



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102456753 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201110329938. 4

(22) 申请日 2011. 10. 21

(30) 优先权数据

237405/2010 2010. 10. 22 JP

(73) 专利权人 株式会社东芝

地址 日本东京都

(72) 发明人 内藤胜之

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 过晓东

(51) Int. Cl.

H01L 31/0224(2006. 01)

H01L 51/52(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2010/0102292 A1, 2010. 04. 29,

JP 特许第 4527194 号 B1, 2010. 08. 18,

US 2009/0146111 A1, 2009. 06. 11,

审查员 廉海峰

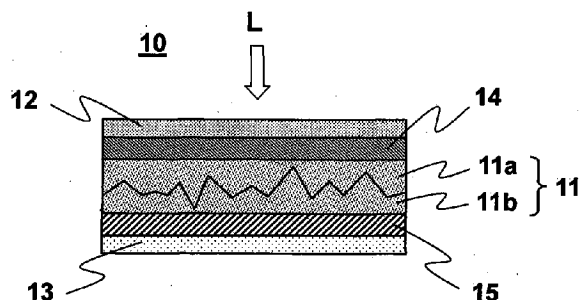
权利要求书1页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

光电转换元件及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种光电转换元件,其包括光电转换层、阴极和阳极。所述阴极设置在所述光电转换层的一个表面上,其包括一部分碳原子至少被氮原子取代的单层石墨烯和/或多层石墨烯。所述阳极设置于该光电转换层的另一个表面上。



1. 一种光电转换元件,其包括:
光电转换层;
设置于所述光电转换层的一个表面上的阴极,所述阴极包括一部分碳原子至少被氮原子取代的平面单层石墨烯和 / 或平面多层石墨烯 ;和
设置于该光电转换层的另一个表面上的阳极,
其中氮原子的取代量是 0.5-30 原子%。
2. 根据权利要求 1 的元件,其中所述阴极的逸出功等于或小于铝的逸出功。
3. 根据权利要求 1 的元件,其中一部分碳原子进一步被至少一种选自硼原子、磷原子和砷原子的原子取代。
4. 根据权利要求 1 的元件,其还包括在所述阴极和光电转换层之间的电子注入层。
5. 根据权利要求 1 的元件,其中所述阳极包括选自未取代的平面单层石墨烯、未取代的平面多层石墨烯、用硼原子取代的单层石墨烯和用硼原子取代的多层石墨烯中的至少一种。
6. 根据权利要求 1 的元件,其中所述阴极的石墨烯掺杂有供电子分子或原子,或者所述阳极的石墨烯掺杂有电子接受分子或原子。
7. 根据权利要求 1 的元件,其中在所述阴极上形成用于集电的金属线,所述金属线的材料是选自银、金、铜、铝、和它们的合金中的至少一种。
8. 根据权利要求 7 的元件,其中所述金属线的材料是银糊剂。
9. 根据权利要求 1 的元件,其中所述阳极包括选自不锈钢、铜、钼、铬、和镍中的至少一种金属电极。
10. 根据权利要求 4 的元件,其中所述电子注入层是选自 LiF、Cs₂CO₃ 和 ZnO 的一种材料。
11. 一种光电转换元件,其包括:
光电转换层;
设置于所述光电转换层的一个表面上的阴极,所述阴极包括一部分碳原子被氮原子和氧原子取代的单层石墨烯、多层石墨烯或两者 ;和
设置于该光电转换层的另一个表面上的阳极。
12. 根据权利要求 11 的元件,其中一部分碳原子进一步被至少一种选自硼原子、磷原子和砷原子的原子取代。
13. 根据权利要求 11 的元件,其还包括在所述阴极和光电转换层之间的电子注入层。
14. 根据权利要求 11 的元件,其中所述阳极包括选自未取代的平面单层石墨烯、未取代的平面多层石墨烯、用硼原子取代的单层石墨烯和用硼原子取代的多层石墨烯中的至少一种材料。
15. 根据权利要求 11 的元件,其中在所述阴极上形成用于集电的金属线,所述金属线的材料是选自银、金、铜、铝、和它们的合金中的至少一种。
16. 根据权利要求 11 的元件,其中所述阳极包括选自不锈钢、铜、钼、和铬中的至少一种金属电极。

光电转换元件及其制造方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请基于并要求于 2010 年 10 月 22 日提交的在先日本专利申请号 2011-237405 的优先权,在此将其整个内容引入作为参考。

技术领域

[0003] 本申请的实施方案主要涉及光电转换元件及其制造方法。

背景技术

[0004] 人们已经研制出了光电转换元件如光电电池、有机 EL(电致发光)元件、或光学传感器。

[0005] 光电转换元件具有光电转换层、设置于该光电转换层的一个表面上的阴极、和设置于该光电转换层的另一个表面上的阳极。通常使用氧化铟锡(ITO)薄膜作为阳极。使用具有小逸出功的铝(Al)或使用逸出功比 Al 小的镁合金(Mg)作为阴极。

[0006] 现有技术中公开了一种光电转换元件,其使用 ITO 薄膜作为阴极以及使用具有大逸出功的金属作为阳极。

[0007] 现有技术中公开了一种碳纳米管作为廉价的稳定的柔性透明电极。这种电极没有使用在上述 ITO 薄膜中使用的稀有金属铟(In)。使用具有未取代石墨烯结构的碳纳米管薄膜或平面石墨烯薄膜作为透明电极。

发明内容

[0008] 本发明提供了一种稳定和高效的光电转换元件及其制造方法。

附图说明

[0009] 当阅读以下详细的说明和参考附图时,本发明的内容将会清晰可见。

[0010] 图 1 显示了第二实施方案的光电电池的剖视图。

[0011] 图 2 显示了第三实施方案的有机 EL 元件的剖视图。

具体实施方式

[0012] 以下参考附图说明本发明的实施方案。只要可能,在这些图中使用相同的参考数字或标记表示相同或相似的部分。附图是概念性的。因而,每个部分的厚度和宽度之间的关系以及各个部分之间的比例不一定与实物相同。

[0013] 如下所述,根据一个实施方案,光电转换元件包括光电转换层、阴极、和阳极。将所述阴极设置于所述光电转换层的一个表面上,该阴极包括一部分碳原子至少被氮原子取代的单层石墨烯和/或多层石墨烯。将所述阳极设置于所述光电转换层的另一个表面上。

[0014] 根据另一个实施方案,光电转换元件的制造方法包括在基板上形成阴极,在该阴极上形成光电转换层,和在该光电转换层上形成阳极。该阴极包括一部分碳原子至少被氮

原子取代的单层石墨烯和 / 或 多层石墨烯。

[0015] 以下参考附图说明本发明的实施方案。

[0016] 通常使用 ITO 薄膜作为光电转换元件的阳极。使用 Al 或者使用 Mg 合金作为阴极。ITO 薄膜、Al、和 Mg 合金容易受到水分或氧的氧化。特别是金属界面容易被氧化。同时,氧化的金属界面显著抑制了由此通过的电荷的注入性能,尽管保持了体积导电率。

[0017] 因此,通过混合除水剂、除氧剂等进行密封,从而防止氧化。然而,难以从由施涂形成的光电转换层中完全去除水分。为了去除水分和氧,这导致短的持续性和复杂的元件结构,从而导致成本增加和形成易弯曲的问题。

