

文章编号: 0253-2239(2005)07-976-4

新型有机光电开关器件*

陈昊瑜 倪抒颖 王秀如 朱文清 孙润光

(上海大学材料科学与工程学院电子信息材料系, 上海 201800)

摘要: 结合有机发光和光电二极管器件, 制作了一种新型的有机光电开关器件。器件结构为: ITO/NPB/Alq₃/CuPc/C₆₀/NPB/Alq₃/LiF/Al。其中, ITO(indium tin oxide, 氧化铟锡)为正极, NPB[N, N'-di(naphthalenyl)-N, N'-diphenylbenzidine]/Alq₃[tris-(8-hydro-xyquinoline, 8-羟基喹啉铝) aluminum]作为电致发光层, CuPc(Copper Phthalocyanine, 酞菁铜)/C₆₀为光电转换层, LiF/Al为器件负极, 即两个电致发光层和一个光电转换层组成的三明治型结构。从低向高施加电压和从高向低施加电压时, 该器件呈现出不同的电流密度-电压($J-V$)和功率密度-电压($P-V$)曲线, 即器件在相同的电压下可得到不同的电流密度值和功率密度值(亮度值), 利用高亮度状态(ON)到低亮度状态(OFF)的转变, 可实现开关型有机电致发光器件。器件的光电转换层吸收效率为 0.153%。

关键词: 光学材料; 开关型有机电致发光; 光电转换; 电致发光

中图分类号: O438 文献标识码: A

Organic Optoelectronic Device with Switchable Character

Chen Haoyu Ni Shuying Wang Xiuru Zhu Wenqing Sun Runguang

(Department of Materials Science, Shanghai University, Shanghai 201800)

Abstract: A new type of organic electro-optic device combining an organic light emitting diode with an organic photovoltaic cell is studied. The structure is ITO/NPB/Alq₃/CuPc/C₆₀/NPB/Alq₃/LiF/Al. NPB/Alq₃ functions as the light-emitting layer; meanwhile CuPc/C₆₀ functions as a photonic/electric energy transfer cell. The device presents different current density-voltage and power density-voltage curves when in the forward voltage scan then in the backward voltage scan. These transition from a high (ON) to low (OFF) luminance renders a prototype to realize a switchable organic electroluminescence. The conversion efficiency of the optoelectric layer is 0.153%. Several methods to improve the conversion efficiency are also discussed.

Key words: optical material; electro-optic switchable; optoelectric conversion; electroluminescence

1 引 言

有机发光二极管^[1](OLED)具有低驱动电压、高亮度、宽视角等优点, 在平板显示领域有着巨大的发展潜力, 越来越受到众多科研工作者的关注。掺杂式器件的外发光量子效率已超过 20%, 亮度最大可达 1×10^5 cd/m²^[2,3]。

有机太阳能电池是有机材料在光电器件中的另一种重要应用。有机光电池相对单晶或非晶硅光电池而言, 具有制作工艺简单, 价格低廉, 易实现大面积制备等优势, 近年来成为高技术领域的研究热

点。目前使用纯有机低分子材料制备的光电池, 功率转换效率已达到 3.6%^[4]。

将上述两种典型的有机光电器件相结合, 制备了一种新型有机光电混合器件, 该器件具有开关型有机电致发光特性。日本九州大学 Gao 等^[5]报道了开关型有机电致发光器件, 他们在传统的有机电致发光器件中加入一层具有电学开关特性的材料 MC(melamine cyanurate), 使器件具有在同一电压下不同亮度的开关型发光特性。本工作与其区别在于, 在有机电致发光器件中加入了光电转换层, 发明了

* 国家自然科学基金(50243020)、科技部 973 项目(2002CB613405)和国家 863 计划(2002AA303230)资助课题。

作者简介: 陈昊瑜(1979~), 男, 浙江诸暨人, 上海大学材料学院硕士研究生, 主要从事有机光电子器件的研究。

E-mail: chenhaoyu11@hotmail.com

收稿日期: 2004-06-03; 收到修改稿日期: 2004-11-29

新型的结构：发光层(异质结)/光电转换层(异质结)/发光层(异质结)，同样得到了电学开关特性和光学开关特性。使用的发光层为典型的 NPB/Alq₃，光电转换层为新型的 CuPc/C₆₀ 低分子异质结型结构。

