

前 言

有机电致发光材料和器件的研究是当前国际上飞速发展的前沿科学领域。有机电致发光器件的应用前景十分广阔。作为二维发光器件,首先,其出众的显示性能,可用作液晶显示器的背光源,也可用于手机、数码相机、掌上电脑、笔记本电脑、合成电脑及各种交通工具的显示设备等多种应用场合,可提高终端显示的亮度,降低功耗和重量。其次,其柔性设计的独特性还可开辟全新的市场,如做成无需背景照明的可折叠的超薄柔性显示器、电子纸、手机、汽车仪表显示、低温下军事指挥系统显示及各种高清晰度精密仪表显示等。此外,由于具有强的抗震性能,在坦克、战机等军事领域的终端显示中更具有广阔的应用前景。

目前,世界 OLED 产业正处于开发研究阶段,我国在这一领域的技术水平与世界同步,如能在有机发光材料的开发和器件研制方面率先取得突破,就有可能在行业中取得主导优势。这是一个难得的历史机遇。有鉴于此,我们编写本书,以期对推动国内在该领域的研究有所裨益。另外,本专业的大学生和研究生在本领域专业知识的学习和参加科学研究的过程中,感到缺乏一本基本而系统的教学参考书,编写本书就是为了满足这方面的需要。

本书是在兰州大学微电子研究所张福甲教授的关心和悉心指导下完成的,作者谨致衷心感谢。兰州大学物理学院院长贺德衍教授、物理学院副院长刘肃教授、微电子研究所所长杨建红教授、中科院近代物理研究所侯明东、谭继廉研究员详阅了本书原稿并提出了宝贵意见。兰州大学物理学院段一士教授、化工学院力虎林教授对本书稿给予了评价和指导。作者谨向他们致以真诚的谢意。物理学院李思渊教授全面审阅了本书,并给予了多方面的指导,对本书的出版做出了全力的支持,谨表深切谢意。

由于作者水平所限,成稿时间仓促,错误和不妥之处,恳请读者不吝赐教。

兰州大学微电子研究所

李海蓉

2004 年 12 月 22 日

序

教材建设是高校建设的重要内容。在迅速发展的微电子学和固体电子学领域，教材内容要适应教学的需要并反映最新发展，就要求高校教师和同行专家及时撰写新的符合形势要求的教科书或教学参考书。作为电子信息产业的强大基础，微电子技术是一个国家综合实力的重要标志。而半导体光电子技术作为微电子技术的基础之一比以往任何时候都更显出其重要的战略地位。近年发展起来的有机半导体电致发光器件以其出众的显示性能，得到显示业界的广泛关注。在这一领域我国也开展了大力的研发。但是与发达国家相比，在技术开发、人才培养方面还存在差距。在加入 WTO 的今天，我国信息产业包括有机半导体光电材料和器件面临着国外竞争对手的严峻挑战。然而，在现有高校教材中，这方面的参考书却甚少，与发展形势极不适应，为了弥补此不足，李海蓉博士编写了本书，全面论述了有机电致发光器件的原理、特点、重要地位、应用及产业化的现状与发展前景。书中突出了一个“新”字和理论联系实际。论述深入浅出，图文并茂。我想本书的出版对微电子学专业的教学和此领域的研究会起到积极的推动作用。

近年来，兰州大学微电子学研究所博士生导师张福甲教授的带领下，在该领域做了大量工作，取得了诸多成果。作为参加者之一的李海蓉博士结合自己的研究工作，在本书中及时地反映了他们在这方面的的工作，供后续研究者参考。

兰州大学微电子学研究所
李思渊

2005 年 2 月 22 日

内 容 简 介

本书全面介绍了有机电致发光材料和器件的结构、原理、特点、重要地位、应用及产业化的现状与发展前景，并总结了兰州大学微电子研究所近年来在该领域研究中所取得的有关成果。全书共分九章，内容包括：以发光材料为基础的显示技术；有机电致发光材料；有机电致发光器件的基本结构及材料的选取；有机电致发光器件的工作原理及电流传导机制；有机发光材料 Alq_3 的合成及其结构表征；硅基 Alq_3/TPD 及 Alq_3/ITO 结构的表面和界面特性；绿色有机电致发光器件 OLED 及有机反转电致发光器件 OILED；评价有机电致发光器件性能的主要参数及提高有机电致发光效率的途径；有机电致发光器件的失效机理等。

本书力求理论联系实际并反映国内外的最新发展。本书可供微电子学专业的研究生及本科生作为教学参考用书，也可供该领域开发和研究人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

有机电致发光材料与器件 /李海蓉著 .—兰州 :兰州
大学出版社 2005.6

ISBN 7-311-02608-3

I . 有... II . 李... III . ①电致发光—有机材料 :
发光材料②电致发光—发光器件 IV . ①TB39②TN383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 074243 号

有机电致发光材料与器件

李海蓉 编著

兰州大学出版社出版发行

兰州市天水南路 222 号 电话 8912613 邮编 730000

E-mail :press@onbook.com.cn

<http://www.onbook.com.cn>

兰州大学出版社激光照排中心照排

兰州军区空军印刷厂印刷

开本 : 787×1092 1/16 印张 :10.75

2005 年 5 月第 1 版 2005 年 5 月第 1 次印刷

字数 252 千字 印数 1~1000 册

ISBN7-311-02608-3/T·158 定价 :18.00 元

第一章 绪 论

§ 1 有机电致发光在光电子技术中的地位

20 世纪下半叶，微电子技术在高新技术中占据了极其重要的地位，人们无时无刻不感受到微电子给人类社会带来的辉煌，它成为蓬勃发展的信息产业的核心和基石。20 世纪后期崭露头角的光电子技术又给人类带来了新的希望和期盼，并以比微电子更快的发展速度冲向新世纪。21 世纪将是微电子和光电子技术在信息社会的大舞台上施展才华的时代，微电子和光电子是信息技术赖以迅猛发展的两个基础和关键技术，缺一不可。

光电子技术的重要性在于它既是现代信息技术的基石之一，又是矗立于该领域之中、并可控制全局的制高点。与此双重地位相对应，它在信息领域中起两大作用，即“支撑”和“革命”的作用。作为基石，它以其一砖一石支撑着这个信息领域的高楼大厦；它又以其一个接一个奇妙莫测的进步指导着信息领域中一次又一次里程碑式的革命。今天依靠光电子技术实现的信息技术的突飞猛进已足以证明这一点。微电子和光电子技术的重要性是不言而喻的，而较之微电子技术，光电子技术又是一种年轻而更具有活力的技术。当今信息系统的显著特征是信息采集、存取、处理、传输和应用的高速化、宽带化和大容量化。在这样的信息系统当中，光电子器件起着举足轻重的作用。光纤通信系统、信息高速公路、光盘等都是光电子发展的产物，只有光通信才能构筑起一个每天传输着海量信息的巨大网络大厦。有人预测，在 21 世纪，半导体引起的一场技术革命将是逐步取代电真空灯泡和日光灯管的半导体的照明技术革命。在众所周知的现代战争中，光电子技术更是起到了决定性的作用。人们已经充分认识到光电子技术在现代国防军事领域的重要性，并受到各国军方的高度重视，几乎各发达国家都大力开展光电子技术的基础研究、应用研究和产品开发，而且越来越多的光电子技术和器件被应用到人类生活的多个方面，在方便了人们生活的同时，也在悄悄地改变人们的生活方式。我们完全有理由说，光电子和微电子技术占据着信息技术领域的霸主地位，随着信息技术和产业的发展，光电子技术必定是未来信息产业的支柱产业之一。由于光电子在技术领域的基石和制高点的作用，因而决定了它在一个国家中的战略地位。光电子技术的发展与应用已表明它是一个国家的战略技术之一，其发展水平不仅仅是一个国家的科技实力的体现，更是一个国家综合实力的体现。

日本工业调查会总经理志村幸雄先生在谈到 21 世纪的主导产业时指出：21 世纪具有代表意义的主导产业第一就是光电子产业，第二是信息通讯产业，第三是健康和福利产业，第四是环境和新能源产业。对其它产业而言，光电子产业无疑会起到“基础材料的作用”。

作为光电子技术内容之一的信息显示技术是适应信息社会的需要而迅速发展起来的新

技术分支学科,这一先进的技术为人类有效地扩展了自身的视觉能力。信息技术包括信息的获取、信息的加工处理以及信息的显示。而信息显示是信息产业的核心技术之一,信息产业飞速发展,显示产业也已成为电子信息工业的一大支柱产业。随着数字化技术和多媒体技术的发展,电子信息数字化对显示技术和显示器件提出了更多、更高的要求。

新型平面显示器发光技术的研究是现阶段光电子技术领域中的一个研究热点,其目标是用新型的、高效的、轻质的平面显示器来代替传统的、笨重的、耗能多的阴极射线管。目前,液晶(LCD)显示器在一些领域里已经取代了占有平面显示器主要市场的阴极射线管。但近一二十年来,一种新型的有机电致发光显示器受到了人们的极大关注,其最核心的部分采用有机电致发光器件(Organic Electroluminescent Device, OLED)。近年来关于有机材料的电致发光方面的研究和产品开发非常热门,是国际上竞争激烈的前沿科学领域之一。最新研制的 OLED 只有几十个纳米厚,将其应用于有机薄膜电致发光显示器中能提供真正像纸一样薄的显示器。有机电致发光是在电场驱动下,通过载流子注入和复合导致有机材料发光的现象。有机电致发光器件的工作原理与传统的无机发光二极管类似,所以有机电致发光器件也称为有机发光二极管(Organic Light-Emitting Diode, OLED)。有机电致发光的发光层为有机材料,而且属于在电场作用下(载流子注入)结型的激发所产生的发光现象。发光材料既可以是小分子有机物,也可以是高分子(聚合物)材料。前者适合蒸镀成膜,后者适合旋涂成膜。多层有机薄膜电致发光显示技术以其卓越的技术性能,正在全力冲击着液晶显示 LCD 在平板显示的主流地位,并大有取而代之之势。预计 OLED 将被广泛应用于国防、家庭及各种数码仪器设备中,并作为信息时代一个国家的科技水准之一,在整个国民经济及国防工业中占有举足轻重的地位。与目前占主流地位的 CRT 及 LCD 技术相比, OLED 具有较多的优点和特色:

- (1) OLED 器件的核心层厚度约为十万分之一毫米,比液晶器件小得多;
- (2) OLED 器件为全固态结构无真空,抗震性能好,因而可以适应巨大的加速度和剧烈振动等恶劣环境,非常适合应用于军事;
- (3) 其主动的发光特性使 OLED 比 LCD 亮得多,对比度大,色彩效果更好,几乎没有视角问题,可在很大的角度范围内观看而显示画面不失真;
- (4) OLED 器件单个像素的响应速度是液晶元件的 1000 倍,可以实现精彩的视频重放(OLED 显示器的响应速度在 10 ns 左右,而液晶显示器的响应速度通常是几十 ms,两者相差悬殊);
- (5) 耐低温性能好,在 -40°C 也能正常显示,而 LCD 在低温下显示效果却很不好;
- (6) OLED 所需材料较少,制造工艺较简单,工序仅为制造 LCD 的 1/2 以下,因而生产成本更低得多;
- (7) 发光转化效率高,只是需要点亮的单元才加电,并且电压较低,所以能耗比需要背光源的 LCD、CRT 低;
- (8) OLED 器件单个像素可以相当小,非常适合应用在微显示设备中;
- (9) OLED 能够在不同材质的基板上,做成能弯曲的可折叠的便携式显示器。

作为一种全新的平面显示技术,有机电致发光显示器的应用前景十分广阔。作为二维发光器件,除了凭借自己更加出众的显示性能,可以用作液晶显示器的背光源,也可用于手机、数码相机、掌上电脑、笔记本电脑、合成电脑及各种交通工具的显示设备等领域,

从而提高手机、笔记本电脑等显示终端的显示亮度，并降低功耗和重量。还可以凭借自己具备柔性设计的独特性能开辟全新的市场，可以做成超薄柔性显示器且不需背景照明，显示图形和图像要比 LCD 色彩鲜艳，例如电子纸、可折叠的超薄柔性电视和电脑、手机、汽车仪表显示、低温下军事指挥系统显示及各种高清晰度精密仪表显示等。另外，由于它抗震能力强，在军事领域可用于战斗机和坦克的显示终端。

实际上，最早报道有机电致发光应追溯到 1963 年，Pope 等人用蒽单晶制备了有机电致发光器件。但是人们第一次用真空蒸镀成膜制备高效的 OLEDs 是直到 1987 年美国柯达公司 C.W.Tang 等人成功研制出一种有机电致发光二极管，他们用苯胺-TPD 做空穴传输层（HTL），铝与八羟基喹啉的配合物八羟基喹啉铝（Alq₃ 或 ALQ）作为电致发光层（EML）兼电子传输层（ETL）。其工作电压小于 10 V，亮度高达 1000 cd/m²，这样的亮度足以满足实际应用。后来研制出的有机电致发光材料的发光波长遍及整个可见光范围。这个突破性进展使得这个领域成为近年来的一个研究热点。进入 20 世纪 90 年代后有机高分子光电功能材料进入一个新的发展阶段。在新型光电材料与器件的探索研究中，有机及高分子光电材料与器件的探索成为目前国际上一个十分活跃的领域，被美国评为 1992 年度化学领域十大成果之一。很多学术机构和一些国际有名的电子、化学公司都投入巨大的资金和人力研究这一领域。OLED 是从外量子效率小于 0.1%，寿命仅为几分钟开始发展起来的，目前已发展到外量子效率超过 5%，运行寿命超过上万小时。

有机电致发光显示器是 OLED 技术的最主要应用领域，因此作为对比我们还有必要大致回顾一下其它各种显示技术的发展及现状。第一代显示技术是真空电子束激发发光显示技术。所谓真空激发发光就是电子在真空中加速、获得能量，然后激发发光屏发光，从而实现显示的要求。利用不同的技术，对真空腔及电子的加速电压要求也就不同，目前最成熟的技术就是 20 世纪初出现的阴极射线管，简称 CRT（Cathod Ray Tube，现仍居显示技术的统治地位）。作为成像器件，它是实现最早、应用最为广泛的一种显示技术。阴极射线管还可细分为显像管（CPT）和显示管（CDT），前者主要应用于电视机，后者主要应用于计算机显示器。CRT 技术一直在发展，种类不断增多，性能不断提高，特别在扩大尺寸和提高分辨率方面有显著进展。CRT 的特点是色彩鲜艳丰富、制备工艺成熟、成本低廉，但是由于 CRT 技术中电子加速真空腔的体积庞大，所以 CRT 技术制备的电视机及其它显示器的体积庞大，而且也很沉重，尤其是大尺寸的显示器，如 29 英寸的电视机的厚度超过 70 cm，质量超过 50 kg，已经不能适合人们越来越高的要求。

虽然我们已习惯 CRT 的庞大身躯，但显示器的平板化已成为显示器发展的一个重要趋势。人们预计：平板显示器将逐步取代 CRT 并成为 21 世纪信息社会的支柱产业之一。基于 CRT 的缺点，人们又采用了一些新技术使 CRT 平板化，其中比较成熟的技术是真空荧光管（Vacuum Fluorescence Display，VFD）技术，以 VFD 技术为基础的显示器的体积明显降低，厚度约 1 cm，质量也大大减轻。VFD 是利用电子束激发荧光屏发光而实现显示的，这种方式与 CRT 显示器的工作原理相类似，所需加速电压只有几十到几百伏，而 CRT 加速电压需几万伏。但是，由于 VFD 技术受到彩色化、功耗大、分辨率低、腔体中真空难保持等问题的限制，近几年的市场份额实际上有下降的趋势。

近二三十年来，新兴平板显示技术飞速发展，它具有体积小、厚度薄、质量轻、无辐射等优点。平板显示技术包括液晶显示技术（LCD）、场致发射显示技术（FED）、等离

子体显示技术 (PDP) 和发光二极管显示技术 (LED) 等。

场致发射显示 FED 将真空微电子管应用于显示技术。FED 技术是继 VFD 后, 针对 CRT 平板化的又一次努力, 而这次努力所投入的资金和人力都远远大于以往的任何一次。FED 技术与 VFD 技术非常相近, 其重要差别为发射电子的阴极。VFD 器件采用的是热阴极 (阴极灯丝加热后温度达到 $600\sim 650^{\circ}\text{C}$); 而 FED 器件采用的是冷阴极 (室温下工作), 而且二者的阴极材料和制作方法也不同, FED 器件是利用微加工技术制备尖端阵列, 而不是利用灯丝。这样的差别会引起器件的很大不同: 首先, 冷阴极使器件的温度与室温一致, 这样对荧光粉的要求相对低得多, 而且有利于器件真空度的保持; 另外, FED 的显示分辨率与阴极阵列的密度相同, 所以比 VFD 具有更高的分辨率和显示密度。FED 平板显示器件除具有传统 CRT 的优点外, 还具有低功耗、低电压、薄型化、响应速度快、发光效率和分辨率高、平板化、视角宽以及能在恶劣条件下工作等特点。FED 的研究引起了广泛的重视, 也投入了大量的人力和物力, 但这项技术仍存在着诸多技术难题亟待攻克, 主要包括: (1) 场发射阴极的制造较为困难。场发射阴极的基本单元是一个微尖锥和一个围绕此尖锥的门电极。一个阴极约有 108 个或更多这样的单元构成。门电极和尖锥间仅距 $0.07\sim 0.50$ 微米, 门电极的直径仅 $0.13\sim 1.0$ 微米, 这需要超大规模集成电路的制造设备和技术才能实现, 成本和技术难度均较高。此外, 微尖锥在制造过程和使用过程中很容易受污染, 严重影响 FED 的寿命。(2) 目前发光材料的亮度和效率都普遍难以满足要求。(3) 电极间隔离技术上存在一些困难。由于 FED 为真空器件, 阴、阳极间必须采用某种隔离支撑的措施以承受大气压, 它必须有足够的机械强度, 且能承受高电压而不被击穿, 同时还不能在图像中留下阴影损害图像质量, 且还需要易于封装, 降低成本。这项技术已经制约了 FED 的发展。(4) 器件所需的高真空度比较难以保持, 致使器件寿命还是致命的问题。

20 世纪 70 年代以后, 液晶显示 (LCD) 得到了飞速发展, 实现了大屏幕液晶显示、液晶彩色显示、激光寻址液晶光阀、便携式液晶电视等, 从而使液晶显示成为显示技术的优良方法。世纪之交, LCD 技术的应用更是得到爆炸性的增长, LCD 已经经历了第一代 (用于计算器、手表)、第二代 (电子翻译机、游戏机、家电设备和测试仪表)、第三代 (用于信息社会的各种办公自动化设备、新型信息传递设备, 即个人电脑、文字处理机、移动电话、便携式彩色电视机等)。目前 LCD 与 CRT 两大类产品在显示上已形成互补、共同发展的局面, 而在产业上, LCD 已与 CRT 并驾齐驱。与其它类型的显示相比, 液晶显示的主要优点为功耗小、工作电压低、体积小、重量轻、无辐射、易于携带, 且易于彩色化; 但其不足之处在于显示视角小、亮度低、响应速度慢, 并且由于液晶是介于液体和固体之间的物质, 本身不发光, 工作性质受温度影响很大, 其工作温度为 $-55\sim +77^{\circ}\text{C}$, 在低温下不能使用。这些极大地限制了它的使用范围和显示效果。

等离子体显示 (PDP) 技术是继 CRT、LCD 的新一代显示器, 其特点是厚度小, 色彩鲜艳, 可以作为家中的壁挂式电视使用, PDP 是利用惰性气体 (Ne、He、Xe 等) 放电时所产生的紫外线来激发彩色荧光粉, 然后将这种紫外光转换成人眼可见的光。PDP 采用等离子管作为发光元件, 大量的等离子管排列在一起构成屏幕, 每个等离子管内部都充有 He、Ne 或 Xe 气体。在等离子管电极间加上高压后, 封在两层玻璃之间的等离子管内部的气体会产生紫外光, 激励平板显示屏上的红、绿、蓝三基色荧光粉发出可见光。每个等离

子管作为一个像素，由这些像素的明暗和颜色变化组合使之产生各种灰度和色彩的图像，与显像管发光很相似。由于 PDP 电极发射面积比 FED 容易做大，所以可做成大屏幕的显示器。它的不足之处在于驱动电压高、功耗大。FED 和 PDP 的发光材料、电极材料以及电介质材料等都仍需不断改进和提高，从而提高发光效率和发光亮度，降低功耗，实现全色化和多级灰度显示等。目前等离子体显示在技术上已经完全成熟，其显示图像的质量也非常高，制约其发展的主要因素在于它的价格和尺寸。由于它在生产制造上难度较高，其成本也一直居高不下，而且它的制造工艺也限制了它向小型化方向的发展。

电致发光 (Electroluminescence, 简称 EL) 也称场致发光，是一种直接将电能转化为光能的发光现象，一般是指半导体，主要是荧光体在外加电场作用下的自发光现象。与其它电子显示元件相比，电致发光元件具有如下一些优点：(1) 图像显示质量高。EL 器件为自发光型，显示精度高 (8 条/mm 以上)，精细柔和，对眼睛的刺激小。特别由于是自发光型，视角大，对于显示精细度要求高的汉字显示十分有利。(2) 受温度变化的影响小。电致发光的发光阈值特性决定于隧道效应，因此对温度变化不敏感。这在温度变化剧烈的场所有明显的应用优势。(3) 是目前所知唯一的全固体显示元件，耐冲击振动的特性极好，适合坦克、装甲车等军事应用。(4) 功耗小、薄型、质轻。

从发光材料角度可将电致发光分为无机电致发光和有机电致发光。当然，从电致发光的机理上考虑也可以把其分为两类：一类是 (体内效应的) 本征发光，即靠过热电子及发光中心的碰撞，离化发光中心，属于这一类的有交流、直流驱动的分散型粉末及薄膜电致发光；另一类是 (表面和界面效应的) 注入型发光，即靠注入载流子，引起正 (空穴)、负 (电子) 载流子的复合，属于这一类的有同质及异质结型电致发光。尽管有机和无机电致发光属于同一类发光器件，但其发光机理是截然不同的。就有机电致发光 (OEL) 而言，这种多层的二极管发光机理是注入的电子和空穴复合引起发光。无机交流电致发光 (IACEL) 则基于允许所谓的高场传输的一些材料，将它们制成一种电容结构，其电容结构中的绝缘膜起到限制电流的作用，当加上电压时电子受到高电场加速，发光中心即所谓的激合剂受高能电子碰撞而发光。这两种机制就意味着：有机 EL 器件的驱动电压低 (约几伏) 且电流大；而无机交流 EL 器件的驱动电压可高达 250V 以上而电流却很小。从能量的角度来讲，有机和无机 EL 都是把电能转化成光能的非热能转化过程。它们均为主动

表 1-1 有机电致发光器件与无机电致发光器件的比较

性能特点	有机电致发光器件	无机电致发光器件
电极材料	低逸出功材料	Al、Mo、ITO 膜
制造方法	低温真空沉积	高温真空沉积
效 率	高	中
对比度	低	高
电 压	低 (DC)	高 (AC)
电 流	大	小
稳定性	差	很好
显示面积	小	小

发光型显示器，具有视角宽、响应速度快等特点。作为高信息量的显示器结构，有机和无机显示器的优缺点概括于表 1-1 中。在表中，为便于比较仅以典型的 8-羟基喹啉铝（Alq₃ 或 AlQ）为基础的有机 EL 器件为例。

需强调指出，从原理上讲，就有机 EL 器件，其沉积温度低因而可选用塑料基片，采用的是低温沉积工艺，从理论上讲可以大大降低成本。就 IACEL 而言，其特点是驱动电压高，电流低，需采用特制的高压集成电路块。有机 EL 器件为恒流驱动器，因而可导致电极严重的欧姆损耗。如果是无源矩阵驱动，由于欧姆损耗严重，总面积较小，因而大尺寸的有机 EL 显示器需有源矩阵来驱动。另外，由于所用的材料是广谱发光材料，为获得较好的色纯，有机和无机 EL 器件均要求滤色片和变色介质。加之，纵使有机 EL 器件的寿命数据已超过 10000 小时，但就其稳定性而言，其定额值仍很差；在高信息显示器中为了防止潜像的产生，对稳定性的要求则要很高，譬如大于 50000 小时。

无机电致发光是其发光层以及介质均为无机材料的电致激励发光现象。通常无机 EL 器件还可分为以 III-V 族半导体材料为主的发光二极管（LED）和以 II-VI 族材料为主的无机薄膜 EL 器件（TFEL）两种类型。LED 就是在低压高电流下，将载流子注入到 p-n 结复合发光。LED 显示技术出现较早，20 世纪 60 年代是其基础技术确立时期。此后，在 70~80 年代，由于基板单晶生长技术、p-n 结形成技术、元件制造、组装自动化等技术的迅速进步，从红色到绿色 LED 的发光辉度达到了较高水平，从而使高质量的各种显示灯、数字显示元件、符号显示元件等以平稳的价格不断提供市场。近年来，采用高辉度红色、绿色 LED 的平面显示元件已广泛用于各种信息显示板。对于最难实现的蓝色 LED，数年前通过采用 SiC 而达到了实用化，已有显示灯产品供应市场。但是，由于 LED 价格高，制成大面积显示比较困难，主要应用于大型显示板，作为规模生产的较大显示器迟迟未发展起来。TFEL 是在高达几百伏交流或直流电压和低电流下，由高场激发而发光。虽然无机 EL 器件经过了几十年的发展已经应用在仪器、仪表显示和光电中，但仍有许多缺陷，如发光品种少，特别是蓝色发光材料稀少、效率仍比不上普通的白炽灯（普通的白炽灯将电能转化为光能的效率可达 15 lm/W）、TFEL 的驱动电压太高等，这些都阻碍无机 EL 器件在彩色平板显示器中的应用。

最新研制的有机电致发光器件，以其卓越的技术性能，正在全力冲击着液晶显示 LCD 在平板显示的主流地位，并大有取而代之之势。预计 OLED 将被广泛应用于国防、家庭及各种数码仪器设备中，并作为信息时代一个国家的科技水准之一，在整个国民经济及国防工业中占有举足轻重的地位。

随着 OLED 的进一步发展和应用，它与其配套的半导体元器件的集成变得十分重要。这种集成器件与分立元件系统相比，在增加和改善器件功能，降低成本和提高可靠性方面有着无比的优越性。利用半导体光电子技术和微电子技术将 OLED 和硅基电子元器件单片集成在同一个衬底上，从而将其发展形成一个新的集成电路，这种把光学元件和所需电子元件、电子线路集成在一起的做法，将全集集成电路和集成光路优点之大成，把电子技术和光子技术更好地融合在一起。半导体硅器件已较为成熟，且成本较低，因而研究如何在硅衬底上直接制造出 OLED，即将硅器件同 OLED 直接集成在同一硅衬底上具有更重要的实际意义，这种光电子集成电路同分立元件构成的光学系统相比，具有明显的优点：体积小、重量轻、可靠性高、信息容量大、速度快、信噪比高、功耗小、机械和热性能更好、

