



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104508851 B

(45)授权公告日 2017.06.16

(21)申请号 201380037907.9

(22)申请日 2013.05.06

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104508851 A

(43)申请公布日 2015.04.08

(30)优先权数据  
102012208173.9 2012.05.16 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.01.16

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2013/059386 2013.05.06

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02013/171086 DE 2013.11.21

(73)专利权人 欧司朗OLED股份有限公司  
地址 德国雷根斯堡

(72)发明人 卡罗拉·迭斯 蒂洛·罗伊施

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 丁永凡 张春水

(51)Int.Cl.  
H01L 51/52(2006.01)

(56)对比文件  
JP 特开2010-92741 A,2010.04.22,  
JP 特开2010-92741 A,2010.04.22,  
US 8057916 B2,2011.11.15,  
CN 102113414 A,2011.06.29,  
CN 102272972 A,2011.12.07,  
CN 101006594 A,2007.07.25,  
Kykyneshi R..Pulsed laser deposition  
and thin film properties of p-type  
BaCuSF, BaCuSeF, BaCuTeF and n-type  
Zn2In205 wide band-gap semiconductors.  
《OSU Libraries ,Electronic Theses and  
Dissertations》.2007,

审查员 孙金岭

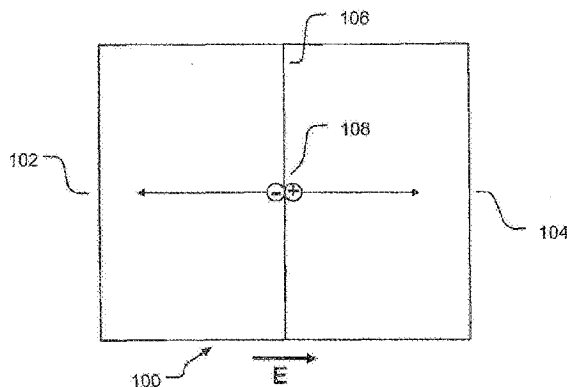
权利要求书1页 说明书11页 附图6页

(54)发明名称

有机光电子器件和透明的无机半导体在载流子对生成层序列中的应用

(57)摘要

光电子器件(300,400,500)的不同的实施方式具有层结构(100)以分离第一载流子类型的载流子和第二载流子类型的载流子。层结构(100)具有空穴导电的透明的无机半导体。



1. 一种有机光电子器件(300,400,500),  
具有一个或多个有源层,和  
具有层结构(100,402)以用于产生并且分离第一载流子类型的载流子和第二载流子类型的载流子,

其中所述层结构(100,402)具有p型区域和n型区域,所述p型区域具有空穴导电的透明的无机半导体,所述n型区域具有电子导电的透明的无机半导体,

其中所述空穴导电的透明的无机半导体和所述电子导电的透明的无机半导体在如下电磁辐射的波长谱范围中具有大于50%的透射系数,在所述电磁辐射的波长谱范围中,光电子器件的一个或多个有源层在功能上是活跃的。

2. 根据权利要求1所述的有机光电子器件(300,400,500),  
其中所述层结构(100,402)是载流子对生成层序列。

3. 根据权利要求1所述的有机光电子器件(300,400,500),其中在所述n型区域(102)和所述p型区域(104)之间设置有中间层(110)。

4. 根据权利要求1所述的有机光电子器件(300,400,500),其中所述n型区域(102)具有下述材料中的至少一种:MoO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、ReO<sub>3</sub>、AlInO<sub>2</sub>、InSnO<sub>2</sub>或这些化合物的化学计量的变型形式。

5. 根据权利要求1所述的有机光电子器件(300,400,500),其中所述p型区域(104)具有下述材料中的至少一种:BaCuSF、BaCuSeF、BaCuTeF、NiO、CuAlO<sub>2</sub>、CuGaO<sub>2</sub>、CuInO<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>O、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、ZnIr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、LaCuOS、LaCuOSe、LaCuOTe或这些化合物的化学计量的变型形式。

6. 根据权利要求1所述的有机光电子器件(300,400,500),一个或多个所述有源层(310,312,404)是有机有源层。

7. 根据权利要求1所述的光电子器件(300,400,500),其中所述有源层中的一个有源层具有电致发光材料。

8. 根据权利要求1所述的光电子器件(300,400,500),其中所述层结构(100,402)设置在第一有源层(310)和第二有源层(312)之间。

9. 一种用于通过形成层结构产生并且分离第一载流子类型的载流子和第二载流子类型的载流子的方法,所述层结构具有p型区域和n型区域,所述p型区域具有空穴导电的透明的无机半导体,所述n型区域具有电子导电的透明的无机半导体,

其中所述空穴导电的透明的无机半导体和所述电子导电的透明的无机半导体在如下电磁辐射的波长谱范围中具有大于50%的透射系数,在所述电磁辐射的波长谱范围中,光电子器件的一个或多个有源层在功能上是活跃的。

10. 一种用于制造有机发光设备的方法,所述方法包括:

形成层结构,所述层结构具有载流子对生成层,所述载流子对生成层p型区域和n型区域,所述p型区域具有空穴导电的透明的无机半导体,所述n型区域具有电子导电的透明的无机半导体,

其中所述空穴导电的透明的无机半导体和所述电子导电的透明的无机半导体在如下电磁辐射的波长谱范围中具有大于50%的透射系数,在所述电磁辐射的波长谱范围中,光电子器件的一个或多个有源层在功能上是活跃的。

## 有机光电子器件和透明的无机半导体在载流子对生成层序列中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机光电子器件,尤其地,本发明涉及一种具有载流子对生成层的有机光电子器件,以及一种透明的无机半导体在有机光电子器件的载流子对生成层序列中的应用。

### 背景技术

[0002] 光电子器件设计成用于将电能转换成电磁辐射、例如转换成可见光或者用于相反的过程。能够分别提及发射设备或者探测设备。只要功能层为了能量转换包含有机材料,例如有机的半导体材料、有机的掺杂材料或有机的载流子传输材料,那么为有机光电子器件。

[0003] 对于光电子器件作为发射设备的一个实例是发光设备,特别是发光二极管(LED)。所述设备典型地包括电极,在所述电极之间设置有源区。能够经由所述电极将电流输送给发光设备,所述电流在有源区中被转换成光能、即被转换成电磁辐射。光能经由辐射耦合输出面从发光设备中耦合输出。

[0004] 一种特别的发光设备是有机发光设备(OLED)。OLED在有源层中具有有机电致发光层或层序列,以便将电能转换成电磁辐射。在OLED经由电极与电流源接触时,不同的载流子类型被注入到有机层中。正载流子、也称作为空穴从阳极穿过有机层朝向阴极的方向迁移,而电子从阴极朝向阳极的方向穿过有机层。在此,电子和空穴能够复合并且在有机层中形成电子-空穴对的形式激发态,即所谓的激子。激子在发射电磁辐射的情况下分解。

[0005] 光电子器件的另一个实例是探测设备,在所述探测设备中,光辐射转换成电信号或电能。这样的光电子器件例如是光电探测器或太阳能电池。探测设备也具有设置在电极之间的有源层。探测设备具有辐射入射侧,经由所述辐射入射侧,电磁辐射、例如光、红外或紫外辐射射入到探测设备中并且被引向有源层。在有源层中,在辐射的作用下激发激子,所述激子在电场中分为电子和空穴。因此,产生电信号或电荷并且将其提供给电极。

### 发明内容

[0006] 在所有情况下,将电能转换成电磁辐射或相反过程的高的效率是值得期望的。本发明的基于下述问题:提出具有改进的固有特性和功率特征的有机光电子器件,例如具有器件中的电流密度的较高的均匀性或具有OLED中的较高的光密度。