2 实 验

阳极采用氧化铟锡(ITO)玻璃,具有较高的功函数(4.5~5.3 eV)。制作过程为:依次选用清洗剂、丙酮、酒精、去离子水超声清洗氧化铟锡基片,烘干后用臭氧等离子体处理,放入真空度优于 5×10^{-3} Pa 的真空室内,相继蒸发各有机功能层。采用金属 Al 作为器件阴极,具有良好的成膜特性和较高的化学稳定性。构造阴极时引入厚度很薄(1 nm)的一层电子注入材料——LiF,构成复合电极^[6]。LiF 既可以降低

电子注入的有效势垒,又可以提高器件的稳定性。有机材料蒸发速率约为0.2~0.4 nm/s,电极蒸发速率约5 nm/s,蒸发厚度用石英晶振监测。器件在水、氧的体积分数小于 1×10^{-6} 的干燥气氛下用环氧树脂进行封装。

为了比较和分析,共研究了三个有机光电器件,器件结构分别为:

A: ITO/CuPc (15 nm)/NPB (60 nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)

B: ITO/CuPc (50 nm)/C₆₀ (50 nm)/Al (200 nm)

C: ITO/NPB (40 nm)/Alq₃ (35 nm)/CuPc (15 nm)/C₆₀ (15 nm)/NPB(40 nm)/Alq₃ (35 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)。

所用材料的分子式如图 1。

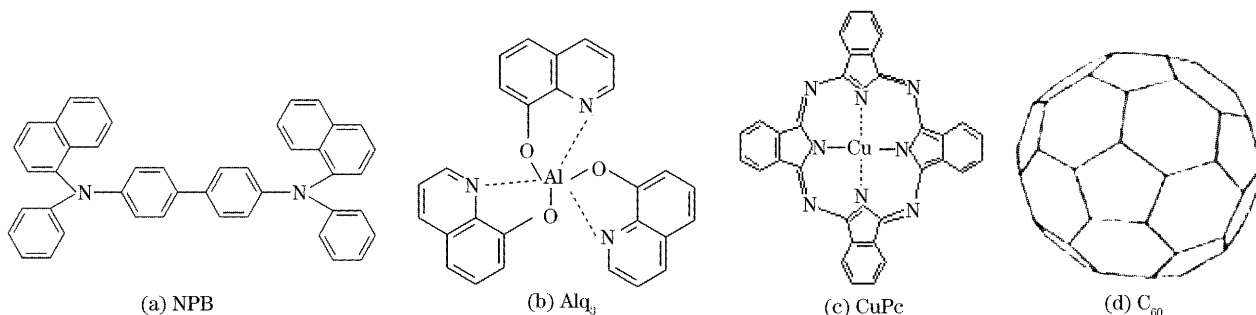


图 1 所用材料的分子式

Fig. 1 Molecular structures of the materials used

器件的电流密度-功率密度-电压曲线用 Keithley2400 Source Meter 和 New Port1800 Power Meter 组成的自动测量系统测得;电致发光光谱由 PR-650 型光度计测得;吸收光谱由紫外可见分光光度计 756CRT(上海分析仪器厂)测得。

3 结果与讨论

器件 A 为典型的电致发光器件。CuPc 作为空穴注入层^[7],NPB 作为空穴传输层^[8],Alq₃ 作为发光层。发光峰值波长在 550 nm 左右^[9]。在 0~9 V 和 9~0 V 下的电流密度-电压曲线和功率密度-电压曲线如图 2。

从图 2 中可以看出,器件在电压上升和下降时电流密度和功率密度的变化在误差范围内是一致的,不具备光电开关特性。

器件 B 是一种双层结构的有机小分子光电池。Tang 等^[10]最早制备的双层光电池分别使用 CuPc

和 PV(a perylene tetra carboxylic derivative)作为施主和受主材料,我们以有机小分子材料 CuPc 和 C₆₀为施主和受主,制备了双层结构的光电池。选用 C₆₀的原因如下^[11]:1) C₆₀的激子扩散长度大,能够使更多的激子扩散至施主受主界面;2) 由于最大光场强度的位置处在距金属电极 $\lambda/4n$ 处,因而如选用像 C₆₀之类具有较大的折射系数 n (在波长 400 nm $< \lambda < 800$ nm 的范围内, $n_{C_{60}} > 2.1$) 的材料做受主层,可以将受主层做得较薄;3) CuPc 与 C₆₀的吸收光谱不重叠。以利于吸收更宽范围内的作用光。器件 B 的吸收光谱如图 3。

