光光学传感器，采用已经存在的具有低离化能（IP）的高空穴传输特性的化合物作为给体，具有高电子亲合势（EA）的高电子传输特性的磷光化合物作为受体，使材料选择范围更宽；器件为多层结构，采用热蒸发法成膜，制作工艺简单、成本低；并且由于采用了薄的有机层和金属电极层，使得器件体积小、重量轻。

技术方案一：本发明为层状结构，由衬底（紫外光照射一侧）至电子收集电极层，依次为衬底、空穴收集电极层、电子给体层、电子给体和电子受体混合层、电子受体层、电子收集层、电子收集电极层；电子给体层厚度为5~20nm，电子受体层厚度为20~40 nm，电子给体和电子受体混合层厚度为2-10 nm，电子给体采用的材料为二胺衍生物（diamine derivative），电子受体采用的材料为铱、铂、钨或铈的配合物，电子给体和电子受体混合层中电子给体材料与电子受体材料的重量比为1:1；电子收集层采用的材料为LiF/或CsF，电子收集层厚度为0.8~3 nm；电子收集电极层采用的材料为Al，电子收集电极层厚度为100~150 nm。

技术方案二：本发明为层状结构，由衬底（紫外光照射一侧）至电子收集电极层，依次为衬底、空穴收集电极层、电子给体层、电子受体层、电子收集层、电子收集电极层；电子给体层厚度为5~20nm，电子给体采用的材料为二胺衍生物（diamine derivative）；电子受体层厚度为20~40 nm，电子受体采用的材料为铱、铂、钨或铈的配合物；电子收集层采用的材料为LiF/或CsF，电子收集层厚度为0.8~3 nm；电子收集电极层采用的材料为Al，电子收集电极层厚度为100~150 nm。

本发明的制备方法：在空穴收集电极层上沉积电子给体层；在电子给体层的上面沉积电子受体层，或者在电子给体层的上面沉积一层电子给体和电子受体的混合层，再在上面沉积电子受体层，之后再依次沉积电子收集层、电子收集电极层；上述各层都采用热蒸发工艺沉积。

衬底用玻璃，空穴收集电极层（透明导电膜）选用ITO透明导电膜；电子给体层选用TPD（N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine）或 *m*-MTDATA

（4,4',4''-tris(3-methylphenyl-phenylamino)triphenylamine；）材料，厚

度选取5~20 nm; 电子受体层选用 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ : *fac*(tris~2-phenyl Pyridine) Iridium, 或  $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ , : *bis*(2-(2' 8-benzo[4,5-a] thienyl) (pyridinato-N, C<sup>3'</sup>) iridium (acetylacetonate), 厚度选取20~40 nm; 电子给体和电子受体混合层中, 电子给体和电子受体的重量比为1: 1, 厚度为2-10 nm; 电子收集材料层的选用LiF/或CsF, 厚度采用0.8~3 nm; 电子收集电极层的材料采用Al或, 厚度可采用100~150nm。

制作成功的器件先用已知功率的中心波长为 365 nm 紫外光照射, 改变照射强度或距离测量出光伏特性中电信号开路电压 ( $V_{oc}$ ) 或 短路电流 ( $J_{sc}$ ) 与照射光强度关系并绘制出标准曲线, 再用紫外光光学传感器检测未知强度计量紫外光获得的电信号与标准曲线对照计算出待测紫外光的灵敏度。

有益效果: 由于磷光材料具有长的激发态寿命和激子扩散长度, 因而本发明比荧光材料的有机/聚合物光伏二极管有更高的效率即对紫外光有更高灵敏度, 并且仅仅对 300-400 nm 波段紫外线敏感而对可见光为盲区。

与现有技术无机紫外光敏感器件作为光学传感器的紫外光光学传感器相比, 本发明具有以下优点:

#### (1) 材料来源范围宽

由于有机发光二极管 (OLED) 的许多空穴注入和空穴传输材料多具有低的 IP 值且吸收位于 300-400 波段, 用于 OLED 的许多电子传输磷光材料多具有高的 EA 而且吸收也位于 300-400 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/空穴传输材料和电子传输材料, 选择两者的组合就可以构造紫外光光学传感器。与无机材料相比, 不需要繁杂的材料合成, 通过已经给出它们的离化能和电子亲和势参数, 以及磷光材料薄膜吸收光谱, 即使含有短于 300 nm 波长的紫外光, 由于本发明器件都是选用 ITO 导电玻璃, 这种玻璃可以滤过短于 300 nm 波长的紫外光而不使其进入传感器器件, 这样就可以选择