可批量生产、价格便宜等。本书还将介绍一种具有阴极底电极和阳极顶电极的新型的硅基表面发射型有机反转电致发光器件（OLED）。

§ 2 难得的机遇

2.1 我国参与 OLED 产业化的历史机遇

目前全球有多达数百家科研机构及企业投入巨大的财力、人力于 OLED 技术的研究开发。经过近十年的研发努力，OLED 刚开始迈入产业化阶段。1997 年日本先锋电子推出了世界第一个商品化的 OLED 产品——汽车音响显示屏，极大地鼓舞了业界对 OLED 技术的信心。2000 年以来业界更是掀起了对 OLED 投资开发的热潮。

作为一个刚刚显现的市场，OLED 产业的成长速度惊人。2000 年世界 OLED 市场规模为 2300 万美元，2001 年就成长到 8400 万美元。随着各大厂商的积极投入和量产技术的逐渐克服，OLED 市场将会继续高速增长。根据显示产业领域专业调研公司 Display Search 的分析和预测，2003 年 OLED 市场已达到 2.57 亿美元，2006 年的市场规模将高达 40 亿美元，其中需 OLED 专用材料近 5 亿美元，且发展趋势仍将继续扩大。

电子显示技术是 21 世纪电子工业继微电子和计算机之后的又一次大发展机会。总结历史经验，在 CRT 的发展上，我国是被动的；在 LCD 的发展上，我国是落后的。而在 CRT 和 LCD 等技术的应用方面，我国一贯采取的是直接引进技术和产品生产线，而在核心技术和关键部件或材料等方面长期依赖国外公司。因为 CRT 和 LCD 在生产工艺和核心技术等方面都相对比较成熟，国外公司垄断了几乎所有专利技术和知识产权。面对国外 CRT 和 LCD 等成熟的技术、我国落后的地位和庞大的研发费用，我国企业只剩下了全面引进这条路了。在确定 OLED 作为我国新型平板显示技术的发展战略时，以下情况是不容忽视的。世界 OLED 产业还处于萌芽期。据介绍，目前涉足 OLED 的企业基本还处于产品研发阶段，实现量产的只有两家公司，而且产品基本为小尺寸无源 OLED 显示器件，真正对现有显示产业构成威胁的全彩有源 OLED 产品的大规模量产还需时日。我国在这一领域的技术水平与世界处于同一起跑线。另外，OLED 技术目前还不是很成熟，各个企业在消化柯达公司和剑桥 CDT 公司的专利技术授权方面的进度大致相同，谁能够在发光材料的研制和器件的制造工艺方面率先取得突破，谁就有可能在行业取得一定的主导地位。

2.2 国内生产四大优势

专家分析，我国进入该领域有四大优势：

一是投资相对较低，由于制造过程相对简化，OLED 的投资规模大约是数千万美元，仅为薄膜晶体管液晶显示器 TFT-LCD（目前的主流液晶技术）生产线的 10% 左右，极大地降低了进入的台阶和投资风险。而且柯达公司 OLED 的核心专利将于 2005 年到期，研发投入不像其它显示技术那么巨大，为我国在该研究领域降低了商业风险和进入成本。

二是 OLED 材料的价格极其昂贵, 而我国在有机发光材料的合成方面已经掌握了很多关键技术, 可以自己提供有机半导体材料, 这对我国的企业进入 OLED 产业是一个巨大的优势。OLED 器件对材料的依赖性大, 而这些材料主要是各类有机小分子或高分子化合物, 在材料的分子设计及材料合成制备上我国并不落后, 而且还具有人工费用低的优势。

三是目前我国已有一定的产业基础。加入世贸组织后, 具有自主知识产权的 OLED 产品和制造成本相对较低的优势将使我国的 OLED 企业具有竞争力。未来 5 年至 10 年, 我国完全有可能发展成为世界最大的 OLED 产业化的一个基地。

四是作为一种全新的平面显示技术, OLED 具有广阔的市场前景。作为二维发光器件, 除了凭借自己更加出众的显示性能, 可以用作液晶显示器的背光源, 也可用于手机、数码相机、掌上电脑、笔记本电脑、合成电脑及各种交通工具的显示设备等领域, 从而提高手机、笔记本电脑等显示终端的显示亮度, 并降低功耗和重量, 还可以凭借柔性设计的独特性能开辟全新的市场, 做成超薄柔性显示器且不需背景照明, 显示图型及图像要比 LCD 色彩鲜艳, 例如电子纸、可折叠的超薄柔性电视和电脑、手机、汽车仪表显示、低温下军事指挥系统显示及各种高清晰度精密仪表显示等等。另外, 由于它抗震能力强, 在军事领域可用于战斗机和坦克的显示终端。

2.3 有机电致发光器件的研究现状及存在的问题

2.3.1 有机电致发光器件的研究现状

有机电致发光器件以其独特的优势已引起了研究人员极大的兴趣。有机电致发光显示器件是一种高亮度、宽视角、全固化的主动发光型显示器件。用有机电致发光二极管做成的平板显示器可以做得非常薄, 并且具有很宽的视角和较高的发光效率。有机电致发光现象的研究始于 1963 年, 但是直到 1987 年美国柯达公司的 C.W.Tang 等首次采用超薄有机多层发光器件, 使得有机电致发光器件的直流低压成为现实后, 世界各国对有机电致发光现象的研究才掀起了一股前所未有的热潮。对于有机电致发光器件的研究主要集中在如下几个方面:

1. 通过选取不同的有机化合物或聚合物, 采用不同的器件结构来实现多色显示。

C.W.Tang 等采用 ITO(一种透明铟锡氧化物 indium-tin-oxide)/Diamine(二胺衍生物, 一种有机染料)/Alq₃(8-羟基喹啉铝, 一种金属有机螯合物)/Mg:Ag 合金器件结构, 首次实现了绿光发射, 随后又通过掺杂技术进一步提高了器件的性能。Yutaka Ohmori 等通过 Alq₃ 和 TPD (triphenyldiamine derivative, 2-甲苯-4-苯基联苯二胺) 的多量子阱结构实现了电致发光。Junji Kido 和 Nasafumi Kohda 等用分子掺杂聚合物的方式实现了电致发光。Gosuke Sakamoto 等通过同时对空穴传输层和发光层进行掺杂, 大大提高了器件的工作寿命。黄劲松等做成的 ITO/TPD/Rubrene(5,6,11,12-四苯基四苯并, 一种有机荧光染料):Alq₃/Alq₃/Mg/Al 有机黄光二极管, 在 19 V 电压驱动下器件亮度可达 40000 cd/m², 外量子效率达到 3.4%。Junji Kido 等人做成的 ITO/PVK (Poly (Nvinylcarbazole), 聚乙烯基咔唑)/Alq₃/Mg:Ag 器件, 成功地实现了蓝光发射。Akihiko Fujii 等采用 TPD 和 Alq₃ 的单量子

阱结构做成了发光颜色可随外加电压变化的电致发光二极管。而 J.Kalinowski 等人则用 ITO/TPD/Alq₃/PBP(perylene bisimide pigment, 酞二酰胺颜料)/Mg:Ag 的双异质结结构制成了颜色可调的多层有机电致发光二极管。谢志元等人以 TPD 为空穴传输材料, 分别以蓝色染料酚基吡啶铍 (BePP₂)、绿色染料 8-羟基喹啉铝和黄光染料红荧烯 (Rubrene) 为蓝、绿、红三基色材料, 采用多层结构制备了有机多层白光发光二极管。除此之外, M. Berggren, R.H. Jordan, Sang Woo Pyo 和 Xueyin Jiang 各自所在的实验小组也都做出了白色有机电致发光器件, 其中 Xueyin Jiang 等人制造的器件最大亮度达到 8635 cd/m², 在 4.9 V 电压驱动下最大流明效率达到 1.39 lm/W。以上研究对制造彩色显示装置所需的红、绿、蓝三基色的实现进行了探索。此后, 人们又尝试了将有机电致发光器件集成化。例如, D.L. Mathine 等首次将有机电致发光二极管与补偿型 CMOS 驱动电路集成制成 (8×8) 矩阵式像素阵列, 对有机电致发光二极管制成显示器的技术工艺进行了探索。此外, Akihiko Fujii 等还研究了用 Alq₃ 和 TPD 为核心做成的具有周期性结构的有机电致发光器件在 TE 和 TM 模式下表现出的各向异性。

研制显示器件的最终目标是要实现全彩色图像的显示。在实现有机电致发光显示器全彩色化方面, 概括起来大体上有三种全色显示技术: (1) 三原色独立发光技术, 即采用不同的有机电致发光材料, 制成发光颜色不同的发光二极管, 并用不同的组合方式建造包括红、绿、蓝三基色的发光点, 从而组成彩色图形。(2) 彩色变换技术, 即在聚合物发光二极管中掺杂少量的荧光染料, 使之改变发光颜色。(3) 彩色滤光技术。这三种彩色显示技术都各有短长, 就目前而言都在加紧探索之中, 其中已取得实用化进展的技术仅有三原色独立发光和彩色滤光技术。美国普林斯顿大学的研究小组则采用一种图形控制扩散法, 将红、绿、蓝三色有机发光二极管集成在同一基底上。另外, 在如何实现彩色显示的技术方面也有不同的技术方案来实现全彩色显示。最近还有人通过掺杂稀土 Er 元素制成长波长 (1.54 μm) 有机发光二极管, 这意味着有可能将有机电致发光器件应用到长波长通信领域。

2. 通过对器件的电极进行处理, 在电极与有机传输层之间加入缓冲层或阻挡层, 以提高载流子的注入效率, 从而优化器件性能。

目前, 有机电致发光器件的阴极主要有以下几种: (1) 单层低功函数金属阴极。如 Ag、Li、Mg、Ca、Al、In 等, 其中最常用的是 Al, 这主要是考虑了稳定性和价格的因素。(2) 合金阴极。由于低功函数的金属化学性质活泼, 非常容易被氧化, 为此常把低功函数的金属和高功函数且化学性质比较稳定的金属一起蒸发形成合金阴极, 如 Mg:Ag 合金、Li:Al 合金等。目前使用最为广泛的阴极材料是 Mg:Ag 合金, 因其具有较低的功函数和较好的稳定性。(3) 层状阴极。这种阴极是由一层极薄的绝缘材料如 LiF、Li₂O、MgO、Al₂O₃ 等和外面一层较厚的金属 Al 组成的双层阴极。例如 L.S. Hung 和 Michio Matsumura 等通过在 Al 电极与有机物间插入适当厚度的 LiF 薄膜, 大大提高了有机电致发光器件的电子注入效率和发光效率。Takeo Wakimoto 等使用 Li₂O/Al 双层阴极不仅降低了器件的驱动电压, 而且增大了器件的量子效率。Y. Zhao 等同时在阳极与空穴传输层、阴极与电子传输层之间加入 LiF 薄层, 抑制了空穴注入而增强了电子注入, 从而将器件的亮度提高到 21000 cd/m²。有 LiF 缓冲层的器件比没有缓冲层的器件效率高, 是由于缓冲层的加入改善了载流子的平衡注入; 此外, 注入的空穴在到达发光层之前可能被存在于空

穴传输层中的空穴陷阱所俘获,在ITO与空穴传输层之间加入LiF缓冲层后,注入空穴的能量分布比没有LiF时升高,具有较高能量的空穴被俘获的几率较小,因而在发光区形成激子的几率较大。S.A. VanSlyke, Jianming Shi 和 Shin Cheul Kim 等则通过在ITO阳极与空穴传输层之间加入缓冲层铜酞菁(copper phthalocyanine, CuPc 蓝色染料)来改善器件的稳定性。(4)还有一种将掺杂了低功函数金属的有机层夹在阴极和有机电致发光层之间,可以大大改善器件的性能。例如Junji Kido等在电子传输层中掺杂适量的Li金属,做成的ITO/ α -NPD [N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine, N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺]/Alq₃/Alq₃(Li)/Al 器件,其最大亮度可以达到30000 cd/m²,而没有这层Li掺杂的电子注入层时,器件最大亮度仅为3400 cd/m²。Vi-En Choong等在ITO阳极与有机物之间加入CuPc缓冲层的同时,使用LiF/Al双层阴极,将器件的工作寿命显著提高到70000小时。另外,他们还在有机物中掺入适当的LiF,使得器件的寿命进一步提高到92500小时。此外,还有人用Si₃N₄作为ITO阳极与有机物之间的缓冲层。

另外,张志林等对清洗干净的ITO基片进行空气等离子体处理后,ITO表面的功函数从4.8 eV增加到5.7 eV,然后在空穴传输层NPB(naphthyl-substituted benzidine derivative, 萘基替代联苯胺衍生物)中掺杂适量Rubrene染料,使ITO/NPB(Rubrene)/Alq₃/Mg:Ag器件的启亮电压从5 V降到2.8 V,最大亮度从9025 cd/m²增加到13520 cd/m²,发光效率和半亮度衰减时间分别从1.82 lm/W和1200小时提高到2.37 lm/W和1500小时。I-Min Chan等研究了低压氩等离子体、氧等离子体及大气等离子体处理ITO表面对有机电致发光器件性能的影响,发现大气等离子体处理比低压氧等离子体对于改善有机电致发光器件的发光效率更为有效。进一步的X-射线光电子能谱分析表明,大气等离子体处理增加了ITO表面的功函数且减少了碳污染,因而增强了空穴的注入并提高了器件性能。J.S. Kim 和 Beomrak Choi等分别用氧等离子体和六氟化硫(SF₆)等离子体对ITO阳极进行处理,显著地增大了载流子浓度,提高了空穴的注入效率,从而改善了器件的性能。

3. 利用表面或剖面分析技术研究有机物薄膜的表面和界面特性,以及应用于有机电致发光器件时材料内部的电子结构状态。

V.E Choong等在研究ITO(Ca, Ge)/Alq₃以及Alq₃/Ca(Ge, Ag)两层结构中的Alq₃薄膜的光致发光谱时,发现在有机物薄膜Alq₃上沉积Ca、Ag、Ge金属对Alq₃薄膜的光致发光具有明显的猝灭作用。他们用X-射线光电子能谱(XPS)技术对ITO(Ca, Ge)/Alq₃以及Alq₃/Ca(Ge, Ag)的界面进行了分析,发现Ca、Ge和Alq₃薄膜之间发生了强烈的反应。T. Mori等利用紫外光电子能谱(UPS)技术研究了Alq₃/LiF/Al的界面特性,得到了该界面的能带分布图。Quoc Toan Le等用XPS和原子力显微镜(AFM)技术研究了Alq₃-基发光器件的稳定性机制。E.W. Forsythe等则用UPS和XPS技术研究了NPB/Alq₃的界面特性和化学位移,并得出其能带结构。N. Johansson等用XPS和UPS技术研究了Alq₃在原始分子固态以及处于锂钾的还原态下的电子结构,并得出不同状态下Alq₃的分子构形。S. T. Lee等利用UPS技术研究了ITO/CuPc/NPB/Alq₃/Mg结构的界面空间电荷层特性,为研究载流子穿越空间电荷层注入到有机层的机理提供了实验依据。L.F. Cheng等用原子力显微技术研究了沉积速率对Alq₃薄膜的形貌及光电特性的影响。Quoc Toan Le等还用XPS和UPS技术研究了Alq₃/Al以及Alq₃/LiF/Al的界面特性,发现铝优先与Alq₃

中的氧反应, 其次与氮反应, LiF 薄膜层的加入虽不能阻止铝与 Alq_3 的反应, 但可以显著抑制并改善其反应, 从而有望提高 Alq_3 -基发光器件的性能。A. Curioni 等利用软 X-射线光电子能谱 (SXPS) 技术测定了 Alq_3 的电子结构, 并分析了单个原子对分子轨道的贡献, 为器件制造过程中 Alq_3 发生化学变化的监测提供了参考。我们研究所利用 AFM 和 XPS 技术研究了 Alq_3/ITO 和 Alq_3/TPD 结构的形貌和表面、界面特性, 分析了 Alq_3 和 ITO 薄膜接触过程中各原子价带电子结合能的变化。

4. 通过建立理论模型模拟器件工作过程中的电流传输特性, 以及电流-电压特性和电致发光特性。

Azar Assadi 等对金属-聚合物势垒二极管在不同温度下的电流-电压特性进行了理论分析, 认为在比较高的正向电压下, 正向电流是以载流子的扩散为主, 而在较低的正向电压和低温下则是以隧穿电流为主。I.D. Parker 通过建立理论模型研究了基于 MEH-PPV 的聚合物二极管的器件特性, 认为器件特性是由通过器件界面势垒的两种载流子的场致发射决定的, 这种界面势垒是由聚合物与电极之间的能带偏移引起的。器件的 $I-V$ 特性决定于注入的多数载流子, 而器件的效率则决定于注入的少数载流子。Syun Egusa 等通过测定有机电致发光器件的电位移电流特性研究了器件的载流子注入特性, 发现对于金属/ Alq_3 异质结, 电子和空穴的注入都依赖于金属电极; 而对于 $\text{Alq}_3/\text{Diamine}$ (二胺) 界面, 两能带偏移 (Φ_{VB} 和 Φ_{CB}) 与相应的价带和导带有关, Φ_{VB} 不是很高, 因而 Diamine 中的空穴在外加偏压下可以进入到毗邻的 Alq_3 中, 但 Φ_{CB} 较大, 以至于 Alq_3 中的电子被阻挡。他们研究了有机电致发光器件中载流子的注入机制, 并解释了有效的电致发射。P.W.M. Blom 等研究了具有低接触势垒的 PPV-基器件中的电子和空穴传输, 发现电子和空穴电流决定于聚合物的体传导特性。P.S. Davids 等研究了具有低迁移率材料的有机发光二极管的载流子注入特性, 发现材料的低迁移率会导致注入载流子的回流。P.E. Burrows 等研究了有机异质结发光器件中电致发光与电流传输之间的关系, 发现电流密度受具有指数分布的陷阱密度制约, 而且在金属-喹啉-基器件中, 电致发光源于 Frenkel 激子的复合, 其温度依赖性与库仑驰豫形成的激子一致, 激子则是从电极注入的空穴俘获电子而形成的空穴-电子对。D.V. Khramtchenkov 等利用隧道贯穿模型解释了有机双层发光二极管的电荷传输特性, 在穿过阴极和阳极的界面时, 载流子会受到势垒的阻碍, 而漂移电流决定于所注入的多子和少子的相互作用, 界面间的载流子复合被认为是电致发光的主要源泉。A.J. Campbell 等用空间电荷限制电流模型解释了 $\text{ITO}/\text{PPV}/\text{Al}$ 发光二极管中的电荷传输机制, 在这类器件中, 载流子的注入和传输是受正电荷支配的。在这种情况下, Fowler-Nordheim 隧穿理论无法合理解释器件特性的温度依赖性、膜厚依赖性及电流-电压特性的电流幅度, 而具有指数分布陷阱的空间电荷限制电流理论与较高偏压下的电流-电压特性复合得很好。J. Kalinowski 等还研究了 TPD/Alq_3 界面的激子动力学, 结果表明激子能量从 TPD 向 Alq_3 的迁移在其界面处是受猝灭机制制约, 而不是受激子运动制约的。Jun Shen 等用数值模拟研究了有机电致发光器件中双载流子陷阱电荷限制传输过程的物理机制, 提出了双载流子注入的陷阱电荷限制传输模型。Alexander L. Burin 和 Mark A. Ratner 研究了有机发光二极管中的激子迁移和激子在金属阴极附近的猝灭, 认为有机电致发光器件的量子效率有赖于激子的产生效率, 激子在阴极的猝灭会降低器件性能, 激子的猝灭是由激子向金属阴极的扩散和无辐射能量跃迁引起的。I.H. Campbell 等研究了聚合物

(PPV) 发光二极管在大电流密度下的电荷传输特性, 在这类器件中以空穴电流为主, 他们假设 Poole-Frenkel 型空穴的迁移率依赖于电场而与载流子密度无关, 他们的假设与所计算的 $I-V$ 特性在整个电流密度范围内都符合得很好。M. Stöbel 等研究了 Alq_3 单层器件中的空间电荷限制电流, 发现在使用 LiF/Al 双层器件当 LiF 厚度为 $0.1\sim 0.2\text{ nm}$ 时, Alq_3 中的电荷传输受空间电荷和陷阱限制而不是受注入限制, 并可用空间电荷限制电流模型加以解释。

5. 通过观察和测试分析研究器件的稳定性和退化机理。

赵俊卿等比较研究了 $\text{ITO}/\text{TPD}/\text{Alq}_3/\text{Al}$ 双层有机发光器件和 $\text{ITO}/\text{Alq}_3/\text{Al}$ 单层器件, 发现前者的亮度和稳定性明显好于后者, 但阈值电压有所增大。通过光电子能谱分析发现, 在 $\text{ITO}/\text{Alq}_3/\text{Al}$ 单层器件中, 存在 ITO 膜中的铟向发光层 Alq_3 中的扩散现象, 而空穴传输层 TPD 的加入将抑制这种扩散行为。器件制备过程中形成的缺陷、 ITO 膜的附着力和表面特性, 以及铟扩散等因素都会对器件的稳定性产生不利影响。引入 TPD 层, 一方面有利于空穴注入, 改善正负载流子的注入平衡, 另一方面也对 ITO 电极起到了一定的修饰作用。闫金良等研究了蓝光聚合物单层薄膜发光器件的退化机理, 对聚合物材料本身的退化、聚合物与金属电极之间界面的结构变化以及电极对聚合物器件性能的影响进行了研究, 发现空气中的氧和热效应是引起聚合物膜不稳定的主要原因, ITO 膜释放的氧会破坏聚合物发光层, 器件工作过程中在聚合物/金属界面形成的气泡会导致电致发光区暗斑的出现。周美娟等通过显微观察, 发现有机半导体发光器件处于工作状态时会产生焦耳热, 这不仅使有机物发生结晶现象, 还使器件产生气体并向外逸出, 气体集聚在金属电极/有机层界面, 从而形成表面气泡。他们通过质谱、色谱分析表明, 逸出气体的成分除了大量的水汽之外, 还存在有机杂质气体和有机物分解气体。紫外光电子能谱分析证实, 在以 Alq_3 作为发光层的器件中, 当受热温度达到 150°C 时, Alq_3 薄膜电子结构发生明显变化, 并严重影响器件性能。Dmitry Kolosov 等用原子力显微镜观察了有机电致发光器件退化过程中的结构变化, 着重分析了器件工作过程中“无发射”暗斑的演化, 发现电致发光的暗点开始是作为存在于阴极/有机层界面的非传导区, 并随着暴露于空气中而扩展和长大。他们提出了一种暗斑生长机制, 指出阴极/有机界面层区域的有氧氧化导致在暗斑区域形成一个高阻的载流子阻挡界面层。此外, K.W.Wong 等发现, 在制备聚合物有机电致发光器件过程中, 当在 ITO 基板上旋涂一层 $\text{PEDOT:PSS}(\text{poly}(3,4\text{-ethylene dioxothiophene)}:\text{poly}(\text{styrene sulphonate}))$, 聚(3,4-乙烯-二氧硫代苯):聚(苯乙烯磺酸盐))时, 由于 PEDOT:PSS 溶液显酸性, (其典型 pH 值=1.2), 而 In_2O_3 在酸性环境中的溶解度较高, 酸性的 PEDOT:PSS 溶液会腐蚀 ITO 膜, 导致 In 扩散进入聚合物并对其造成污染。而旋涂前在 ITO 膜上沉积一层自组织单分子层 (self-assembled monolayer), 可以有效地阻止 PEDOT:PSS 溶液对 ITO 膜的腐蚀。

世界上使用有机电致发光器件开发出的第一个产品, 是日本的 Pioneer Electronics 公司在 1997 年推向市场的汽车通讯信息系统。当时在日本的售价为 300 美元一台。在 1998 年美国举行的“嵌入系统会议”(Embedded system conference) 上, 美国 IOPTICS 公司展示了仅有名片大小、用有机电致发光器件和 CCD 器件制作的新型光存贮卡 (O-ROM), 外观尺寸仅为 $59\times 46\times 2\text{ mm}^3$, 预计在一年后将大量投产。除此之外, 有机电致发光存贮器件还可能给信息存贮技术带来革命性的改进。美国 IOPTICS 公司的新型光存

贮卡的成功开发, 已经引起 Microsoft 和 Polaris Venture Partners 公司的注意。IOPTICS 公司总裁称 O-ROM 可望成为采用 Windows CE 操作系统的计算机的主要存贮设备。Pioneer Electronics 公司在推出了 256×64 点阵的有机电致发光显示屏后, 在 1998 年美国国际平板显示会上展示了采用无源矩阵驱动的、可以显示视频图像的彩色有机电致发光显示屏, 如图 1-1 所示。美国 Eastman Kodak 公司与其合作伙伴日本 Sanyo 公司, 采用低温多晶硅薄膜晶体管驱动的有机电致发光显示器件, 代表了目前有机电致发光显示器件的较高水平。该器件只有一个硬币那么厚, 功耗是相同尺寸 AMLCD 显示器件的一半, 而制作成本只有 AMLCD 的 75%, 如图 1-2 所示。英国剑桥大学和日本的 Seiko-Epson 公司合作, 研制出采用低温多晶硅薄膜晶体管驱动的彩色聚合物显示屏。此外, 美国 Motorola 公司拟从日本 Pioneer 电子公司引进技术, 在其手机上采用有机电致发光显示器件; 日本某汽车公司准备将有机电致发光器件应用于下一代汽车带信息显示的反光镜上。有机电致发光器件是一种全新的显示技术, 其显示质量可与薄膜晶体管有源驱动液晶显示器 (TFT-LCD) 相比拟, 而价格远比 TFT-LCD 低廉, 它将对目前广泛使用的 LCD 技术发起挑战。