由吸收光谱可见,该光电池的吸收主要位于可见光范围。根据文献^[12],波长 620 nm,690 nm 处的两个吸收峰对应 CuPc 的吸收。C₆₀的单独吸收谱在 400~500 nm 有吸收峰,实验中没观察到在 400~500 nm 有特别强的吸收。推测为器件中 C₆₀厚度的影响。器件 B 的工作机理如下:光照射到光电池上,施主材料层 CuPc 和受主材料层 C₆₀吸收光

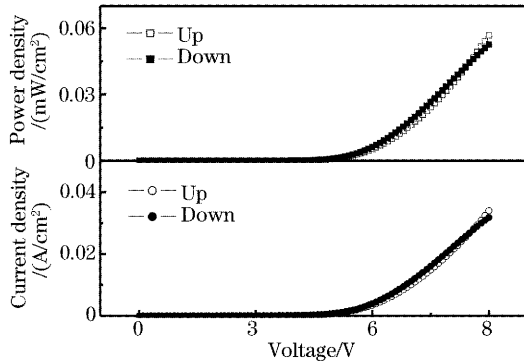


图 2 器件 A 在电压上升和电压下降时的电流密度曲线和功率密度曲线

Fig. 2 Comparison of forward scan voltage $J-V-P$ curves and backward scan voltage $J-V-P$ curves of device A

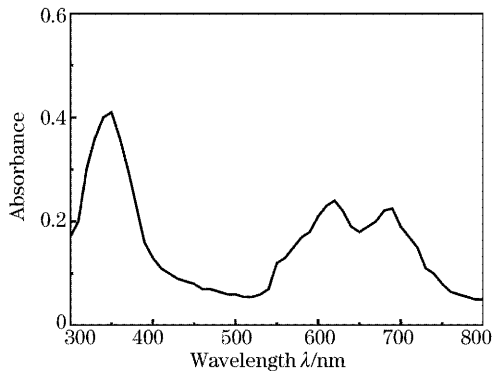


图 3 器件 B 的吸收光谱

Fig. 3 Absorption spectrum of device B

后产生激子。激子在光电电池体内扩散,距离 CuPc 与 C₆₀界面一个激子扩散长度内的激子扩散至该界面。在这个界面,具有低电离能[IP,其大小等于材料的 HOMO(最高占满的分子轨道)]的施主材料 CuPc 和具有高电子亲和能(EA,其大小等于材料的 LUMO(最低未占满的分子轨道))的受主材料 C₆₀构成了一个异质结。由于 CuPc 和 C₆₀的能级结构,使得激子在界面处很容易分离,在 C₆₀中产生自由电子,而在 CuPc 中产生自由空穴。由于内建电场以及浓度梯度的作用,C₆₀层中的自由电子和 CuPc 层中的自由空穴分别被 Al 电极以及 ITO 阳极收集,对光电流作出贡献。

以光电电池的 ITO 阳极作为向光面,用 100 W 钨灯进行照射,测出光电电池的电流密度-电压特性,开路电压 V_{oc} ,短路电流 J_{sc} 。光电电池在无光照以及 150 mW/cm² 钨灯光照下的 $J-V$ 曲线如图 4。

由图 4 可见,该器件在 150 mW/cm² 的钨灯照射下短路电流 J_{sc} 为 1.48 mA,开路电压 V_{oc} 为 0.487 V,计算得占空因子 F 为 0.32[占空因子 F ,