[0007] 所述问题通过根据一种有机光电子器件来实现,所述有机光电子器件具有层结构以用于产生并且分离第一载流子类型的载流子和第二载流子类型的载流子,其中所述层结构具有层序列,所述层序列具有n型区域和空穴导电的p型区域,其中所述p型区域具有空穴导电的透明的无机半导体;并且其中所述层结构构成为,使得在所述p型区域和所述n型区域之间或在其边界面处产生和分离载流子;并且通过透明的无机半导体的应用来实现,其中将空穴导电的透明的无机半导体应用在有机光电子器件的层结构中,其中所述层结构设计成用于产生并且分离第一载流子类型的载流子和第二载流子类型的载流子,其中所述层

结构具有层序列,所述层序列具有n型区域和空穴导电的p型区域,其中所述p型区域具有空穴导电的透明的无机半导体;并且其中所述层结构构成为,使得在所述p型区域和所述n型区域之间或在其边界面处产生和分离载流子;并且通过一种空穴导电的透明的无机半导体在有机发光设备的载流子对生成层中的应用来实现;并且通过一种空穴导电的透明的无机半导体在有机发光设备的载流子对生成层中的应用来实现,其中所述有机发光设备属于根据本发明的光电子器件。

[0008] 有机光电子器件的改进方案和有利的设计方案在本文中给出。

[0009] 示例性的实施方式

[0010] 只要能类似地应用,下文所描述的实施方式的不同设计方案以相同的方式适用于有机光电子器件和透明的无机半导体的应用。

[0011] 有机光电子器件的实施方式具有层结构。在此,层结构设为用于分离第一载流子类型的载流子和第二载流子类型的载流子。例如,第一载流子类型的载流子是空穴,并且第二载流子类型的载流子是电子。这样的层结构的实例是载流子对生成层序列或“电荷生成层,charge generating layer”(CGL)。层结构的主要的功能是当外部电场作用时分离载流子对(例如电子-空穴对),使得第一载流子类型的载流子(例如电子)在层结构的第一区域中提供并且第二载流子类型的载流子(例如空穴)在层结构的第二区域中提供。

[0012] 这样的载流子对生成层序列例如具有电势跃迁或内建电压(也称之为built-in voltage)。所述电势跃迁有利地设计成,使得层的HOMO能级或价带在能量方面与邻接的层的LUMO能级或导带接近或重叠。电势跃迁或内建电压能够通过层的不同的特性来影响。其中包括所使用的材料的掺杂或逸出功。同样,通过在层边界面上构成边界面偶极子,影响电势跃迁或内建电压。通过电势跃迁或内建电压能够引起产生电子-空穴对和分离载流子。

[0013] 层结构具有透明的无机半导体。透明的无机半导体是下述半导体,所述半导体在可见光的范围中、即在大约380nm至780nm的波长谱中具有大于50%、尤其大于80%的透射系数。对此,透明的无机半导体通常在价带和导带之间具有大于3eV的带隙。因为许多在可见光的范围中透明的无机半导体是氧化物,所以其通常也称之为透明导电氧化物(transparent conductive oxides或TCO)。在此处示出的公开内容中,应当将术语“透明的无机半导体”普遍地理解成下述无机半导体:所述无机半导体在电磁辐射的波长谱的下述范围中基本上是透明的,在所述范围中,光电子器件的一个或多个有源层在功能上是活跃的。例如这对于有机发光设备而言涉及可见光谱。在有机光电子器件设计为IR传感器的另一个实例中,透明的无机半导体在780nm至1mm的波长范围中基本上是透明的。在所述设计方案中,透明的无机半导体的带隙能够小于3eV。

[0014] 这样的载流子对生成层序列在不同的实施方式中具有由n型区域和p型区域构成的层序列。将电荷传输主要通过能自由运动的电子来进行的区域称之为n型区域。将电荷传输主要通过能自由运动的空穴来进行的区域称之为p型区域。n型区域和p型区域分别具有透明的无机半导体或由所述透明的无机半导体构成。通过将无机半导体用于载流子对生成层序列中的电子导电的和空穴导电的区域,能够实现有效的载流子分离。附加地,通过使用无机半导体,能够实现将载流子尽可能无损耗地从载流子对生成层序列中运出。

[0015] 透明的无机半导体在载流子对生成层序列中的应用与许多优点结合。在下文中示例性地列举这些优点中的一些优点。

[0016] 应用无机半导体与应用有机半导体相比在载流子对生成层序列中允许更高的可达到的载流子密度。附加地,载流子在无机半导体中与在有机半导体中相比通常具有更高的迁移率。由此,例如与在载流子对生成层序列中应用有机半导体材料相比,实现载流子对生成层序列上的更小的阻力。此外,通过应用透明的无机半导体,能够产生高的电势跃迁和边界面偶极子,这造成用于载流子分离的有利的带匹配。由于载流子对生成层序列用于载流子分离的高的能力,载流子对生成层序列上的压降减小。

[0017] 此外,在无机半导体中,边界面上的化学反应的概率减少。因此,与应用有机半导体相比,实现更高的稳定性。

[0018] 因为无机半导体与有机半导体相比具有更高的熔点和更高的机械硬度,所以具有透明的无机半导体的载流子对生成层序列与具有有机半导体的载流子对生成层序列相比如接在接通光电子器件时对于电压峰值、或者对于电流过高是更稳定的。

[0019] 附加地,无机半导体与有机半导体相比具有更高的耐压强度。由此,具有透明的无机半导体的载流子对生成层序列在边界面电压或内建电压高的情况下也是稳定的。

[0020] 在一些实施例中,在n型区域和p型区域之间设置有中间层。所述中间层例如能够是薄的、同样透明的绝缘层,以便有利地影响在n型区域和p型区域之间的电势跃迁或继续提高CGL的稳定性。中间层也能够具有下述目的:产生在透明的半导体的带隙中的状态进而使载流子对生成层中的电荷分离更加容易。

[0021] 在一些实施方式中,n型区域具有至少一种下述材料或其化学计量的变型形式或者由其构成:MoO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、ReO<sub>3</sub>、AlInO<sub>2</sub>或InSnO<sub>2</sub>。

[0022] 所述材料由于其自身的逸出功特别适合于应用在载流子对生成层序列的n型区域中。例如,所述材料具有下述逸出功:

[0023]

材料	逸出功 (eV)
----	----------

[0024]

MoO <sub>3</sub>	6.65
WO <sub>3</sub>	6.5
InSnO <sub>2</sub>	4.7... ..5.1

[0025] 在一些实施方式中,p型区域具有至少一种下述材料或其化学计量的变型形式或者由其构成:CoO<sub>2</sub>、BaCuSF、BaCuSeF、BaCuTeF、NiO、CuAlO<sub>2</sub>、CuGaO<sub>2</sub>、CuInO<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>O、ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、ZnIr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、LaCuOS、LaCuOSe、LaCuOTe。

[0026] 所述材料由于其自身的逸出功特别适合于应用在载流子对生成层序列的p型区域中。例如所述材料具有下述逸出功:

[0027]

材料	逸出功 (eV)
BaCuSeF	4.85
NiO	3.7

CuAlO <sub>2</sub>	3.5
CuGaO <sub>2</sub>	3.2
Cu <sub>2</sub> O	2.5
SrCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.3
AgCoO <sub>2</sub>	4.15