图 1-1 无源矩阵驱动有机电致发光显示的视频图像

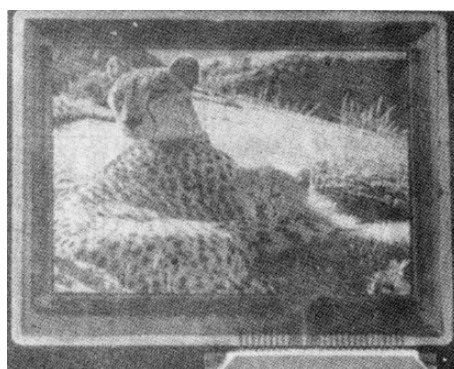


图 1-2 功耗和重量仅为相同尺寸液晶显示器一半的有机电致发光显示屏

在有机电致发光器件的研制过程中, 如何实现蓝光发射一直是一个核心的问题。早在 1981 年, P.S. Vincett 等就以闪烁晶体蒽 (anthracene) 作为发光材料, 蒸镀 Al 和 Au 分别作为底部电极和顶部电极, 做成的 Al/anthracene/Au 器件, 在 30 V 偏压下实现了蓝光发射, 其表面量子效率可达 1%~8%, 但其发光强度低, 且工作寿命短。1989 年, Chihaya Adachi 等用芳香族二胺 (aromatic diamine) 作为空穴传输材料, 以 1,1,4,4-四苯基-1,3-丁二烯 (TPB) 作为发光材料, 以重氮基噁唑衍生物 (oxadiazole derivative, PBD) 作为电子传输材料, 并分别以铟锡氧化物 (indium-tin-oxidize, ITO) 和 Mg:Ag 合金作为阳极和阴极, 做成的三明治夹层结构, 在电流 100 mA/cm^2 和交流 10 V 的条件下实现了发光强度为 700 cd/m^2 的蓝光发射。接着, Chishio Hosokawa 等于 1992 年用掺杂的聚碳酸酯 (polycarbonate) 兼作空穴传输材料和发光材料, 以 PBD 作电子传输材料, 做成的器件在外加 10 V 电压下电流达 80 mA/cm^2 , 发光强度达 130 cd/m^2 。1993 年, Junji Kido 等用聚乙烯基咔唑 [Poly (N-vinylcarbazole), PVK] 作为空穴传输材料和发光材料, 同时用 1,2,4-

三唑衍生物 (1,2,4-triazole derivative, TAZ) 和 8-羟基喹啉铝作为电子传输层, 并用它们将工作过程中产生的激子 (激发态电子-空穴对) 约束在发光聚合物中, 他们做成的 ITO/PVK/TAZ/Alq₃/Mg:Ag 器件, 实现了在 14V 驱动电压下发光强度为 700 cd/m² 的蓝光发射, 其发光峰值波长位于 410 nm 处。同年, 马於光等将 TPB 和 PVK 按摩尔比 TPB:PVK=0.4 共溶于氯仿中配成 5% 溶液, 旋涂于 ITO 导电玻璃上, 并蒸镀 Al 作为顶部电极, 做成的器件也观察到了蓝光发射, 其发光峰位位于 455 nm 处。1995 年, Chishio Hosokawa 等用氨基替代聚苯基芳撑 (distyrylarylene) 作为发射层做成的器件, 获得了流明效率为 1.5 lm/W 和表面量子效率为 1.4% 的蓝光发射。1998 年, Homer Antoniadis 等用芳基胺 (arylamine) 作为空穴传输材料, 用二苯并戊-重氮基噻唑 (fluorene-oxadiazole) 复合物同时作为电子传输材料和发光材料, 分别用 ITO 和 Mg:Ag 合金作为阳极和阴极, 并通过减小二苯并戊-重氮基噻唑复合物的离化势 (ionization potential) 来抑制在空穴传输层和电子传输层之间形成激发状态聚集 (exciplex), 从而将光度效率从 0.6 cd/A 提高到 8.7 cd/A, 在 200 cd/m² 的发光强度下其流明效率达 4.5 lm/W。1999 年, Junsheng Yu 等用 2,3-二甲基-8-羟基喹啉铝 (Alm₂₃Q₃) 作为电子传输材料和发光材料, 用三苯胺衍生物 (triphenyldiamine derivative, TPD) 作为空穴传输材料, 采用 ITO 阳极和 Mg:Ag 合金阴极, 他们做成的双层有机电致发光器件实现了最大发光强度为 5390 cd/m² (在 19 V 驱动电压下) 的蓝光发射, 其发光峰位位于 470 nm 处。同年, Y. Qiu 等也采用 TPD 作为空穴传输层, 采用含有两个 2-甲基喹啉、一个苯酚基和一个 Al³⁺ 离子的金属有机化合物 (Alq'₂Oph) 作为发射层, 做成的蓝色有机电致发光器件其发光峰位位于 495 nm 处, 最大亮度为 4000 cd/m², 最高流明效率为 1.4 lm/W。X.T.Tao 等以 4-(8-羟基喹啉) 硼化锂 (LiBq₄) 作发光材料, 分别以 PVK:TPD 和 Alq₃ 作为空穴传输层和电子传输层, 做成的 ITO/PVK:TPD/LiBq₄/Alq₃/Mg 三层蓝色有机电致发光器件, 峰值波长位于 475 nm 处。其发光主要源于分别从 Alq₃ 和 PVK:TPD 层注入的电子和空穴在复合时使得 LiBq₄ 单重激发态辐射反活化。Wang-lin Yu 等用可溶性聚合物 (poly (9,9-dihexylfluorene-alt-co-2,5-didecyloxy-para-phenylene)) 作发光材料, 同时用 CuPc 作空穴传输层, 将器件的开启电压降到 4~5 V。Karl-Heinz Weinfurter 等以聚二苯并戊为发光材料, 做成了高效纯蓝有机电致发光器件, 其开启电压仅为 2.7 V, 在 10V 电压下其亮度可达 3550 cd/m²。2000 年, X.L.Xu 等做成的 ITO/SiO₂/Alq₃/SiO₂/Al 器件, 也成功地实现了蓝光发射, 其峰值波长位于 457 nm 处。上海大学的朱文清等不仅以 CuPc 作为空穴注入缓冲层, 以 NPB 为空穴传输和发光层, 同时以 TPBi 为空穴阻挡层, 以 Alq₃ 为电子传输层, 制备的 ITO/CuPc/NPB/TPBi/Alq₃/Mg:Ag 蓝色有机电致发光器件其最大亮度和最大流明效率分别为 3700 cd/m² 和 0.78 lm/W, CIE 色坐标为 x=0.110, y=0.085。赵伟明等还用 8-羟基喹啉锂 (Liq) 制备了 ITO/TPD/Liq/Alq₃/LiF/Al 蓝光器件, Liq 的光致发光峰值在 470 nm, 是一种色纯度较好的蓝光材料。

2.3.2 有机电致发光器件中尚存在的问题

经过二三十年的研究, 有机电致发光器件已经取得了重大的进展, 但是距离实用化还有一定的差距。包括蓝色发光器件在内, 有机电致发光器件主要存在如下一些问题:

◆ 寿命低, 这是它的最大缺点。一般说, 除材料本身的寿命外, 有机材料的提纯是比较

困难的，特别是大分子聚合物的提纯更难，这就是 OLED 寿命不高的原因之一。即使一些自称突破了寿命难题的公司的 OLED 产品，实际寿命也远非其宣称的那么长，材料生产上还有待革命性的突破。其次，OLED 的彩色是靠不同的材料实现的，不同材料的寿命是不同的，一般蓝、绿色的材料寿命稍长，而红色材料最短，这就造成了整体寿命被寿命最短的材料所制约。另外，有机材料的电导率低，电阻大，使得器件在工作过程中产生较大的热效应，加上穿透电流导致温度升高，加速了器件内部化学反应的进程，从而缩短了器件的工作寿命。性能优良的发光材料还有待开发，尤其是半峰宽较窄的蓝光材料。

- ◆ 可靠性低，与 LCD 比较 OLED 的可靠性低，一方面是由于 OLED 器件的材料和工艺还不成熟，有些有机发光材料在使用一段时间后会重结晶析出，使得器件性能发生退化；另一方面也是由于它属电流型器件，其每个像素的工作电流要比每个 LCD 的像素工作电流大得多，就难免出现异常，造成器件失效。作为电流型器件不可避免地会因电流的热效应而升温，OLED 在提高亮度时，器件散热是最大拦路虎。
 - ◆ 载流子注入效率低，主要是电子注入效率低，限制了电流强度，从而导致发光效率和发光强度低；相当大的陷阱密度限制了电流并导致了有机材料的极化，也可能导致无辐射的载流子复合；电子-空穴对缺乏有效的复合，由于较难选择匹配的电子和空穴传输材料，使得受激电子-空穴对的复合有时发生在阴极附近，即产生激子的猝灭，导致激子不能有效地激活发光材料。
 - ◆ 成膜技术还不够完善，有些有机材料只能通过旋涂形成功能膜，但旋涂成膜技术的可重复性小，使得器件的制备工艺不稳定。
 - ◆ 大面积化难度大，OLED 在中小面积的制作上比 LCD 容易，但在实现大面积、高像素密度和有源器件的制作上，工艺还远没有成熟。特别是有源 PLED，即低温多晶硅 TFT-PLED 工艺更未过关。
 - ◆ 知识产权被垄断，LCD 虽也有知识产权，但核心专利已被大大分散，或已到期。而 OLED 的知识产权基本被美国柯达和日本的几家公司垄断，目前仅柯达就垄断有近百项专利，并且还在以每年几十项的速度增长，而且它们并不愿轻易出卖授权，这对于一些开发，投资实力不强的企业是一个较难跨越的门槛。
 - ◆ 配套产品滞后，特别是 OLED 驱动电路，目前生产企业不多，产品规格品种也较少，价格偏高，从而阻碍了它的推广。
 - ◆ 同红色、绿色有机电致发光器件相比，蓝色有机电致发光器件还存在一些不足，比如发光亮度不高，效率低，工作寿命短等。例如，Junji Kido 等做成的 ITO/ α -NPD/Alq₃/Alq₃(Li)/Al 器件，其最大亮度可达 30000 cd/m²；Vi-En Choong 等在 ITO 阳极与有机物之间加入 CuPc 缓冲层的同时，使用 LiF/Al 双层阴极，将器件的工作寿命显著提高至 70000 小时。而马於光等做成的聚合物蓝光二极管，其发光寿命约为 1 小时，亮度还不到 100 cd/m²；Homer Antoniadis 等所做的蓝光器件，其最大亮度为 200 cd/m²，其半工作寿命也只有 2~3 小时；虽然 Junji Kido 等做成的 ITO/PVK/TAZ/Alq₃/Mg:Ag 器件亮度可达 700 cd/m²，Junsheng Yu 等所做的 ITO/TPD/Alm₂₃q₃/Mg:Ag 蓝光器件亮度可达 5390 cd/m²，但其工作寿命都未见报道。
- 综上所述，OLED 与 LCD 的真正较量要在几年后。OLED 在真正成熟后肯定会抢占

部分 LCD 中小屏的应用市场,特别是移动通讯、PDA 等无源 LCD 中小屏显示市场。但是在部分应用领域,如反射式 LCD 的应用场合,OLED 还很难抢滩得手。事实上不同的显示器件之间更多的是相互补充,共拓发展。

OLED 的发展时间还比较短,目前较为系统介绍 OLED 的专著较少。而一种器件的研制和开发,需要进行包括工作机理、数值模拟、材料制备、器件结构与工艺设计等各方面的研究。本书将在以后的各章中介绍常用的有机发光材料;OLED 的器件结构、工作机理及电流传导机制;并将介绍兰州大学微电子研究所近年来在这方面做的一些工作:绿色有机功能发光材料 Alq_3 的合成;在 ITO 玻璃衬底上制作绿色 OLED,并对该器件的特性进行研究;绿色 OLED 结构的优化;在 Si 衬底上制备出新型有机反转电致发光器件(OILED),使 OLED 与硅器件的集成成为可能;同时对器件的界面特性、电学特性、光学特性以及退化机理进行了研究。本书的主要内容包括:以发光材料为基础的显示技术;有机电致发光材料;有机电致发光器件的工作原理及电流传导机制;有机电致发光器件的结构及材料的选取;有机电致发光材料 Alq_3 的合成及其结构表征; Alq_3/ITO 、 TPD/Alq_3 接触的表面和界面特性研究;绿色有机电致发光器件(OLED)及有机反转电致发光器件(OILED);评价有机电致发光器件性能的主要参数及提高有机电致发光效率的途径;有机电致发光器件的失效机理分析。希望本书能对有机电致发光器件的应用研究有一定的参考价值。

参考文献:

- [1] 干福熹.信息材料.天津大学出版社,2000.
- [2] 徐叙瑑.发光材料与显示技术.化学工业出版社,2003.
- [3] 田民波.电子显示.清华大学出版社,2001.
- [4] Yuji Hamada, Takeshi Sano, Kenichi Shibata, and Kazuhiko Kuroki, *Influence of the emission site on the running durability of organic electroluminescent devices*. Jpn. J. Appl. Phys.,34 (7A),1995:L824
- [5] Takeo Wakimoto, Yoshinori Fukuda, Kenichi Nagayama, Akira Yokoi, Hitoshi Nakada, and Masami Tsuchida. *Organic EL cell using alkaline metal compounds as electron injection materials*. IEEE transaction on Electron Devices., 44 (8), 1997:1245
- [6] S. Gauvin, F. Santerre, J.P. Dodalet, Y. Ding, A.R. Hay, J. Anderson, N.R. Armstrong, T.C. Gorjanc, and M. D'Iorio. *Organic light emitting devices containing a highly substituted isoindole or polyisoindole*. Thin Solid Films., 353, 1999:218
- [7] 李向东, 杨家德.有机电致发光显示器件的研制及产品开发现状.半导体光电, 第 21 卷第 3 期, 2000:153
- [8] 张金国.我国光电子技术及产业发展的思考和建议.飞通光电子技术, 第 1 卷第 3 期, 2001:121~126
- [9] C.W. Tang, S.A. VanSlyke. *Organic electroluminescent diodes*. Appl. Phys. Lett., 51 (12), 1987:913
- [10] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, and C.H. Chen. *Electroluminescence of doped organic thin films*. J. Appl. Phys.,65 (9), 1989:3610
- [11] Yutaka Ohmori, Akihiko Fujii, Masao Uchida, Chikayoshi Morishima, and Katsumi Yoshino. *Fabrication and characteristics of 8-hydroxyquinoline aluminum/aromatic diamine organic multiple quantum well and its*

- use for electroluminescent diode. *Appl. Phys. Lett.*, 1993:3250
- [12] Junji Kido, Nasafumi Kohda, Katsuro Okuyama, and Katsutoshi Nagai. *Organic electroluminescent devices based on molecularly doped polymers*. *Appl. Phys. Lett.*, 61 (7), 1992:761
- [13] Gosuke Sakamoto, Chihaya Adachi, Toshiki Koyama, Yoshino Taniguchi, Charles D. Merritt, Hideyuki Murata, and Zakya H. Kafafi. *Significant improvement of device durability in organic light-emitting diodes by doping both hole transport and emitter layers with rubrene molecules*. *Appl. Phys. Lett.*, 75 (6), 1999:766
- [14] 黄劲松, 谢志元, 杨开霞, 李传南, 侯晶莹, 刘式墉. 有机高亮度黄光发光二极管. *半导体学报*, 21 (1), 2000:76
- [15] Junji Kido, Kenichi Hongawa, Katsuro Okuyama, and Katsutoshi Nagai. *Bright blue electroluminescence from poly (N-vinylcarbazole)*. *Appl. Phys. Lett.*, 36 (19), 1993:2627
- [16] Akihiko Fujii, Masayoshi Yoshida, Yutaka Ohmori, and Katsumi Yoshino. *Color-variable electroluminescent diode with single quantum well structure utilizing 8-hydroxyquinoline aluminum and aromatic diamine*. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 (4B), 1995:L499
- [17] J. Kalinowski, P. Di Marco, M. Cocchi, V. Fattori, and N. Camaioni. *Voltage-tunable-color multilayer organic light emitting diode*. *Appl. Phys. Lett.*, 68 (17), 1996:2317
- [18] 谢志元, 李传南, 黄劲松, 肖步文, 冯 晶, 刘式墉, 李艳芹, 王 悦, 沈家骢, 侯鸣波. 有机多层白光发光二极管. *半导体学报*, 21 (2), 2000:184
- [19] M. Berggren, G. Gustafsson, O. Inganäs, M.R. Andersson, T.Hjertberg, and O. Wennerstrom. *White light from an electroluminescent diode made from poly[3 (4-octylphenyl) -2,2'-bithiophene] and an oxadiazole derivative*. *J. Appl. Phys.*, 76 (11), 1994:7530
- [20] R.H.Jordan, A.Dodabalapur, M. Strukelj, and T.M. Miller. *White organic electroluminescence devices*. *Appl. Phys. Lett.*, 68 (9), 1996:1192
- [21] Sang Woo Pyo, Sang phil Lee, Han Sung Lee, Oh Kwau Kwon, Hyun Sue Hoe, Seung Hee Lee, Yongkyoung Ha, Young Kwan Kim, and Jung Soo Kim. *White-light-emitting organic electroluminescent devices using new chelate metal complexes*. *Thin Solid Films* 363., 2000:232
- [22] Xueyin Jiang, Zhilin Zhang, Weiming Zhao, Wenqing Zhu, Buxin Zhang, and Shaohong Xu. *White-emitting organic diode with a doped blocking layer between hole- and electron-transporting layers*. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 33, 2000:473
- [23] D.L. Mathine, H.S. Woo, W. He, T.W. Kim, B. Kippelen, and N. Peyghambarian. *Heterogeneously integrated organic light-emitting diodes with complementary metal-oxide-silicon circuitry*. *Appl. Phys. Lett.*, 76 (26), 2000:3849
- [24] Akihiko Fujii, Masayoshi Yoshida, Yutaka aohmori, and Katsumi Yoshino. *Anisotropic optical properties of an organic electroluminescent diode with a periodic multilayer structure*. *Thin Solid Films.*, 273, 1996:199
- [25] P.E. Burrows. *Achieving full-color organic light-emitting devices for lightweight flat-panel displays*. *IEEE Transactions on Electron Device.*, 4 (1), 1998:3
- [26] A.S. Andri, You Yujian, and E.T. Mark. *Electroluminescence color tuning by dye doping in organic light-emitting diodes*. *IEEE J. of Selected Topics in Quantum Electronics.*, 4 (1), 1999:3
- [27] L.S. Hung, C.W. Tang, and M.G. Mason. *Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode*. *Appl. Phys. Lett.*, 70 (2), 1997:152

- [28] Michio Matsumura, Keiichi Furukawa, and Yukitoshi Jinde. *Effect of Al/LiF cathodes on emission efficiency of organic EL devices. Thin Solid Films.*, 331, 1998:96
- [29] Takeo Wakimoto, Yoshinori Fukuda, Kenichi Nagayama, Akira Yokoi, Hitoshi Nakada, and Masami Tsuchida. *Organic EL cell using alkaline metal compounds as electron injection materials. IEEE Transaction on Electron Devices.*, 44 (8), 1997:1245
- [30] Y. Zhao, S.Y. Liu, and J.Y. Hou. *Effect of LiF buffer layer on the performance of organic electroluminescent devices. Thin Solid Films.*, 397, 2001:208
- [31] S.A. VanSlyke, C.H. Chen, and C.W. Tang. *Organic electroluminescent devices with improved stability. Appl. Phys. Lett.*, 69, (15), 1996:2160
- [32] Jianmin Shi and C.W. Tang. *Doped organic electroluminescent devices with improved stability. Appl. Phys. Lett.*, 70 (13), 1997:1665
- [33] Shin Cheul Kim, Gun Bae Lee, Myung-Woon Choi, Youngsuk Roh, Chung Nam Whang, Kwangho Jeong, Jae-Gyoung Lee, and Sunwook Kim. *Controlling hole injection in organic electroluminescent device by sputter-grown Cu-phthalocyanine thin films. Appl. Phys. Lett.*, 78 (10), 2001:1445
- [34] Junji Kido and Toshio Matsumoto. *Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer. Appl. Phys. Lett.*, 73 (20), 1998:2866
- [35] Vi-En Choong, Song Shi, Jay Curless, Chan-Long Shieh, H.-C. Lee, Franky So, Jun Shen, and Jie Yang. *Organic light-emitting diodes with a bipolar transport layer. Appl. Phys. Lett.*, 75 (2), 1999:172
- [36] Vi-En Choong, Song Shi, Jay Curless, and Franky So. *Bipolar transport organic light emitting diodes with enhanced reliability by LiF doping. Appl. Phys. Lett.*, 76 (8), 2000:958
- [37] Hongjin Jiang, Yan Zhou, Boon Siew Ooi, Yuwen Chen, Terence Wee, Yee Loy Lam, Jingsong Huang, and Shiyong Liu. *Improvement of organic light-emitting diodes performance by the insertion of a Si_3N_4 Layer. Thin Solid Films.*, 363, 2000:25
- [38] 张志林, 蒋雪茵, 赵伟明 等. 等离子体处理对有机薄膜电致发光器件性能及稳定性的影响. *发光学报*, 19 (4), 1998:367
- [39] I-Min Chan, Weng-Cheng Cheng and Franklin C. Hong. *Enhanced performance of organic light-emitting devices by atmospheric plasma treatment of indium tin oxide surface. Appl. Phys. Lett.*, 80 (1), 2002:13
- [40] J.S. Kim, F. Cacialli, A. Cola, G. Gigli, and R. Cingolani. *Increase of charge carriers density and reduction of Hall mobilities in oxygen-plasma treated indium-tin-oxide anodes. Appl. Phys. Lett.*, 75 (1), 1999:19
- [41] Beomrak Choi, Hyunsik Yoon, and Hong H. Lee. *Surface treatment of indium tin oxide by SF_6 plasma for organic light-emitting diodes. Appl. Phys. Lett.*, 76 (4), 2000:412
- [42] V.-E. Choong, Y. Park, Y. Gao, M.G. Mason, and C.W. Tang. *Photoluminescence quenching of Alq_3 by metal deposition: A surface analysis investigation. J. Vac. Sci. Technol.*, A 16 (3), 1998:1838
- [43] T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito, and Y. Taga. *Electronic structure of 8-hydroxyquinoline aluminum/LiF/Al interface for organic electroluminescent device studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy. Appl. Phys. Lett.*, 73 (19), 1998:2763
- [44] Quoc Toan Le, F.M. Avendano, E.W. Forsythe, Li Yan, Yongli Gao, and C.W. Tang. *X-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy investigation of stability mechanism of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum-based light-emitting devices. J. Vac. Sci. Technol.*, A 17 (4), 1999:2314

-
- [45] E.W. Forsythe, V.-E. Choong, T.Q. Le, and Yongli Gao. *Interface analysis of naphthyl-substituted benzidine derivative and tris- (8-hydroxyquinoline) aluminum using ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopy*. J. Vac. Sci. Technol., A 17 (6), 1999:3429
- [46] N. Johansson, T. Osada, S. Stafström, W.R. Salaneck, V. Parente, D.A. dos Santos, and J.L. Bredas. *Electronic structure of tris- (8-hydroxyquinoline) aluminum thin films in the pristine and reduced states*. J. Chem. Phys., 111 (5), 1999:2157
- [47] S.T. Lee, Y.M. Wang, X.Y. Hou, and C.W. Tang. *Interfacial electronic structures in organic light-emitting diodes*. Appl. Phys. Lett., 74 (5), 1999:670
- [48] L.F. Cheng, L.S. Liao, W.Y. Lai, X.H. Sun, N.B. Wong, C.S. Lee, and S.T. Lee. *Effect of deposition rate on the morphology, chemistry and electroluminescence of tris- (8-hydroxyquinoline) aluminum films*. Chemical Physics Letters., 319, 2000:418
- [49] Quoc Toan Le, Li Yan, Yongli Gao, M.G. Mason, D.J. Gissen, and C.W. Tang. *Photoemission study of aluminum/tris- (8-hydroxyquinoline) aluminum and aluminum /LiF/tris- (8-hydroxyquinoline) aluminum interfaces*. J. Appl. Phys., 87 (1), 2000:375
- [50] A. Curioni, W. Andreoni, R. Treusch, F. J. Himpsel, E. Haskal, P. Seidler, C. Heske, S. Kakar, T. van Buuren, and L. J. Terminello. *Atom-resolved electronic spectra for Alq₃ from theory and experiment*. Appl. Phys. Lett., 72 (13), 1998:1575~1577
- [51] Daishun Zheng, Hairong Li, Yanyong Wang, and Fujia Zhang. *Surface and interface of tris- (8-hydroxyquinoline) aluminum and indium-tin-oxide using atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)*. Applied Surface Science, 183, 2001:165~172
- [52] Daishun Zheng, Zhaoyang Gao, Xiyuan He, Fujia Zhang, Liming Liu. *Surface and interface analysis for copper phthalocyanine (CuPc) and indium-tin-oxide (ITO) using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)*. Applied Surface Science (已接收)
- [53] Azar Assadi, Ying Fu, Magnus Willander, and Christer Svensson. *Carrier transport across metal-polymer barriers*. Jpn. J. Appl. Phys., 32 (4), 1993:1696
- [54] I.D. Parker. *Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes*. J. Appl. Phys., 75 (3), 1994:1656.
- [55] Syun Egusa, Akira Miura, Nobuhiro Gemma, and Makoto Azuma. *Carrier injection characteristics of organic electroluminescent devices*. Jpn. J. Appl. Phys., 33 (5A), 1994:2741.
- [56] P.W.M. Blom, M.J.M. de Jong, and J.J.M. Vleggaar. *Electron and hole transport in poly (p-phenylene vinylene) devices*. Appl. Phys. Lett., 68 (23), 1996:3308
- [57] P.S. Davids, Sh. M. Kogan, I.D. Parker, and D.L. Smith. *Charge injection in organic light-emitting diodes: tunneling into low mobility materials*. Appl. Phys. Lett., 69 (15), 1996:2270
- [58] P.E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D.M. McCarty, S.R. Forrest, J.A. Cronin, and M.E. Thompson. *Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices*. J. Appl. Phys., 79 (10), 1996:7991
- [59] D.V. Khrantchenkov, H. Bässler, and V.I. Arkhipov. *A model of electroluminescence in organic double-layer light-emitting diodes*. J. Appl. Phys., 79 (12), 1996:9283
- [60] A.J. Campbell, D.D.C. Bradley, and D.G. Lidzey. *Space-charge limited conduction with traps in poly*