[0018] 一种光电转换元件包括作为阴极的 ITO 薄膜和作为阳极的具有大逸出功的金属。这种光电转换元件在 ITO 薄膜和光电转换层之间具有 n 型透明半导体层如氧化锌 (ZnO)。所述透明半导体层使得电荷很容易从阴极注入到光电转换层。然而,该透明半导体层产生的问题是电阻的增加、效率的降低、ZnO 层的不稳定性等。另外,ITO 薄膜在化学稳定性上也有限。该 ITO 薄膜还具有脆裂和薄膜状态下柔性较小的缺点。

[0019] 当利用碳纳米管或平面石墨烯薄膜代替 ITO 薄膜作为稳定的柔性透明 阳极时,需要使用具有小逸出功的金属进行密封。这种碳纳米管具有未取代的石墨烯结构。所述密封防止石墨烯薄膜发挥其性能,即廉价和柔性。

[0020] 为了解决传统的问题,本发明提供了一种稳定、高效的光电转换元件及其制造方法。

[0021] 第一实施方案

[0022] 根据第一实施方案,光电转换元件包括光电转换层、阴极和阳极。该阴极包括一部分碳原子至少被氮原子取代的单层石墨烯和 / 或 多层石墨烯。将阳极设置于光电转换层的另一个表面上。

[0023] 在这个实施方案,使用单层石墨烯和 / 或 多层石墨烯作为光电转换元件的阴极。在该石墨烯中一部分碳原子至少被氮原子 (N) 取代。这种具有用氮原子取代的单层石墨烯和 / 或 多层石墨烯的结构体是 n 型半导体。该结构体的逸出功小于未取代的石墨烯,所述未取代的石墨烯没有被除了碳原子之外的原子如氮原子取代。这是因为用五价氮原子取代四价碳原子使该氮原子带正电荷,电子从氮原子逸出到石墨烯的骨架中。因此,当使用该结构体用作阴极时,减少了与光电转换层的 n 型半导体层的能量壁垒,由此能够有效交换电子。

[0024] 在这个实施方案中,单层石墨烯和 / 或 多层石墨烯优选是平面的。与曲面石墨烯如碳纳米管相比,平面石墨烯可以更容易平衡透明度和电导率。或者,可以使用平面石墨烯和曲面石墨烯的混合物或层叠体。

[0025] 这个实施方案的阴极优选是透明的。这是因为可以使用不透明的稳定的材料如具有大逸出功的金属或半导体作为阳极。

[0026] 该石墨烯可以包括单层和 / 或 多层。石墨烯层的层数越多,导电率越高,但是透光率越低。因而,石墨烯层的层数优选是 10 层或更少,并更优选 1-5 层。

[0027] 高分辨率透射电子显微镜 (TEM) 观测可以显示出在碳纳米管中石墨烯层的层数。横截面的 TEM 观测可以显示出在平面石墨烯中石墨烯层的层数。

[0028] 在这个实施方案中,阴极的逸出功优选等于或小于 Al。较小的逸出功使得电子在光电转换层和阴极之间的交换更平稳。

[0029] 当在单层石墨烯和 / 或多层石墨烯中取代的氮原子数较多时,逸出功较小。然而,当用氮原子过多取代碳原子时,会频繁地发生电子散射使得石墨烯的结构化学不稳定。这降低了电导率和透明度。因此,氮原子的取代量是优选 1-30 原子%,并更优选 1-10 原子%。

[0030] 可以用 X 射线光电子光谱法 (XPS) 测量氮原子的取代量。可以由在 290eV 附近的碳原子 C1s 信号与在 400eV 附近的氮原子 N1s 信号的强度比计算 C/N 比率。可以使用具有明确组成的物质作为标准物质,如具有 C_3N_4 化学计量组成的碳氮化物。将产品的电极表面用 XPS 测量。该石墨烯对各种溶剂 (例如甲醇) 是稳定的,从而在通过用溶剂清洁该石墨烯表面去除吸附在该表面上的杂质之后可以对其进行 XPS 测量。

[0031] 在这个实施方案中,一部分碳原子优选进一步用至少一种选自氧原子 (O)、硼原子 (B)、磷原子 (P) 和砷原子 (As) 的原子取代。除了用氮原子取代之外,用这些类型的原子取代还可以精密地控制逸出功、带隙、亲水性、疏水性等,从而精密地控制光电转换元件的性能和制造过程。

[0032] 通过高温法、离子注入法、等离子体法等进行除了氮原子之外的原子取代。可通过 XPS 法测量确定取代量以及氮原子的取代。

[0033] 该实施方案优选在阴极上形成用于集电的金属线,由此减少电阻,该金属线的材料包括金 (Au)、铜 (Cu)、银 (Ag)、钛 (Ti)、钨 (W)、铝 (Al)、或这些金属的合金。该材料与阴极产生欧姆接触。更优选,使用涂敷的 Ag 糊剂或各种金属箔来粘附或压力粘合。

[0034] 在该实施方案中,优选在阴极和光电转换层之间设置电子注入层。该电子注入层用来减少将电子从阴极注入到光电转换层 (有机 EL 元件等) 的壁垒或减少将电子从光电转换层注入到透明阴极 (光电电池等) 的壁垒。该电子注入层还可以防止空穴流以便能够提高能量转换效率。对于电子注入层,可以使用碱金属或碱土金属盐,如 LiF、NaF、CsF、 MgF_2 、 CaF_2 、 $CaCO_3$ 、 Cs_2CO_3 、ZnO、或 TiO_2 ; n 型氧化物半导体;或具有两个或多个吸电子基团如氟和氰基取代的 π -电子系统的低聚物或聚合物。

[0035] 对于该实施方案的阳极,可以使用已知的材料如 ITO 薄膜。在光电转换层的一个表面上设置阳极。在其与设置有阴极的表面相对的另一个表面上设置阴极。

[0036] 对于这个阳极,优选使用具有相对大逸出功并且对水分、氧等相对稳定的金属、合金、或半导体。这种材料能够使其无需改善持续时间和密封,从而能够降低成本和使其具有柔性。对于阳极,更优选使用逸出功大于 Al 的材料。这种材料对水分和氧更稳定。

[0037] 逸出功比 Al 大的材料的实例包括 Cu、Ag、不锈钢 (SUS304、SUS310S、高氮不锈钢、用导电的高耐腐蚀性薄膜覆盖的不锈钢等)、锌 (Zn)、钛 (Ti)、钨 (W)、钼 (Mo)、铬 (Cr)、镍 (Ni)、这些金属的合金、ITO、未取代的平面石墨烯、部分被硼原子取代的平面石墨烯、未取代的碳纳米管、和部分被硼原子取代的碳纳米管。特别是,该阳极优选包括未取代的单层石墨烯或多层石墨烯、或部分被硼原子取代的单层石墨烯或多层石墨烯。未取代的石墨烯的逸出功与石墨近似相等。用硼原子取代的石墨烯具有较大的逸出功并且更优选用于阳极。此外,这两个电极优选都包括能够使光电转换元件柔性的石墨烯。

[0038] 逸出功值主要取决于表面结构或其它原子的吸附。可以使用开尔文法 (振动电容法)、热离子电子发射、或光电发射实验测量逸出功。

[0039] 在该实施方案中,优选在阳极和光电转换层之间提供空穴注入层。这个空穴注入

层用来减少将空穴从阳极注入到光电转换层（有机 EL 元件等）的壁垒或减少将空穴从光电转换层注入到阳极（光电电池等）的壁垒。该空穴注入层具有阻止电子流动的阻隔特性，从而能够提高能量转换效率。对于空穴注入层，可以使用 p 型半导体如聚（3,4-亚乙二氧基噻吩）和聚（苯乙烯磺酸）（PEDOT/PSS）的络合物、五氧化二钒（ V_2O_5 ）、或氧化钼（ MoO_3 ）。