[0028] 1. 用于n型区域和p型区域的所述材料是透明的无机半导体。

[0029] 有利地,所述材料能够在小于100℃的温度下沉积到有机光电子器件的其余的层上。尤其地,由此在制造器件期间避免有机材料的损坏。

[0030] 2. 在一些实施方式中,有机光电子器件具有邻接于层结构的有源层。

[0031] 在此,优选地进行布置,使得n型区域邻接于有机的电子导体或p型区域邻接于有机的空穴导体。

[0032] 3. 在一些实施方式中,有源层具有电致发光材料。有机光电子器件例如设计为OLED。

[0033] 4. 在一些实施方式中,层结构设置在第一有源层和第二有源层之间。由此,能够提供具有多个分离的有源层、即在功能上独立的层的有机光电子器件。

## 附图说明

[0034] 在下文中根据附图详细阐述有机光电子器件的不同的实施例。在附图中,附图标记的第一个数字说明首次使用所述附图标记的附图。相同的附图标记在所有附图中用于相同类型的或起相同作用的元件或特性。附图示出:

[0035] 图1a示出载流子对生成层序列的第一实施例的示意图;

[0036] 图1b示出载流子对生成层序列的第二实施例的示意图;

[0037] 图2a在未施加电压的情况下示出根据第一实施例的载流子对生成层序列中的能级的示意图;

[0038] 图2b在施加截止电压的情况下示出根据第一实施例的载流子对生成层序列中的能级的示意图;

[0039] 图2c在未施加电压的情况下示出根据第二实施例的载流子对生成层序列中的能级的示意图;

[0040] 图2d在施加截止电压的情况下示出根据第二实施例的载流子对生成层序列中的能级的示意图;

[0041] 图2e示出具有空穴导电的和电子导电的透明的无机半导体材料的载流子对生成层序列中的能级的示意图;

[0042] 图3a示出光电子器件的第一实施例的示意图;

[0043] 图3b示出图3a中的光电子器件的第一实施例的等效电路图;

[0044] 图4示出光电子器件的第二实施例的示意图;以及

[0045] 图5示出光电子器件的第三实施例的示意图。

## 具体实施方式

[0046] 图1a和图1b示出载流子对生成层序列100的第一或第二实施例的示意图。

[0047] 在不同的设计方案中,载流子对生成层序列100具有透明的无机半导体材料的层序列。在图1a中示出的第一实施例中,载流子对生成层序列100构成为电子导电的第一半导体层102和空穴导电的第二半导体层104的层序列。第一半导体层102也称之为n型区域。第二半导体层104也称之为p型区域。

[0048] n型区域能够具有不同的透明无机半导体或由其构成。例如适合的是金属氧化物,例如 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 或 $\text{ReO}_3$ ,所述金属氧化物能够热蒸发进而在制造过程期间也能够蒸镀到有机半导体层上。同样适合的是电子导电的铜铁矿,例如 $\text{AlInO}_2$ ,所述铜铁矿能够借助于脉冲的激光沉淀施加到有机层或无机层上。铟锡氧化物(Indium Tin Oxide或ITO)适合作为用于n型区域的材料。ITO已经结合有机电子元件使用并且例如能够借助于喷镀过程来施加。最后,多种其他的、例如结合透明的电极已知的TCO也能够用于n型区域。

[0049] p型区域也能够具有不同的透明的无机半导体或由其构成。例如适合的是如 $\text{BaCuSF}$ 、 $\text{BaCuSeF}$ 、 $\text{BaCuTeF}$ 的材料,所述材料在室温下能够借助脉冲的激光沉淀来沉积。氧化物、例如 $\text{NiO}$ 也能够室温下、例如借助激光沉淀施加到有机层堆叠上。同样适合的是空穴导电的含Cu的铜铁矿,例如 $\text{CuMO}_2$ ,其中M是三价的阳离子,例如Al、Se、Ga、In,或还有 $\text{CuO}_2$ 、 $\text{CuY}_{1-x}\text{CA}_x\text{O}_2$ 或 $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 。这些能够通过脉冲的激光沉淀或借助于喷镀法来沉积。氧化锌化合物也是适合的。因此,例如能够使用 $\text{ZnM}_2\text{O}_4$ ,其中M能够选自Co、Rh、Ir的组。这些化合物能够在室温下、例如借助脉冲的激光沉淀来沉积。 $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ 、 $\text{LaCuOS}$ 、 $\text{LaCuOSe}$ 或 $\text{LaCuOTe}$ 也能够作为无机半导体用于p型区域。同样能够考虑的是掺杂的材料,例如Mg掺杂的 $\text{CuCrO}_2$ 。

[0050] 在第一半导体层102和第二半导体层104之间构成有界面106。在界面106上形成电势跃迁或内建电压。电势跃迁或内建电压与固有电场E关联。附加地,还能够将外部电压施加到构件上,所述外部电压能够部分地降在界面106上并且同样能够有助于电场。

[0051] 在界面106附近,载流子对或电子-空穴对108能够自发地出现。只要载流子对108在第二半导体层104中产生,那么电子能够穿越界面106进而在第一半导体层102中占据自由状态。在第二半导体层104中首先留下空穴的形式未占据状态。载流子的所述分离在电场的影响下在界面上发生,所述分离同时防止电子-空穴对的立即复合。然后,在施加外部电压的情况下,能够将电子和空穴引向阳极或阴极。

[0052] 电子经由界面的转移能够通过不同的过程进行。因此,传输能够通过隧穿过程或通过经由界面状态的跳动过程来进行,所述界面状态在n型和p型区域中位于半导体的带隙附近。传输过程能够是等能的或在声子参与的条件是热激活的。在下文中根据这种系统的能级来描述所述过程。

[0053] 在图1b中示出的第二实施例中,在第一半导体层102和有机半导体层104之间设置有适合的中间层110(interlayer)。中间层110例如用作势垒和/或用作用于避免相互扩散过程或第一半导体层102和有机半导体层104之间的化学反应的阻挡。所述中间层例如具有:酞菁类的材料,例如 $\text{H}_2\text{Pc}$ 、 $\text{CuPc}$ 或 $\text{ZnPc}$ ;不导电的透明氧化物,例如 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;氮化物,例如 $\text{SiN}$ ;电介质;金属薄膜(例如Ag或Al)或半绝缘的 $\text{ZnO}$ 。借助于中间层110,能够使载流子对生成层序列100在耐压强度方面稳定。借助于中间层110,能够附加地在第一半导体层102和第二半导体层104之间构造势垒、尤其是势垒的宽度。因此,例如能够影响出现的隧穿电流的强度。中间层110也能够具有下述目的:通过改变界面偶极子有利地影响在n型区域和p型区域之间的电势跃迁或也用于产生在透明的半导体的带隙中的状态进而使载

流子对生成层序列100中的电荷分离变得容易。

[0054] 载流子对生成层序列中的能级

[0055] 图2a在未施加电压的情况下示出载流子对生成层序列100中的能级的示意图。载流子对生成层序列100具有第一半导体层102作为n型区域和第二半导体层104作为p型区域。在图2a中示出在第一半导体层102和第二半导体层104中的能级。分别说明第一半导体层102和第二半导体层104的导带200和价带202。导带200说明在其中电荷传输主要通过电子来进行的能量区域。价带202说明在其中电荷传输主要通过空穴来进行的能量区域。在导带200和价带202之间存在足够大的带隙,由此载流子对生成层序列100在由包括其的有机光电子器件发射或探测的光谱范围中是基本上透明的。例如,对于可见光的光谱而言,带隙大于3eV。在此,第一半导体层102的带隙能够与第二半导体层104的带隙不同。

[0056] 第一半导体层102与第二半导体层104相比具有更低的价带和导带。在边界面106上,能级通过自由的载流子或可能的偶极子持续地过渡到彼此中。构成边界面电压或电势跃迁或内建电压。所述边界面电压(built-in voltage)与固有电场关联。费米能级均衡并且出现自由载流子的传输。因此,在掺杂的层的情况下,能够引起耗尽区的构成。在边界面106上造成带弯曲。在此,第一半导体层102中的导带200的能级位于费米能级204附近或位于费米能级204之下,而第二半导体层104中的导带200位于费米能级204附近或位于费米能级204之上。由此,仅在n型区域中,导带200中的状态被占据。n型区域是电子导电的。