- (phenylene vinylene) light emitting diodes. *J. Appl. Phys.*, 82 (12), 1997:6326
- [61] J. Kalinowski, G. Giro, P. Di Marco, N. Camaioni, and V. Fattori. Exciton dynamics in an aromatic diamine at the interface with 8-hydroxyquinoline aluminum. *Chem. Phys. Lett.*, 265, 1997:607
- [62] Jun Shen and Jie Yang. Physical mechanisms in double-carrier trap-charge limited transport processes in organic electroluminescent devices: a numerical study. *J. Appl. Phys.*, 83 (12), 1998:7706
- [63] Alexander L. Burin and Mark A. Ratner. Exciton migration and cathode quenching in organic light emitting diodes. *J. Phys. Chem., A* 104, 2000:4704
- [64] I.H. Campbell, D.L. Smith, C.J. Neef, and J.P. Ferraris. Charge transport in polymer light-emitting diodes at high current densit. *Appl. Phys. Lett.*, 75 (6), 1999:841
- [65] M. Stöfel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blässing, J. Simmerer, and A. Winnacker. Space-charge-limited electron currents in 8-hydroxyquinoline aluminum. *Appl. Phys. Lett.*, 76 (1), 2000:115
- [66] 赵俊卿, 谢士杰, 韩圣浩, 杨志伟, 叶丽娜, 杨田林.真空蒸镀双层有机电致发光器件及其稳定性.半导体学报, 22 (2), 2001:198
- [67] 闫金良, 朱长纯.蓝光聚合物单层薄膜发光器件的退化机理.半导体学报, 22 (2), 2001:224
- [68] 周美娟, 钟高余, 何 钧, 廖良生, 侯晓远.有机半导体电致发光器件中的焦耳热效应和有机物热分解.半导体学报, 22 (8), 2001:1048
- [69] Dmitry Kolosov, Douglas S. English, Vladimir Bulovic, Paul F. Barbara, Stephen R. Forrest, Mark E. Thompson. Direct observation of structural changes in organic light emitting devices during degradation. *J. Appl. Phys.*, 90 (7), 2001:3242
- [70] K.W. Wong, H.L. Yip, Y. Luo, K.Y. Wong, W.M. Lau, K.H. Low, H.F. Chow, Z.Q. Gao, W.L. Yeung, and C.C. Chang. Blocking reactions between indium-tin oxide and poly (3,4-ethylene dioxythiophene) :poly (styrene sulphonate) with a self-assembly monolayer. *Appl. Phys. Lett.*, 80 (15), 2002:2788
- [71] T. Wakimoto and H. Ochi. Dot-matrix display using organic light-emitting diodes. *J. SID*, 5 (3), 1997:235
- [72] Y. Fukuda, S. Miyaguchi, and S. Ishzuka et al. Organic LED full-color passive matrix display [A]. *Morreale J. Digest of technical papers, SID international symposium [C], SID 1999 (San Jose, California)*, 1999:430
- [73] J. Williams David. Bringing OEL technology to the market place [C]. *OLED 2000, San Diego, USA, 1999*
- [74] T. Shimoda, M. Kimura, S. Miyashita et al. Current status and future of light-emitting polymer display driven by poly-Si TFT [A]. *Morreale J. Digest of technical papers, SID international symposium [C], SID (San Jose, California)*, 1999:372
- [75] P.S. Vincett, W.A. Barlow, R.A. Hann, and G.G. Roberts. Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films. *Thin Solid Films*, 94, 1982:171
- [76] Chihaya Adachi, Tetsuo Tsutsui, and Shogo Saito. Blue light-emitting organic electroluminescent devices. *Appl. Phys. Lett.*, 56 (9), 1990:799
- [77] Chishio Hosokawa, Nobuo Kawasaki, Shuji Sakamoto, and Tadashi Kusumoto. Bright blue electroluminescence from hole transporting polycarbonate. *Appl. Phys. Lett.*, 61 (21), 1992:2503
- [78] Junji Kido, Kenichi Hongawa, Katsuro Okuyama, and Katsutoshi Nagai. Bright blue electroluminescence from poly (N-vinylcarbazole) . *Appl. Phys. Lett.*, 36 (19), 1993:2627
- [79] 马於光, 唐建国, 刘式墉, 沈家骢.聚合物蓝光发光二极管.科学通报, 39 (12), 1994:1070
- [80] Chishio Hosokawa, Hisahiro Higashi, Hiroaki Nakamura, and Tadashi Kusumoto. Highly efficient blue

- electroluminescence from a distyrylarylene emitting layer with a new dopant. Appl. Phys. Lett.*, 67 (26) , 1995:3853.
- [81] Homer Antoniadis, Mike Inbasekaran, and Edmund P. Woo. *Blue-green organic light-emitting diodes based on fluorene-oxadiazole compounds. Appl. Phys. Lett.*, 73 (21) , 1998:3055
- [82] Junsheng Yu, Zhijian Chen, Yuuki Sakuratani, Hironori Suzuki, Masatoshi Tokita, and Seizo Miyata. *A novel blue light emitting diode using tris (2,3-methyl-8-hydroxyquinoline) aluminum as emitter. Jpn. J. Appl. Phys.*, 38 (12A) , 1999:6762
- [83] Y. Qiu et al. *Preparation and characterization of high efficient blue-light emitting materials with a secondary ligand for organic electroluminescence. Jpn. J. Appl. Phys.*, 39 (3A) , 2000:1151
- [84] X.T. Tao, H. Suzuki, T. Wada, H. Sasabe, and S. Miyata. *Lithium tetra- (8-hydroxyquinolato) boron for blue electroluminescent applications. Appl. Phys. Lett.*, 75 (12) , 1999:1655
- [85] Wang-Lin Yu, Yong Cao, Jian Pei, Wei Huang, and Alan J. Heeger. *Blue polymer light-emitting diodes from poly (9,9-dihexylfluorene-alt-co-2,5-didecyloxy-para-phenylene) . Appl. Phys. Lett.*, 75 (21) , 1999:3270
- [86] Karl-Heinz Weinfurter, Hisayoshi Fujikawa, Shizuo Tokito, and Yasunori Taga. *Highly efficient pure blue electroluminescence from polyfluorene: influence of the molecular weight distribution on the aggregation tendency. Appl. Phys. Lett.*, 76 (18) , 2000:2502
- [87] X.L. Xu, X.H. Chen, Y.B. Hou, Z. Xu, X.H. Yang, S.G. Yin, Z.J. Wang, X.R. Xu, S.P. Lau, and B.K. Tay. *Blue electroluminescence from tris- (8-hydroxyquinoline) aluminum thin film. Chem. Phys. Lett.*, 325, 2000:420
- [88] 朱文清, 张步新, 蒋雪茵, 张志林, 许少鸿. 阻挡层结构的蓝色有机发光二极管. 半导体光电, 22 (1) , 2001:45

第二章 有机电致发光材料

在信息时代的今天，满足各种显示要求的发光材料发展极为迅速。发光材料可分为无机材料和有机材料两大类，有机化合物用作发光材料是在 20 世纪最后二三十年间迅速发展起来的。与无机材料相比，有机发光材料具有更高的发光效率和更宽的发光颜色选择范围，并且具有容易大面积成膜的优点。有机材料发光领域包括光致发光（PL）、电致发光（EL）、化学发光（CL）和生物发光（NL）等，而近年来发展最快的是有机薄膜电致发光（OEL）。1987 年 C.W.Tang 等将 8-羟基喹啉铝（AlQ 或 AlQ₃）用于有机发光器件的制备，推动了金属有机配合物发光材料的研制。1990 年 J.H.Burroughes 等采用 PPV（聚次苯基-乙烯撑）成功地制备出有机发光二极管，在有机聚合物发光器件的研制中取得了开拓性进展。

§ 1 有机电致发光材料

从分子结构上可以将有机电致发光材料分为有机小分子、有机高分子（聚合物）、金属配合物和稀土配合物四类。这四类发光材料无论是在发光机理、物理和化学性能上，还是在应用上都各自具有特点，因而有不同的应用背景。下面将分别加以介绍。

1.1 有机小分子电致发光材料

用于电致发光的有机小分子具有化学修饰性强，选择范围广，易于提纯，有机染料荧光量子效率高，可以产生红、绿、蓝、黄等各种颜色的发射峰等优点。其中，各种颜色的有机染料是最重要的发光材料。由于大多数有机染料在固态时存在浓度猝灭等问题，导致发射峰宽变或红移，所以一般将它们以低浓度的方式掺杂在具有某种载流子性质的主体中。有机小分子发光材料种类繁多，除了用作各种荧光材料外，还广泛用作有机发光器件的电子或空穴传输介质。有机小分子结构中多带有共轭杂环及各种生色团，如二唑衍生物、三苯基胺衍生物、蒽衍生物、芘衍生物以及 1, 3-丁二烯衍生物等。图 2-1 为几种较有特色的有机小分子发光材料。

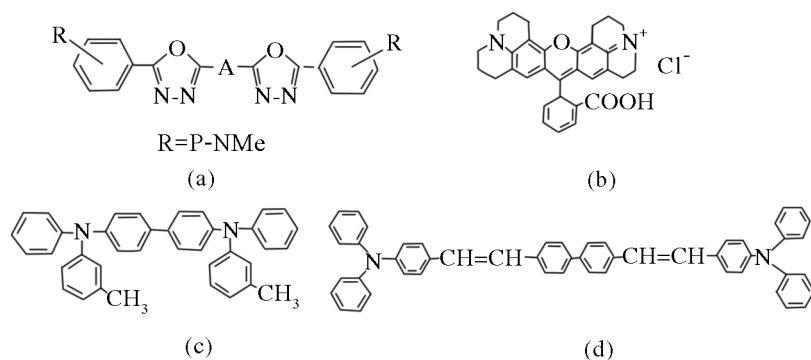


图 2-1 有机小分子发光材料

图 2-1 (a) 所示的化合物为噁二唑类衍生物。当官能团 A 分别为邻、间、对位取代的苯环时，化合物的共轭度有所不同，其发光颜色从紫色变到蓝色。噁二唑类衍生物成膜稳定，用其作为发光材料的器件亮度可达 1000 cd/m^2 以上，是一种比较理想的蓝光材料。

图 2-1 (b) 所示化合物俗称罗丹明 101，它是在罗丹明 B 的基础上通过两个氨基氮原子各自固定在两个环上。其荧光量子产率可达 100%，而且其荧光不受温度影响。若将阴离子（如 Cl^- ）换成较大的阴离子如 $GaCl_4^-$ 、 $InCl_4^-$ 、 $TaCl_4^-$ 等可以增加正负离子的共价性而改善蒸发性能。它属于离子缔合物。

图 2-1 (c) 所示化合物为 2-甲基-4-苯基联苯二胺，或三苯基胺衍生物（triphenyl-diamine derivative），简称 TPD。这类化合物的结构易于调整，通过引入烯键、苯环等不饱和基团及各种生色团，改变其共轭度，可使化合物光电特性发生变化。当延长其共轭度成为图 2-1 (d) 所示的化合物时，便成了发射蓝绿色光的有机材料。

有机小分子材料具有良好的成膜性、较高的载流子迁移率以及较好的热稳定性，但发光亮度不如金属配合物，且易发生重结晶，导致器件稳定性下降。所以，人们逐渐将注意力转向具有稳定结构的大分子聚合物和金属配合物，以期提高器件的稳定性及发光亮度。

1.2 有机高分子电致发光材料

有机小分子电致发光材料的开发仍在进行，但小分子普遍的结晶现象降低了 OEL 器件的寿命。同时，有机小分子在 OEL 材料的成膜方式主要靠真空蒸镀。为提高发光效率大多采用多层结构，这对器件的装配带来了困难，要实现大面积显示会有较高的成本。许多研究者把兴趣转向具有优良物理特性的聚合物。聚合物具有绕曲性，易加工成形，不易结晶，玻璃化温度较高，热稳定性较好，同时链状共轭聚合物是一维结构，其能带系数值与可见光能量相当。可溶性聚合物又具有优良的机械性能和良好的成膜性，因而较易实现大面积显示。另外，采用聚合物制作 EL 器件工艺简单，不需要复杂的设备，因而有可能降低器件制作成本。构成这些聚合物的电致发光基团组合形成的各种电致发光聚合物，链的形状大致有主链共轭型、共轭主链被阻隔型、侧链挂接型、小分子掺杂聚合物型等。最常用的有机高分子发光材料有共轭聚合物和稀土高分子聚合物两类。自 1990 年 Burroughes

等报道采用高聚物 PPV 成功地制备出电致发光二极管以来, 短短十年中, 此领域发展十分迅速。目前已报道的高聚物发光材料的发光范围已覆盖了整个可见光区, 用其制备的发光器件已接近商业化水平。

1.2.1 共轭聚合物电致发光材料

如图 2-2 所示, 共轭聚合物中存在由碳原子等的 P_z 轨道相互重叠形成的大 π 键, 具有

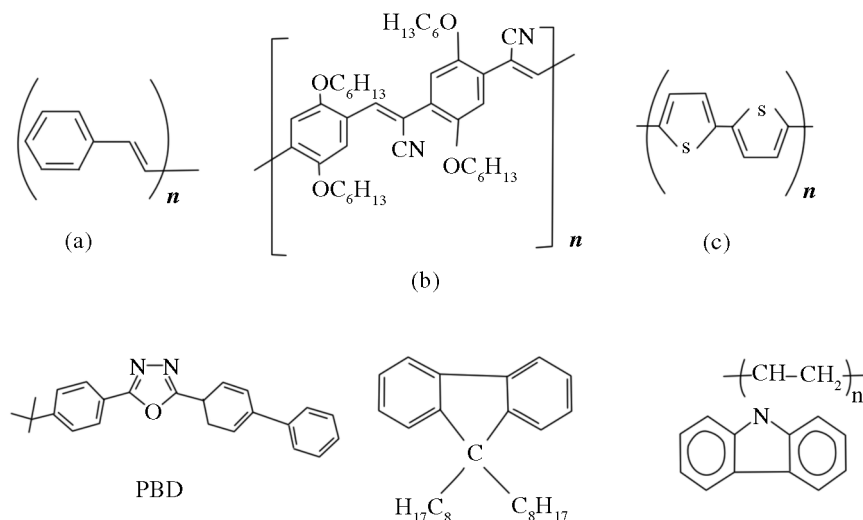


图 2-2 几种典型的共轭聚合物发光材料的分子结构

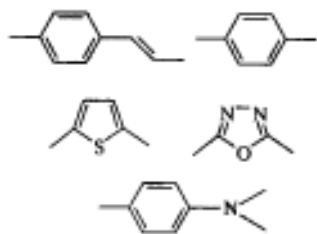


图 2-3 聚合物中 π 共轭的电致发光基团

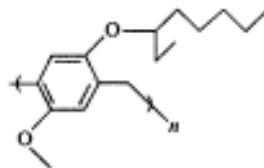


图 2-4 MEH-PPV 的分子结构

与半导体相似的能带结构, 可以用作有机发光器件的发光材料或空穴 (电子) 传输层。以下是几种类型的共轭聚合物发光材料:

(1) 聚对苯乙炔 (PPV) (见图 2-2 (a))。1990 年, Burroughes 等用 PPV 制备的发光二极管, 得到了直流驱动偏压小于 14 V 的黄绿光 (551 nm) 输出, 能带宽约 2.2 eV, 其量子效率为 0.05%, PPV 及其衍生物是最早用于电致发光的高聚物, 也是目前共轭聚合物电致发光研究的重点。聚合物中常见的 π 共轭的电致发光基团如图 2-3 所示。PPV 是一种典型的线状共轭高分子, 具有很强的电致发光功能, 可形成高质量薄膜。目前已开发出

许多 PPV 衍生物。没有取代基的完全共轭聚合物是不可溶的,一旦形成很难加工。但是通过在聚合物骨架上加上弹性的侧链,可使芳香基的共轭聚合物具有加工性;弹性侧链也使聚合物骨架的空间位阻增大,所以加入合适的侧链可以控制有效共轭度,这样就可以决定聚合物的颜色,人们对 PPV 的研究,主要集中在聚合物的侧链上进行一些修饰,或者形成部分共轭共聚物。这样既能通过聚合物的溶解性,又可以改变发光颜色。如在苯环上引入烷氧基,可以引起红移改变发光颜色,形成溶于氯仿的聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)]对苯乙炔 MEH-PPV (图 2-4), 发光波长 591 nm, 量子效率大大增加。PPV 一般都是用可溶性的前驱聚合物合成。含 CN 基的 PPV 类聚合物电子亲和力较高,用它作为发光层的 LEDs, 其电子注入与阴极分别用 Ca 和 Al 所得到的量子效率是相似的,无明显差别;在次乙基上引入 CF_3 基团的这种聚合物是很好的电子传输材料;在 $\text{C}=\text{C}$ 键上接强吸电子基团的一 SO_2CF_3 聚合物光致发光的最大波长相当于一 CN 取代的类似聚合物大幅度向长波长方向移动。由于 PPV 以空穴导电为主,因而在 EL 装置中,它不仅可作为发光层材料,而且可作为多层结构的载流子传输层。例如,1994 年,Greenham 等合成了分子量为 4000 的聚苯乙烯衍生物 CN-PPV (图 2-2 (b)), 用其制备的 LED 发射红光,量子效率为 4%。随着电子亲和能的增加,可以降低电子注入势垒,所以对聚合物进行适当的化学修饰,可以得到发光颜色和发光性能不同的 EL 材料。S.DoI 等人研究了同种类型的取代基 R 的链长对烷氧基取代的 PPV(ROPPV)的影响。他们发现器件的电致发光强度先是随着链长的增加而提高,当 R 基为 10 个 C 的正烷基时最大,而后随着链长的增加而降低。最近 Z.K.Chen 等将硅烷基引入 PPV 的侧链中,改变了 σ 键和 π 键的分布,有效地限制了聚合物链上的电子分布,实现了高的量子效率,并且溶解性、成膜性好。

(2) 聚噻吩及其衍生物。聚噻吩(图 2-2 (c))及其衍生物是除 PPV 外研究较多的一类杂环聚合物电致发光材料,近年来被用作聚合物发光二极管 (polymer light-emitting diode, PLED) 材料。以噻吩为骨架的聚合物由于容易通过侧链修饰来调节电子能级,并且导致不同的空间构型,而带来意外的电子性质,因而很受关注。聚(3-烷基噻吩)(P₃AT)发红橙光,并且随着烷基链的增长,发光强度增加。因为长的烷基侧链使链间距变长,从而将载流子限制在主链上,提高了辐射的复合几率。

(3) 聚噻二唑 (PPBD)。噻二唑(又称重氮基噻唑衍生物, PBD 见图 2-2 (d))是一类性能优良的电子传输材料,具有噻二唑结构单元的聚合物具有良好的热稳定性和较高的玻璃化温度,因此,人们开始将 PBD 作为主链或侧链合成 PPBD 聚合物电致发光材料。

(4) 聚烷基芴 (PFO) 是另一类研究较多的共轭聚合物 (图 2-2 (e))。聚烷基芴在普通有机溶剂中有极好的溶解性,并且在较低的温度下可熔融加工,其能带隙一般大于 290 eV,作为蓝光二极管材料很受重视。Dow 化学公司对芴的均聚物和共聚物有广泛的研究。他们研究出一种发绿光的芴共聚物,用它制备双层 LEDs,其发光效率可达 779 lm/W。

(5) 聚乙烯基咔唑 (PVK) (图 2-2 (f))也是一种典型的光导体。由于咔唑侧基的存在,使它有很强的空穴传输功能,因此在 EL 器件中,常被用作空穴传输层。这种空穴传输材料,一方面降低了小分子 EL 材料的结晶性,提高了器件的寿命,同时增加了电子-空穴复合的机会,因而提高了发光效率。

(6) 聚对亚苯 (PPP) 是另一类发蓝光的共轭聚合物。它比较稳定,能带间隙 3 eV。

符合发蓝光的要求，是发射蓝光的重要材料。

值得注意的是，有机发光器件采用大分子聚合物材料并非排斥小分子材料。实际上，聚合物发光器件常需要添加一些小分子材料，例如，采用染料掺杂的方法来调节发光的颜色。另外，由于聚合物材料一般只传输空穴而阻挡电子，因而常需要在器件中加入起电子传输作用的有机小分子，以提高电子、空穴的传输和复合效率。

1.2.2 稀土高分子聚合物电致发光材料

1963 年，Wolff 等研究了 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ 在聚甲基丙烯酸酯中的荧光和激光特性，开创了稀土高分子研究领域。近年来，稀土高分子化合物又成为发光材料研究的热点。稀土离子与含吡啶基、戊二酮基、羧基、磺酸基的高分子配位，可制成含 Eu^{3+} 或 Tb^{3+} 的稀土高分子发光材料，前者可产生 613 nm 的红色荧光，后者则发射 545 nm 的绿色荧光。此外， Eu^{2+} 与含冠醚的高分子配体作用，可获得绛蓝色荧光材料。

1.3 金属配合物电致发光材料

金属配合物介于有机物与无机物之间，既具有有机物的高荧光量子效率的优点，又有无机物的稳定性好的特点，因此被认为是最有应用前景的一类发光材料。许多金属配合物在溶液中有高效的荧光量子产率，而在固体中的荧光却弱得多，这主要是因为溶液中溶剂分子可以充当配体，满足配位数的要求。而在固体中，由于配位数并不饱和，所以稳定性差，在真空蒸镀时容易分解。因此用于电致发光的金属配合物要求金属配位数应当饱和。常用的金属离子有周期表中第 II 主族元素如 Be^{2+} 、 Zn^{2+} （配位数为 4）和第 III 主族元素如 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} （配位数为 6）以及稀土元素如 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} （配位数为 8 或 9）。

1.3.1 8-羟基喹啉类金属配合物

8-羟基喹啉类金属配合物的分子结构如图 2-5 所示，其中最典型的是金属 $\text{M}=\text{Al}$ 的 8-羟基喹啉铝 AlQ_3 是 Kodak 公司最早提出的用在 OLED 中作为电致发光层材料的物质，由于它的玻璃化温度 T_g 相当高（175℃），本身又具有电子传输性，可以用真空蒸镀法生成很好的无瑕疵的薄膜等优点，一直为研究有机电致发光器件的学术界和工业界所使用。

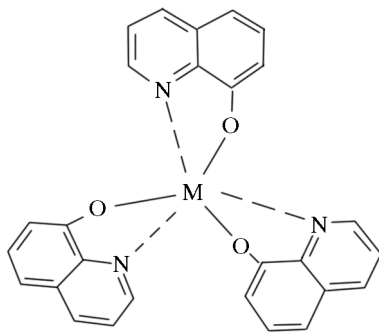


图 2-5 8-羟基喹啉类金属配合物分子结构式

AlQ 在二甲基酰胺 (DMF) 溶液中的光致发光效率约为 11%，在室温下它的固体光致发光效率约为 32%，它的电子迁移率大约为 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{V.s}$ ，虽只有空穴传输材料迁移率 (约 $10^{-3} \text{cm}^2/\text{V.s}$) 的 1/100 左右，不能算一个很好的发光材料和电子传输材料，但是 AlQ 本身介于有机物和无机物之间，可以说是一种稳定的金属配合物化合物，将它夹在阴极 (金属材料) 与空穴传输层 (有机物) 之间，有助于缓解有机物/无机物界面断裂现象。并且从 AlQ 单晶的 X 衍射分析数据看，它的分子立体形状很像一个圆球。从分子设计的角度考虑，它有利于防止与在界面上的有机分子靠近而形成复合物 (exciplex) 或者电荷转移络合物 (charge transfer complex)。AlQ 器件的优点是它的稳定性非常好，用 10 V 的驱动电压，在 100cd/m^2 的亮度操作下，其发光器件的寿命已超过 5000 小时。

AlQ 几乎满足了有机电致发光器件对材料的所有要求，因此是一种难得的 EL 材料。人们由此希望在 AlQ 的基础上作出进一步的修饰和改变，以便获得性能更好或同等性能的其它颜色的器件。

从配体 8-羟基喹啉的半经验分子轨道计算来看，C-5、C-7 位被推电子基团 (如 Me^- , F^- , Cl^-) 所取代，则配合物的吸收波长蓝移，在 C-4 和 C-2 位被推电子基团所取代，则配合物的吸收波长发生红移。若 C-5 位被 CN 基取代，则配合物的吸收波长发生红移。因此，Kodak 公司用一个在 C-2 位上有甲基取代的 8-羟基喹啉作为配体，通过氧原子形成二分子型的配合物 $(\text{QAl})_2\text{O}$ (如图 2-6)，可以得到蓝色的发光器件，但是这种配合物不如 AlQ 稳定。因为其中三价的铝离子还有一个空位，即配位数未饱和，会引起反应。另外一种比较稳定的发蓝光的配合物是 $\text{Q}_2\text{A-OAr}$ (如图 2-7)，它使中间本来空出来的配位位置，用 2,5-二甲苯酚来满足，这样可以保护铝离子，使其不被外来的亲核试剂所破坏以增加稳定性。

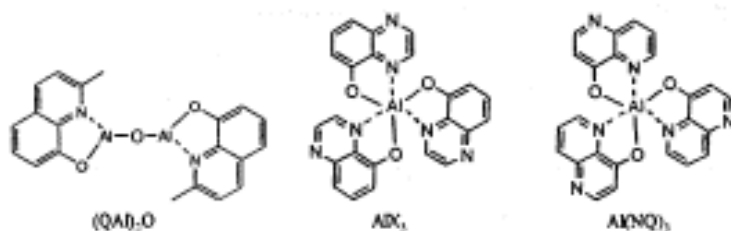


图 2-6 几种 Al 与 8-羟基喹啉衍生物形成的配合物的分子结构式

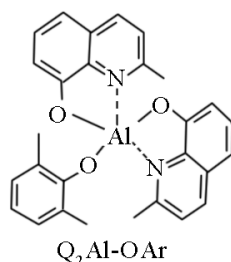


图 2-7 $\text{Q}_2\text{A-OAr}$ 的分子结构式

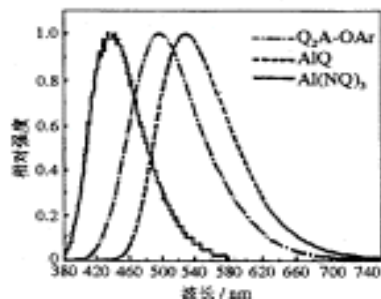


图 2-8 $\text{Al}(\text{NQ})_3$ 、AlQ 和 $\text{Q}_2\text{A-OAr}$ 的光致发光光谱比较

当将配体 8-羟基喹啉环化学修饰成为 NQ(4-hydroxy-1,5-naphthyridine) 或 X (5-hydroxyquinoxaline), 合成配合物 $\text{Al}(\text{NQ})_3$ 和 AlX_3 (如图 2-6), 前者的光致发光的峰位波长在 440 nm, 比 AlQ 蓝移了 90 nm, 而 AlX_3 的光致发光波长在 580 nm, 峰位比 AlQ 红移了 50 nm。图 2-8 为 $\text{Al}(\text{NQ})_3$ 、AlQ 和 $\text{Q}_2\text{A}-\text{OAr}$ 的光致发光光谱比较。

当用金属离子 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Sc^{3+} 与 8-羟基喹啉配位生成配合物用于电致发光时发现: ① GaQ 在膜上光致发光效率只有 AlQ 的 25%, 但前者的电致发光效率高出后者近一倍。GaQ 是更好的电致发光材料。②随着原子序数增加, 发射波长向长波长方向移动, AlQ、GaQ、InQ 的波长分别为 532、545、558 nm。