[0040] 在该实施方案中，阴极的石墨烯优选掺杂有供电子分子或原子。或者，优选将电子接受分子或原子掺杂到阳极的石墨烯中。该掺杂提高了石墨烯的导电率并且有助于向由石墨烯构成的每个电极注入电子和空穴。所述供电子分子包括酞菁、二茂络铁、卟啉、TTFs、苯二胺、叔胺。供电子物质包括碱金属、碱土金属、铝、锌、铁。对于金属，可以使用离子或纳米颗粒。电子接受物质包括 TCNQs、醌、卤素分子、苯醌二亚胺、硝酸、盐酸、硫酸、高氯酸。将卤素分子引入原子（离子）状态如氯离子。特别是，电子接受分子优选偏心位于阴极的侧面。这使得能够有效地电荷分离和电荷注入。

[0041] 在该实施方案中，阳极优选是透明的。该透明度能够使阴极和阳极都是透明。例如，可以利用光通过光电电池中的两个电极来发电，而由于在有机 EL 元件等中的透明体可使光发射到这两个电极上。该实施方案的光电转换元件特别有效用于窗等。当该实施方案的光电转换元件有效用于光学传感器时，可以层叠测量不同波长的元件。

[0042] 该实施方案的光电转换层可以包括常规已知的材料，优选至少包括 n 型材料和 p 型材料。另外，该 n 型和 p 型材料用作堆叠层，或各个 n 型材料和 p 型材料优选在一层中是基本上相分离的。能够有效电荷分离和电荷注入的光电转换层的实例包括体相异质结有机薄膜层、硅半导体、诸如 InGaAs、GaAs、黄铜矿类、CdTe 类、InP 类和 SiGe 类的无机化合物半导体、含量子点的类型、和染料敏化的类型。所有这些实例都具有高的能量转换效率，保持了相对长期的输出，而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。在有机 EL 元件作为一个实例中，可以使用由真空沉积形成的低分子薄膜、由涂敷形成的聚合物薄膜、和无机化合物半导体。在所有实例中，效率是高的，并且由于甚至在没有除水剂或除氧剂的情况下容易密封，因此可以减少输出损耗。

[0043] 在该实施方案中，光电转换层优选包括有机薄膜。用于阴极和阳极的石墨烯具有稠合苯环结构并且易于与有机薄膜相互作用。该有机薄膜具有用于光电转换层的芳环。石墨烯可以形成透明界面。

[0044] 该实施方案的光电转换层优选包括通过涂敷形成的元件。通过涂敷形成该光电转换层能够实现大面积和低成本。然而，虽然在涂敷过程中难以完全消除水分和氧的副作用，但是可以通过该实施方案的对水分和氧稳定的阴极来减少该副作用。

[0045] 在该实施方案中，优选密封阴极、光电转换层和阳极，优选没有放置除水剂或除氧剂。这免去了这些试剂和结构材料空间，从而能够获得更柔性和廉价的元件。

[0046] 可通过用固化的环氧树脂、有机硅树脂、聚烯烃等模塑整个光电转换元件来密封阴极、光电转换层和阳极。

[0047] 根据该实施方案，光电转换元件的制造方法包括以下步骤：

[0048] 在基板上形成阴极，如聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）薄膜、聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN）薄膜、或透明聚酰亚胺（PI）薄膜，该阴极包括单层石墨烯和 / 或多层石墨烯，所述石墨烯的一部分碳原子至少被氮原子取代；

[0049] 在所述阴极上形成光电转换层；和

[0050] 在所述光电转换层上形成阳极。

[0051] 这个方法不损坏光电转换层并且可以与阴极形成良好的电接触。

[0052] 可以用例如以下方法生产用于阴极的部分被氮原子取代的单层石墨烯和 / 或多层石墨烯。

[0053] 部分被氮原子取代的单层石墨烯最初是通过利用铜箔作为碱催化剂层和利用氨、甲烷、氢和氩的混合反应气体通过化学气相沉积 (CVD) 法生产的。在氨和氩的混合气体中被加热之后,将单层石墨烯在氩气流中干燥。优选通过激光辐照加热来预先对铜箔的表面退火以生长铜箔的晶粒。在将得到的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 薄膜和单层石墨烯压力粘合后,将该压力粘合体浸在氨碱性氯化铜蚀刻剂中以溶解 Cu,从而将单层石墨烯转移到 PET 薄膜上。重复同样的步骤通过层叠可获得多层石墨烯。在获得的石墨烯上形成用于集电的金属线中,印刷导电 Ag 糊剂,或压力粘合导电带如 Al 箔。

[0054] 或者,部分被氮原子取代的石墨烯的生产方法可以使用低分子氮化合物作为 CVD 的原料。所述低分子氮化合物的实例包括吡啶、甲胺、乙二胺、和代替氨气的尿素,或包括乙烯、乙炔、甲醇和乙醇。

[0055] 也可以如下生产石墨烯。用旋涂法使石墨烯氧化物的分散体水溶液在金属 (例如 Cu) 上形成薄膜。随后,为了石墨烯的氮取代,在氨、氢和氩的混合气体中加热该薄膜。同样将该薄膜转移到 PET 薄膜上以获得单层石墨烯,而不是利用 CVD 法的上述方法。或者,通过在氮等离子体中处理未取代的石墨烯薄膜来生产该石墨烯。或者,该石墨烯可以通过以下方法来生产:通过在氨、甲烷、氢和氩的混合气体中在铜箔上提供微波,由此形成等离子体以产生要转移到 PET 薄膜的氮取代的石墨烯薄膜。

[0056] 此外,还可以用例如以下方法生产用于阳极的未取代的单层石墨烯和 / 或多层石墨烯。

[0057] 单层石墨烯最初是通过利用铜箔作为碱催化剂层和利用甲烷、氢、和氩的混合反应气体通过 CVD 法生产的。在将 PET 薄膜和单层石墨烯压力粘合后,溶解 Cu 以将单层石墨烯转移到 PET 薄膜上。重复同样的步骤通过层叠可获得多层石墨烯。为了在石墨烯上形成用于集电的金属线,印刷导电糊剂如 Ag,或压力粘合导电带如 Al 箔。

[0058] 同时,在乙硼烷、甲烷、氢和氩的混合反应气体中生产部分被硼原子取代的石墨烯。

[0059] 为了在阴极和光电转换层之间形成电子注入层,使用根据该实施方案的方法。该方法包括在形成阴极之后和在该阴极上形成光电转换层之前形成电子注入层。

[0060] 在光电转换层和阳极之间形成空穴注入层的情况下,根据该实施方案的方法包括在光电转换层上形成阳极之前形成空穴注入层。

[0061] 在形成各个层即电子注入层和形成空穴注入层之后,优选在压力粘合的同时加热或在压力粘合之后加热各个层以使彼此间的界面产生良好的电接触。这能够使其之间的界面产生良好的电接触。

[0062] 在该实施方案中,优选在阴极上形成光电转换层之后形成第二光电转换层。形成第二光电转换层能够进一步改善效率和不同波长的光的吸收 / 发射。这两个光电转换层可以彼此直接接触,或可以经由导电层形成,或可以具有缓冲层如超薄绝缘层。优选在层叠这两层的期间或在层叠之后加热这两个光电转换层。这能够使得彼此之间的界面产生良好的