[0057] 图2b在施加截止电压的情况下示出在载流子对生成层序列100中的能级的示意图。截止电压与电场E相结合。由于截止电压,半导体层中的能级通过其由于载流子对生成层序列100上的压降而倾斜的方式移动。因此,在边界面106上出现下述区域,在所述区域中,第一半导体层102的导带200具有与第二半导体层104的价带202相同的值。由于量子涨落,能够在边界面106上在第二半导体层104中形成载流子对108。载流子对108由电子和空穴构成。由于边界面106上的带弯曲,电子以相对高的概率在隧穿过程中穿越边界面106上的势垒并且在第一半导体层102的导带200中占据自由状态。通过内建电压,或者通过从外部施加的电压,将载流子对分离并且随后将各个载流子运走。

[0058] 留下的空穴由于电场E远离边界层106地被传输离开第二半导体层104。第一半导体层102中的电子通过下降的导带200被传输离开边界层106。结果,在施加截止电压的情况下,由于在载流子对生成层序列100上的本征激发,提供附加的自由载流子。

[0059] 图2c和图2d示出根据第二实施例的载流子对生成层序列100中的能级的示意图。与图2a和图2b不同的是,示出第二实施例的中间层110(interlayer)。所述中间层用于在第一半导体层102和第二半导体层104的能级之间提供较宽的势垒。由此,在电荷分离时需要穿过势垒的隧穿过程。由此产生的隧穿电流与势垒的宽度相关。然而,由于势垒,同时抑制载流子的复合。载流子的分离在结果中更好地保持,使得将载流子运出变得更加简单。

[0060] 图2e示出具有空穴导电的和电子导电的透明的无机半导体材料的载流子对生成层序列中的能级的示意图。在此,为空穴导电的透明的无机半导体材料206示出价带的第一带边缘210和导带的位于其上的第二带边缘212。第一带边缘210和第二带边缘212位于第一无机半导体材料206的第一真空能量214之下。

[0061] 此外,为电子导电的透明的无机半导体材料208示出价带的第三带边缘216和导带的位于其上的第四带边缘218。第三带边缘216和第四带边缘218位于第一无机半导体材料



206的第二真空能量220之下。

[0062] 第一带边缘210位于第三带边缘216之下,使得电子导电的透明的无机半导体材料208的价带位于空穴导电的透明的无机半导体材料206的价带上方。同样,第一真空能量214小于第二真空能量220。电子导电的透明的无机半导体材料208的导带也高出空穴导电的透明的无机半导体材料206的导带,使得第四带边缘218位于第二带边缘212之上。

[0063] 系统的费米能级222位于第二带边缘212和第三带边缘218之间。由此,在空穴导电的透明的无机半导体材料206中,由空穴占据费米能级222上的状态,而在空穴导电的透明的无机半导体材料206中,由电子占据费米能级222上的状态。

[0064] 由于涨落,例如在空穴导电的透明的无机半导体材料206中,电子能够从空穴导电的透明的无机半导体材料206的导带越到电子导电的透明的无机半导体材料206中并且在那里占据在费米能级222之下的自由状态。这种涨落的概率主要通过逸出功来限定,即通过第二带边缘和第一真空能量214之间的差来限定。

[0065] 在这样在空穴导电的透明的无机半导体材料206中留下未占据的状态、即空穴的同时,在电子导电的透明的无机半导体材料208中,提供能自由运动的电子。整体上,因此经由界面涨落提供载流子。

[0066] 光电子器件的第一实施例

[0067] 图3a示出具有载流子对生成层序列的有机光电子器件的第一实施例的示意图。有机光电子器件300具有阳极302和阴极304。阳极302和阴极304用作为有机光电子器件300的电极。所述电极与外部的电流源306连接。在阳极302和阴极304之间设置有由有机的和无机的半导体材料构成的层堆叠。阳极302和阴极304分别具有能导电的材料,所述材料能够关于其光学特性来选择。例如,阳极302和/或阴极304能够由透明的材料构成,所述材料包含金属氧化物、如ITO和/或透明的、能导电的聚合物或具有金属薄膜。同样地,阳极302和阴极304中的至少一个能够由高导电能力的、反射性的材料构成,所述材料例如包含例如为铝、银、铂、铜或金的金属或金属合金。

[0068] 经由阳极302将空穴注入到层堆叠中,而经由阴极304将电子注入到层堆叠中。同时在阳极302和阴极304之间存在电场E。电场E引起:从阳极302注入的空穴穿过层堆叠朝向阴极304的方向迁移。从阴极304注入的电子在电场E的影响下朝向阳极302的方向迁移。

[0069] 层堆叠具有一系列不同的功能层。直接在阳极302上施加空穴传输层308。在一些实施例中设有多个空穴传输层的序列。在空穴传输层308上施加有第一有源层310。空穴传输层308用于将从阳极302注入的空穴传输到第一有源层310中。所述空穴传输层例如能够具有p型掺杂的导电的有机的或无机的材料。为p型掺杂能够使用任意适合的材料。例如,空穴传输层能够是有机的空穴导电材料(例如 $\alpha$ -NPD),所述空穴导电材料掺杂有氧化钨或氧化钼。

[0070] 因为在有机半导体中的载流子传输主要通过跳动或隧穿过程来进行,所以空穴的和电子的可运动性明显不同。为了激子形成不在阳极302中、而是尤其在第一有源层310中发生,此外,在阳极302和第一有源层310之间能够设有电子传输阻挡层。

[0071] 层堆叠还具有第二有源层312,所述第二有源层与第一有源层310通过载流子对生成层序列100分开。第二有源层312由电子传输层314和在其上设置的阴极304覆盖。电子传输层314用于将从阴极304注入的电子传输到第二有源层312中。所述电子传输层例如能够

具有n型掺杂的能导电的有机的或无机的材料。

[0072] 除了电子导电的和空穴导电的层和有源层之外,还能够存在其他的辅助层,例如用于对电子和空穴或激子的传输进行调节和限界(所谓的电子、空穴或激子阻挡件)。

[0073] 载流子对生成层序列100用于通过下述方式提供附加的载流子对:所述载流子对生成层序列将空穴朝向阴极304的方向注入并且将电子朝向阳极302的方向注入。因此,在载流子对生成层序列100和阳极302之间为第一有源层310准备更多载流子。同样地,为第二有源层312提供更多载流子。这引起:相对小的电流能够流过阳极和阴极。根据OLED的实例,与其相结合的优点是显著的。能够直观地描述载流子对生成层序列100的功能,使得所述载流子对生成层序列将多个单独的OLED以有源层的形式串联连接。

[0074] 图3b示出图3a中的光电子器件的第一实施例的等效电路图。光电子器件300(虚线示出)能够在电学方面基本上通过第一二极管316和第二二极管318的串联电路得出。在此,二极管表示有机功能层的非欧姆的、即非线性的特性。载流子对生成层序列相应于元件320,通过所述元件,电荷中性地在串联电路之内提供附加的载流子。所述元件能够电等效地通过沿截止方向连接的隧道二极管示出。通过本征地提供载流子,以从电流源306注入的载流子对,能够从第一二极管316和第二二极管318发射多个光子。因此,整体上,在所有实施方案中显著地提高电流效率,即光电子器件300的所发射的辐射与引入的电流的比例(cd/A)。因为在电极中的电流小的情况下也能够实现高的亮度,所以平面型的电极(阳极或阴极)上的压降减小。由此,在大面积的OLED中能够得到特别均匀的光亮图像。有源层的堆叠的另一个优点是,所述有源层分别仅必须提供少量的亮度。相对于未堆叠的器件,一方面在相同的寿命下得到更高的亮度,或者在相同的亮度下得到更长的寿命。在此,对于在层序列中有源层的堆叠一个重要的方面是,经由载流子对生成层序列提供足够的载流子,并且通过使用透明的无机半导体尽可能地避免在有源层中发射的辐射的吸收。同时,由于无机半导体中的高的载流子迁移率,能够实现载流子对生成层序列上的小的压降。