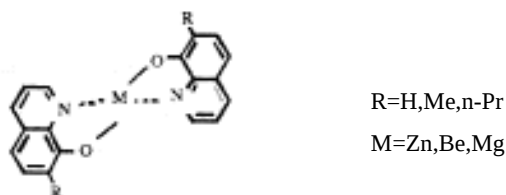


图 2-9 二价金属与 8-羟基喹啉形成金属配合物的分子结构式

日本 Sanyo 公司也报道了类似 AlQ 的 EL 发光配合物, 其分子结构如图 2-9 所示。其中 7 位的取代基包括氢、甲基、正丙基等, 金属离子 M 有 Zn、Mg、Be。这些发光体的亮度在 3000 cd/m^2 左右, 颜色各不相同, 有绿色也有黄色。其中最亮的是 $\text{ZnQ}_2(\text{R}=\text{H})$, 它的亮度达到 16200 cd/m^2 。

1.3.2 10-羟基苯并喹啉类配合物

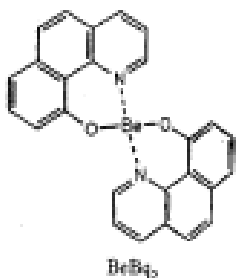


图 2-10 BeBq_2 的分子结构式

1993 年日本的 Hamada 首先报道了用铍的配合物 BeBq_2 (图 2-10) 作为 EL 的发光层材料由其组装的一个双杂 A 型双层结构的器件, 最大发光波长在 516 nm, 发光效率可达到 3.5 lm/W 。如果用星型爆炸物 m-TDATA 作为空穴注入层, 在该器件结构中, 其 EL 亮度可高达 18000 cd/m^2 。当用 rubrene 掺杂在 TPD 中, 则器件的寿命长达 15000 小时。尽管该材料的 EL 特性是可观的, 但是由于 Be 为贵金属, 且毒性大, 对环境保护不利, 因此其应用价值不大。

1.3.3 Schiff 碱类金属配合物

从以 AlQ 为代表的一类材料，人们看到金属配合物的共同优点：即易于升华精制，玻璃化温度高，不易与载流子传输层的界面形成激基复合物等。因此在寻找蓝色 EL 材料中，人们也试图利用金属配合物来克服有机小分子材料易与载流子传输层形成激基复合物或易于析出结晶等缺点。除了上述的对 AlQ 进行修饰，其发射峰蓝移外，金属—甲亚基胺系列配合物（图 2-11）的蓝色电致发光也被系统地研究了。

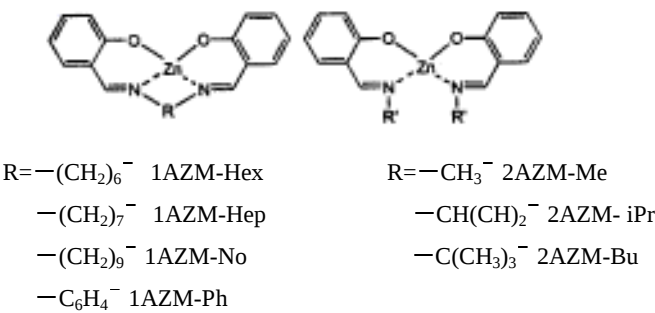


图 2-11 甲亚基胺金属配合物的分子结构（a）1:1 型；（b）1:2 型

1:1 和 1:2 型配合物满足了电荷平衡与配位数饱和两个必要条件，可以得到一个非常纯的荧光固体，且能制备性能良好的非晶态薄膜。它们的熔点及光致发光峰列于表 2-1 中。

表 2-1 Zn-甲亚胺配合物的熔点及发光特性

配合物	熔点 °C	PL 峰 (nm)	EL			
			发光峰 (nm)	发光色	最大发光亮度 (cd/m ²)	
1AZM-ph	373*	571	583	黄	930	
1AZM-Hex	366*	461	462	蓝	1460	
1AZM-Hep	247	459	458	蓝	980	
1AZM-No	245	463	459	蓝	804	
2AZM-Me	261	432	470	蓝	420	
2AZM-iPr	232	427	465	蓝	490	
2AZM-Bu	149	424	—	—	—	

* 分解温度

按照 DL-A 型二层结构组成的器件, 从它的 EL 特点可以看到, 1:1 配合物的发光亮度普遍高于 1:2 配合物。其中以 $R=(CH_2)_6$ 配合物的发光效果最佳。

从这一系列配合物的研究中可以总结, 要达到高的 EL 效率, 分子的结构应向 AlQ 那样呈内络盐形式, 并有适度的极性。能否得到高荧光效率的固态化合物也是一个关键。由于 Zn-甲亚基胺配合物都具有较高的熔点, 因而有助于提高 EL 器件的耐热性和稳定性。

1.3.4 羟基苯并噻唑(恶唑)类配合物

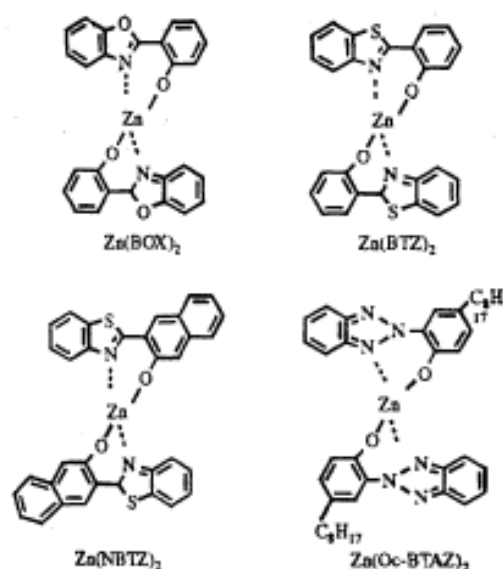


图 2-12 几种 Zn 配合物的分子结构式

新的羟基苯并噻唑(恶唑)类配合物 $Zn(BTZ)_2$, $Zn(NBTZ)_2$, $Zn(Oc-BTAZ)_2$ 及 $Zn(BOX)_2$ (图 2-12) 也可以用作 EL 发光材料。这四种配合物都显示了很强的荧光, 并且可以通过真空蒸镀形成非常好的无结晶薄膜。在一个通常的二层结构中,

A: ITO/TPD(50 nm)/Zn-配合物(50 nm)/MgIn(200 nm)

B: ITO/Zn-配合物(50 nm)/OXD-(P-NMe₂)(50 nm)/MgIn(200 nm)下组装的器件, 其光致发光和电致发光的性能列于表 2-2, 其中以 $Zn(BTZ)_2$ 的亮度最高, 并且其发光谱带宽, 接近白色发光, 这主要归因于它的优良电子传输性和很高的注入效率。它是一种新型的 RGB (red-green-blue) 发光材料, 对于有机 EL 器件应用于全色显示和背照明极其有意义。

表 2-2 四种 Zn-配合物的光致发光和电致发光特性

器件 结构	配合物	EL					
		PL 峰位 (nm)	峰位 (nm)	半峰宽 (nm)	颜色	最大亮度 (cd/m ²)	电压 (V)
A	Zn (BTZ) ₂	486,524	486,524	157	白绿色	10190	8
A	Zn (NBTZ) ₂	594	592	115	橙色	1838	16
B	Zn (Oc-BTAZ) ₂	533	533	113	绿色	144	25
A	Zn (BOX) ₂	478	446	112	蓝色	1039	13

Zn(NBTZ)₂ 和 Zn(BOX)₂ 都获得了较高的 EL 发光亮度（超过 1000 cd/m²），它们都表现出较好的电子传输性。与此相反，在一个 A 型结构器件条件下，未能得到 EL 发光。但在 B 型结构下，可以得到绿色发光。这主要说明了它不具有电子传输趋向。这与通常了解的金属配合物几乎都具有电子传输性不相符，是一个特例。

1.3.5 羟基黄酮类配合物

上面介绍的配合物都是由金属-氧共价键和金属-氮配位键来联系着金属与配体，从而形成金属配合物的。这一节将介绍氧-氧配位型配合物，它们也可用作电致发光材料。

图 2-13，显示了 4 种该类配合物的结构式，当这些配合物被作为发光层材料来研究时，

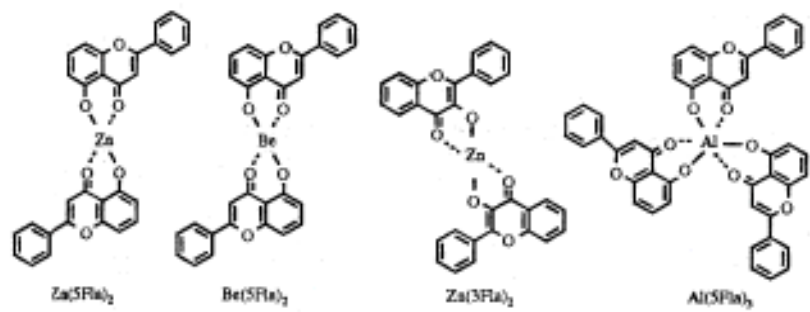


图 2-13 羟基黄酮衍生物的金属配合物分子结构式

其器件的结构组成为：ITO/TPD(50nm)/金属配合物(50 nm)/MgAg。它们的光致发光和电致发光特性列于表 2-3。这些配合物几乎都是发橙黄色光。

表 2-3 羟基黄酮衍生物的金属配合物的发光特性

发光材料	PL (nm)	EL (nm)	启亮电压 (V)	最大 EL 发光亮度 (cd/m ₂)
Al (5Fla) ₃	556	598	4.0	1276 (10V)
Zn (5Fla) ₂	568	591	4.2	878 (9V)
Be (5Fla) ₂	554	559	2.4	1900 (7V)
Zn (5Fla) ₂	弱	607	6.2	186 (12V)

Al(5Fla)₃ 的发光亮度比起 AlQ 来要低的多。这主要归因于其较低的光致发光强度。这里引入注目的配合物是 Be(5Fla)₂，尽管它的 PL 效率低，但与另外三种配合物比较，它具有最高的发光亮度和最低的启亮电压，这说明 Be (5Fla)₂ 可能具有非常好的电子传输能力，因此 Be(5Fla)₂ 又被作为电子传输材料进行了研究。在一个三层结构的器件中 m-TDATA 被用作空穴传输层材料，发光层由掺了 5% 的 rubrene 的 NPD 二胺体组成，主要是该体系具有很高的 EL 效率和稳定性。Be(5Fla)₂、AlQ、Zn(5Fla)₂、BeBq₂ 分别作为电子传输层材料以便比较。结果如表 2-4 所示。以 Be(5Fla)₂ 作为电子传输层的器件电压降到 2.4 V，并且在低电压下（1~3 V），器件是稳定的，且获得无噪声电流。因此，该材料在低电压下扮演了一个好的电子传输层的角色。另外由于 Be(5Fla)₂ 和 MgIn 之间的电子注入势垒（0.5 eV）要小于 AlQ/MgIn(0.8 eV)和 BeBq₂/MgIn(0.8 eV)，这也降低了启亮电压。由此可以看到金属配合物 Be(5Fla)₂ 是一个非常好的电子传输材料。在 EL 研究中，金属配合物不但可以作为好的发光材料，也可以作为好的载流子传输材料。

表 2-4 金属配合物作为电子传输层所组成器件的 EL 发光特性

电子传输材料	EL (nm)	启亮电压 (V)	最大发光亮度 (cd/m ²)
Be (5Fla) ₂	559	2.4	10670 (10V)
BeBq ₂	553	2.8	44000 (10V)
AlQ	556	3.6	29200 (14V)
Zn (BTZ) ₂	559	3.5	10090 (12V)

1.4 稀土配合物电致发光材料

目前, 稀土材料的电致发光器件在性能上远远不及以其它有机材料为发光物质的电致发光器件, 之所以仍然要研究稀土材料的电致发光, 乃因为稀土材料的发光有其独特之处: 首先, 无论是有机小分子还是高分子材料, 它们的发光峰都比较宽, 导致色纯度不好, 而稀土配合物的发光峰很窄 (一般只有 $10\sim 20\text{ nm}$), 色纯度很高, 更有利于制作单色光显示器, 荧光寿命长 ($10^{-2}\sim 10^{-6}\text{ s}$), 具有特征发射等特点。有机小分子 EL 用于材料显示器, RGB 三基色需滤光片或其它方法得到, 从而有一定的光浪费。稀土化合物就因其高量子效率和小于 10 nm 的窄带发射, 广泛应用于三基色的荧光灯, 彩色显示器的磷光体以及激光染料, 将它应用于有机 EL 器件也具有实际意义。其次, 基于有机荧光发光材料的有机 EL 器件受到自旋统计限制, 其最大内量子效率不超过 25%, 相比之下, 稀土配合物发光过程是由有机配体的激发单重态经系间窜跃到激发三重态, 再将能量传递给稀土离子使 4f 电子受到激发, 当它们回到基态时放出相应的辐射光波, 所以对 25% 内量子效率的限制不复存在, 从理论上讲, 内量子效率可达 100%。因此设计、合成和开发稀土配合物使其潜在的优势发挥出来, 也是研究有机 EL 发光材料的方向之一。稀土配合物作为一类光学活性物质, 特别是作为高效发光物质早就被人们所认识。早在 1942 年, Weissman 就提出, 紫外光激发稀土有机配合物, 通过有效的分子内能量传递, 可将有机配体激发态的能量传递给稀土离子的发射能级, 从而极大地提高稀土离子的特征荧光发射。近年来, 关于稀土配合物发光机制的研究在不断深入。

大多数稀土发光配合物属于中心离子发光型配合物, 在稀土电致发光材料的研究中应用最多的是发绿光的铽配合物和发红光的镝配合物, 因为其发光光谱带窄、发光亮度高而引起人们浓厚的兴趣。还有其它一些稀土配合物也被研究应用在电致发光中。

从配位化学的角度来看, 稀土离子倾向于多配位, 除了满足电荷平衡的有机负离子做第一配体外, 一般还有满足多配位数的第二配体。在电致发光的稀土配合物中第一配体大都为 β -二酮体系, 第二配体可以是溶剂分子或者是中性的有机分子, 当用一种配位能力比溶剂分子强的中性配体取代溶剂分子时, 有时可以提高配位化合物的荧光强度。另外, 第二配体的加入通常可以降低配合物的极性, 从而提高其挥发性以满足电致发光的需求。下面就以稀土铽配合物、稀土镝配合物和其它稀土配合物三类发光材料作一介绍。

1.4.1 稀土铽配合物

第一次把稀土配合物材料用于电致发光研究的是日本 Kido 小组, 他们将 $\text{Tb}(\text{acac})_3$ (图 2-14) 配合物作为发光层与 TPD 空穴传输层一起组成双层 EL 器件。结果得到了纯的铽 Tb 离子的特征发射谱带, 其最强峰在 545 nm 处, 对应于 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁过程, 半峰宽仅为 10 nm , 表现为纯的绿色发光 (图 2-15)。尽管当时亮度只有 7 cd/m^2 , 却使人们看到了将稀土配合物用在 EL 器件上的可行性。从此许多研究小组都开始了稀土配合物电致发光材料的研究。若加入第二配体, 如 1,10-邻菲罗啉(Phen), 不仅满足了铽离子多配位数的要求, 还提高了配合物的稳定性, 在器件结构为 $\text{ITO/PVK/Tb}(\text{acac})_3\text{Phen/Al}$ 中, 最大亮度为 210 cd/m^2 。

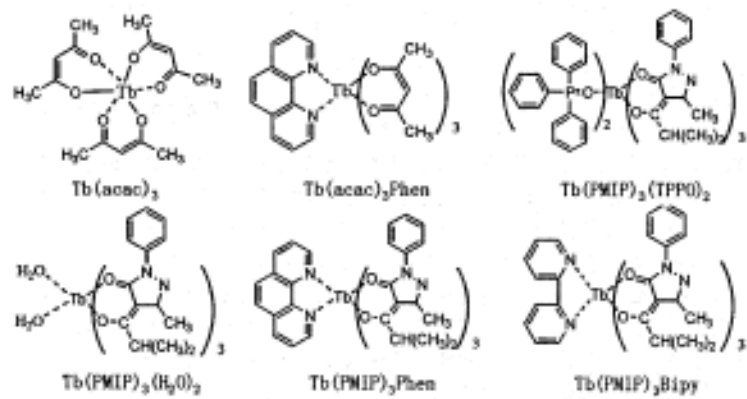


图 2-14 几种铽配合物的分子结构式

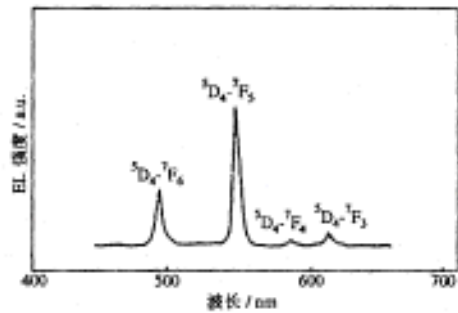


图 2-15 ITO/TPD/Tb(acac)₃/Al 的电致发光光谱

一个由 ITO/TPD/Tb(PMIP)₃(TPPO)₂/AlQ/Al 组成的三层器件其最大亮度可达到 920 cd/m² (18 V)，流明效率为 0.51 lm/W。当加入 LiF 作为电子注入层，则亮度提高到 2500 cd/m²，流明效率为 0.63 lm/W (图 2-16)。研究还发现，有机薄膜层的厚度以及器件的结构对器件性能尤其是电致发光光谱有很大影响。

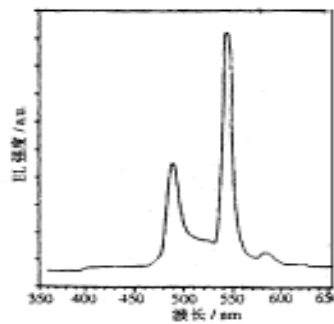


图 2-16 ITO/TPD/Tb(PMIP)₃(TPPO)₂/AlQ/Al 器件的电致发光光谱

众所周知, 由于稀土离子倾向于多配位, 第二配体的作用也很重要。不同的第二配体不仅影响配合物的光致发光效率, 还影响电致发光效率。

此外, 改变传输层也可改变 Tb 配合物的 EL 发光性能。将 PVK 作为空穴传输层, 用旋涂的方法制备成均匀的非晶态薄膜, 再在其上蒸镀 $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{Phen}$ 配合物和阴极。此器件可得到纯的 Tb 离子的特征发射谱。也就是说, PVK 作为空穴传输层材料比 TPD 具有更好的空穴传输性, 并且更有效地阻挡了来自 Tb 配合物的电子, 使电子和空穴为人们所期望的在发光层复合产生了 Tb 的特征发光。铽离子与羧酸负离子形成的配合物虽然不能蒸发, 但可以掺杂在 PVK 中旋涂制成器件。例如 Edards 等制成的器件: ITO/PVK: $\text{Tb}(\text{MeBB})_3\text{PBD}/\text{Ca}/\text{Al}$, 得到最大亮度为 7 cd/m^2 , 而用 $\text{Tb}(\text{MeOBB})_3$ 掺杂得到亮度只有 0.7 cd/m^2 。

1.4.2 稀土铕配合物

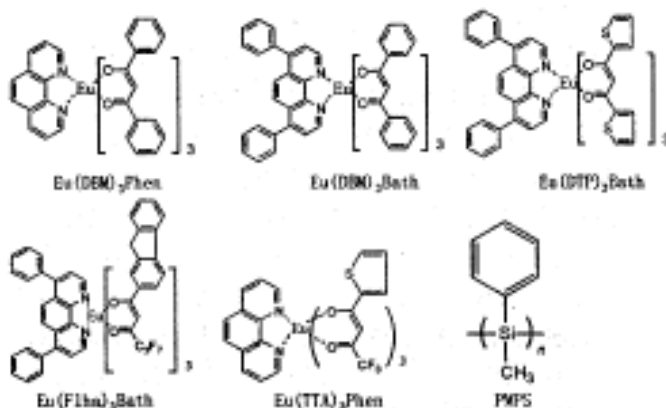


图 2-17 几种铕配合物以及 PMPS 的分子结构

稀土铕配合物的发射主要来自于铕离子的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的特征发射, 其发光波长为 617 nm 左右, 是一个纯的红色发光物质。在有机 EL 发光材料中, 红色发光物质最缺乏, 主要原因是对应于红色发光的跃迁都是能隙较小的跃迁, 很难与载流子的传输层的能量匹配, 因而不能有效地使电子和空穴在发光区复合。目前在有机 RGB 显示材料中红色发光材料被认为是最薄弱的一环。由于稀土铕配合物的高 PL 效率的红色窄带发射, 一直引起人们的研究兴趣, 但其稳定性和亮度还得不到显著的改善。

Kido 在 90 年代初进行了有关的探讨, 得到了特征的稀土铕离子的有机电致发光器件。经过近十年的不懈的研究, 发光亮度由铕的二元配合物的 0.37 cd/m^2 , 提高到铕的三元配合物 $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen}$ (图 2-17) 的 460 cd/m^2 。当优化器件结构并应用 Phen 的衍生物 4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉(Bath)作第二配体, 发光亮度可以提高到 820 cd/m^2 。由此可见, 提高稀土铕配合物的红色电致发光效率的途径之一就是对配合物中第一和第二配体进行化学修饰, 合成新的可挥发的、稳定的、具有好的载流子传输性质和高光电效率的铕配合物。

1.4.3 其它稀土配合物

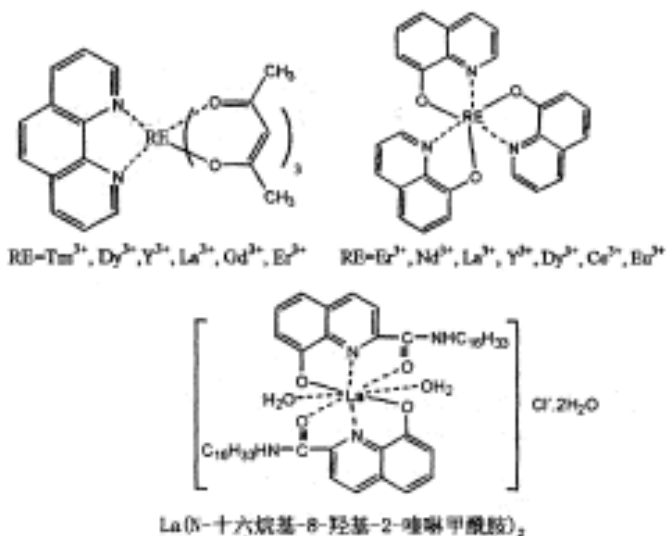


图 2-18 其它用于有机 EL 发光的稀土配合物分子结构式

除了铈和铽的配合物, 其它稀土离子也有丰富的 4f 能级, 若选择合适的稀土离子和合适的配体, 能够发射出不同颜色的光谱。李文连小组将铥配合物 $\text{Tm}(\text{acac})_3\text{Phen}$ (图 2-18) 用于电致发光, 在结构为 ITO/PVK/ $\text{Tm}(\text{acac})_3\text{Phen}/\text{Al}$ 的双层器件中, 得到了铥离子的蓝色发射谱带, 主发射峰 482 nm 对应于 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁过程, 弱发射峰 650 nm 对应于 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 的跃迁过程, 半峰宽仅为 10 nm, 在 16V 得到最大亮度为 6 cd/m^2 ; 利用 Dy^{3+} 配合物中 Dy^{3+} 的黄和蓝光发射制备出白光的电致发光器件。Curry 等还发现 $\text{Er}(\text{8-羟基喹啉})_3$ 不仅可获得 1.5 微米的近红外的光致发光, 还可以作为发光层和电子传输层, 在与空穴传输层的 TPD 构成双层 EL 器件中得到了从红外到可见区的发射。利用 $\text{Nd}(\text{8-羟基喹啉})_3$ 也得到了 900、1064、1337 nm 的红外电致发光, 这些红外发射也可以应用在通信中。

一些配体发光的稀土配合物, 如 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Lu^{3+} 的配合物, 由于这些离子的 4f 电子排布为全空, 半满以及全满, 它们的配合物因而没有稀土离子的特征可见区荧光, 但可以有强的配体荧光和磷光。若有合适的配体, 这些配体在配位过程中形成了很好的共轭平面, 也有 PL 性质, 它们也可以应用在电致发光的发光材料中, 如 $\text{La}(\text{N-十六烷基-8-羟基-2-喹啉甲酰胺})_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}$, $\text{RE}(\text{8-羟基喹啉})_3$ (其中 $\text{RE}=\text{Ce}^{3+}$ 、 Dy^{3+} 、 Eu^{3+} 或 Er^{3+}) (图 2-18) 也有很好的黄绿色光致发光和电致发光。另外, 稀土配合物还可以应用在载流子的传输材料中, 如 $\text{RE}(\text{acac})_3\text{Phen}$ ($\text{RE}=\text{Y}^{3+}$ 、 La^{3+} 、 Gd^{3+} 和 Er^{3+})。

总之, 稀土配合物的窄带发射对高色纯的显示器件极其有利。使其在电致发光的研究中具有独特的意义。但是目前, 稀土配合物的 EL 器件在性能上远远不及其它小分子有机物和聚合物为发光材料的 EL 器件, 主要是前者器件的稳定性和发光效率没有得到根本的改善。因此, 仍有许多重要的课题需要不断地去研究, 如稀土配合物的化学结构与器件稳

定性的关系、影响稀土配合物在 EL 中发光效率的因素等。相信在不久的将来，稀土配合物发光材料一定会被成功地应用在有机 EL 器件中。

§ 2 有机发光材料的能带结构和发光机制

2.1 有机发光材料的能带结构

制造高效 OLED 的一个重要研究方向是 OLED 的发光机制，而它首先要解决的就是有机发光材料的能带结构。绝大多数有机发光材料都属于有机半导体，它们长程无序，短程有序，分子间的相互作用是范德瓦尔斯力，分子内电子的局域性强，属于非晶固体，这种结构不利于电子的传输。但有机半导体具有光吸收特性，而且其电导率与温度成反比，表明有机半导体也存在能带结构。对于无机半导体材料来说，其结构特征是原子的周期性排列，即长程有序，通过原子轨道的强交换相互作用形成导带和价带，外层电子可在整个晶体中运动，电荷传输比较容易。上述分析表明，不能将无机半导体的能带结构理论直接套用到有机半导体。借用无机半导体的能带理论，可以这样来考虑有机材料的能带结构，在有机半导体材料中，每个分子由多个原子组成，由各原子轨道线性组合形成分子轨道时，轨道的数目不变，但能级发生变化。两个能级相近的原子轨道组合成分子轨道时，总会产生一个能级低于原子轨道的成键轨道和一个能级高于原子轨道的反键轨道。多个成键轨道或反键轨道之间交叠、简并，从而形成了一系列扩展的电子态，即电子能带。其中成键轨道中的最高被占据分子轨道（Highest occupied molecular orbits）简称 HOMO，反键轨道中的最低空轨道即未被占据分子轨道（Lowest unoccupied molecular orbits）简称 LUMO。与无机半导体的能带相比较，可以将有机半导体中的成键轨道比作价带，将反键轨道比作导带，HOMO 则是价带顶，LUMO 是导带底，这就是有机半导体发光材料的能带结构。