电接触。

[0063] 该第二光电转换层可以包括与另一个光电转换层相同的材料和结构或可以包括不同的材料和结构。

[0064] 或者,可以使用碳纳米管代替用于阴极的部分被氮原子取代的单层石墨烯和/或 多层石墨烯。在这种情况下,通过 CVD 法在含氨的气流中生产该碳纳米管,使得产生的碳纳米管的尺寸尽可能均一。通过旋涂或浸涂法涂敷均一尺寸的纳米管以形成透明电极。

[0065] 以下,说明将第一实施方案的光电转换元件应用于光电电池和有机 EL 元件的两个实施方案。

[0066] 第二实施方案

[0067] 图 1 是显示根据第二实施方案的成为光电转换元件的光电电池 10 的剖视图。

[0068] 光电电池 10 是用作使光能转换成电的光电电池的元件。光能是光 L 的能量,如入射到电池上的太阳光。

[0069] 光电电池 10 包括光电转换层 11、在光电转换层 11 的一个表面上提供的阴极(前电极)12、和在阴极 12 与光电转换层 11 的另一侧上提供的阳极(背电极)13。光电转换层 11 是将入射光 L 的光能转换成电以产生电流的半导体层。光电转换层 11 通常包括 n 型半导体层 11a 和 p 型半导体层 11b。通常,在半导体层 11a 和 11b 之间的界面大致如图 1 所示,以便提高光吸收性能。在光电转换层 11 和阴极 12 之间提供电子注入层 14。另外,在光电转换层 11 和阳极 13 之间提供空穴注入层 15。

[0070] 应该注意,可以使用本实施方案的光电电池作为光学传感器。石墨烯薄膜对可见光至红外线是透明的,从而当要使用的光电转换层对红外线敏感时,可以使用该光电电池作为红外传感器。

[0071] 第三实施方案

[0072] 图 2 是显示根据第三实施方案的成为光电转换元件的有机 EL 元件 20 的剖视图。

[0073] 有机 EL 元件 20 是用作将输入到该元件的电能转换成光的发光元件。

[0074] 有机 EL 元件 20 包括光电转换层 21、在光电转换层 21 的一个表面上提供的阴极(前电极)22、和在阴极 22 与光电转换层 21 的另一侧上提供的阳极(背电极)23。光电转换层 21 是有机薄膜层,以便使从前电极注入的电子与从背电极注入的空穴重新组合,从而将电能转换成光。光电转换层 21 通常包括 n 型半导体层 21a 和 p 型半导体层 21b。在光电转换层 21 和阴极 22 之间提供电子注入层 24。另外,在光电转换层 21 和阳极 23 之间提供空穴注入层 25。

[0075] 下面用实施例和比较例更具体地说明这些实施方案。

[0076] 实施例 1

[0077] 在如图 1 所示的光电电池 10 中,阴极 12 是将部分被氮原子取代的平面单层石墨烯转移到 PET 薄膜的片材。通过利用 Cu 箔作为碱催化剂层,在氨、甲烷、氢和氩(15:60:65:200ccm)的混合反应气流中在 1000℃下 5 分钟的 CVD,来形成被氮原子取代的平面单层石墨烯。随后,在氨和氩的混合气流中在 1000℃下处理该石墨烯 5 分钟之后,将石墨烯在氩气流中冷却。通过激光辐照加热来预先使铜箔的表面退火以生长铜箔的晶粒。在将 PET 薄膜(150 μm 厚)和单层石墨烯压力粘合之后,将该压力粘合体浸在氨碱性氯化铜蚀刻剂中以溶解 Cu,从而将单层石墨烯转移到 PET 薄膜上。通过重复同样的步骤将 4 个单

层石墨烯层叠到 PET 薄膜上。用 X 射线光电子光谱法 (XPS) 估算在这些形成条件下的氮原子掺杂量 (N/C 原子比) 是 1-4 原子%。用紫外光电子光谱法 (UPS) 在真空中测量逸出功, 其等于或小于 Al 的逸出功。随后, 通过印刷导电 Ag 糊剂形成用于集电的金属线 16。

[0078] 阳极 13 是在其上将未取代的平面单层石墨烯转移到 PET 薄膜的片材。未取代的单层石墨烯是通过利用铜箔作为碱催化剂层在甲烷、氢和氩的混合反应气体中的 CVD 而形成的。在将 PET 薄膜和单层石墨烯压力粘合之后, 溶解 Cu, 以将单层石墨烯转移到 PET 薄膜上。通过重复同样的步骤将 4 个单层石墨烯层叠到 PET 薄膜上。随后, 通过印刷导电 Ag 糊剂形成用于集电的金属线。

[0079] 通过将 TiO₂ 薄膜 (10nm 厚) 施加到阴极 12 上作为电子注入层 (空穴阻挡层) 14 和将 (6, 6')-苯基-C61-丁酸甲酯 (PCBM) 即 n 型半导体施加到电子注入层 14 上作为光电转换层 11a 来形成光电转换层 11 (120nm 厚)。用旋涂将聚-3-己基噻吩 (P3HT) 即 p 型聚合物半导体施加在光电转换层 11a 上作为光电转换层 11b。这时, 使用可以溶解 p 型和 n 型半导体的 1, 2-二氯苯溶剂以便使 p 型和 n 型半导体之间的界面变大。或者, 可以在形成 n 型半导体层表面之后施加 p 型半导体层以便通过纳米压印等提供具有物理细密不规则结构的表面。或者, 可以通过直接用旋涂法施涂 P3HT 和 PCBM 的混合溶液来形成光电转换层 11。

[0080] 通过旋涂在阳极 13 上施加并形成聚 (3, 4-亚乙二氧基噻吩)/聚 (苯乙烯磺酸) 络合物 (PEDOT:PSS) 薄膜 (50nm 厚) 作为空穴注入层 15。随后, 在减压和 80℃ 下进行层压以便使光电转换层 11 与空穴注入层 15 彼此接触, 从而制造光电电池 10。

[0081] 同时, 用环氧树脂密封每层的边缘表面。

[0082] 随后, 在其上具有阴极 12 和阳极 13 的 PET 薄膜的表面上粘附抗反射膜 (没有显示)。

[0083] 这个实施例的光电电池 10 具有两个透明表面以便有效利用这两个表面上的光。该光电电池 10 具有高的能量转换效率, 保持了相对长期的输出, 而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因而, 该光电电池 10 是轻便和柔性的。

[0084] 比较例 1

[0085] 作为对比, 当使用未取代的石墨烯代替部分被氮原子取代的多层石墨烯作为实施例 1 中的阴极 12 时, 能量转换效率减少了一半或更小。

[0086] 实施例 2

[0087] 在图 2 所示的有机 EL 元件 20 中, 与实施例 1 一样形成阴极 22 和阳极 23。

[0088] 在阴极 22 上沉积 LiF (1.5nm) 作为电子注入层 24。在层 24 上沉积三 (8-羟基喹啉) 铝 (Alq₃) 作为层 21a。Alq₃ 用作 n 型半导体以输送电子。在层 21a 上沉积 N, N'-二-1-萘基-N, N'-二苯基-1, 1'-二苯基-4, 4'-二胺 (NPD) (30nm) 作为层 21b。NPD 层 21b 用作 p 型半导体以输送空穴并且作为发光层。通过旋涂将聚 (3, 4-亚乙二氧基噻吩)/聚 (苯乙烯磺酸) 络合物 (PEDOT/PSS) 薄膜 (50nm) 施加到阳极 23 上作为空穴注入层 25。在减压和 80℃ 下进行层压以便使光电转换层 21 和空穴注入层 25 彼此接触, 从而制造有机 EL 元件 20。