[0075] 在OLED的实例中,第一有源层310和第二有源层312是发光层。为此,第一有源层310和第二有源层312分别具有有机电致发光材料,借助于所述电致发光材料引起激子由载流子形成并且随后分解以发射电磁辐射。电致发光材料的选择是不断发展的领域。属于这种有机电致发光材料的实例是:

[0076] • (i) 聚(对-亚苯基亚乙烯基)和其衍生物,在亚苯基基团上的不同的位置上进行取代;

[0077] • (ii) 聚(对-亚苯基亚乙烯基)和其衍生物,在亚乙烯基基团上的不同位置上进行取代;

[0078] • (iii) 聚(对-亚苯基亚乙烯基)和其衍生物,在亚苯基组分上的不同位置上并且也在亚乙烯基基团上的不同位置上进行取代;

[0079] • (iv) 聚亚芳基亚乙烯基,其中亚芳基能够是例如萘、蒽、呋喃、噻吩、恶二唑等的这种基团;

[0080] • (v) 聚亚芳基亚乙烯基的衍生物,其中亚芳基能够如上面的(iv)中一样,并且附加地能够在亚芳基上的不同位置上具有取代基;

[0081] • (vi) 聚亚芳基亚乙烯基的衍生物,其中亚芳基能够如上面的(iv)中一样,并且附加地能够在亚乙烯基上的不同位置上具有取代基;

[0082] • (vii) 聚亚芳基亚乙烯基的衍生物,其中亚芳基能够如上面的(iv)中一样,并且附加地能够在亚芳基上的不同位置上和在亚乙烯基上的不同位置上具有取代基;

[0083] • (viii) 亚芳基-亚乙烯基-低聚物的共聚物,例如在(iv)、(v)、(vi)和(vii)中的这些与非共轭的低聚物的共聚物;以及

[0084] • (ix) 聚(对-亚苯基)和其衍生物,在亚苯基基团上的不同位置上进行取代,包括梯形聚合物衍生物、例如聚(9,9-二烷基芴)等;

[0085] • (x) 聚亚芳基,其中亚芳基能够是例如萘、蒽、呔喃、噻吩、恶二唑等的这种基团;和聚亚芳基的在亚芳基基团上的不同位置上被取代的衍生物;

[0086] • (xi) 低聚亚芳基的共聚物,例如在(x)中的这些与非共轭的低聚物的共聚物;

[0087] • (xii) 聚喹啉和其衍生物;

[0088] • (xiii) 聚喹啉与对-亚苯基的共聚物,在亚苯基上例如由烷基基团或烷氧基基团取代,以便获得溶解性;以及

[0089] • (xiv) 刚性的棒状聚合物,例如聚(对-亚苯基-2,6-苯并二噻唑)、聚(对-亚苯基-2,6-苯并二恶唑)、聚(对-亚苯基-2,6-苯并咪唑)和其衍生物。

[0090] 其他有机的发射的聚合物,例如应用聚芴的这种聚合物包括发射绿光、红光、蓝光或者白光的聚合物或者其族、共聚物、衍生物或者其混合物。其他的聚合物包括聚螺芴型的聚合物。

[0091] 备选地,能够将小的有机分子代替聚合物用作为有机的电致发光层,所述小的有机分子经由荧光性或经由磷光性进行发射。属于小分子的有机的电致发光材料的实例的是:

[0092] (i) 三(8-羟基喹啉)铝, (Alq<sub>3</sub>);

[0093] (ii) 1,3-双(N,N-二甲基氨基苯基)-1,3,4-恶二唑(OXD-8);

[0094] (iii) -氧代双(2-甲基-8-喹啉)铝;

[0095] (iv) 双(2-甲基-8-羟基喹啉)铝;

[0096] (v) 双(羟基苯并喹啉)铍(BeQ.sub.2);

[0097] (vi) 双(二苯基-乙烯基)联苯(DPVBI);以及

[0098] (vii) 芳基取代的联苯乙烯(DSA-Amin)。

[0099] 第一有源层310和第二有源层312能够分别是发射白色的层。也就是说,第一有源层310和第二有源层312发射在整个可见光谱中的电磁辐射。通过两个有源层的堆叠,第一有源层310和第二有源层312中的每个仅需要小的亮度,其中尽管如此仍实现整个光电子器件300的高的亮度。在此,特别有利的是,在有源层之间设置的载流子对生成层序列100的无机半导体在可见光的范围中具有高的透明度。因此,从光电子器件中实现高的光收益。

[0100] 通过设有载流子对生成层序列100,通过将附加的载流子注入到邻接的有源层中,整体上提高载流子密度。例如,在OLED中在有源层中,电子-空穴对以电致发光的方式复合。载流子对生成层序列再次分离载流子进而为第二有源层提供电子-空穴对。例如载流子对或激子的形成或分解的过程被加强。因为载流子的一部分在载流子对生成层序列100中、即在有机光电子器件300本身中提供,所以能够在阳极302和阴极304上实现小的电流密度。

[0101] 第一有源层310和第二有源层312也能够相互偏移的光谱中发射电磁辐射。因此,第一有源层310例如能够在蓝色的色谱中发射辐射,而第二有源层312发射在绿色和红

色的色谱中的辐射。这样的第二有源层312也称作为“黄色功能块”或“黄色结构块(yellow building block)”。任何其他的期望的或适合的划分同样是能够考虑的。在此,尤其有利的是,能够涉及根据发射材料的不同的物理和化学特性进行划分。例如,能够将一种或多种荧光的发射材料引入第一有源层310,而能够将一种或多种磷光的发射材料引入第二有源层312。通过设置载流子对生成层序列100已经实现发射材料的分离,因此例如防止由于有机材料的扩散或反应造成的退化。通过分离两个有源层的发射光谱,尤其也能够设定光电子器件的期望的色度坐标。

[0102] 有源层的堆叠的另一个优点是:有源层的载流子传输和复合过程彼此分开。例如,在未堆叠的OLED中,所有的电致发光的层中的载流子必须以确定的份额复合。这又意味着:载流子必须在没有复合的情况下穿越电致发光层的一部分。因此,一个电致发光层的变化也始终影响其他电致发光层中的复合。所述相互影响通过将电致发光层用载流子对生成层序列分开来有利地抑制。

[0103] 整体上,具有包含透明的无机半导体的载流子对生成层序列100的有机光电子器件的构造提供下述可能性:提供特别有效率的光电子器件。

[0104] 光电子器件的第二实施例

[0105] 图4示出有机光电子器件400的第二实施例的示意图。在此,第二实施例与图3a的第一实施例的不同之处在于阳极302和阴极304之间的层序列。第二实施例的层堆叠具有第二载流子对生成层序列402和第三有源层404,所述第三有源层设置在第二有源层312和电子传输层314之间。

[0106] 由此,有机光电子器件400具有由三个有源层构成的堆叠结构。堆叠结构(或stacked device)也能够具有由载流子对生成层序列和有源层构成的其他的堆叠(stack)。原则上能够考虑的是:提供具有任意多的堆叠的结构。具有两个有源层的堆叠结构例如也称之为迭层结构。类似的结构例如从文献[1]或文献[2]中已知,所述结构通过参引并入到本申请的公开内容中。