已经用于 OLED 的材料。

### (2) 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，所有材料都是采用真空热蒸发法成膜，不需要无机紫外光光学传感器器件必须的复杂的半导体制造工艺。

### (3) 体积小、重量轻

由于本发明采用了薄的有机层和金属电极层，除了空穴收集电极层的厚度(0.3-1.1 mm)外，所有功能层的厚度不超过 1 微米。

本发明有机紫外光光学传感器可广泛应用于科学、工业和商业领域。

### 附图说明

图1 是本发明结构示意图，也是摘要附图。图中1、衬底, 2、空穴收集电极层（透明导电膜）， 3、电子给体层， 4、电子给体和电子受体混合层， 5、电子受体层， 6、电子收集层， 7、电子收集电极层。

图2是本发明另一技术方案结构示意图。1、衬底、2、空穴收集电极层（透明导电膜）， 3、电子给体层， 5、电子受体层， 6、电子收集层， 7、电子收集电极层。

### 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。

### 技术方案一：

#### 实施例 1：

选用图 1 所示的器件结构：在本实施例中，首先空穴收集电极层 2 选择玻璃衬底 1 上的 ITO 膜作为透明导电膜。洗净衬底 1 上的透明导电膜后，首先在高真空 ( $3-2 \times 10^{-1}$  帕) 下，在透明导电膜上面沉积一层厚度为 10 nm 电子给体层 3，

电子给体层 3 的材料采用 TPD；然后在电子给体层 3 上面沉积电子给体和电子受体的混合层 4，厚度为 5 nm，电子给体材料为 TPD，电子受体材料为 Ir (ppy)<sub>3</sub>，TPD 和 Ir (ppy)<sub>3</sub> 的重量比为 1:1；再在电子给体和电子受体的混合层 4 之上沉积电子受体层 5，电子受体层 5 的材料为 Ir (ppy)<sub>3</sub>，厚度选取 20 nm 或 30 nm 或 40 nm；之后在电子受体层 5 之上沉积电子收集层 6，电子收集层 6 的材料采用 LiF，其厚度是 0.8 nm；最后在电子收集层 6 之上沉积电子收集电极 7，电子收集电极 7 采用金属 Al 材料，厚度为 100 nm。上述所有薄膜都采用热蒸发工艺沉积。各层的厚度使用膜厚监控仪器监视。制作成功的器件先用已知功率的紫外光照射剂照射，改变照射强度或距离测量出光伏特性中电信号开路电压 ( $V_{oc}$ ) 或短路电流 ( $J_{sc}$ ) 与照射强度关系并绘制出标准曲线，再用紫外光光学传感器检测未知强度计量紫外光获得的电信号与标准曲线对照计算出待测紫外光的灵敏度，本实施例的器件检测紫外光灵敏度为：待测紫外光功率为 0.017 mW/cm<sup>2</sup> 时，紫外光光学传感器的  $I_{sc}$  信号为 1.8  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>

#### 实施例 2:

空穴收集电极层 2 选择玻璃衬底 1 上的 ITO 膜作为透明导电膜，电子给体层 3 选用 *m*-MTDATA 材料，其厚度为 6 nm；然后在电子给体层 3 上面沉积电子给体和电子受体的混合层 4，厚度为 5 nm，电子给体的材料为 *m*-MTDATA，电子受体的材料为 Btp<sub>2</sub>Ir (acac)，*m*-MTDATA 与 Btp<sub>2</sub>Ir (acac) 的重量比为 1:1；再在电子给体和电子受体的混合层 4 之上沉积电子受体层 5，电子受体层 5 选用材料为 Btp<sub>2</sub>Ir (acac)，厚度选取 20 nm 或 30 nm 或 35 nm；之后在电子受体层 5 之上沉积电子收集层 6，电子收集层 6 材料采用 LiF，其厚度是 0.8 nm；最后在电子收集层 6 之上沉积电子收集电极层 7，电子收集电极层 7 采用金属 Al 材料，其厚度为 120 nm。上述各层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。采用实施例 1 所述的测量方法测得结果如下：