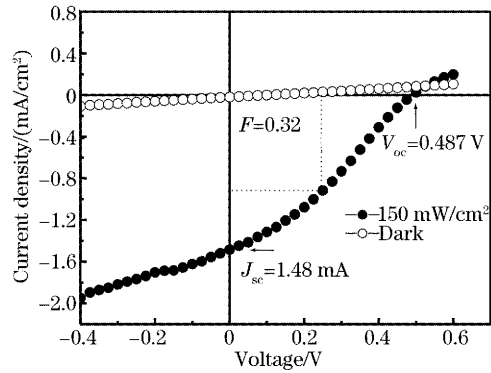


图 4 器件 B 在无光照与 150 mW/cm² 光照下的 $J-V$ 曲线
Fig. 4 Dark $J-V$ characteristics and $J-V$ characteristics under 150 mW/cm² power density light of device B

反应光电池的 $J-V$ 曲线在第四象限中的形状, $F = \max(J-V)/(J_{sc}V_{oc})$],由功率转换效率的计算公式: $\eta_p = J_{sc}V_{oc}F/P_{inc}$ (其中 P_{inc} 是照射在光电电池上的光功率)计算得功率转换效率为 0.153%。

器件 C 为具有光电开关特性的有机光电器件。相当于两个有机电致发光器件当中夹着一个有机光电探测器器件,在传统的有机电致发光器件中增加了光电转换层。器件 C 在 0~15 V 升压和 15~0 V 降压下的电流密度-电压曲线和功率密度-电压曲线如图 5。

图 5 和图 2 比较,可以看出器件 C 电压上升和下降时的电流密度和功率密度曲线不重合。可见该器件具有光电开关特性。在同一电压下对应两个不同的电流密度值和亮度值(功率密度值)。

器件 C 的工作机理为:从器件的结构上可以看出,NPB/Alq₃ 作为电致发光层,CuPc/C₆₀ 作为光电转换层。器件两端加上电压后,电子和空穴分别从阴极和阳极向中间的有机层扩散。载流子在电子传输层

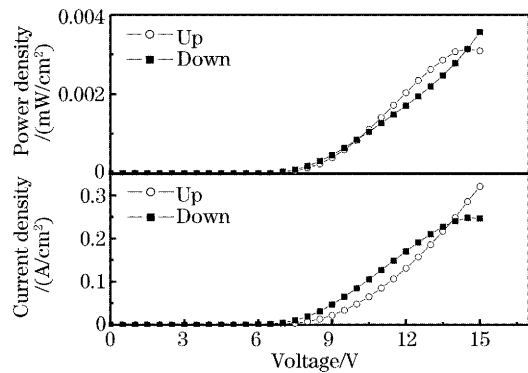


图 5 器件 C 在电压上升和电压下降时的电流密度和功率密度曲线

Fig. 5 Comparison of forward scan voltage $J-V-P$ curves and backward scan voltage $J-V-P$ curves of device C

(Alq₃)与空穴传输层(NPB)的界面处复合、发光。发出的光被中间的有机光电转换层吸收,把吸收的光子转化成载流子,再通过电场转向两极。这样就在一个器件中包含着两种物理现象——光现象和电现象。

把实验中电压从低到高的扫描过程简称为上升过程,把电压从高到低的扫描过程简称为下降过程。由图 5 可看出同一电压下,上升过程的电流小于下降过程的电流,而功率密度(亮度)大于下降过程。如上升过程中 13 V 电压时电流密度为 186.0 mA/cm²,功率密度达到 2.62 μW/cm²;而在下降过程中同样在 13 V 下,电流密度为 210.0 mA/cm²,功率密度为 2.19 μW/cm²。可解释为在下降过程中太阳能电池在更高的电压下吸收了更多的光子,使得亮度下降,同时产生了更多的光生载流子,使得电流上升。

利用上述特性,可以在电压循环过程中保持某一电压值两次,能得到两种不同的亮度值:高亮度作为“ON”状态,低亮度作为“OFF”状态。这样可以用在开关、指示器等应用中,再加上有机材料的各种优点,该器件应用前景良好。从器件 B 的吸收光谱(图 3)中可以看出,在 400 nm、690 nm 处有较强的吸收峰,而在 500~550 nm 的吸收较弱,这段波长正好可以对应电致发光器件 A 中 Alq₃ 的发光,说明器件 C 中发光层的发光光谱与光电转换层的吸收光谱并没有匹配到最好。另外,器件 C 中的光电转换层转换效率仅为 0.153%。