[0107] 堆叠结构尤其适合于,提供发射白光的OLED。在此,具有三个不同的堆叠的实施方案(如在第三实施例的情况下)是特别有利的。因此,例如能够提供所谓的“RGB发射体”,在所述RGB发射体中,各一个有源层发射红色的、绿色的或蓝色的色谱。由此,能够设定整体上发射的光谱的准确的色度坐标。通过划分成三个有源层,例如能够将每种所使用的发射材料引入到层堆叠之内的光学最佳的位置中。在此,能够考虑如边界面上的折射率或吸收不同波长的效应。

[0108] 当然,上文所述内容也以类似的方式适用于有机光电子器件400,其中至少一个有源层用作为探测器。

[0109] 光电子器件的第三实施例

[0110] 图5示出具有载流子对生成层序列100的有机光电子器件500的第三实施例的示意图。第三实施例与第一实施例的不同之处是:设有仅一个有源层310。所述有源层设置在电子传输层314和空穴传输层308之间。载流子对生成层序列100设置在阳极302和空穴传输层308之间。

[0111] 通过将载流子对生成层序列100设置在阳极302上,能够更容易地将载流子、即尤其是空穴引入到层堆叠中。这特别适合于抑制通过阳极材料的逸出功造成的效应,所述效

应可能造成妨碍空穴到层堆叠中的传输。载流子对生成层序列100由此不具有在层堆叠中提供附加的载流子的作用。更确切地说,所述载流子对生成层序列例如促进金属电极的载流子进入到层堆叠的有机材料中。载流子对生成层序列100的所述功能也能够以与第一或第二实施例的有机光电子器件的布置组合的方式或以任意其他的实施方式使用。

[0112] 结论

[0113] 为了阐明所基于的思想,根据一些实施例对有机发光器件进行了描述。在此,实施例不局限于特定的特征组合。当一些特征和设计方案仅结合特定实施例或者单个实施例描述时,这些特征和设计方案也能够分别与其他实施例的其他特征相组合。同样可能的是,在实施例中省略或者添加单独的描述的特征或者特定的设计方案,只要保持实现一般教导。

[0114] 参考文献

[0115] 在本文中引用下述公开文献:

[0116] [1] EP 1 983 805 A1;

[0117] [2] Lee, T等的“High-efficiency stacked white organic light emitting diodes”:Appl.Phys.Lett.92,043301 (2008)