本实施例器件检测紫外光灵敏度为：待测紫外光功率为 0.009 mW/cm<sup>2</sup> 时，紫



外光光学传感器的  $I_{sc}$  信号 为  $1.0 \mu A/cm^2$

#### 实施例 3:

空穴收集电极层 2 选择玻璃衬底 1 上的 ITO 膜作为透明导电膜; 电子给体层 3 选用 *m*-MTDATA 材料, 厚度为 15 nm; 电子给体和电子受体的混合层 4 厚度为 5 nm, 电子给体材料选用 *m*-MTDATA, 电子受体选用  $Ir(ppy)_3$ , *m*-MTDATA 和  $Ir(ppy)_3$  的重量比为 1:1,; 电子受体层 5 选用  $Ir(ppy)_3$ , 厚度选取 20 nm 或 25 nm 或 30 nm; 之后在电子受体层 5 之上沉积电子收集层 6, 电子收集层 6 材料采用 LiF, 其厚度是 1.5 nm; 最后在电子收集层 6 之上沉积电子收集电极层 7, 电子收集电极层 7 采用金属 Al 材料, 其厚度为 120 nm。

采用实施例 1 所述的测量方法测得结果如下:

本实施例器件检测紫外光灵敏度为:待测紫外光功率为  $0.010 \text{ mW/cm}^2$  时, 紫外光光学传感器的  $I_{sc}$  信号 为  $1.6 \mu A/cm^2$

#### 实施例 4:

空穴收集电极层 2 选择玻璃衬底 1 上的 ITO 膜作为透明导电膜; 电子给体层 3 选用 *m*-MTDATA 材料, 厚度为 20 nm, 电子给体和电子受体的混合层 4 的电子给体材料选用 *m*-MTDATA, 电子受体选用  $Btp_2Ir(acac)$ , *m*-MTDATA 与  $Btp_2Ir(acac)$  重量比为 1:1, 电子给体和电子受体的混合层 4 的厚度为 7 nm; 再在电子给体和电子受体的混合层 4 之上沉积电子受体层 5, 电子受体层 5 选用  $Btp_2Ir(acac)$ , 厚度选取 20 nm 或 25 nm 或 30 nm; 之后在电子受体层 5 之上沉积电子收集层 6, 电子收集层 6 材料采用 CsF, 其厚度是 2.5 nm; 最后在电子收集层 6 之上沉积电子收集电极层 7, 电子收集电极层 7 采用金属 Al 材料, 其厚度为 120 nm。

效果: 采用实施例 1 所述的测量方法测得结果如下:

本实施例器件检测紫外光灵敏度为:待测紫外光功率为  $0.010 \text{ mW/cm}^2$  时, 紫外光光学传感器的  $I_{sc}$  信号 为  $1.6 \mu A/cm^2$

#### 实施例 5:

空穴收集电极层 2 选择 ITO 膜作为透明导电膜；电子给体层 3 选用材料 *m*-MTDATA 厚度为 10 nm；电子给体和电子受体的混合层 4 的电子给体材料选用 *m*-MTDATA，电子受体选用 Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 和 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的混合物，Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 与 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的重量比为 1:1，*m*-MTDATA 与 Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 和 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的混合物的重量比为 1:1，电子给体和电子受体的混合层 4 的厚度为 10 nm；在电子给体和电子受体的混合层 4 之上再沉积电子受体层 5，电子受体层 5 选用 Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 或 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的混合物，Btp<sub>2</sub>Ir(acac) 与 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的重量比为 1:1，厚度为 20 nm 或 30 nm 或 40 nm；之后在电子受体层 5 之上沉积电子收集层 6，电子收集层 6 材料采用 CsF，其厚度是 2.5nm；最后在电子收集层 6 之上沉积电子收集电极层 7，电子收集电极层 7 采用金属 Al 材料，其厚度为 150 nm。效果：采用实施例 1 所述的测量方法测得结果如下：

本实施例器件检测紫外光灵敏度为：待测紫外光功率为 0.009 mW/cm<sup>2</sup> 时，紫外光光学传感器的  $I_{sc}$  信号为 0.8 μA/cm<sup>2</sup>

