

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 31/04

H01L 33/00 H01L 51/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02109031.9

[43] 公开日 2002年7月17日

[11] 公开号 CN 1359160A

[22] 申请日 2002.1.10 [21] 申请号 02109031.9
[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 初蓓 范镛
洪自若 魏函志

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 梁爱荣

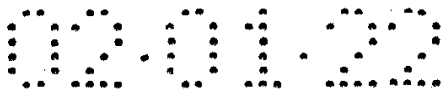
权利要求书1页 说明书5页 附图页数1页

[54] 发明名称 一种具有光电和电光转换的有机薄膜双功能器件

[57] 摘要

本发明属于光电子器件领域,涉及对光伏器件的改进。光伏器件在太阳光或紫外光照射下可以发生光→电转换,在施加直流电压时可以发射光。包括金属阴极、有机化合物薄膜层、透明阳极。采用有机化合物薄膜层制成的光电转换和电光转换器件,是不需要外加电源的照明光源和平板发光显示器。当做为电光转换器件时,利用吸收太阳光将其转换成太阳能为自身提供工作电源,使成本降低、由于太阳不断的补充自身电源使其稳定性和寿命提高,它又是有机电致发光器件,在电压驱动下辐射出明亮的光,用于照明光源和平板发光显示器;当做为光电转换器件时,利用太阳光照射器件时可把太阳能转换成电能,用于光探测器、光伏电池以及环境监测的紫外光照射监测器。

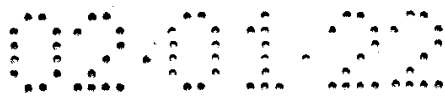
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1、一种具有光电和电光转换的有机薄膜双功能器件，包括一侧为金属阴极 1，另一侧为透明阳极 4，其特征在于：还包括有有机化合物薄膜层 2 和有机化合物薄膜层 3，在金属阴极 1 和透明阳极 4 之间夹置有机化合物薄膜层 2 和有机化合物薄膜层 3。

2、根据权利要求 1 所述的有机薄膜双功能器件，其特征在于：有机化合物薄膜层 2 采用稀土配合物为 $RE(A)_3B$ ；有机化合物薄膜层 3 采用 TPD 和/或 NPB 以及和/或二胺衍生物。



说 明 书

一种具有光电和电光转换的有机薄膜双功能器件

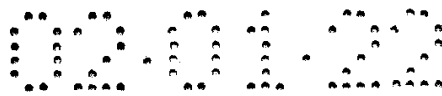
技术领域：本发明属于光电子器件领域，涉及一种对光伏器件的改进。光伏器件在太阳光或紫外光照射下可以发生光→电转换，在施加直流电压时可以发射光。

背景技术：以往的光伏器件分为无机半导体和有机两类：

对无机半导体，在外界光辐照半导体 p-n 结区附近时，只要入射光的能量大于它的带隙宽度，就有可能产生本征激发并产生电子-空穴对，这种光生空穴和光生电子在内场作用下电子趋向 n 区、空穴趋向 p 区，这样 p 区和 n 区就会分别积累过量的空穴和过量电子，从而形成一个电场，在对外连接电路时就会有光生电流通过。这种光伏器件被广泛的应用到太阳能电池和光电二极管。但这种器件在通直流电时，不具有发光功能。

近来开展的有机光伏器件有单层和多层器件，对单层器件光伏特性与电极电性关系很大，而且占空比也不好。Tang 发明一种双层有机薄膜光伏器件，它的特性主要取决于两个有机层的界面 [C.W.Tang,Appl phys Lett,48(2)1986 183-185]，但没有报导有关的电致发光性能。

发明内容：本发明目的在于解决背景技术中只具有一种光电转换功能，它只能用于光电转换而不具有电光转换的功能问题，当作为电光转换器件需要外接电源，使器件成本高、电源寿命短、稳定性



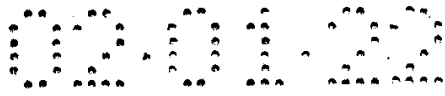
差等问题，为实现上述目的本发明提出双功能即光→电转换及电→光转换功能器件，将提供一种以稀土配合物做光电转换功能器件的 n 区和电子受体，TPD 或 NPB 做 p 区和电子给体，在紫外光或太阳光照射时，实现光电转换。