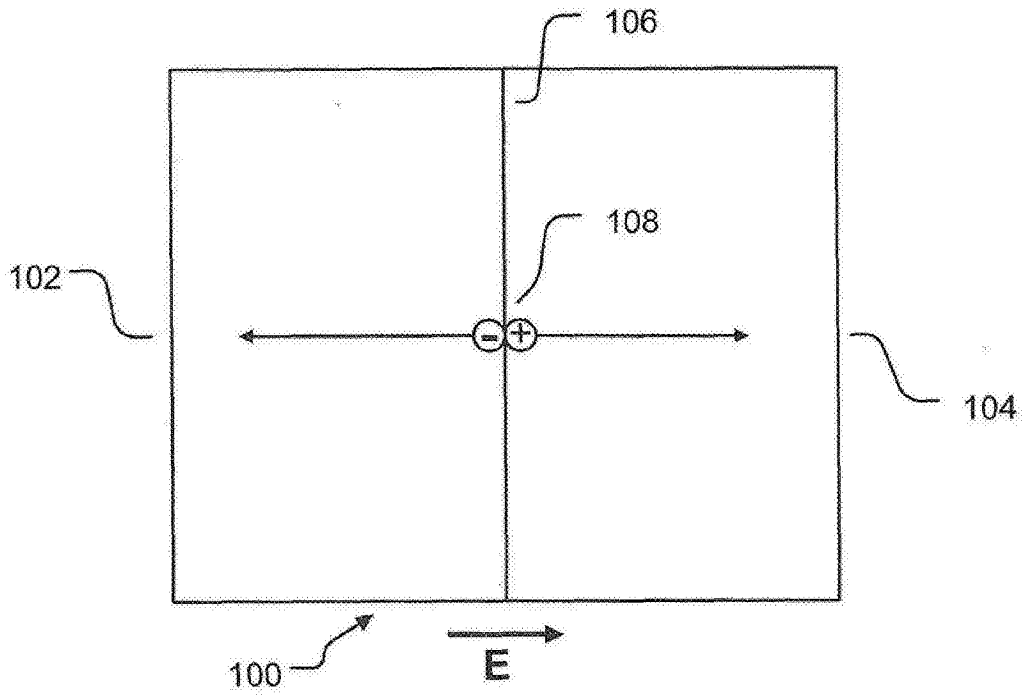


图1a

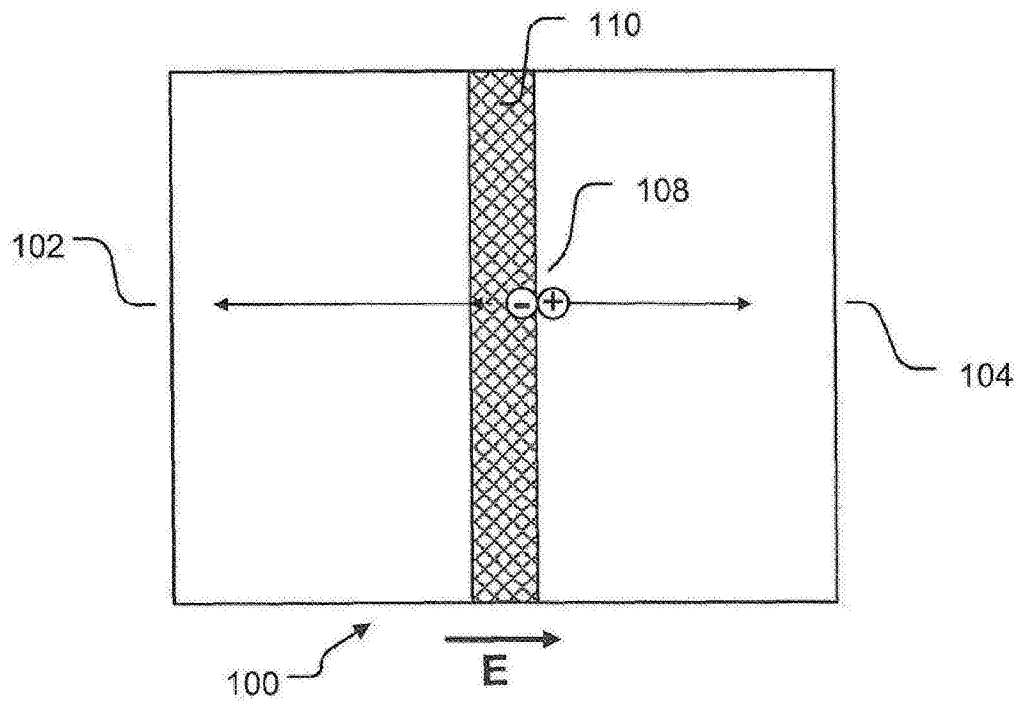


图1b

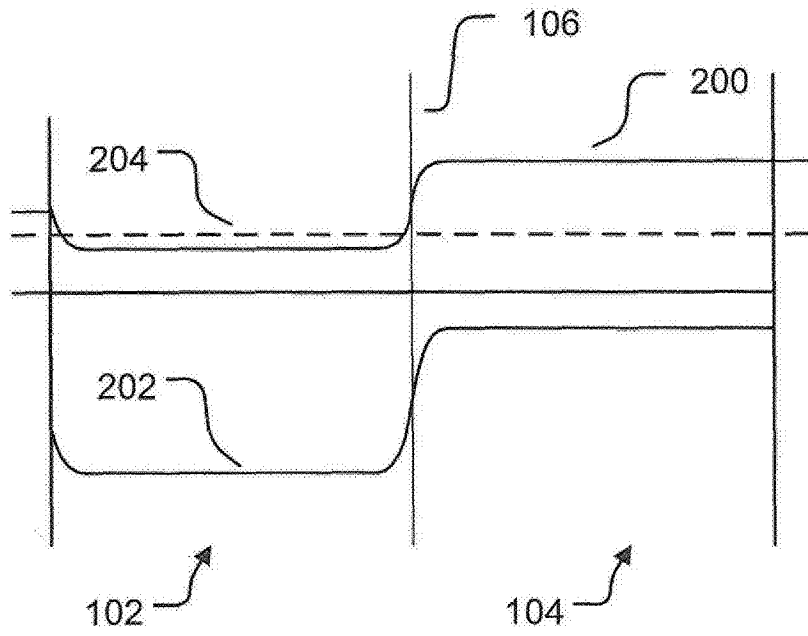


图2a

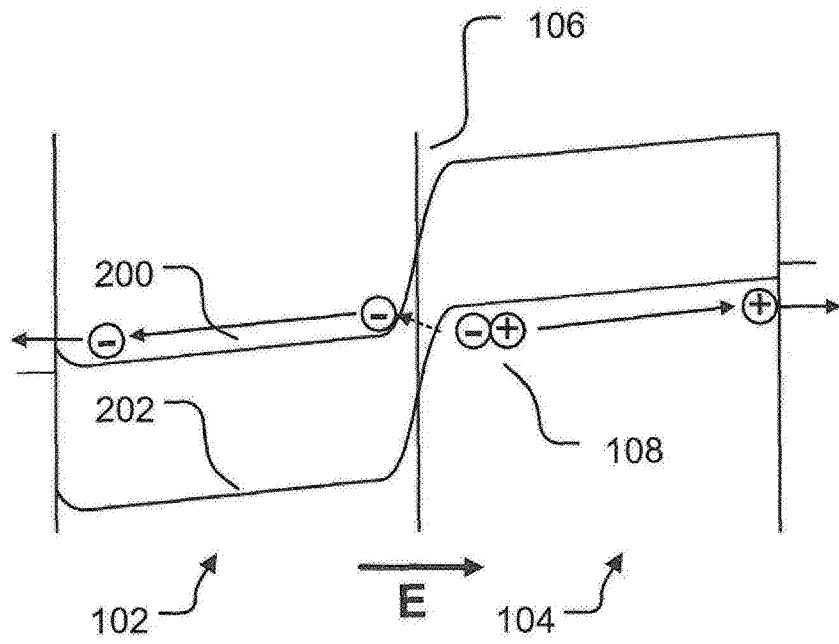


图2b

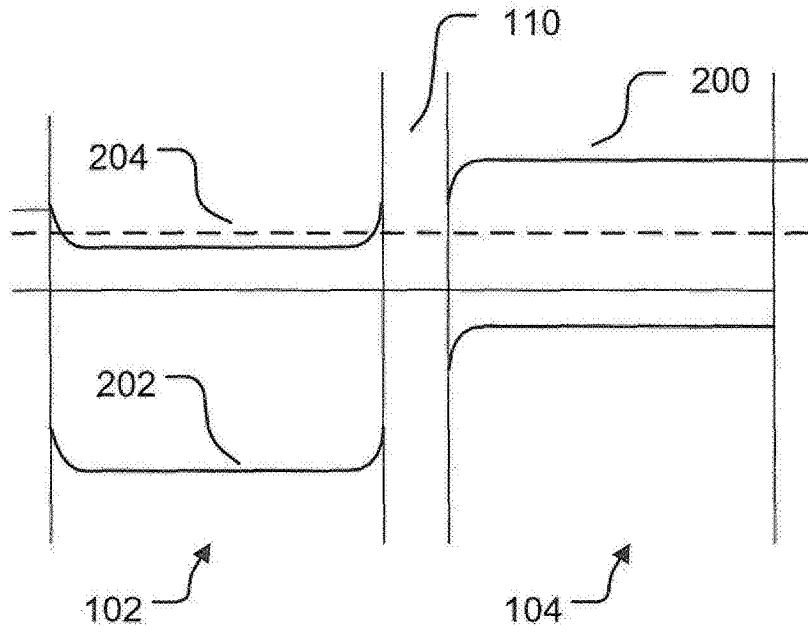


图2c

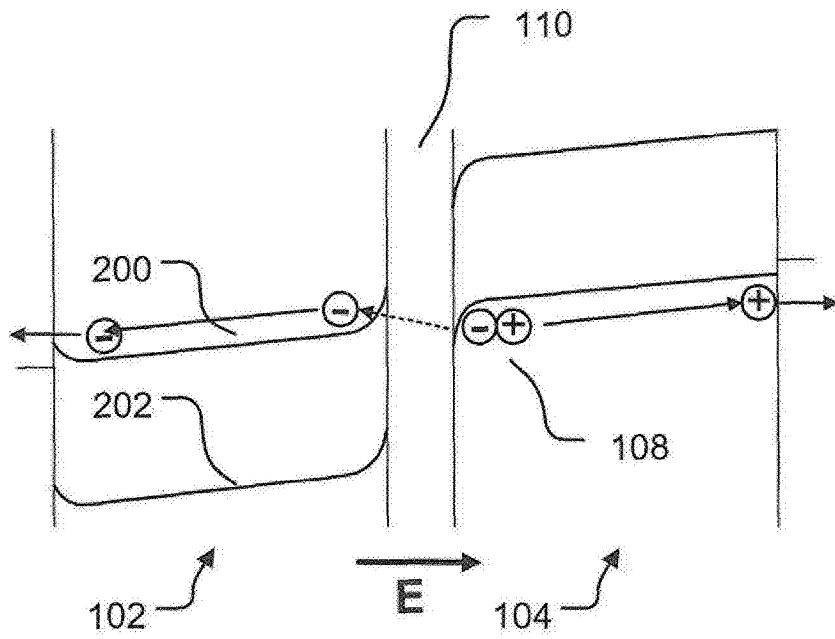