2.2 有机物及配合物发光机制

2.2.1 有机物发光机制

有机物发光是有机分子从激发态回到基态时产生的辐射跃迁现象。获得有机分子发光的途径很多，分类也不同。下面以光致发光（PL）为例来说明有机物发光的基本原理。大多数有机物具有偶数电子，基态时电子成对地存在于各分子轨道。根据泡利不相容原理，同一轨道上的两个电子自旋方向相反，所以分子中总的电子自旋为零，这个分子所处的电子能态称为单重基态（ S_0 ）。如果一个分子受到光的辐射使其能量达到一个更高值时，则称这个分子被激发了。被激发后，分子中的电子排布不完全遵从构造原理，这时称分子处于激发态（excited state）。激发态是分子的一种不稳定状态，其能量相对较高。当分子中

的一个电子吸收能量被激发时，通常它的自旋不变，此激发态称为单重激发态（S），按能量不同分别记为 $S_1, S_2, S_3, \dots$ 。如果激发过程中电子发生自旋反转，则此激发态为三重激发态（T），按能量不同分别记为 $T_1, T_2, T_3, \dots$ 。三重激发态的能量一般比单重激发态低。当有机分子在光能（光子）激发下被激发到单重激发态 S 时，经振动能级弛豫到最低单重激发态 S_1 ，然后由 S_1 回到基态 S_0 ，此时辐射出光子产生荧光；或者经由最低三重激发态 T_1 ，即 $S_1 \rightarrow T_1$ 系间窜越，最后产生 $T_1 \rightarrow S_0$ 的电子跃迁，此时辐射出磷光。具体过程如图 2-19 所示。若此发光过程中的激发源是电场，就称之为电致发光。

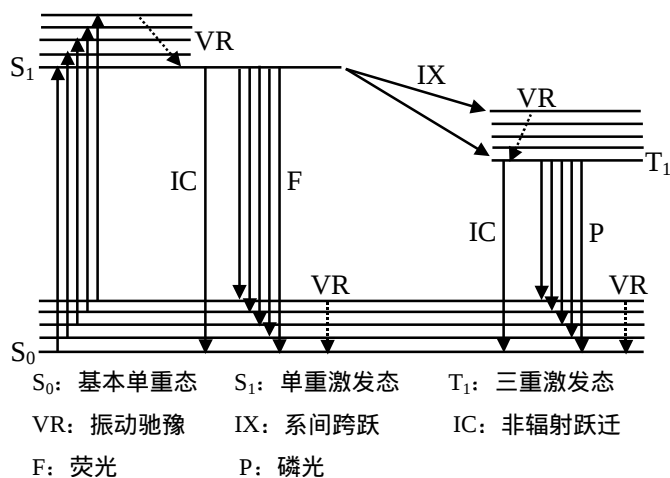


图 2-19 有机分子能级与电子跃迁过程

2.2.2 金属配合物发光机制

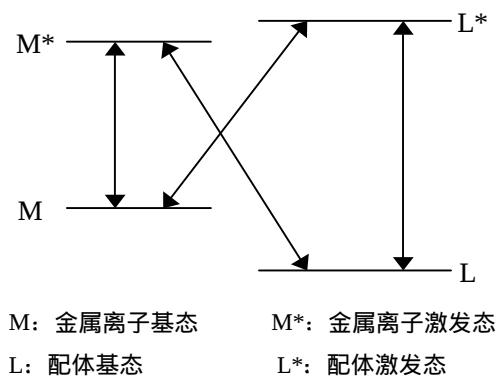


图 2-20 金属配合物的电子跃迁类型

某些金属离子与有机配体形成的配合物具有发光性质，其发光能力与金属离子的电子构型及有机配体的立体结构有关。金属配合物的发光有三种类型：（1） $L^* \rightarrow L$ 发光；（2） $M^* \rightarrow M$ 发光；（3） $M^* \rightarrow L$ 或 $L^* \rightarrow M$ 发光。如图 2-20 所示，其中 M 为金属离子基态， M^* 为金属离子激发态，L 为配体基态， L^* 为配体激发态。

(1) $L^* \rightarrow L$ 发光

这种类型的发光也可称为受金属离子微扰的配体发光。一般 $L^* \rightarrow L$ 跃迁较强, $M^* \rightarrow M$ 跃迁较弱, 其发光光谱基本上只是受到金属离子微扰的配体发光。这种发光在金属配合物中最为常见, 也是最重要的。 $A1q_3$ 的发光就属于 $L^* \rightarrow L$ 发光。

(2) $M^* \rightarrow M$ 发光

这一类型的发光也称为受配体微扰的金属离子特征发光。其发光过程是配合物首先经由配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁激发, 然后通过向金属离子传递能量, 最终导致金属离子发生 $d^* \rightarrow d$ 或 $f^* \rightarrow f$ 跃迁, 即金属离子发光。其发光基本上只是受到配体微扰的金属离子荧光。属于这种发光类型的金属离子都具有未充满的 d 或 f 轨道。

(3) $M^* \rightarrow L$ 或 $L^* \rightarrow M$ 发光

这种类型的发光, 在电子跃迁的过程中发生了电荷转移, 所以也称为电荷转移跃迁发光。这类配合物一般 π 和 π^* 之间的能量差较小, d 轨道分裂较大。电子容易从配体的基态跃迁到金属离子的激发态 ($L \rightarrow M^*$), 或者从金属离子的基态跃迁到配体的激发态 ($M \rightarrow L^*$)。这类配合物中心金属离子一般易被氧化或还原, 并且具有抗磁性。属于这一类型的配合物较少, 最为典型的例子是 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 。

2.3 有机发光材料及配合物发光与其化学结构的关系

2.3.1 有机发光材料结构与发光的关系

有机化合物能否发光以及发光波长、发光效率如何, 很大程度上与其化学结构有关。荧光通常发生在具有较为刚性的平面特别是平面结构和具有大的 π -电子共轭体系的分子中以及取代基中有较多的给电子取代基及最低的单重激发态 S_1 为 π 、 π^* 型。任何有利于提高 π -电子共轭度和平面度的结构改变都将提高荧光效率。当然这些“规则”并不是绝对的, 只不过是人们在科学研究中的一些总结, 但仍具有相当的普遍意义。

(1) 共轭链长度的影响

分子中不饱和双键和芳香环数目不同, π 电子共轭度和分子平面度就不同, 导致发光效率和发光波长也不同。共轭链越长, 离域 π 电子越容易激发, 荧光效率越高, 荧光波长越容易发生向长波长方向红移。如化合物 $Ph(CH=CH)_2Ph$ 变为 $Ph(CH=CH)_3Ph$, 其荧光效率由 0.28 增加到 0.68; 苯变为联苯, 其荧光效率由 0.07 变为 0.18, 荧光波长由 283 nm 红移到 316 nm。

(2) 空间效应的影响

荧光效率高的有机分子, 其空间构型多为刚性平面特别是平面结构, 保证了分子具有稳定的 π -电子共轭体系使由于振动耗散引起的内能转换几率减小。典型的例子是化合物的立体异构现象, 例如反式 1,2-苯乙烯有强烈的荧光, 而顺式异构体则没有。这是因为顺式异构体的原子不处于同一平面, 电子振荡与苯基振动相互耦合, 使能量发生损失。又如, 8-羟基喹啉是一个分析中常用的配位试剂, 荧光量子效率极低, 几乎可以认为不发荧光, 而其与铝离子配位后形成 8-羟基喹啉铝就具有很好的荧光性能, 目前已成为电致发光的明星分子。

(3) 取代基的影响

有机荧光分子除了有生色团（能够发射荧光的基团）外，还常含有一些使荧光红移或增大发光效率的基团，称为助色团。助色团一般为电子给体，如： $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NHR}$ ， $-\text{NR}_2$ ， $-\text{OH}$ ， $-\text{OR}$ ， $-\text{CN}$ 等。助色团中一般都含有 π 孤对电子，且 π 电子云几乎可与芳环上的 π 轨道平行。因而，实际上共享了共轭 π 电子结构，同时也扩大了共轭 π 体系。所以这类化合物的吸收光与发射光的波长都比未被取代的芳香化合物的波长长，且荧光效率高。如苯、苯胺、苯甲醚的荧光效率分别为 0.07%、0.08%、0.29 %。另一类取代基，如 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、重氮基等，虽然也都含有 π 电子，但 π 电子云并不与芳环上的 π -电子共平面，一般荧光较弱。

（4）溶液 pH 值的影响

溶液的 pH 值有时会影响化合物的电离，导致其结构发生变化，而影响其共轭度。如苯胺在 $\text{pH}=7\sim 12$ 的溶液中会发出蓝色荧光，而在 $\text{pH}<3$ 和 $\text{pH}>12$ 的溶液中不产生荧光。这是因为，苯胺在酸性和碱性溶液中形成的苯胺离子， $\text{Ph}-\text{NH}_3^+$ 和 $\text{Ph}-\text{NH}^-$ ，破坏了原有的共轭体系，使荧光消失。

（4） S_1 态的性质

大多数不含 N、O、S 等杂质原子的有机芳香荧光物质的 S_1 态均属 π 、 π^* 型，它们的吸收跃迁消光系数 ϵ 大约位 10^4 数量级，比 $n-\pi^*$ ， $n-\sigma^*$ 跃迁大两个数量级以上，相应的荧光跃迁几率高、强度大、量子效率高。而大多数含 N、O、S 等杂质原子的有机芳香发色团的 S_1 态均属 n 、 π^* 型， $n-\pi^*$ 跃迁属自旋禁阻跃迁， ϵ 一般小于 10^2 ，相应的荧光强度很弱，或不发荧光，但是这种判断只是在某些芳香共轭体系中才适用，并不是具有广泛的普遍意义。

2.3.2 金属配合物结构与发光关系

金属配合物的发光能力，不仅与有机配体的立体结构有关，还与金属离子的电子构型及形成配合物后分子的空间构型有很大关系。

（1）二元金属配合物

具有较强荧光特性的二元金属配合物中，金属离子的电子构型具有比较明显的特点：最外层电子具有与惰性气体原子相同的结构，为抗磁性离子。这类配合物根据其发光类型又可分为两种类型。① $L^*\rightarrow L$ 发光。有机配体本身不发光（或所发荧光较弱），形成配合物后，配体与金属离子螯合形成五元环或六元环，使原来的非刚性平面构型转变为刚性平面，从而产生 $\pi^*\rightarrow\pi$ 跃迁，最后表现为 $L^*\rightarrow L$ 发光。② $M^*\rightarrow M$ 发光。这类配合物中金属离子的次外层电子含有未充满的 f 轨道，它们与有机配体形成配合物后，f*能级多位于最低单重激发态 S_1 的下方。激发有机配体，其能量可以传递给金属离子的 f*能级，从而发生 $f^*\rightarrow f$ 跃迁，最后表现为 $M^*\rightarrow M$ 发光。

（2）三元金属配合物

中心金属离子与配体形成二元配合物后，尚有能力与另一配体结合，可形成三元配合物。例如 Eu^{3+} 与 α -噻吩甲酰三氟丙酮形成六配位的二元配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ ，加入 1,10-邻罗啡林 Phen 配体，又可形成 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ 八配位的三元配合物。三元配合物的发光行为与二元配合物相似。与二元配合物相比，三元配合物的荧光光谱峰值相差不大，但荧光效率却明显高于二元配合物。这是因为，第二配体并没有作为能量的受体，不会破坏原二元配合物的荧光。第二配体最突出的作用，在于防止配体进入配合物内界，抑制了荧光猝灭。

这种作用称之为“协同效应”。“协同配位剂”的引入不仅可以提高荧光效率，而且也最大限度地满足了金属离子的配位数，并使配合物更加稳定，即实现了分子内络盐结构。

2.4 喹啉类金属配合物发光峰的蓝移

通常蓝色有机发光器件的效率要比绿光 and 红光器件低，这是因为蓝色发光材料的带隙更宽，削弱了阴极电子的注入。高效的蓝色有机和金属配合物发光材料非常稀少。但是高效率蓝光材料对于基于 RGB 原理的全色显示至关重要，人们一直试图通过对 8-羟基喹啉配体的修饰，来改变 HOMO 和 LUMO 能级使配合物发光峰蓝移，从而得到发蓝光的 EL 材料。

基于金属有机配合物的一些性质，如挥发性和稳定性，可以通过控制中心原子的配位环境来改变，此类化合物在 EL 器件中的应用一直引人注目。在喹啉环 5 位上增加拉电子取代基（如磺酰亚胺基），或者在 4 位或 2 位上引入推电子取代基（如甲基）都能使发光峰蓝移。J.Kido 报道了以 $\text{Al}(\text{4-Mq})_3$ 作为发光层的双层器件，结构为 $\text{ITO}/\text{TPD}/\text{Al}(\text{4-Mq})_3/\text{Mg}:\text{Ag}(10:1)$ ，在 506 nm 处获得了蓝绿色发光，外量子效率高达 2.5%。J.S.Yu 等用 $\text{Al}(\text{m}_{23}\text{q})_3$ 作为发光材料，制备了结构为 $\text{ITO}/\text{TPD}/\text{Al}(\text{m}_{23}\text{q})_3/\text{Mg}:\text{Ag}(10:1)$ 的器件，获得了蓝色发光，发光峰位于 470 nm，在 19V 时获得最大亮度 5390 cd/m^2 。图 2-21 为几种喹啉类金属配合物的分子结构。

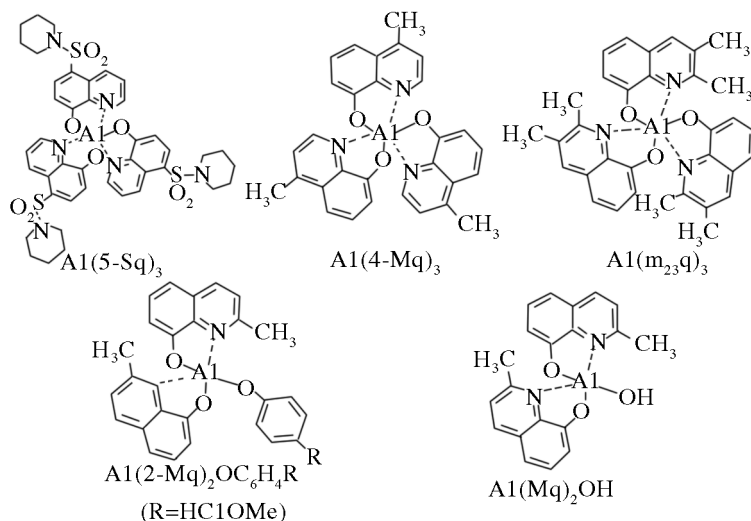


图 2-21 几种喹啉类金属配合物的分子结构

Bryan 等研究了一系列含第二配体的 Al 三元配合物的 EL 特性，这些配合物一般有 $(\text{R}-\text{Q})_2-\text{Al}-\text{O}-\text{L}$ 结构，其中 $\text{R}-\text{Q}$ 表示含取代基的 8-羟基喹啉基（如 2-甲基-8-羟基喹啉基）， $-\text{O}-\text{L}$ 表示一系列作为第二配体的酚氧基。随着第二配体的大小和长度不同，可以获得从绿色到蓝色的不同颜色发光。他们认为，第二配体产生的空间位阻效应（Steric hindrance）导致了配合物发光峰的蓝移，而且 OLED 的稳定性与之有关。为了进一步研究这类配合物中第二配体对发光峰位移的影响，Qiu 等研究了以 $\text{Al}(\text{2-Mq})_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{R}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{OCH}_3$) 配合物作为发光材料的有机发光器件的发光效率，发现三种配合物的发光峰都

蓝移到了 495 nm 处, 同时, 他们认为除了空间位阻效应以外还有其它的因素对发光峰蓝移起作用, 有待进一步研究。

C.H.Chen 指出, Mq_3 ($M=Al, Ga, In$) 的发光波长主要取决于 $M-N$ 键的共价性质, 如果削弱配合物中的 $M-N$ 键, 发光峰将会蓝移。L.M.Leung 等合成了蓝光发射材料 $Al(Mq)_2OH$, 其发光峰位于 485 nm, 他们认为这是由于 2 位上甲基形成的空间位阻效应削弱了 $M-N$ 键的强度, 从而使发光峰发生了蓝移。与相同结构的以 AlQ 作为发光层的器件相比, $ITO/CuPc/NPB/Al(Mq)_2OH/LiF/Al$ 器件的亮度和效率都提高了 3 倍, 在 480 mA/cm^2 的电流密度下最大亮度达到 14000 cd/m^2 。Y.Hamada 等报道了一种改变了分子结构的 Ga 的配合物 $Ga(Mq)_2Cl$, 即由两个 2-甲基-8-羟基喹啉配体和一个氯原子配体组成的镓配合物, 可用作 OLED 的发光材料。

本章小结

本章概述了常用的有机发光材料及其能带结构与发光机制, 并介绍了几种典型的载流子传输材料。其中有机发光材料可分为有机小分子、有机高分子和配合物三类, 而有机高分子发光材料又可分为共轭聚合物和稀土高分子两类, 配合物则可分金属配合物和稀土配合物两大类, 其中金属配合物可细分为 8-羟基喹啉类配合物、10-羟基苯并喹啉类配合物、Schiff 碱类金属配合物、羟基苯并噻唑(恶唑)类配合物羟基黄酮类配合物。而稀土配合物包括稀土铽配合物、稀土铕配合物以及其它稀土配合物。

借用无机半导体的能带理论, 在表示有机发光材料的能带结构时, 可以将成键轨道中的最高占据分子轨道 HOMO 比作价带顶, 将反键轨道中的最低未被占据轨道 LUMO 比作导带底。

有机材料发光是有机分子从激发态回到基态时产生的辐射跃迁现象。当有机分子中的一个电子吸收能量被激发时, 通常它的自旋不变, 此激发态为单重激发态 S_0 , 如果激发过程中电子发生自旋反转, 则此激发态为三重激发态 T_0 , 三重态的能量一般比单重态低。当有机分子被激发到单重激发态, 并经振动能级弛豫到最低单重激发态 S_1 , 然后由最低单重激发态 S_1 回到基态 S_0 , 辐射出光子, 此时产生电致荧光; 或者经由最低三重激发态 T_1 回到基态 S_0 , 此时辐射出磷光。若此发光过程中的激发源是光源, 称之为光致发光; 若激发源是电场, 就称之为电致发光。金属配合物的发光有三种类型: (1) $L^* \rightarrow L$, 即受到金属离子微扰的配体发光; (2) $M^* \rightarrow M$, 受配体微扰的金属离子特征发光; (3) $M^* \rightarrow L$ 或 $L^* \rightarrow M$, 此为电子从配体的基态跃迁到金属离子的激发态, 或者从金属离子的基态跃迁到配体的激发态, 然后再回到基态时产生的发光现象。

本章还研究了有机发光材料与其化学结构的关系, 有机化合物能否发光以及发光波长、发光效率如何, 主要取决于其化学结构。荧光通常发生在具有刚性平面和 π 电子共轭体系的分子中。任何有利于提高 π 电子共轭度和平面度的结构改变都将提高荧光效率。

参考文献:

- [1] C.W. Tang, S.A. VanSlyke. *Organic electroluminescent diodes. Appl. Phys. Lett.*, 51 (12), 1987: 913
- [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes. *Light-emitting diodes based on conjugated polymers, Nature*, 347, 1990:539-541
- [3] 徐叙瑑. 发光材料与显示技术. 化学工业出版社, 2003.
- [4] 黄春辉, 李富友, 黄岩谊. 光电功能超薄膜. 北京大学出版社, 2001.
- [5] N.C. Greenham, S.C. Moratti, D.D. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes. *Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities Nature*, 365, 1993:628~630
- [6] N. E. Wolff and R. J. Pressley, *OPTICAL MASER ACTION IN An Eu⁺³-CONTAINING ORGANIC MATRIX. Appl. Phys. Lett.*, (8), 1963:152~154
- [7] P.E. Burrows, L.S. Sapochak, D.M. McCarty, S.R. Forrest, and M.E. Thompson. *Metal ion dependent luminescence effects in metal tris-quinolate organic heterojunction light emitting devices. Appl. Phys. Lett.*, 4, 1994: 718~720
- [8] Yuji Hamada, Takeshi Sano, Masayuki Fujita, Takanori Fujii, Yoshitaka Nishio and Kenichi Shibata. *Blue Electroluminescence in Thin Films of Azomethine-Zinc Complexes. Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, 1993: L511~513
- [9] Yuji Hamada, Takeshi Sano, Masayuki Fujita, Takanori Fujii, Yoshitaka Nishio and Kenichi Shibata. *Organic Electroluminescent Device with 8-Hydroxyquinoline Derivative-Metal Complexes as an Emitter. Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, 1993: L514~515
- [10] Vicki Cleave, Goghan Yahiolu, Pierre Le Barny, Richard H. Friend and Nir Tessler. *Harvesting Singlet and Triplet Energy in Polymer LEDs. Advanced Materials*, Vol. 11, Issue 4, Date: March, 1999: 285~288
- [11] Yuji Hamada, Takeshi Sano, Kenichi Shibata and Kazuhiko Kuroki. *Influence of the Emission Site on the Running Durability of Organic Electroluminescent Devices. Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2, 34, 1995: L824~826
- [12] Yuji Hamada, Takeshi Sano, Hiroyuki Fujii, Yoshitaka Nishio, Hisakazu Takahashi and Kenichi Shibata. *White-Light-Emitting Material for Organic Electroluminescent Devices Jpn. J. Appl. Phys.*, 35, 1996: 1339~1341
- [13] Yuji Hamada, Takeshi Sano, Hiroyuki Fujii, Yoshitaka Nishio, Hisakazu Takahashi and Kenichi Shibata. *Organic light-emitting diodes using 3- or 5-hydroxyflavone-metal complexes. Appl. Phys. Lett.*, 71, 1997: 3338~3340
- [14] J. Kido, K. Nagai and Y. Ohashi. *Electroluminescence in a terbium complex. Chem. Lett.*, 1990:657
- [15] 孙刚, 李文连, 邓振波, 李述汤. 首届全国有机分子和聚合物发光与激发学术会议论文集. 1998, 125
- [16] A. Edwards and I. Sokolik. *Synthesis and characterization of electroluminescent organo-lanthanide(III) complexes. Synth. met.*, 84, 1997:433
- [17] Junji Kido, Hiromichi Hayase, Kenichi Hongawa, Katsutoshi Nagai and Katsuro Kkuyama. *Bright red light-emitting organic electroluminescent devices having a europium complex as an emitter. Appl. Phys.*, 65 (17), 1994: 2124~2126
- [18] C. J. Liang, D. Zhao, Z. R. Hong, D. X. Zhao, X. Y. Liu, W. L. Li, J. B. Peng, J. O. Yu, C. S. Lee and S. T. Lee. *Improved performance of electroluminescent devices based on an europium complex. Appl. Phys. Lett.*, 76 (1), 2000: 67~69
- [19] Ziruo Hong, Wenlian Li, Dongxu Zhao, Chunjun Liang, Xingyuan Liu, Junbiao Peng and Dan Zhao.