本发明包括金属阴极 1、有机化合物薄膜层 2、有机化合物薄膜层 3、透明阳极 4，一侧为金属阴极 1，另一侧为透明阳极 4，在金属阴极 1 和透明阳极 4 之间夹置有机化合物薄膜层 2 和有机化合物薄膜层 3。有机化合物薄膜层 2 采用稀土配合物为 $RE(A)_3B$ ；有机化合物薄膜层 3 采用 TPD 和/或 NPB 以及和/或二胺衍生物。

本发明工作时如图 1 所示：它的两个功能都主要发生在两个有机薄膜层的界面附近。这种器件中具有两种不同功能的有机层。利用器件自身的电驱动器件时，这种器件则具有光电转换功能。即当利用太阳光照射透明阳极时，用直流电流表可测得透明阳极与金属阴极之间的短路电流和开路电压。靠近金属电极的有机化合物薄膜层为电子受体，靠近透明阳极的有机化合物薄膜层为电子给体。金属阴极和透明阳极分别为电子收集层和空穴收集层。

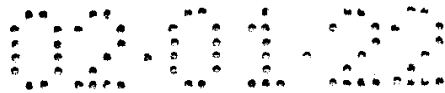
利用电驱动器件时，这种器件则具有电光转换功能。当金属阴极和透明阳极分别施加负电压和正电压时，能从透明阳极侧发射出明亮的光，此时有机化合物薄膜层则分别成为电子传输层和空穴传输-发射层。透明阳极为空穴注入层兼光输出层，金属阴极为电子注入层。

本发明提出的双功能有机光电子器件是有机层间界面效应器件作为光伏器件时，TPD 或 NPB 层作为电子给体，稀土配合物层做电子



受体，实际上是在光照射下激子在两个有机界面处发生分解即电荷载流子发生离化，电子向电子受体方向迁移，空穴向电子给体方向迁移，于是在电子受体区积累过量的电子，在电子给体区积累过量的空穴而形成附加电场，该附加电场对外按电路来说就会产生光生电流。器件在直流电压驱动下，从透明阳极向 TPD 或 NPB 注入空穴，从金属阴极向稀土配合物注入电子，在靠界面处偏 TPD 或 NPB 一侧发光复合并通过激子去激活而发光，这个发光区随驱动电压发生一些变化，主要是因发射光谱随电压而变，在低电压驱动下，除了 TPD 或 NPB 发射外，还呈现靠长波的迭加发射带，它不是来自稀土配合物和 TPD 或 NPB，而是来自两个有机层的界面。我们认为它是称为激基复合物的界面发射。当选择 RE=Y, La, Gd 等不发光离子时，激基复合物发射相对强度较高。我们还有趣地发现激基复合物发射越强，它的光-电转换效果也就越佳。

本发明的积极效果：本发明采用有机化合物薄膜层制成的光电转换和电光转换器件，是一种不需要外加电源的照明光源和平板发光显示器。当把上述器件做为电光转换器件时，即利用器件吸收来自于太阳的光并将其转换成太阳能为自身提供工作电源，使器件成本大大降低、由于太阳不断的补充自身电源使其稳定性和寿命提高，解决了背景技术电光转换器件需要外接电源、成本高、电源寿命短、稳定性差的问题。它又是一种有机电致发光器件，在五伏~二十伏电压驱动下辐射出明亮的光，发射光谱随驱动电压变化，则可以用于照明光源和平板发光显示器；当把上述器件做为光电转换器件时，即利用来自于太阳的光照射这种器件时可以把太阳能转换成电能，