图2d



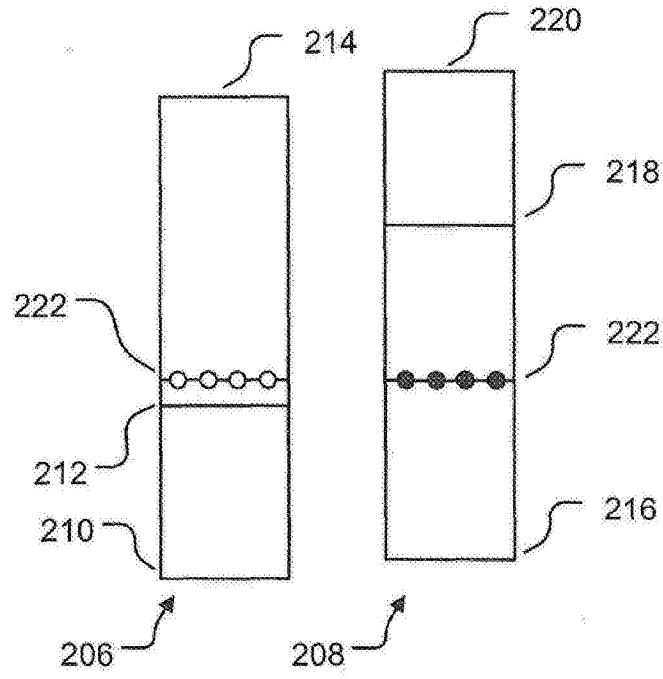


图2e

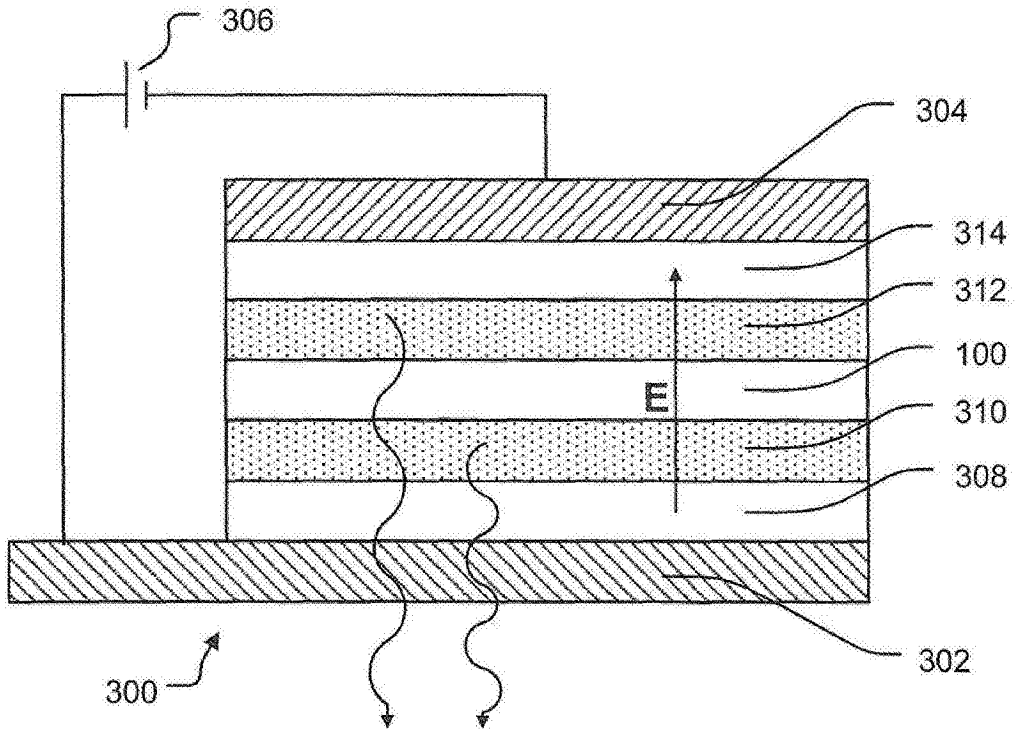


图3a

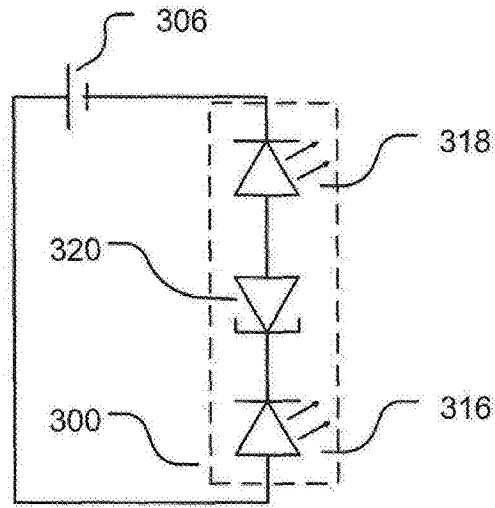


图3b

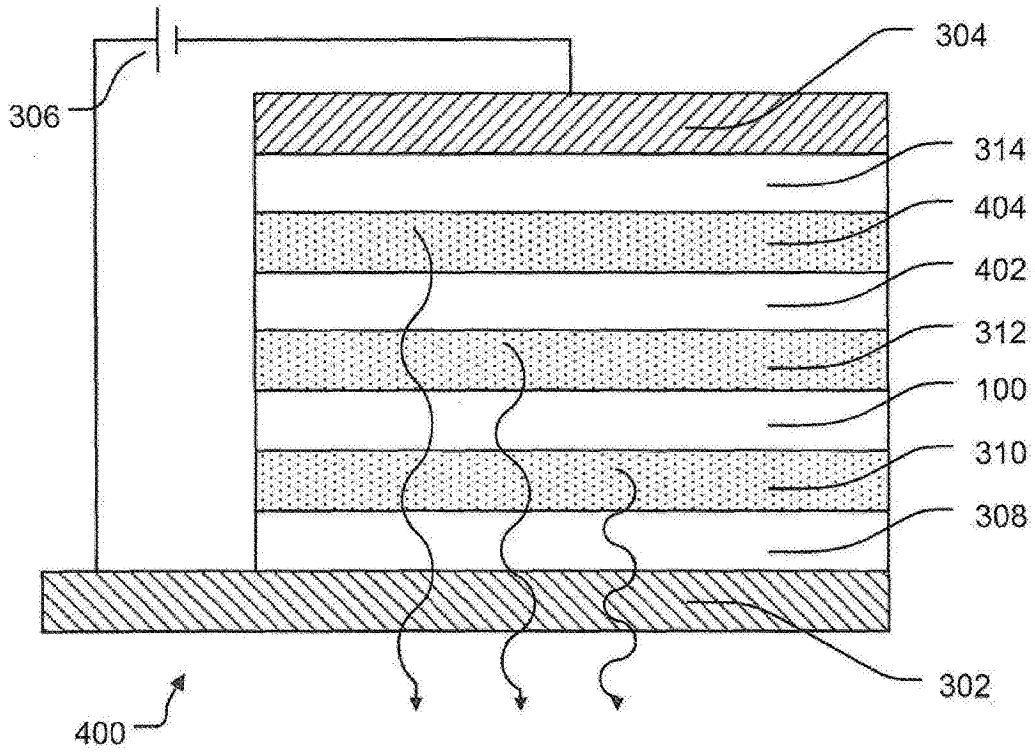


图4

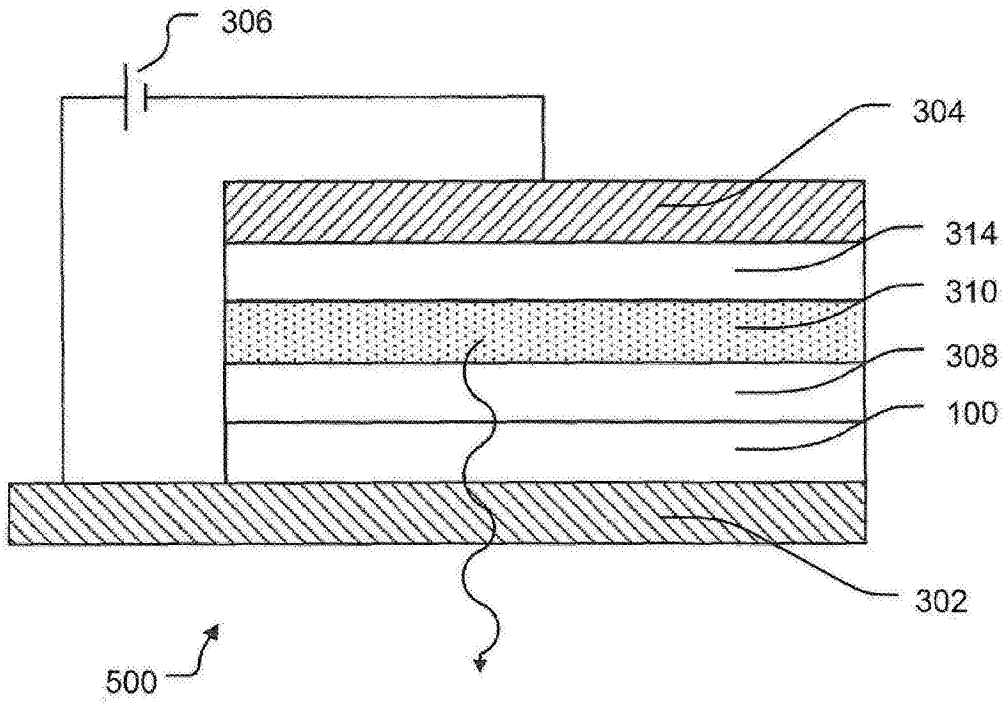


图5