[0089] 同时, 用环氧树脂密封每层的边缘表面。

[0090] 此外, 在其上具有阴极 22 和阳极 23 的 PET 薄膜的表面上粘附薄膜 (没有显示)。

该薄膜具有粗糙表面以便可以提高有机 EL 元件 20 的光提取效率。

[0091] 这个实施例的有机 EL 元件 20 能够两面发光并且具有高的发光效率。该有机 EL 元件 20 保持了相对长期的输出,而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此,该有机 EL 元件 20 是轻便和柔性的。

[0092] 比较例 2

[0093] 作为对比,当使用未取代的石墨烯作为实施例 2 中的阴极 22 时,发光效率减少了一半或更小。

[0094] 实施例 3

[0095] 除了使用部分被氮原子取代的单层石墨烯、不锈钢箔 (SUS304)、和 MoO_3 真空沉积膜 (10nm) 分别作为阴极 12、阳极 13 和空穴注入层 15 之外,与实施例 1 一样制造如图 1 所示的光电电池 10。

[0096] 在这个实施例的光电电池 10 中,虽然没有利用来自阳极 13 的光,但是可以利用从阳极反射的光。因此,该光电电池 10 具有高的能量转换效率。光电电池 10 保持了相对长期的输出,而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此,该光电电池 10 是轻便和柔性的。

[0097] 比较例 3

[0098] 作为对比,当使用未取代的石墨烯作为实施例 3 中的阴极 12 时,能量转换效率减少了一半或更小。

[0099] 实施例 4

[0100] 除了使用部分被氮原子取代的单层石墨烯、不锈钢箔 (SUS304)、和 MoO_3 真空沉积膜 (10nm) 分别作为阴极 22、阳极 23 和空穴注入层 25 之外,与实施例 2 一样制造如图 2 所示的有机 EL 元件 20。

[0101] 在这个实施例的有机 EL 元件 20 中,虽然光不是从阳极 23 发射,但是从阳极 23 反射光,从而增加了阴极 22 的发光量。因此,该有机 EL 元件 20 具有高的发光效率。该有机 EL 元件 20 保持了相对长期的输出,而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此,该有机 EL 元件 20 是轻便和柔性的。

[0102] 比较例 4

[0103] 作为对比,当使用未取代的石墨烯作为实施例 4 中的阴极 22 时,发光效率减少了一半或更小。

[0104] 实施例 5

[0105] 在如图 1 所示的光电电池 10 中,阴极 12 是将部分被氮原子和硼原子取代的平面单层石墨烯转移到 PET 薄膜的片材。通过利用 Cu 箔作为碱催化剂层,在氨、甲烷、乙硼烷、氢和氩 (15 : 60 : 15 : 65 : 200ccm) 的混合反应气流中在 1000°C 下 5 分钟的 CVD 来形成被氮原子和硼原子取代的平面单层石墨烯。随后,在氨和氩的混合气流中在 1000°C 下处理石墨烯 5 分钟之后,将该石墨烯在氩气流中冷却。通过激光辐照加热来预先使铜箔的表面退火以生长铜箔的晶粒。在将 PET 薄膜 (150 μm 厚) 和单层石墨烯压力粘合之后,将该压力粘合体浸在氨碱性氯化铜蚀刻剂中以溶解 Cu,从而将单层石墨烯转移到 PET 薄膜上。通过重复同样的步骤将 4 个单层石墨烯层叠到 PET 薄膜上。用 X 射线光电子光谱法 (XPS) 估算在这些条件下的氮原子和硼原子的掺杂量是 2-5 原子%。用 UPS 在真空中测量逸出功,

其等于或稍稍大于 Al 的逸出功。随后,使用 Al 带通过压力粘合来形成用于集电的金属线。

[0106] 如下生产阳极 13。通过利用 Cu 箔作为碱催化剂层,在甲烷、乙硼烷、氢和氩(60 : 15 : 65 : 200ccm)的混合反应气流中在 1000℃下 5 分钟的 CVD 来形成被硼原子取代的平面单层石墨烯。随后,在乙硼烷和氩的混合气体流中在 1000℃下处理石墨烯 5 分钟之后,将该石墨烯在氩气流中冷却。通过激光辐照加热来预先使铜箔的表面退火以生长铜箔的晶粒。在将 PET 薄膜(150 μm 厚)和单层石墨烯压力粘合之后,将该压力粘合体浸在氨碱性氯化铜蚀刻剂中以溶解 Cu,从而将单层石墨烯转移到 PET 薄膜上。通过重复同样的步骤将 4 个单层石墨烯层叠到 PET 薄膜上。用 X 射线光电子光谱法(XPS)估算在这些条件下的氮原子和硼原子的掺杂量(B/C 原子比)是 1-4 原子%。随后,使用 Al 带通过压力粘合来形成用于集电的金属线。

[0107] 通过旋涂将碳酸铯水溶液施加在阴极 12 上作为电子注入层 14。随后,通过旋涂施加 PCBM 和 P3HT 的混合溶液作为第一光电转换层,其膜厚度为 60nm。

[0108] 通过旋涂将 PEDOT : PSS 薄膜(50nm 厚)施加在阳极 13 上作为空穴注入层 15。随后,通过旋涂在其上进一步施加 PCBM 和 P3HT 的混合溶液以形成第二光电转换层,其膜厚度为 60nm。

[0109] 将这两个光电转换层叠合以便彼此接触。随后,在减压和 80℃下进行层压以生产光电转换层 11。由此,制造光电电池 10。

[0110] 同时,用环氧树脂密封每层的边缘表面。

[0111] 这个实施例的光电电池 10 具有两个透明表面以便有效利用这两个透明表面的光。该光电电池 10 具有高的能量转换效率,保持了相对长期的输出,而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此,该光电电池 10 是轻便和柔性的。

[0112] 比较例 5

[0113] 作为对比,当使用未取代的石墨烯作为实施例 5 中的阴极 12 时,能量转换效率减少了一半或更小。

[0114] 实施例 6

[0115] 除了使用 4 层部分被氮原子和硼原子取代的石墨烯和 4 层部分被硼原子取代的石墨烯分别作为实施例 2 中的阴极 22 和阳极 23 之外,与实施例 2 一样制造如图 2 所示的有机 EL 元件 20。与实施例 5 一样生产阴极 22 和阳极 23。

[0116] 这个实施例的有机 EL 元件 20 具有高的发光效率。该有机 EL 元件 20 还保持了相对长期的输出,而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此,该有机 EL 元件 20 是轻便和柔性的。

[0117] 比较例 6

[0118] 作为对比,当使用未取代的石墨烯作为实施例 6 中的阴极 22 时,发光效率减少了一半或更小。

[0119] 实施例 7

[0120] 除了使用 2-6 层部分被氮原子和氧原子取代的石墨烯的混合物作为阴极 12 之外,与实施例 3 一样制造如图 1 所示的光电电池 10。

[0121] 下面具体说明阴极 12 的生产方法。

[0122] 如下生产阴极 12。将通过氧化石墨而获得的石墨烯氧化物分散于水中。将分散于

水中的石墨烯氧化物通过旋涂施加在铜箔上。在氨、氢和氩 (30 : 60 : 200ccm) 的混合反应气流中将铜箔上的石墨烯在 800°C 下处理 10 分钟之后,在氩中冷却该处理的石墨烯。在将 PET 薄膜 (150 μ m 厚) 和 Cu 箔压力粘合之后,将该压力粘合体浸在氨碱性氯化铜蚀刻剂中以溶解 Cu,从而将单层石墨烯转移到 PET 薄膜上。横截面 TEM 观测显示出石墨烯层是 2-6 层的混合物。用 X 射线光电子光谱法 (XPS) 估算氮原子和氧原子的掺杂量 (N/C 原子比和 O/C 原子比) 分别是 2-5 原子%和 0.5-2 原子%。使用 UPS 在真空下测量逸出功,其等于或稍稍大于 Al 的逸出功。随后,使用 Al 带通过压力粘合来形成用于集电的金属线。