则它可以用于光探测器、光伏电池以及环境监测的紫外光照射监测器。

附图说明：

图 1 是本发明电光转换的示意图

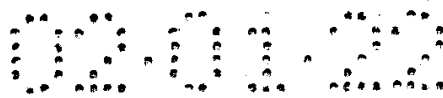
图 2 是本发明光电转换的示意图

具体实施方式如图 1 图 2 所示：金属阴极 1 可采用铝、金、银、铜、以及与锂、镁、钙等活泼金属的合金。有机化合物薄膜层 2 可采用 $RE(A)_3B$ 式中的 A 是 β -二酮类化合物、含羧基化合物等，B 是邻菲罗啉，联吡啶及其它们的衍生物，当选择 $RE=Y$ 或 La 或 Gd 或 Lu 或它们之间的任意组合。有机化合物薄膜层 2 是稀土三元配合物，其中第一 β -二酮配体可以是乙酰丙酮 ACA，二苯甲酰甲烷 DBM， α -噻吩甲酰基三氟丙酮 TTA，：苯甲酰丙酮等含氮的配体 BMA；第二配体可以是 1，10-邻菲罗啉，2，9 二甲基-1，10 邻菲罗啉，4，7 二苯基-1，10 邻菲罗啉等。有机化合物薄膜层 3 采用 TPD 和/或 NPB 和/或二胺衍生物。TPD 为 N',N' -二(3-甲基苯基)-1,1'-二苯基-4,4'-二胺，NPB 为 N,N' -二(萘基)-1,1'-二苯基-4,4'-二胺。

透明阳极 4 可采用 ITO 导电玻璃或 ITO 塑料导电膜。

两种有机化合物薄膜层和金属阴极薄膜均采用真空蒸发法形成，然后在金属阴极 1 和透明阳极 4 处分别引出电极并分别设为负极和正极。

当选用波长为 200~450nm 波长的光或太阳光从透明阳极一侧照射时，用直流电压表和直流电流表分别可以测出明显的开路电压和短路电流。电流方向透明阳极一侧正，金属阴极一侧为负。当以透



明阳极为正极向器件施加直流电压时，开始有浅蓝色发光，电压升高时蓝光色纯度增加，当发射峰变为 460nm 时，最大发光亮度可达 700cd/m² 以上，而两种器件功能可持久循环反复使用。

其它实施例如下：

序号	器件结构	365nm 紫外光照 (光密度： 40/cm ²) 开路电压 (V)，短 路电流 (μA/cm ²)	电压驱 动 17V 时 (cd/m ²)
1	ITO/TPD/Gd(ACA) ₃ phen/MgAg	1.5 V 20 μA/cm ²	50
2	ITO/NPB/Y(ACA) ₃ phen/MgAg	2.0 V 10 μA/cm ²	300
3	ITO/TPD/La(ACA) ₃ phen/MgAg	1.0 V 15 μA/cm ²	60
4	ITO/NPB/Lu(ACA) ₃ phen/MgAg	1.2 V 20 μA/cm ²	200
5	ITO/TPD/Y(ACA) ₃ phen/MgAg	1.8 V 30 μA/cm ²	
6	ITO/TPD/Y,Gd(ACA) ₃ phen/MgAg	1.8 V 10 μA/cm ²	20
7	ITO/NPB/Lu,Y(ACA) ₃ phen/MgAg	1.8 V 40 μA/cm ²	500

说明书附图

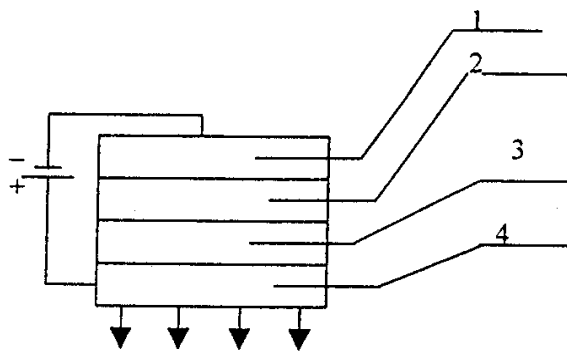


图 1

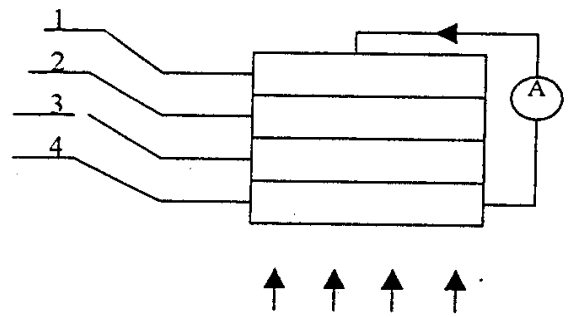


图 2