- Spectrally-narrow blue light-emitting organic electroluminescent devices utilizing thulium complexes* .
Synt.Met, 104,1999,:165~168
- [20] Ziruo Hong, Wen Lian Li, Dongxu Zhao, Chunjun Liang, Xingyuan Liu, Junbiao Peng and Dan Zhao. *White light emission from OEL devices based on organic dysprosium-complex*. *Synt.Met*, 111~112, 2000:43~45
- [21] R.J.Curry and W.P.Gillin. *Infra-red and visible electroluminescence from ErQ based OLEDs* . *Synt.Met*, 111~112,2000: 35~38
- [22] O.M.Khreis, R.J.Curry, M.Somerton and Gillin W.P.Gillin. *Infrared organic light emitting diodes using neodymium tris-(8-hydroxyquinoline)*. *J.Appl.Phys.*, 88,2000:777~780
- [23] S. -T. Lee, J. Yu, J. Peng, Z. Hong, W. Li, C. Liang, G. Sun, X. Liu and Y. L. Liu . *Electron-transport properties of rare earth chelates in organic electroluminescent devices*. *Synthetic Metals*, 91, 1997, 271~273
- [24] 朱世盛.仪器分析.复旦大学出版社.1983
- [25] 陈国珍.荧光分析法.科学出版社.1975
- [26] Junji Kido and Yasuhiro Iizumi. *Efficient Electroluminescence from Tris(4-methyl-8-quinolinolato)aluminum (III)*. *Chem. Lett.*, 1997: 963
- [27] Junsheng Yu*, Zhijian Chen, Yuuki Sakuratani, Hironori Suzuki, Masatoshi Tokita and Seizo Miyata. *A Novel Blue Light Emitting Diode Using Tris(2,3-methyl-8-hydroxyquinoline) Aluminum(III) as Emitter* . *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, 1999: 6762
- [28] S.A. VanSlyke, C.H. Chen and C.W. Tang. *Organic electroluminescent devices with improved stability*. *Appl. Phys. Lett.*, 69 (15) , 1996:2160
- [29] Leung, L. M.; Lo, W. Y.; So, S. K.; Lee, K. M.; Choi, W. K. *A High-Efficiency Blue Emitter for Small Molecule-Based Organic Light-Emitting Diode*. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 2000: 5640~5641
- [30] C.H. Chen, J.M. Shi, *Coord. Chem. Rev.* 171, 1998:161
- [31] L.M. Leung, W.Y. Lo, S.K. So et al., *J. Am. Chem. Soc.* 122, 2000:5640

第三章 有机电致发光器件的结构及材料的选取

§ 1 有机电致发光器件的结构

尽管很多有机发光材料都具有很高的荧光效率和丰富的发光颜色，特别是在蓝光范围内，有些有机化合物的发光效率几乎可以达到百分之百，但在 EL 的应用方面，有机材料的主要缺点是它本身是绝缘的，所以它的发光被局限在只有极少量的载流子可以在一定的电场下被注入进去。普通显示用的发光亮度大概在 100 cd/m^2 就够了，所以最低限度的 EL 亮度可以用这个亮度来计算。这就是说，一个电致发光材料，如果它有 1% 的外量子效率，所需的稳态电流应该达到 1 mA/cm^2 。对不导电的有机材料来说，这是一个相当大的电流。更糟糕的是这个电流量用在显示器归一化“时间-多点化寻址”方式还差数十至数百倍。所以有机材料一定要克服这个射入电流量的困难，才可能有所突破，而这个突破就必须要求有机层要薄。此外，大部分有机材料薄膜是偏一极化的即大多数 EL 有机薄膜材料的导电性质不是传输电子，就是传输空穴。能够同时具有两种传输特性的有机材料甚少。这方面的原因至今还没有完全理解。所以用这种偏一极化的有机膜制备的 EL 器件，其载流子再结合的复合区多半会自然地距某一个电极较近，这就要看电子和空穴哪一种运动（迁移）得较快。不管是何种形态，电致发光的效率都会相对减低，因为复合区离任何电极越近就越容易被猝灭（Quench）而不发光。一个很直接的方法就是使有机薄膜拥有二极化的传导特性，这可以用和有机发光材料匹配成能传输电子或空穴的有机分子多层膜的结构去解决。简单而且有用的结构是只要两层有机膜就够了，任何一层会发光都可以。美国 Kodak 公司在这方面做了广泛的研究，并已经能够制备出非常明亮而且高效率的电致发光器件。更值得一提的是这种电致发光只需小于 10 V 的驱动电压。后来，经过很多改进，他们还在两个传输层当中夹了发光层，这是为了要改良发光特性。还有在空穴的传输层外，另外加了一层较薄的“接触修饰层”如酞菁铜（copper phthalocyanine, CuPc），其用途是用来改进空穴从氧化铟锡 ITO 阳极射入电致发光层的效率。近来还有人在发光层中（例如 Alq₃）加入少量的掺杂剂（染料）用来修改电致发光的颜色。

当然，电致发光器件中最简单的结构是将有机电致发光材料薄膜夹在两个能注入载流子的电极中间。假设阴阳二极都具有完好的注入性，由于两种载流子注入水平及传导能力的差别，发光体内易形成空间电荷，则注入 EL 器件内电流量将受到空间电荷的限制。这个所谓空间电荷的限制（SCL）电流，可以用理想化的单极电荷及无陷阱的有机系统推算出来。在迁移率等于 $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 及相对介电常数等于 3 的有机晶体模式里，在 100 V 的电压下，它的最大 SCL 电流只有几个微安。这样的电流对用作 EL 器件来讲实在太小。所以单

晶体的有机材料是无法用于 EL 器件的。虽然如此, W. Helfrich 和 W.G.Schneider 早期在萘单晶体的研究对有机电致发光的现象及其基本原理的探讨, 仍有他们不可磨灭的贡献。

事实上, 从薄的晶体到蒸镀或旋涂敷成的有机薄膜, 厚度为 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$, 都相当成功地被用在 EL 器件制备方面。在不规则的有机系统里及在 10 V 的电压下, 通过 $0.1 \mu\text{m}$ 膜的 SCL 电流已达平方厘米数毫安。这样大的电流已经足够用作普通多路技术的 EL 显示。

虽然从 SCL 传导的理论来说, 有机 EL 器件驱动电流好像有一个上限, 但是最终的限制还是卡在阴阳两个电极的接触上。最常见的是从阴极注入电子的问题最大, 因为它必须是一个低功函数的金属(如碱金属), 它们本身的活泼性是很强的。在薄膜的 EL 器件中, 通常都用蒸镀而成的金属膜作为电子注入层, 因为它可以用来作为大面积的阴电极。Kodak 公司, 首次证实用镁加入少许的 Ag(所形成的合金大致的比例为 10:1)是一个很好的阴电极。Mg 的功函数是 3.5 eV , 刚好低得足够注入电子, 而且它也相当稳定。少量的 Ag 能够帮助 Mg 的沉积(可能是由于 Ag 在共蒸镀时可以产生合金)。另外, 活泼性强的 Ca 金属也会被用在高分子型的 EL 膜上, 例如采用聚合物发光材料 PPV 制备的器件。

空穴或“正电子”注入(Hole Injecting)电接触层需要用一个高功函数的金属去配合有机材料的价带(Valence Band)的能位。这方面的选择有限但很容易, 因为很多这一类的金属(如 Au)都是不活泼的。最常见的阳极是导电的金属氧化物如 ITO, 它的功函数是 $4.5 \sim 5.3 \text{ eV}$ 左右(看测量的方法而定)。它是相当稳定、导电性很好且透光的材料。

但是这种用在 EL 器件上的阴、阳两个电极, 在大电流条件下的注入电荷仍然不够, 从直接的光离化电位测量或间接的氧化还原电位实验, 都发现在电极接触面上, 电位势垒可高达 1 eV 。所以, 在一定的电极下要高效地从电极端向有机发光材料注入电荷, 就一定要降低这个势垒。总之, 根据有机膜的功能, 典型的有机发光器件可采用三明治夹层结构, 阳极多采用具有较高功函数的 ITO 膜, 覆盖在玻璃基底上, 由于 ITO 膜和玻璃的透光性, 它们同时用作光发射窗口。阴极采用功函数较低($3 \sim 4 \text{ eV}$)的金属或金属合金, 目前多采用金属 Al 或 Mg:Ag 合金。在两电极间加入空穴传输材料、电子传输材料和发光材料即可制成有机发光器件。下面将对有机电致发光器件的基本结构分别加以介绍。

1.1 单层器件结构(Single layer device structure, S 型)

在器件的正极和负极间, 制作由一种或数种物质组成的均匀混合物, 如图 3-1 所示。这种结构在聚合物 EL 器件和掺杂型有机发光二极管(OLED)器件中较为常见。1990 年英国人以共轭高分子聚对苯乙炔(PPV)为发光层, 以 ITO 及 Al($7 \sim 15 \text{ nm}$)为电极, 用正向偏压 10 V 得到了电致发光。他们认为在电致发光中, 电子和空穴分别从阴极和阳极注入, 在 PPV 中复合导致发光。

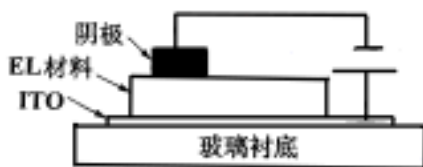


图 3-1 单层结构 OLED

1.2 单杂型器件结构（Single hetero device structure，SH 型）

单杂型器件结构是由两层不同功能材料构成的有机 EL 器件，根据功能性材料的不同作用，有单杂 A 型（SH-A）和单杂 B 型（SH-B）两种器件，如图 3-2（a）和（b）所示。

在单杂 A 型器件中包括空穴传输层（HTL）和集电子传输功能的受激发光的电致发光层（EML）；而在单杂 B 型器件中包括电子传输层（ETL）和集空穴传输功能的受激发光的电致发光层（EML）。因为当复合区越靠近电极就越容易使发光被猝灭，影响有机物的有效发光，单杂型有机 EL 器件结构能够使电子与空穴的复合区远离电极、平衡载流子注入速率，有效地调节注入器件的电子和空穴数目，提高器件的发光量子效率。1987 年，C.W.Tang 制作的有机 EL 器件就是采用这种单杂型器件结构。

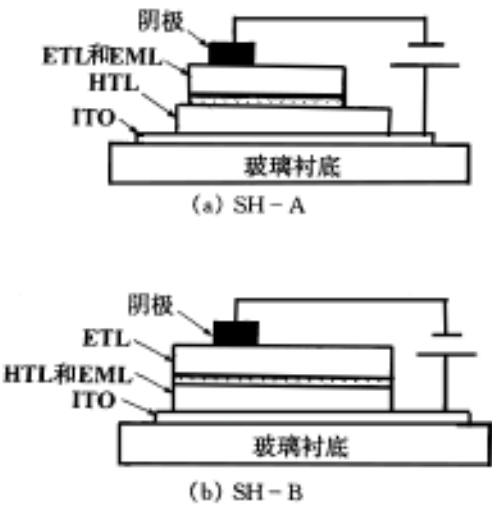


图 3-2 单杂型结构 OLED

1.3 双杂型器件结构（Double hetero device structure，DH 型）

图 3-3 给出了双杂型器件的结构，它包括作为空穴传输作用的 HTL 功能层，电子传输用的 ETL 功能层和将电能转换成光能的 EML 发光层。在双杂型器件结构中，由于三层功能层各司其职，对于优化器件的电光性能十分方便，是目前的有机 EL 器件中最常采用的器件结构。

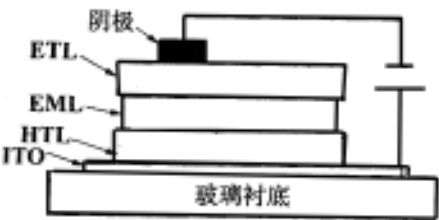


图 3-3 双杂型结构 OLED

1.4 多层器件结构

在实际的器件设计中,为了使有机 EL 器件的各项性能最优,充分地发挥各个功能层的作用,通常采用图 3-4 所示的多层器件结构。这种器件结构不但保证了 OLED 功能层与 ITO 玻璃间的良好附着性,而且还使来自 ITO 阳极和金属阴极的载流子更容易注入有机功能薄膜。此外,为了得到白色或彩色的有机 EL 器件,已有人尝试采用各种有机分子的多层器件结构。

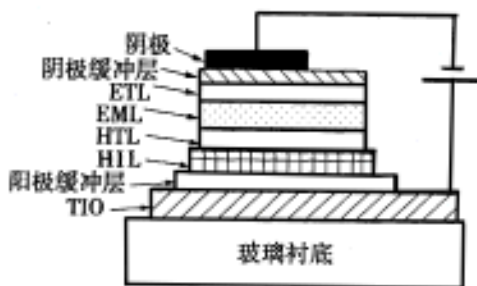


图 3-4 多层结构 OLED

无论怎样设计 EL 器件的结构,载流子在所设计的复合区相遇时复合所释放的能量,只有少部分被用于荧光。值得注意的是大致 3/4 的能量因为有正反自旋态的关系(跃迁禁戒)被消耗在不能发荧光的三重态上,剩下只有 1/4 的能量可以发荧光。用能量传输的原理,含有较高能位的基质发光材料可以将能量传递给掺杂剂(染料)。因此,我们可以按需要修改发光的颜色,用这种多层的结构及一些其它的改进,我们已经证明电子和空穴的再结合可以大致被约束在空穴传输层与发光层的界面 HTL/EML 之间,这个界面因为离开接触电极较远,在电极附近猝灭的几率可以降低。也只有这样,有机电致发光的效率才能提高。由于在多层化的结构中,每一层的有机分子都可以分别通过设计及合成法使之趋向完美,所以它给予有机 EL 器件的制备相当多选择材料的自由度。事实上,自从美国 Kodak 公司在 1985 年获得第一篇这项技术的美国专利许可后,已有很多有机材料都被成功地应用到这种多层式的 EL 器件中。

§ 2 有机电致发光器件材料的选取

有机 EL 器件材料的选取是极为重要的,从有机 EL 器件的结构角度来考虑,用于有机 EL 器件中的材料可以分为:电极材料、载流子传输材料、发光材料。下面将详细介绍选取这三种材料的基本原则。

2.1 电极材料的选取

◆ 阴极材料

有机电致发光器件中载流子从电极向有机层的注入通常被认为是电子和空穴分别向有机层的 LUMO 能级(最低未被占据分子轨道)和 HOMO 能级(最高被占据分子轨道)的

注入。如图 3-5 所示，电子和空穴注入时所需克服的势垒（ Φ_e 和 Φ_h ），分别是指阴极功函数与有机层的 LUMO 能级之间和阳极功函数与有机层的 HOMO 能级之间的势垒。

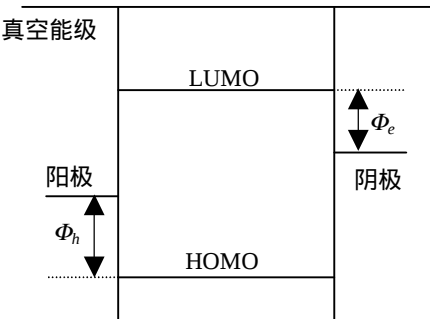


图 3-5 有机电致发光器件的能级结构示意图

有机发光器件属于载流子双注入型器件，电极注入载流子的能力是决定器件发光亮度和发光效率的主要因素之一，而载流子的注入效率与电极/有机层的接触界面有关。根据有机发光器件电极功函数 ϕ 与有机层的费米能级 ϕ_0 的差别，可以将电极与有机层的接触分为中性接触、欧姆接触和阻挡层接触。对于阴极，①当阴极功函数 ϕ 与有机层的费米能级 ϕ_0 数值相等时，两者之间的接触为中性接触。此时电子从阴极注入有机层的几率与其从有机层流入阴极的几率是相等的，界面处没有电荷积累，接触处载流子浓度与有机层内的载流子浓度相等。②当阴极功函数 ϕ 低于有机层的费米能级 ϕ_0 时，两者之间的接触为欧姆接触。欧姆接触时电子将从阴极流向有机层，在接触处载流子的浓度要比有机层内的载流子浓度高。这种接触相当于一个载流子贮存器，可实现高效的载流子注入。③当阴极功函数 ϕ 高于有机层的费米能级 ϕ_0 时，电子将从有机层流向阴极，在有机层内形成一个耗尽层，阴极中的电子要进入有机层时必须克服一个势垒，这种接触即为阻挡层接触。因此，为了提高载流子的注入效率，得到高效的有机发光器件，应选择功函数较低的材料作阴极。目前，有机 EL 器件的阴极主要有以下几种。

(1) 单层金属阴极

一般低功函数的金属都可以用于单层阴极材料。如 Ag, Li, Mg, Ca, Al, In 等，其中最常用的是 Al，这主要是因为 Al 比较稳定且价格适中；但在聚合物 EL 器件中，常用 Ca 作为阴极，这是因为多数聚合物比小分子电子传输材料的电子亲和势低。但 Ca 极易被氧化，人们正设法避免形成 Ca 氧化膜。表 3-1 列出了几种金属的功函数。

表 3-1 几种金属的功函数

金属	Au	Al	Mg	In	Ag	Ca	Nd	Cr	Cu
功函数/eV	5.1	4.28	3.66	4.1~4.2	4.6	2.9	3.2	4.3~4.5	4.7

(2) 合金阴极

由于低功函数的金属化学性质活泼，它们在空气中易于被氧化，对器件的稳定性不

利。因此常把低功函数的金属和高功函数且化学性质比较稳定的金属一起蒸发形成合金阴极, 如 Mg:Ag 合金 (10:1)、Li:Al (0.6%Li) 合金电极。其中 Li:Al 合金和 Mg:Ag 的功函数分别为 3.2 eV、3.7 eV。实验证明, Li:Al 合金做成的器件寿命最长, Mg:Ag 其次, Al 的器件寿命最短。目前使用最为广泛的阴极材料是 Mg:Ag 合金, 因其具有较低的功函数和较好的稳定性。合金阴极的优点在于它不仅可以提高器件量子效率和稳定性, 还可以在有机膜上形成稳定坚固的金属薄膜; 另外, 惰性金属还可以填充单一金属薄膜中的诸多缺陷, 提高金属多晶薄膜的稳定性。

(3) 层状阴极

这种阴极是由一层极薄的绝缘材料如 LiF、Li₂O、MgO、Al₂O₃ 等和外面一层较厚的金属 Al 组成的双层阴极。例如 L.S. Hung 和 C.W. Tang 等做成的使用 LiF/Al 双层阴极的有机发光器件, 与使用 Mg_{0.9}Ag_{0.1} 合金阴极相比, 其电子注入效率和发光效率都有较大的提高, 可以得到更好的 *I-V* 特性。

(4) 掺杂复后型阴极

还有一种将掺杂了低功函数金属的有机层夹在阴极和有机发光层之间, 可以大大改善器件的性能。例如 Junji Kido 等做成的 ITO/ α -NPD/Alq₃/Alq₃(Li)/Al 器件, 其最大亮度可以达到 30000 cd/m², 而没有这层 Li 掺杂的电子注入层时, 器件最大亮度仅为 3400 cd/m²。

◆ 阳极材料

对于阳极空穴的注入则与阴极电子的注入情形完全相反: 当阳极功函数 ϕ 高于有机层的费米能级 ϕ_0 时为欧姆接触, 而 ϕ 低于 ϕ_0 时为阻挡接触。因此, 为了提高载流子的注入效率, 得到高效的有机发光器件, 选择功函数较高的材料作阳极。

需要说明的是, 有机发光器件中有一个电极必须是透明的, 用以作为透光窗口。所以, 阳极一般采用功函数高的半透明金属 (如 Au)、透明导电聚合物 (如聚苯胺) 和 ITO 导电玻璃。若用金属 Al 膜作阳极, 其透明度可做到接近 50%, 但其功函数较低, 不能有效地注入空穴载流子。奈塞玻璃 (Nesa glass) 是一种透明导电薄膜半导体玻璃, 如果能与一个很好的电子注入电极同时使用, 亦可大量地注入空穴载流子, 且其透明度远高于导电 Al 膜。目前, 铟锡氧化物 ITO 仍是最普遍采用的阳极材料。ITO 是一种高度简并的半导体材料, 对于可见光有很高的透过率 (400~1000 nm 波长范围内透过率达 80% 以上, 在紫外区也有很高的透过率), 同时具有较高的功函数和很高的电导率, 因而覆盖有 ITO 膜的玻璃基片被广泛地用作有机发光器件的发光窗口。有机 EL 的发光效率和寿命都与 ITO 表面状况有密切关系, 表面的污染不但会降低发光, 而且由于被污染的 ITO 表面与有机膜间会形成不良接触, 从而导致 ITO/HTL 的界面势垒增加, 发光的启动电压增高从而缩短器件寿命。因此, ITO 的清洁十分重要。对 ITO 膜进行表面清洁过程包括: 先用去污粉水洗涤, 再用去离子水及丙酮、乙醇等有机溶剂进行超声清洗, 经有机溶剂蒸汽脱脂处理后, 再用去离子水多次冲洗。人们还采用其它方法提高 ITO 的注入效率, 主要有: ①在发光层或空穴传输层中掺入具有低 HOMO (即最高被占据轨道) 能级的杂质, 以降低空穴的注入势垒, 从而改善器件的性能。②在 ITO 膜与空穴传输层之间加一缓冲层, 如 CuPc、PANI、SA 等, 可以明显改善器件的性能。S.A.VanSlyke 和 C.W.Tang 等制作的 ITO/CuPc/NPB/Alq₃/Mg:Ag 器件, 初始亮度为 510 cd/m² 时的半工作寿命可达 4000 小时。③近年来人们用等离子体处理 ITO 膜表面, 使其表面功函数显著增加, 可以降低器件的启亮电压, 提

高发光亮度、发光效率和稳定性。1997 年 C.C.Wu 等比较详细地研究了分别用氧、氢、氩等离子体和紫外臭氧处理 ITO 表面对器件性能的影响，并同自然生长的 ITO 进行比较。实验发现，经等离子体处理后 ITO 膜的功函数从 4.8 eV 可增加到 5.7 eV。表 3-2 列出了不同处理条件下单层掺杂器件的启亮电压和外量子效率。由表 3-2 可以看出，氧等离子体处理使器件性能得到了极大改善；紫外臭氧处理也在一定程度上改善了器件的性能，但比氧等离子体处理的效果差；氩等离子体处理使器件性能略有改善，但不很明显；而氢等离子体处理反而使得器件性能大大下降了。C. C. Wu 等分别用 AFM 和俄歇电子能谱 AES 进一步对 ITO 表面进行了分析，认为处理后的 ITO 表面形状并没有发生明显的改变，主要机制在于氧等离子体和氢等离子体处理分别在 ITO 的表面附近发生了电化学的氧化还原反应。氧等离子体处理降低了 ITO 表面的氧空位浓度，使 ITO 表面的功函数增加了 0.1~0.3 eV，从而增强了器件的空穴注入能力。另外等离子体或臭氧处理还可以进一步清洁 ITO 表面，从而改善器件性能。

表 3-2 不同处理条件下单层掺杂器件的启亮电压和外量子效率

ITO 的处理方法	启亮电压(V)	外量子效率(2.5mA·cm ⁻² 下)
自然溅射生长	12	0.280%
氧(O)等离子体	3	~1.000%
氢(H)等离子体	17	0.007%
氩(Ar)等离子体	11	0.350%
紫外臭氧(UV)	8	0.700%

聚合物作为阳极，可以避免 ITO 玻璃不能弯曲的特点而制成柔性聚合物 EL 器件。这种阳极的制作方法包括在聚酯 ITO 膜上浇注一层 1.5 nm 的聚苯胺膜作为空穴注入电极或采用掺杂式导电聚苯胺作为阳极。

2.2 有机功能材料的选取

◆ 空穴传输材料

早先在发展静电复印技术时发明的芳香多胺类化合物常被用于有机 EL 的空穴传输材料。大多数用于有机 EL 的空穴传输材料均为芳香多胺类化合物，因为多胺类的 N 原子具有很强的给电子能力而显出正电性，在电子的不间断给出过程中表现出空穴的迁移特性，并且具有高的空穴迁移率（10⁻³cm/V.s 数量级），如图 3-6 中的 HTM₁ 和 HTM₂。设计与合成新的空穴传输材料的重点应放在：①要有高的热稳定性；②与阳极形成小的势垒；③能真空蒸镀形成无针孔的薄膜。

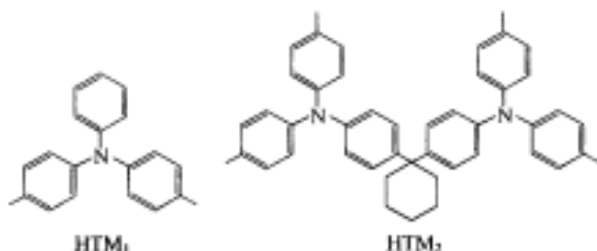


图 3-6 空穴传输材料 HTM₁ 和 HTM₂ 的化学结构式

Chihaya Adachi 等用 14 种芳香胺类小分子材料作空穴传输层制备了双层有机发光器件：ITO/空穴传输层(HTL)/发射层(EML)/Mg:Ag，其中 AlQ 兼作电子传输层和发光材料。研究发现，用电离势较低（5.08 eV）的材料作空穴传输层，可以显著地提高器件的稳定性并降低器件的启亮电压。而且，空穴传输层和阳极之间形成的势垒越低，器件越稳定。

空穴传输材料对有机发光器件的性能有很大影响。据报道，对于连续工作的器件，其半工作寿命与空穴注入的势垒有关，即与空穴传输材料的电离势和 ITO 膜的功函数之差有关。当 ITO 膜的功函数与空穴传输材料的电离势之差较大时，将在 ITO 膜与空穴传输层的界面处引入较高的势垒。器件连续工作过程中会在界面处产生较多的焦耳热，导致非晶空穴传输材料的局部聚集（如二聚作用）和晶化。而非晶材料的聚集和晶化将形成空穴陷阱，并使注入的部分空穴载流子形成空间电荷。而且，由于空穴传输层具有阻挡电子的能力，在空穴传输层与发光层界面处将发生电子载流子的聚集，换句话说，会在有机发光器件中形成一个电容，这使得部分电子与（空穴和电子在界面处复合时产生的）激子发生相互作用，导致激子的无辐射衰减，从而降低了器件的亮度。所以作为空穴传输材料，要求具有较好的给电子性，具有较低的电离能和较高的空穴迁移率，空穴传输能力强，同时成膜性能要好。而且，器件的热稳定性也与空穴传输材料的玻璃化温度密切相关。为了提高稳定性，要求这些材料具有较高的玻璃化温度（ T_g ）和优良的表面稳定性。选择热稳定性好的空穴传输材料对于制作可靠的有机发光器件至关重要。

现在用于电致发光的空穴传输材料中，大多数属于芳香多胺类化合物，最常用的空穴传输材料如图 3-7 所示有：N,N'-二萘基 N,N'-二苯基-联苯胺（NPB）、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺（TPD）、聚乙烯基咔唑（PVK）、4,4',4''-三(苯氨基)三苯胺(TDATA)、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺（TTB）等，同时也在向小分子空穴传输材料如噻唑、吡唑啉、腈、苯乙烯类开发。

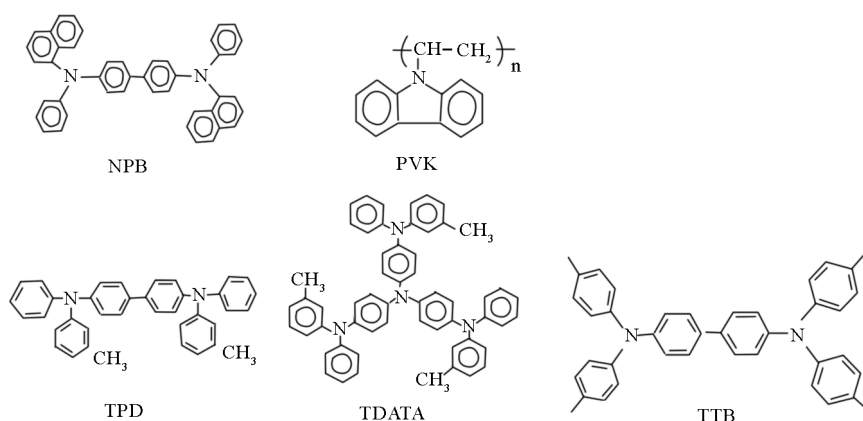


图 3-7 空穴传输材料 NPB、PVK、TPD、TDATA 和 TTB 的化学结构式

PVK 是一种典型的有机半导体材料，它是一种 p 型有机半导体材料，其空穴迁移率约为 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。用 TTB 掺杂的 PVK 可以兼作空穴传输材料和发光材料，由于咔唑侧基的存在，使它具有很强的空穴传输能力，被广泛用作空穴传输材料。从 PVK 的结构来看，亲电子的 N 原子通过诱导效应吸引双键上的电子；另一方面，由于 $p-\pi$ 共轭效应，N 原子的未共用电子又供给双键，使双键富电子，其中共轭效应大于诱导效应，所以 PVK 有很强的空穴传输能力，在 EL 器件中常用作空穴传输层。这种空穴传输材料一方面可以避免小分子 EL 材料的结晶，提高器件的工作寿命，同时可增加电子-空穴的复合几率，提高器件的发光效率。

NPB 的电离势 $I_p=5.7 \text{ eV}$ ，玻璃化温度 $T_g=96^\circ\text{C}$ ，也是一种含 N 元素的有机分子。其缺点是 T_g 偏低，不利于长时间在高温下操作或贮存。

TPD 是有机发光器件中用得最广的空穴传输材料。TPD 有两个光致发光 (PL) 峰，分别位于 404 nm 和 424 nm 处。TPD 的 LUMO 为 2.4 eV，HOMO 为 5.5 eV，TPD 层的引入使得空穴的注入势垒降低，有利于空穴的注入。此外，TPD 层的引入可以改变 ITO 电极附近的电场分布，同时对电极表面起到一定的修饰作用，使器件的稳定性有明显改善。但 OLED 中的 TPD 膜是无定形薄膜，且 TPD 的玻璃化温度较低 ($T_g=63^\circ\text{C}$)，在长时间操作和贮存后，容易发生重结晶现象，导致器件失效。L.M.Do 等观察发现 TPD 无定形薄膜在室温下的空气中存放一定时间后就出现结晶现象。最近开发了具有高 T_g 的新的三苯胺衍生物，主要是通过三苯胺单元连接到 T_g 较高的材料分子上而实现的。