[0123] 可以很容易地制造这个实施例的光电电池 10 并且其具有高的能量转换效率。该光电电池 10 具有高的能量转换效率,保持了相对长期的输出,而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此,该光电电池 10 是轻便和柔性的。

[0124] 比较例 7

[0125] 作为对比,当使用由石墨烯氧化物制成的未被氮取代的石墨烯作为实施例 7 中的阴极 12 时,能量转换效率减少了一半或更小。

[0126] 实施例 8

[0127] 除了使用 2-6 层部分被氮原子和氧原子取代的石墨烯的混合物作为阴极 22 之外,与实施例 4 一样制造如图 2 所示的有机 EL 元件 20。与实施例 7 一样形成阴极 22。

[0128] 这个实施例的有机 EL 元件 20 具有高的发光效率,保持了相对长期的输出,而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此,该有机 EL 元件 20 是轻便和柔性的。

[0129] 比较例 8

[0130] 作为对比,当使用由石墨烯氧化物制成的未被氮取代的石墨烯作为实施例 8 中的阴极 22 时,能量转换效率减少了一半或更小。

[0131] 实施例 9

[0132] 除了使用 2-6 层部分被氮原子、氧原子和磷原子取代的石墨烯的混合物作为阴极 12 之外,与实施例 3 一样制造如图 1 所示的光电电池 10。

[0133] 下面具体说明阴极 12 的生产方法。

[0134] 如下生产阴极 12。将通过氧化石墨而获得的石墨烯氧化物分散于水中。将分散于水中的石墨烯氧化物通过旋涂施加到铜箔上。在氨、磷化氢、氢、和氩 (30 : 10 : 60 : 200ccm) 的混合反应气中将在铜箔上施加的石墨烯氧化物于 800°C 下处理 10 分钟之后,在氩气流中冷却该处理的石墨烯。在将 PET 薄膜 (150 μ m 厚) 和 Cu 箔压力粘合之后,将该压力粘合体浸在氨碱性氯化铜蚀刻剂中以溶解 Cu,从而将单层石墨烯转移到 PET 薄膜上。横截面 TEM 观测显示出石墨烯层是 2-6 层的混合物。用 X 射线光电子光谱法 (XPS) 估算氮原子、氧原子和磷原子的掺杂量 (N/C 原子比、O/C 原子比和 P/C 原子比) 分别是 1-4 原子%、0.5-2 原子%和 0.3-0.9 原子%。使用 UPS 在真空下测量逸出功,其等于或稍稍大于 Al 的逸出功。随后,使用 Al 带通过压力粘合来形成用于集电的金属线。

[0135] 可以很容易地制造这个实施例的光电电池 10。该光电电池 10 具有高的能量转换效率,保持了相对长期的输出,而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此,该光电电池 10 是轻便和柔性的。

[0136] 比较例 9

[0137] 作为对比,当使用由石墨烯氧化物制成的未被氮取代的石墨烯作为实施例 9 中的

阴极 12 时,能量转换效率减少了一半或更小。

[0138] 实施例 10

[0139] 除了使用 2-6 层部分被氮原子、氧原子和磷原子取代的石墨烯层的混合物作为阴极 22 之外,与实施例 4 一样制造如图 2 所示的有机 EL 元件 20。与实施例 9 一样生产阴极 22。

[0140] 这个实施例的有机 EL 元件 20 具有高的发光效率。该有机 EL 元件 20 保持了相对长期的输出,而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此,该有机 EL 元件 20 是轻便和柔性的。

[0141] 比较例 10

[0142] 作为对比,当使用由石墨烯氧化物制成的未被氮取代的石墨烯作为实施例 10 中的阴极 22 时,发光效率减少了一半或更小。

[0143] 实施例 11

[0144] 除了使用 2-6 层部分被氮原子、氧原子和磷原子取代的石墨烯的混合物作为阴极 12 之外,与实施例 3 一样制造如图 1 所示的光电电池 10。

[0145] 下面具体说明阴极 12 的生产方法。

[0146] 如下生产阴极 12。将通过氧化石墨而获得的石墨烯氧化物分散于水中。将分散于水中的石墨烯氧化物通过旋涂施加到铜箔上。在包含氨、砷、氢和氩 (30 : 10 : 60 : 200ccm) 的混合反应气流中将铜箔上的石墨烯氧化物于 800℃ 下处理 10 分钟之后,在氩气流中冷却该处理的石墨烯。在将 PET 薄膜 (150 μ m 厚) 和 Cu 箔压力粘合之后,将该压力粘合体浸在氨碱性氯化铜蚀刻剂中以溶解 Cu,从而将单层石墨烯转移到 PET 薄膜上。横截面 TEM 观测显示出石墨烯层是 2-6 层的混合物。用 X 射线光电子光谱法 (XPS) 估算氮原子、氧原子和砷原子的掺杂量 (N/C 原子比、O/C 原子比和 AS/C 原子比) 分别是 1-4 原子%、0.5-2 原子%和 0.2-0.7 原子%。使用 UPS 在真空下测量逸出功,其等于或稍稍大于 Al 的逸出功。随后,使用 Al 带通过压力粘合来形成用于集电的金属线。

[0147] 可以很容易地制造这个实施例的光电电池 10 并且其具有高的能量转换效率。该光电电池 10 保持了相对长期的输出,而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此,该光电电池 10 是轻便和柔性的。

[0148] 比较例 11

[0149] 作为对比,当使用由石墨烯氧化物制成的未被氮取代的石墨烯作为实施例 11 中的阴极 12 时,能量转换效率减少了一半或更小。

[0150] 实施例 12

[0151] 除了使用 2-6 层部分被氮原子、氧原子和砷原子取代的石墨烯的混合物作为阴极 22 之外,与实施例 4 一样制造如图 2 所示的有机 EL 元件 20。与实施例 11 一样生产阴极 22。

[0152] 这个实施例的有机 EL 元件 20 具有高的发光效率,保持了相对长期的输出,而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此,该有机 EL 元件 20 是轻便和柔性的。

[0153] 比较例 12

[0154] 作为对比,当使用由石墨烯氧化物制成的未被氮取代的石墨烯作为实施例 12 中的阴极 22 时,能量转换效率减少了一半或更小。

[0155] 实施例 13

[0156] 除了使用 4 层叠合的部分用氮原子取代并且用镁掺杂的石墨烯、4 层叠合的掺杂有硝酸的未取代石墨烯、和 MoO_3 分别作为阴极 12、阳极 13、和空穴注入层 15 之外，与实施例 1 一样制造如图 1 所示的光电电池 10。

[0157] 通过在 4 层叠合的部分被氮取代的石墨烯上真空沉积金属镁来使镁掺杂到阴极 12 内。当用 TEM 观测阴极 12 时，在其中看到纳米尺寸的金属颗粒。此外，将 4 层叠合的未取代石墨烯浸入稀硝酸水溶液中用于使硝酸掺杂到阳极 13 内。

[0158] 这个实施例的光电电池 10 具有高的能量转换效率。该光电电池 10 保持了相对长期的输出，而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此，该光电电池 10 是轻便和柔性的。