从以下思路出发,来优化这种光电开关器件,使开关特性更明显:首先是材料上的改进,选择发光层的发光中心波长与光电转换层吸收波长相匹配的材料。由于 CuPc/C₆₀ 光电转换层的吸收主要在红光区域,可以在发光层中加入红色掺杂剂,比如 DCJTB[4-氰甲基-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定基-9-烯炔基-4H-吡喃)]^[13],使发光与吸收匹配更好。其次,可使用激子扩散长度长的材料,采用激子阻挡层^[14]、光陷阱结构^[15]以及提纯等方法得到高效率的光电转换层。最后,优化器件结构,提出一种新的结构,用两层光电转换层夹一层发光层,即光电转换层/发光层/光电转换层的结构。加一层光电转换层能增加转换效率,以利于对发光层发射光的充分吸收;调整器件各层的厚度,使发光和吸收的平衡达到最佳。

5 结 论

制作了三种有机光电器件,并测量了器件的光

电性质:有机电致发光器件 A,其发光中心波长在 550 nm 附近,是典型的绿色有机电致发光器件;有机小分子太阳能光电池 B,光电转换效率为 0.153%;具有光电开关特性的串联有机光电混合器件 C,器件 C 中若没有光电转换层,为一般的电致发光器件,加入光电转换层后,呈现出光电开关特性。最后提出了优化器件的途径。

参 考 文 献

- 1 C. W. Tang, S. A. Van Slyke. Organic electroluminescent diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12): 913~915
- 2 Li Wenlian. Comparison of OELs with EL and LCD and their application prospects [J]. *Chin. J. Liquid Crystals and Displays*, 2002, **17**(1): 28~32 (in Chinese)
李文连. 有机 EL 与无机 EL 和 LCD 的比较及其未来前景[J]. *液晶与显示*, 2002, **17**(1): 28~32
- 3 M. A. Baldo, C. Adachi, S. R. Forrest *et al.*. Thompson, transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation[J]. *Phys. Rev. B*, 2000, **62**(16): 10967~10977
- 4 P. Peumans, S. R. Forrest. Very-high-efficiency double heterostructure copper phthalocyanine/C₆₀ photovoltaic cells[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(1): 126~128
- 5 Xi-Cun Gao, De-Chun Zou, Katsuhiko Fujita *et al.*. Switchable organic electroluminescence[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(24): 4508~4510
- 6 L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason. Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(2): 152~154
- 7 Zheng Xinyou, Zhu Wenqing, Wu Youzhi *et al.*. A white organic light emitting diode based on blue emitting material DPVBi[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(1): 70~74 (in Chinese)
郑新友,朱文清,吴有智等. 以蓝色发光材料 DPVBi 为基质的白色光器件[J]. *光学学报*, 2004, **24**(1): 70~74
- 8 Ma Fengying, Jin Changqing, Qin Li *et al.*. Double mode emitting from a novel organic microcavity diode[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(1): 75~78 (in Chinese)
马凤英,金长清,秦莉等. 一种新型有机电致微腔结构的双模发射[J]. *光学学报*, 2004, **24**(1): 75~78
- 9 S. A. Van Slyke, C. H. Chen, C. W. Tang. Organic electroluminescent devices with improved stability[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(15): 2160~2162
- 10 C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell[J]. *J. Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**(2): 183~185
- 11 Peter Peumans, Aharon Yakimov, Stephen R. Forrest. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(7): 3693~3723
- 12 Thomas Stubinger, Wolfgang Brutting. Exciton diffusion and optical interference in organic donor-acceptor photovoltaic cells [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(7): 3632~3641
- 13 Zhao Weiming, Zhang Buxin, Zhu Wenqing *et al.*. Red organic electroluminescence device[J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(1): 79~82 (in Chinese)
赵伟明,张步新,朱文清等. 红色有机发光二极管[J]. *光学学报*, 2001, **21**(1): 79~82
- 14 P. Peumans, V. Bulovic, S. R. Forrest. Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(19): 2650~2652
- 15 Chen Yongsheng, Wang Haiyan, Yang Shie. Application of light trapping in the crystal silicon solar cell [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2004, **41**(5): 56~58 (in Chinese)
陈永生,王海燕,杨仕娥. 光陷阱在晶硅太阳能电池中的应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2004, **41**(5): 56~58