#### 实施例 6：

选用图 1 所示的器件结构：在本实施例中，首先空穴收集电极层 2 选择玻璃衬底 1 上的 ITO 膜作为透明导电膜。洗净衬底 1 上的透明导电膜后，首先在高真空 ( $5-1 \times 10^{-4}$  帕) 下，在透明导电膜上面沉积一层厚度为 10 nm 电子给体层 3，电子给体层 3 的材料采用 TPD；在电子给体层 3 之上沉积电子受体层 5，电子受体层 5 的材料为 Ir(ppy)<sub>3</sub>，厚度选取 20 nm 或 30 nm 或 40 nm；之后在电子受体层 5 之上沉积电子收集层 6，电子收集层 6 的材料采用 LiF，其厚度是 0.8 nm；最后在电子收集层 6 之上沉积电子收集电极 7，电子收集电极 7 采用金属 Al 材料，厚度为 100 nm。上述所有薄膜都采用热蒸发工艺沉积。各层的厚度使用膜厚监控仪器监视。制作成功的器件先用已知功率的紫外光照射剂照射从，改变照射强度或距离测量出光伏特性中电信号开路电压 ( $V_{oc}$ ) 或短路电流 ( $J_{sc}$ ) 与照射强度关系并绘制出标准曲线，再用紫外光光学传感器探测未知强度计量紫

---

外光获得的电信号与标准曲线对照计算出待测紫外光的灵敏度,本实施例的器件检测紫外光灵敏度为:待测紫外光功率为  $0.017 \text{ mW/cm}^2$  时,紫外光光学传感器的  $I_{sc}$  信号为  $1.8 \mu\text{A/cm}^2$ 。

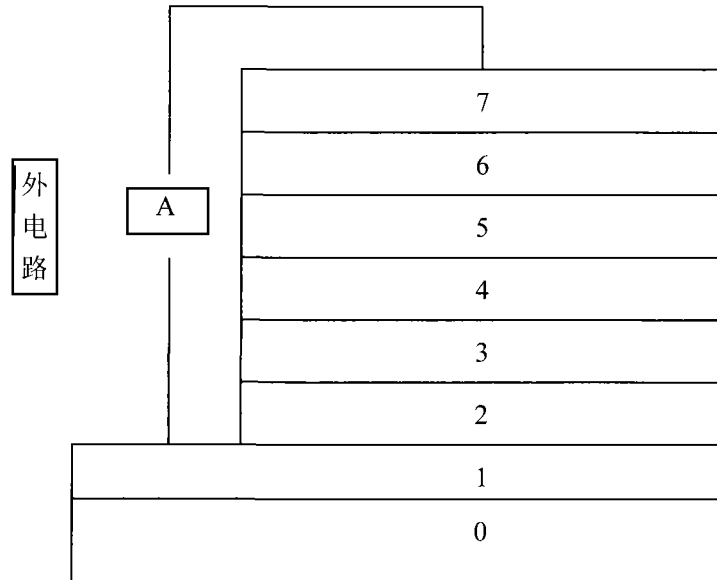


图 1

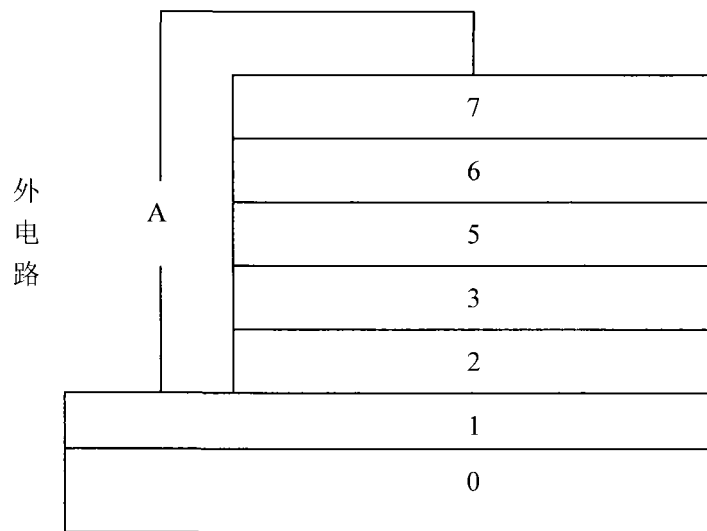


图 2