[0159] 比较例 13

[0160] 作为对比，当使用未取代的石墨烯作为实施例 13 中的阴极 12 时，能量转换效率减少了一半或更小。

[0161] 实施例 14

[0162] 除了使用 4 层叠合的部分用氮原子取代并且用镁掺杂的石墨烯、4 层叠合的掺杂有硝酸的未取代石墨烯、和 MoO_3 分别作为阴极 22、阳极 23、和空穴注入层 25 之外，与实施例 2 一样制造如图 2 所示的有机 EL 元件 20。

[0163] 通过在 4 层叠合的部分被氮取代的石墨烯上真空沉积金属镁来使镁掺杂到阴极 12 内。当用 TEM 观测阴极 12 时，在其中看到纳米尺寸的金属颗粒。为了使硝酸掺杂到阳极 23 内，将 4 层叠合的未取代石墨烯浸入稀硝酸水溶液中。

[0164] 这个实施例的有机 EL 元件 20 能够两面发光并且具有高的发光效率。该有机 EL 元件 20 保持了相对长期的输出，而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此，该有机 EL 元件 20 是轻便和柔性的。

[0165] 比较例 14

[0166] 作为对比，当使用未取代的石墨烯作为实施例 14 中的阴极 22 时，发光效率减少了一半或更小。

[0167] 实施例 15

[0168] 除了使用包含单层碳纳米管的电极作为阳极 13 之外，与实施例 1 一样制造如图 1 所示的光电电池 10。通过将单层碳纳米管和 PEDOT : PSS 的混合物的水分散体通过旋涂施加到 PET 薄膜上来生产阳极 13。所述混合物具有 3 : 1 的重量比。

[0169] 这个实施例的光电电池 10 具有高的能量转换效率，保持了相对长期的输出，而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此，该光电电池 10 是轻便和柔性的。

[0170] 比较例 15

[0171] 作为对比，当使用未取代的石墨烯作为实施例 15 中的阴极 12 时，能量转换效率减少了一半或更小。

[0172] 实施例 16

[0173] 除了使用包含单层碳纳米管的电极作为阳极 23 之外，与实施例 2 一样制造如图 2 所示的有机 EL 元件 20。通过将单层碳纳米管和 PEDOT : PSS 的混合物的水分散体用旋涂施加到 PET 薄膜上来生产阳极 23。该混合物具有 3 : 1 的重量比。

[0174] 这个实施例的有机 EL 元件 20 能够两面发光并且具有高的发光效率。该有机 EL 元件 20 保持了相对长期的输出,而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此,该有机 EL 元件 20 是轻便和柔性的。

[0175] 比较例 16

[0176] 作为对比,当使用未取代的石墨烯作为实施例 16 中的阴极 22 时,发光效率减少了一半或更小。

[0177] 实施例 17

[0178] 除了使用钼 / 不锈钢薄膜和 CIGS 薄膜分别作为阳极 13 和光电转换层 11 之外,与实施例 1 一样制造如图 1 所示的光电电池 10。

[0179] 下面具体说明光电电池 10 的制造方法。

[0180] 在不锈钢 (SUS304) 箔上沉积钼以形成阳极 13。在阳极 13 上形成 Cu-Ga 薄膜和 In 薄膜。将硒引入该 Cu-Ga 和 In 薄膜中以形成 CIGS 薄膜作为光电转换层 11。形成 CdS 薄膜作为电子注入层 14。与实施例 1 一样,在 PET 薄膜上形成部分被氮原子取代的石墨烯层。在减压和 80℃ 下使形成的石墨烯层经受真空层压以制造光电电池 10。

[0181] 这个实施例的光电电池 10 具有高的能量转换效率。该光电电池 10 保持了相对长期的输出,而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此,该光电电池 10 是轻便和柔性的。

[0182] 比较例 17

[0183] 作为对比,当使用未取代的石墨烯作为实施例 17 中的阴极 12 时,能量转换效率减少了一半或更小。

[0184] 实施例 18

[0185] 除了使用薄硅膜作为光电转换层 11 之外,与实施例 1 一样制造如图 1 所示的光电电池 10。

[0186] 下面具体说明光电电池 10 的制造方法。

[0187] 在阴极 12 上形成微晶 (n-i-p) 硅层和缓冲 (氧化物膜) 层。在阳极 13 上形成非晶型 (p-i-n) 硅层。在减压和 100℃ 下进行真空层压以便使缓冲 (氧化物膜) 层与微晶 (n-i-p) 硅层彼此接触,从而制造光电电池 10。

[0188] 这个实施例的光电电池 10 具有高的能量转换效率。该光电电池 10 保持了相对长期的输出,而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此,该光电电池 10 是轻便和柔性的。

[0189] 比较例 18

[0190] 作为对比,当使用未取代的石墨烯作为实施例 18 中的阴极 12 时,能量转换效率减少了一半或更小。

[0191] 实施例 19

[0192] 除了使用通过不同方法生产的部分被氮原子取代的单层石墨烯和耐腐蚀的不锈钢箔分别作为阴极 12 和阳极 13 之外,与实施例 1 一样制造如图 1 所示的光电电池 10。

[0193] 下面具体说明阴极 12 的生产方法。

[0194] 通过利用 Cu 箔作为碱催化剂层,在甲烷、氢和氩 (60 : 65 : 200ccm) 的混合反应气流中在 1000℃ 下 5 分钟的 CVD 来生产阴极 12。其后,在氩气流中冷却得到的阴极 12。通

过激光辐照加热来预先使铜箔的表面退火以生长铜箔的晶粒。随后,在氮等离子体(0.1毫巴)中利用磁控溅射系统(13.56MHz,150W)中将冷却的阴极12处理30分钟。在将PET薄膜(150 μ m厚)和Cu箔压力粘合之后,将该压力粘合体浸在氨碱性氯化铜蚀刻剂中以溶解Cu,从而使石墨烯层转移到PET薄膜上。用X射线光电子光谱法(XPS)估算氮原子的掺杂量(N/C原子比)是0.5-3原子%。使用UPS在真空下测量逸出功,其等于或稍稍小于Al的逸出功。随后,使用Al带通过压力粘合来形成用于集电的金属线。

[0195] 可以很容易地制造这个实施例的光电电池10。该光电电池10具有高的能量转换效率,该光电电池10还保持了相对长期的输出,而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此,该光电电池10是轻便和柔性的。

[0196] 比较例19

[0197] 为了对比,当使用未取代的石墨烯作为实施例19中的阴极12时,能量转换效率减少了一半或更小。

[0198] 实施例20

[0199] 除了使用通过不同方法生产的部分被氮原子取代的单层石墨烯和耐腐蚀的不锈钢箔分别作为阴极22和阳极23之外,与实施例2一样制造如图2所示的有机EL元件20。光电转换层21与实施例4中的相同。与实施例19一样生产阴极22。

[0200] 这个实施例的有机EL元件20具有高的发光效率,保持了相对长期的输出,而容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此,该有机EL元件20是轻便和柔性的。

[0201] 比较例20

[0202] 作为对比,当使用未取代的石墨烯作为实施例20中的阴极22时,发光效率减少了一半或更小。

[0203] 实施例21

[0204] 除了使用通过不同方法生产的部分被氮原子取代的单层石墨烯作为阴极12之外,与实施例3一样制造如图1所示的光电电池10。

[0205] 下面具体说明阴极12的生产方法。

[0206] 通过利用Cu箔作为碱催化剂层,在吡啶、乙烯、氢和氩(15:60:65:200ccm)的混合反应气流中在1000°C下5分钟的CVD来生产阴极12。其后,在氩气流中冷却得到的阴极12。通过激光辐照加热来预先使铜箔的表面进行退火以生长铜箔的晶粒。在将PET薄膜(150 μ m厚)和Cu箔压力粘合之后,将该压力粘合体浸在氨碱性氯化铜蚀刻剂中以溶解Cu,从而将石墨烯层转移到PET薄膜上。用X射线光电子光谱法(XPS)估算氮原子的掺杂量(N/C原子比)是1-3原子%。使用UPS在真空下测量逸出功,其等于或稍稍小于Al的逸出功。随后,使用Al带通过压力粘合来形成用于集电的金属线。

[0207] 可以很容易地制造这个实施例的光电电池10并且其具有高的能量转换效率。该光电电池10保持了相对长期的输出,而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此,该光电电池10是轻便和柔性的。

[0208] 比较例21

[0209] 作为对比,当使用未取代的石墨烯作为实施例21中的阴极12时,能量转换效率减少了一半或更小。

[0210] 实施例22

[0211] 除了使用通过不同方法生产的部分被氮原子取代的单层石墨烯作为阴极 22 之外,与实施例 4 一样制造如图 2 所示的有机 EL 元件 20。与实施例 21 一样形成阴极 22。

[0212] 这个实施例的有机 EL 元件 20 具有高的发光效率,保持了相对长期的输出,而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此,该有机 EL 元件 20 是轻便和柔性的。

[0213] 比较例 22

[0214] 作为对比,当使用未取代的石墨烯作为实施例 22 中的阴极 22 时,发光效率减少了一半或更小。

[0215] 实施例 23

[0216] 除了使用聚合物发光层和碳酸铯分别作为光电转换层 21 和电子注入层 24 之外,与实施例 6 一样制造如图 2 所示的有机 EL 元件 20。

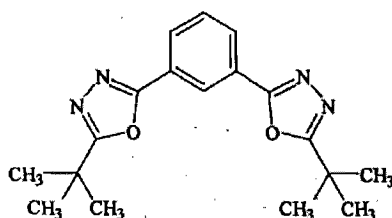
[0217] 下面具体说明光电转换层 21 和电子注入层 24 的生产方法。

[0218] 与实施例 6 一样使用 4 层部分被氮原子和硼原子取代的石墨烯作为阴极 22。在该 4 层石墨烯上通过旋涂施加碳酸铯水溶液以形成电子注入层 24。在电子注入层 24 上,通过旋涂施加作为 p 型聚合物的聚(9-乙基基咪唑)、作为 n 型低分子化合物的由化学式 1 表示的噁二唑衍生物、和由化学式 2 表示的磷光发光剂的混合溶液(以 10 : 5 : 1 的重量比)以形成光电转换层 21。

[0219] 这个实施例的有机 EL 元件 20 具有高的发光效率。该有机 EL 元件 20 还保持了相对长期的输出,而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此,该有机 EL 元件 20 是轻便和柔性的。

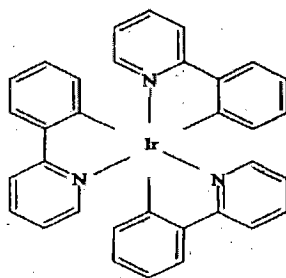
[0220]

[化学式 1]



[0221]

[化学式 2]



[0222] 比较例 23

[0223] 作为对比,当使用未取代的石墨烯作为实施例 23 中的阴极 22 时,发光效率减少了一半或更小。

[0224] 实施例 24

[0225] 除了使用部分被氮原子取代的碳纳米管作为阴极 12 之外,与实施例 1 一样制造如图 1 所示的光电电池元件 10。

[0226] 下面具体说明阴极 12 的生产方法。

[0227] 利用磁控溅射系统 (13.56MHz, 150W) 在氮等离子体 (0.1 毫巴) 中将未取代的单层碳纳米管处理 30 分钟,以获得部分被氮原子取代的单层碳纳米管。随后,通过旋涂将该部分被氮原子取代的单层碳纳米管的水分散体施加在 PET 薄膜 (150 μm 厚) 上。用 X 射线光电子光谱法 (XPS) 估算氮原子的掺杂量 (N/C 原子比) 是 0.5-2 原子%。使用 UPS 在真空中测量逸出功,其等于 Al 的逸出功。随后,使用 Al 带通过压力粘合来形成用于集电的金属线。

[0228] 可以很容易地制造这个实施例的光电电池 10 并且其具有高的能量转换效率。该光电电池 10 保持了相对长期的输出,而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此,该光电电池 10 是轻便和柔性的。

[0229] 比较例 24

[0230] 作为对比,当使用未取代的石墨烯作为实施例 24 中的阴极 12 时,能量转换效率减少了一半或更小。

[0231] 实施例 25

[0232] 除了使用部分被氮原子取代的碳纳米管作为阴极 22 之外,与实施例 2 一样制造如图 2 所示的有机 EL 元件 20。与实施例 24 一样形成部分被氮原子取代的碳纳米管。

[0233] 这个实施例的有机 EL 元件 20 具有高的发光效率,保持了相对长期的输出,而且容易密封且甚至无需除水剂或除氧剂。因此,该有机 EL 元件 20 是轻便和柔性的。

[0234] 比较例 25

[0235] 作为对比,当使用未取代的石墨烯作为实施例 25 中的阴极 22 时,发光效率减少了一半或更小。

[0236] 虽然已经描述了本发明内容的一些实施方案,但是这些实施方案仅仅是举例说明,而不是意欲限制本发明的内容。当然,可以以许多不同的形态修改在这里说明的元件和设备;此外,可以在不脱离本发明精神的情况下对此处说明的方法作出各种删除、替换和修改。所附的权利要求及其等效物意欲覆盖落入本发明范围和精神的形态或修改。

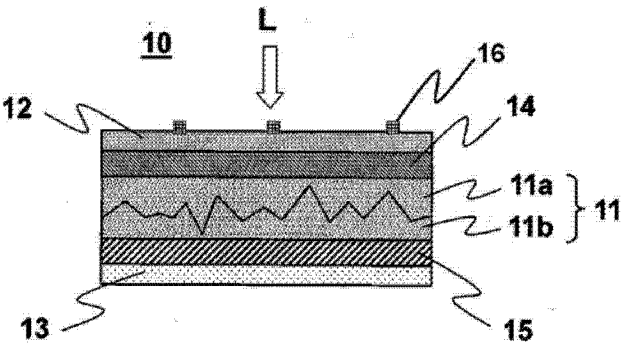


图 1

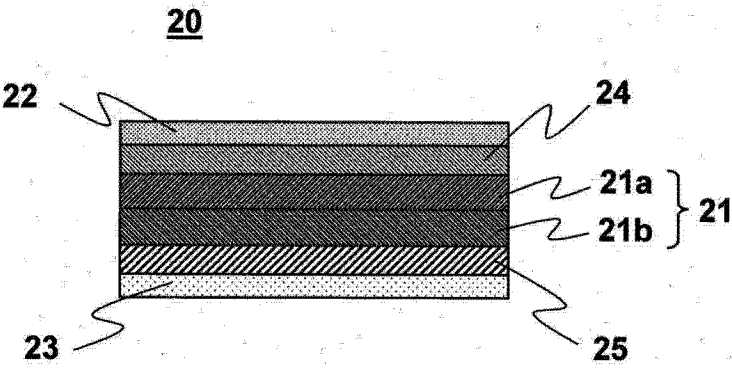


图 2