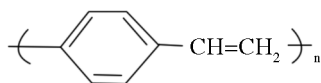


图 3-8 PPV 的化学结构式

聚对苯乙炔 (PPV) 及其衍生物是最早用于电致发光的高聚物。PPV 是一种典型的线状共轭高分子，其分子结构如图 3-8 所示。PPV 成膜质量高，能带宽约 2.2 eV，具有很强的电致发光能力，在 14 V 正向偏压下，即可发出红绿光，量子效率高于 0.05%。由于 PPV 以空穴导电为主，它既可作发光层，又可充当空穴传输层。Greenham 等人以具有较高电子

亲和能的一种共聚物为发光层，以 PPV 为空穴传输层做成的双层有机发光器件，量子效率高达 4%，而没有 PPV 空穴传输层的单层器件，量子效率仅为 0.2%。

此外，聚甲基硅烷 (PMPS) (图 3-19) 也是一种性能优良的空穴传输材料，在室温下其空穴迁移率约为 $10^{-3} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ 。PMPS 在许多方面与 π 共轭聚合物具有相似的性质，这归因于硅骨架间的 σ 电子共轭。PMPS 易得到较纯的样品，在可见光区无吸收，且易于加工，可采用湿法喷涂成膜。

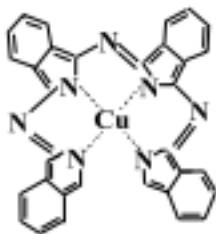
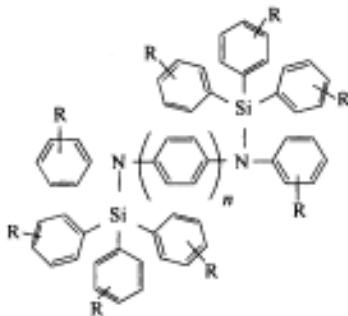


图 3-9 空穴注入材料 CuPc 的化学结构式

为了减小 ITO 电极与空穴传输层之间的势垒，通常还可蒸镀一层空穴注入缓冲层，常用的有 CuPc，其分子结构如图 3-9 所示。CuPc 是一种含有 8 个 N 原子的有机分子，其电离势 $I_p=5.0 \text{ eV}$ ，接近于 ITO 的 I_p 值，有很好的空穴注入效率。其缺点是 CuPc 薄膜不完全透明，会吸收红光，应用在全彩色面板上的效果不太好。而且 CuPc 容易结晶，在厚度增加时会使表面粗糙度增大，从而增加产生缺陷的几率。

有机空穴传输材料的薄膜经过长时间的放置，常有再结晶的趋向。这种现象被认为是有机电致发光器件通电后导致衰减变暗的主要原因。例如，TPD 真空沉积在 ITO 上的薄膜，只需几小时在室温空气下就可看到结晶。Mori 发现用等离子处理过的 HTL 很少有结晶现象。这种 TPD 薄膜可维持 1 个月，可惜的是它的 EL 效率及耐用性并没有相对提高。

还有一种材料是 Silanamine 化合物 (如图 3-10)，用其作为 HTL 也很少结晶。这一类有机硅化合物，它们的电离电位与 TPD 差不多 ($5.5\sim 5.7 \text{ eV}$)。从有机材料结构的设计上看，好像 TPD 的 2 个苯基用 Ph_3Si 一来替换似乎可以改良 TPD 的“非结晶性”且不影响它的空穴传输。从热力学及非结晶学的结构来研究，有人发现用不对称、体积大的、球状



Silanamine 化合物

图 3-10 空穴传输材料 Silanamine 化合物的化学结构式

的、硬的及密集的抗热性有机发光材料或空穴传输材料，较易形成永不结晶型的玻璃。因为这种设计可以使分子与分子之间的凝聚力减少。关于空穴材料的热力学及非结晶性的一些结构与其特性的关系已能用理论来解释。

研究结果表明，采用高的玻璃化转化温度（ T_g ）、较大晶体生长温度（ T_c ），以及低的晶体生长速度（MCV）参数，可以设计出非常好的、稳定的有机发光材料。目前大家所用的空穴传输材料，大多数 T_g 都在 100℃ 以下（见表 3-3）。

表 3-3 通常使用空穴传输材料的玻璃化转变温度

空穴传输材料	玻璃化转变温度 $T_g/^\circ\text{C}$
TPD	60
HTM2	78
TTB	82
NPB	98

比较之下，如今用在 EL 上的电子传输材料，如 Alq_3 的 T_g 已达 175℃。显然在热稳定性的考虑上，用在有机电致发光器件上的空穴传层是最脆弱的，换言之，也是最需要改进的。所以，增进有机 EL 各薄膜材料的热完整性，目前在器件制备过程的考虑上是较紧迫的。

日本 Idemitsu 石油公司在 一篇专利中声称如图 3-11 所示的两种分子导电材料可以用在有机电致发光器件中。它们拥有极高的耐热性，是很好的非结晶性空穴传输材料。

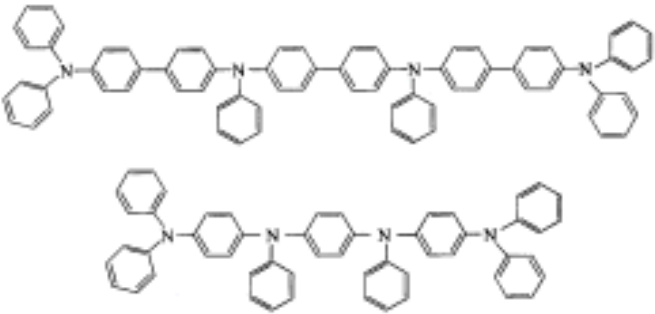


图 3-11 两种空穴传输材料

另外一种空穴传输材料分子的设计是从离子电位（ I_p ）来考虑有机 EL 器件中 HTL 与阳极界面的能带间隙。因为当该界面的势垒（图 3-5 中的 ϕ_h ）越小时，EL 器件空穴的注入效率越高，当然其耐用时间也越长。

应该强调的是高分子以及用小分子掺入高分子型的空穴传输材料。许多研究者相信所报道的电致发光材料衰减的主要原因之一是由于器件被驱动时产生的热所引发的 HTL 再结

晶的现象。这种现象很容易在有机的界面中发生。所以，如能用非结晶型的分子材料作为二极管的单层电致发光器件，必能解决再结晶的问题，改良器件的工作稳定性。

另外一种分子设计是从电离能来考虑有机 EL 中空穴传输层与阳极界面的势垒。势垒越小，器件的稳定性越好。除了寻找与阳极形成小的势垒的新空穴传输材料外，还可以在 ITO 电极与空穴传输层之间加入空穴注入层（也称缓冲层）来降低界面势垒。空穴注入层还有增加空穴传输层与 ITO 电极的粘合程度，增大空穴注入机率，平衡电子和空穴注入等作用。CuPc（图 3-9）是柯达公司应用最早的空穴注入层材料，它可以形成一个超分子体系的薄膜，具有各向异性的导电性，使 ITO/CuPc/NPD/AlQ/Mg:Ag 器件的寿命达到了 4000 小时，显著地提高了器件的稳定性。

◆ 电子传输材料

很多用在有机 EL 器件上的基质发光材料本身就是具有传输电子的特性。但是，当空穴传输性强的发光材料或是掺杂剂用于电致发光材料时，靠近阴极界面就需要有一层专为电子导入的材料。其中用的最多的是金属螯合物，如 Alq₃、Bebq₂、1,3,4-噁二唑（OXD）、PBD、DPVBi 及 1,2,4-三唑（TAZ）的衍生物等，同时这些电子传输材料又是优良的发光材料。一般来说，电子传输材料都是具有大的共轭平面的芳香族化合物，电子传输材料既要有适当的传输电子能力，与发光层材料的能级要匹配，又要满足薄膜器件工艺的要求，如成膜性、附着性和稳定性等。图 3-12 列出一些常用的电子传输材料的化学结构。

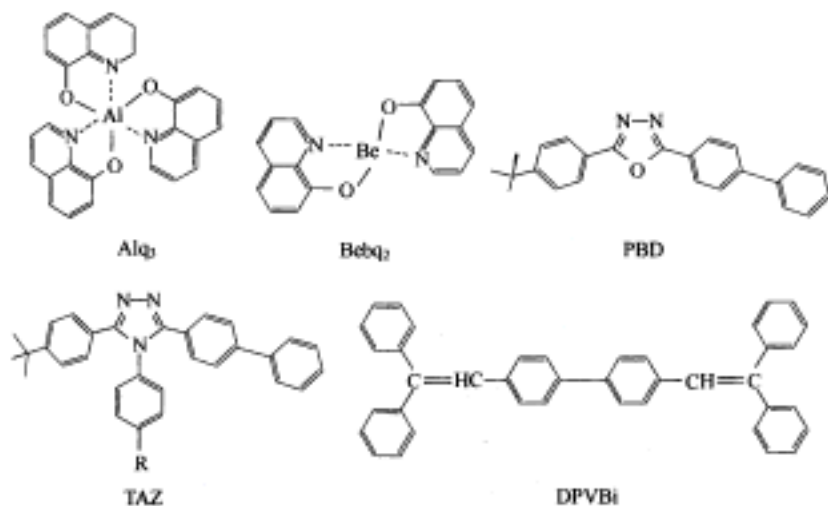


图 3-12 常用电子传输材料的化学结构式

自从 Tang 等用 Alq₃ 获得较高的发光效率以来，人们就围绕喹啉的金属配合物作为重要的有机发光材料来研究，这类配合物具有荧光效率高、成膜性好、易于提纯、熔点较高、性质稳定等优点。这类配合物多数是二齿配位的化合物，一般具有稳定的五元或六元环结构。归纳起来主要有以下几种：羟基喹啉金属配合物，稀土金属配合物，苯并喹啉金属配合物，邻羟基苯氧氮杂茂金属配合物，Schiff 碱类金属配合物。另外还有多元金属配合物（配体不止一种）、多核金属配合物（金属离子不止一个）以及内部存在桥键的配合物等。上述金属有机配合物，大多用作发光材料，但部分配合物也可同时用作电子传输材料。

典型的电子传输材料 Alq_3 ，它是一种以 Al 元素为中心的金属有机配合物，其电子迁移率 ($\mu_n=1.4\times 10^{-6}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) 几乎比空穴迁移率 ($\mu_p=2\times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) 高两个数量级，而且热稳定性较好。其缺点是容易吸收空气中的水和氧气，且阳离子的化学稳定性不够好。

Alq_3 除了用作电子传输材料之外，也可作为发光层的主体材料。但是， Alq_3 的荧光是绿色，这个能量适合作为绿光、黄光、红光等较低能量发光分子的激发源，而不适合蓝光材料。TAZ (1,2,4-三氮唑衍生物) 的发射光谱波长比 Alq_3 短，常用来取代 Alq_3 作为蓝光器件中的电子传输材料。除此之外，2-(4-联苯基)-5-(4-*t*-丁苯基)-1,3,4-噁唑(Butyl-PBD)也是一种较好的电子传输材料。

◆ 电致发光材料

发光材料在有机 EL 器件中是最重要的材料。在所有有机 EL 器件中，发光层材料基本上可分成基质发光材料和掺杂剂两类，最常见的是电致发光材料本身已经具有电荷传输的性质，在这里我们称它为基质发光材料。依照 EL 结构的不同，基质发光材料又可分为传输电子或传输空穴两种。也有一些有机化合物是有二极化性的，也就是说它既可传导电子也可传输空穴。这一类的材料常常跟载流子传输层一起使用，以期让(由正、负电荷再结合所产生的)激子能够被局限在有机层的界面处而发光。另外一种掺杂剂(或染料)，它是用共蒸镀膜法把它掺杂在基质发光材料中，这项由美国 Kodak 公司发明的技术是用高荧光亮度的有机发光材料进行，接受来自被激发的基质发光材料的能量，经能量传递而使得掺杂剂发出不同颜色(蓝、绿、红)的光。这种组合，甚至还可以产生液晶显示市场上所需要的“白光”或称“背光源”。因为这些荧光发光材料具有非常高的荧光量子效率，这种掺杂还可以增进有机 EL 本身的发光效率。这里有一点要注意的是这些高亮度的有机发光材料在超过一定的浓度之后(尤其是在固态中)，它会“自我猝灭”而不发光。所以，它本身不适合于作全部的发光层(基质材料)。

1. 基质发光材料

它是发光材料在 EL 器件中最重要的材料。选择基质发光材料必须满足下列要求。

- I. 高量子效率的荧光特性，且荧光光谱主要分布在 400~700 nm 可见光区域内。
- II. 良好的半导体特性，即具有高的电导率；要么能传导电子，要么能传导空穴，或者两者皆有。
- III. 良好的成膜性，在几十个纳米的薄层中不产生针孔。
- IV. 良好的热稳定性。

到目前为止，人们已经对大量的有机化合物作为发光材料进行了研究。按化合物的分子结构一般可分成两大类：小分子有机化合物和高分子聚合物。小分子有机化合物的相对分子质量约为 500~2000，能够用真空蒸镀的方法成膜；而高分子聚合物的相对分子质量约为 $10^4\sim 10^5$ ，通常是导电共轭聚合物或半导体共轭聚合物，用旋涂的方法成膜。无论是小分子有机化合物还是高分子聚合物制成的器件的发光机理都是一样的。高分子聚合物 EL 器件具有制备简单、成本低廉、能够弯曲等特点。目前，这种器件一般可以达到 2%~3% 的外量子效率及几千小时寿命的水平。英国剑桥大学的 Friend 小组有超过 $20\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 效率的聚合物器件的报道。但是，高分子聚合物的纯度不易提高，在耐久性、亮度和颜色方面不及小分子有机化合物。

◆ 小分子基质发光材料

用于电致发光的有机小分子具有化学修饰性强, 选择范围广, 易于提纯, 有机染料荧光量子效率高, 可以产生红绿蓝黄等各种颜色的发射峰等优点。前面所述的空穴和电子传输材料大部分都可以作为可见区的发光材料。具有代表性的小分子基质发光材料是具有电子传输性的金属螯合物 Alq_3 。高效有机电致发光器件最早的结构就是用电子传输型的发光材料夹在 HTL 和阴极之间的双层结构 (图 3-2 (a) 型)。它的发射峰在 520 nm 左右为绿光。在固态下, 它的发光量子效率只有 10% 左右, 而它的迁移率大约为 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。从任何一个角度来衡量, Alq_3 不能算是一种好的传输电子材料, 可是它却是目前普及全世界并且被研究有机电致发光现象的学术界及工业界所应用。

追究其原因, 可能是它的玻璃化转变温度 (T_g) 相当高 (175°C), 它能够以很小的分子形式却仍能以真空蒸镀法生成很好的且无瑕疵的薄膜。从一个有机发光材料家的角度来看, Alq_3 可以算是一种金属化的荧光颜料, 通常含有金属离子的颜料都比纯有机颜料要稳定得多。还有一点可以推敲的是, 因为 Alq_3 是介于有机和无机化合物之间, 可以说是一种稳定的金属化合物, 将它夹在阴极与有机的 HTL 中间, 可能可以缓和有机物/无机物之间的界面断裂现象。再看 Alq_3 的分子立体形状, 它很像一个圆球, 从分子设计上, 我们相信它可以防止与界面的传导空穴的有机分子靠近而形成基激复合物或电荷转移复合物。

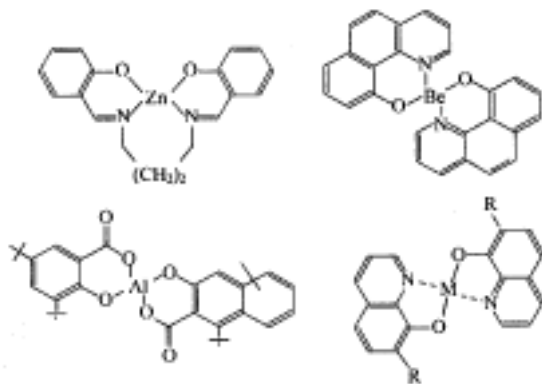


图 3-13 用在 OLED 上的其它金属螯合物的化学结构式

其它金属螯合物用在 OLED 上的化学结构式如图 3-13 所示, 它是日本三洋电子公司的专利, 每平方米 EL 亮度可达上万坎德拉。

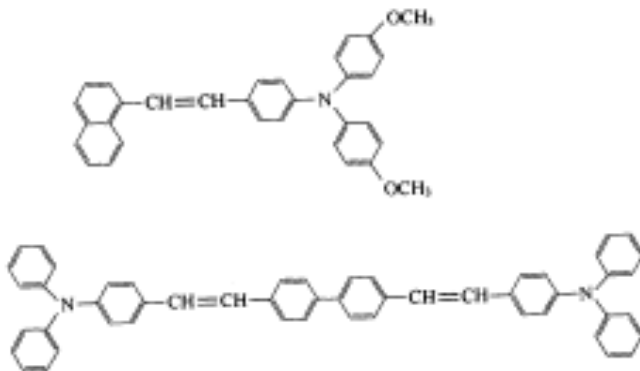


图 3-14 两种空穴导电型的基质发光材料的化学结构式

空穴导电型的基质发光材料不如电子导电型的基质发光材料多,而且大都是日本的发明专利。用这种材料作为发光层的器件都是采用图 3-2 (b) 型的结构。图 3-14 仅给出了两种空穴导电型的基质发光材料的化学结构式。

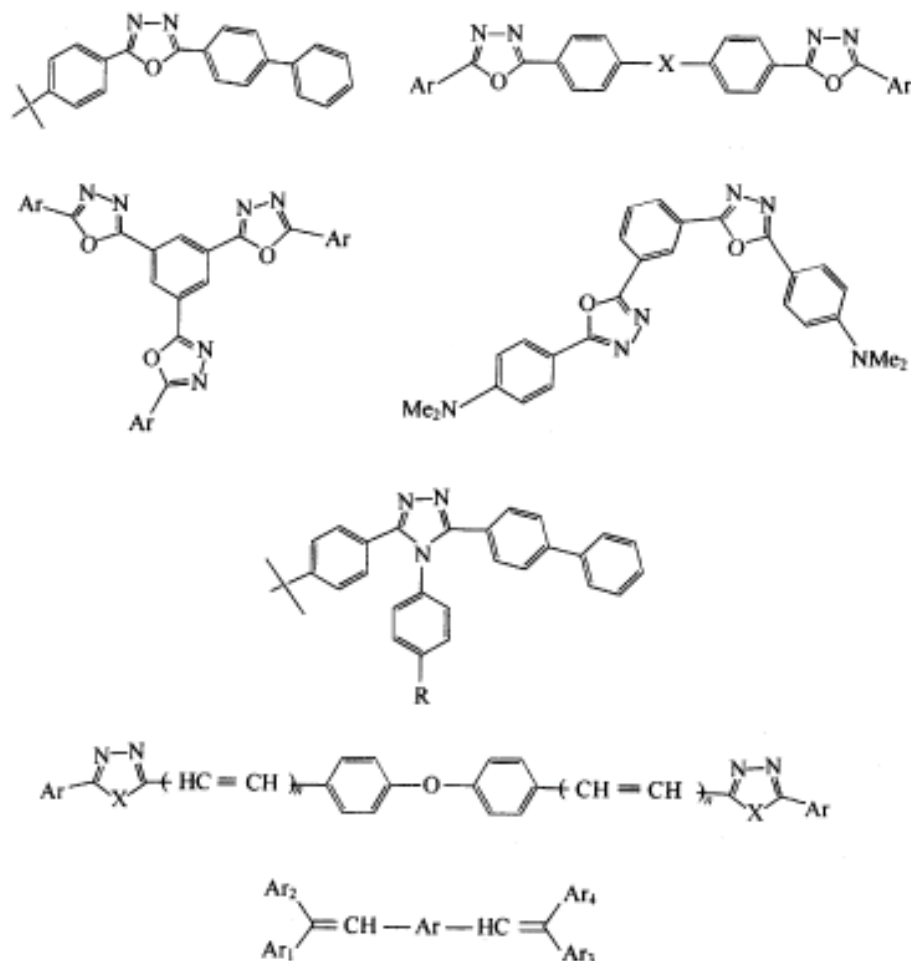


图 3-15 电子导电型的基质发光材料

此外,还有一些其它类型的电子导电型的基质发光材料。其化学结构式如图 3-15 所示。

◆ 高分子基质发光材料

聚对苯乙炔 (PPV) 及其衍生物是最早用于电致发光的高聚物,也是目前共轭聚合物电致发光研究的重点,它是一种典型的线状共轭高分子,具有很强的电致发光的功能,能带宽约 2.2 eV,可形成高质量薄膜,在 14 V 正向偏压下,即可发出黄绿色光 (551 nm),量子效率高于 0.05%。现在,人们对聚合物的研究着重于对聚合物进行化学修饰,这样,一方面提高聚合物的溶解性,另一方面,也可以改变发光颜色。如在苯环上引入烷氧基,制成聚 2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)对苯乙炔 (MEH-PPV) 可以引起发光颜色向红色移动。另外,聚噻吩乙炔及其衍生物、聚烷基苄 (PFO) 等也是人们感兴趣的电致发光材料。

近来, 比 PPV 发光效率更高的聚烷基芴已经用于 OLED 的基质发光材料, 其化学结构式见图 3-16。通过侧链的修饰可以获得红、蓝、绿三种颜色的发光。虽然英国的 CDT 公司已能批量合成, 但其价格非常昂贵。

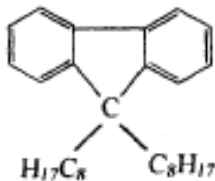


图 3-16 聚烷基芴的化学结构式

聚乙烯咔唑 PVK (图 2-2 (f)) 也是一种典型的光导体, 由于咔唑侧基的存在, 使它有很强的空穴传输功能, 因此在 EL 器件中, 常被用于空穴传输层。这种空穴传输材料, 一方面降低了小分子 EL 材料的结晶性, 提高了器件的寿命。同时增加了电子-空穴复合的机会, 提高了发光效率。

◆ 有机 EL 稀土配合物基质光发射材料

目前, 基于稀土材料的电致发光器件在性能上远远不及以其它小分子材料和聚合物材料为发光物质的电致发光器件。但之所以仍然要研究稀土材料的电致发光, 是因为稀土材料的发光有其独特之处: 由于稀土离子的发光来自 4f 轨道内的电子跃迁, 使其发射光谱半宽度较窄, 其发光呈现窄带发射 (如图 3-17) 这对高色纯的显示器件极其有利, 这在第二章已有论述。

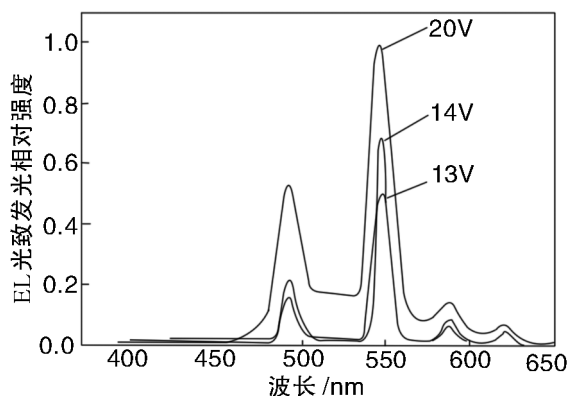


图 3-17 稀土铽配合物的电致发光谱

Alq₃ 是有机 EL 的金属配合物材料的一种, 由于其高熔点已经成功地被用于有机 EL 的基质发光材料。稀土配合物则是金属配合物的一大类, 用于有机 EL 器件也会发挥其高熔点的特点。Kido 等人在 20 世纪 90 年代初进行了有关的探讨, 并分别获得了二元配合物 Eu 和 Tb (红和绿) 有机 EL 器件的窄峰发射, 由于他们用的是二元配合物, 所以这些器件的发光亮度并不高, 分别为 0.3 cd/m² (18 V 驱动) 和 7 cd/m² (20 V 驱动)。这些稀土有机 EL 器件材料的化学结构式如图 3-18 和图 3-19。

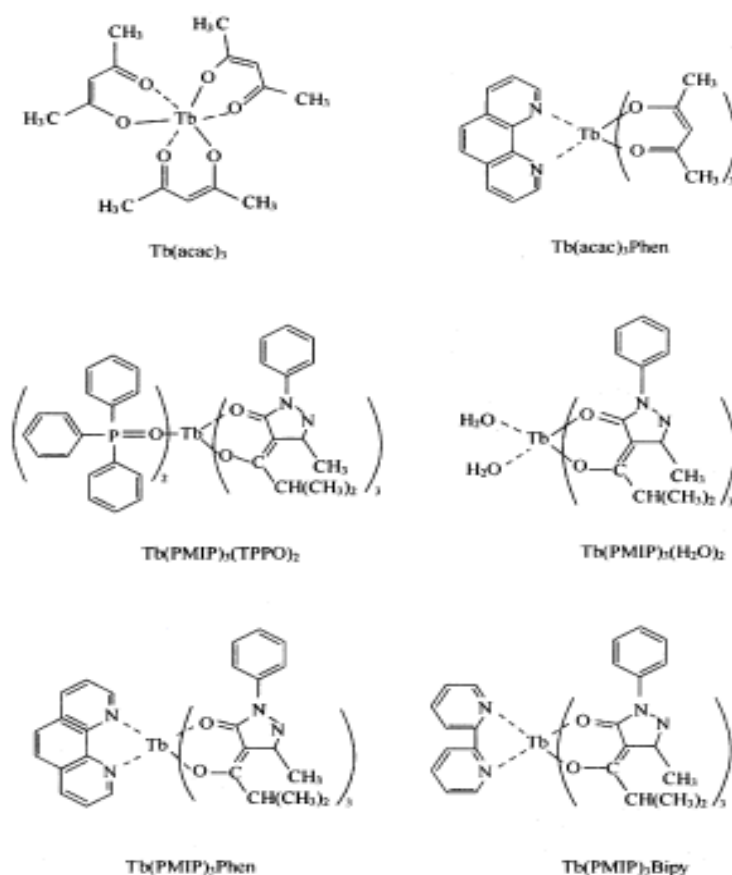


图 3-18 几种稀土铽配合物的化学结构式

国内有些研究小组分别将 Eu 和 Tb 的三元配合物用于有机 EL 器件，或者改变器件结构，取得了很好的结果。由于特有的高色纯度发射及高内量子效率，稀土有机 EL 在彩色显示应用研究中有着特殊的意义。影响 EL 性能的关键是稀土配合物的物理和化学特性，随着有机 EL 研究的进展，稀土有机 EL 器件将在彩色平板显示方面发挥其特殊的优势。

2. 客体发光材料——掺杂剂

在机电致发光的现象中，由于未来发展全彩色平板显示器的市场需要，有效地运用不同的有机发光材料去产生蓝、绿、红三原色还是一种最好的且是最方便的方法。因为有机合成已经有很辉煌的历史与成就，人们已经几乎随心所欲地去改良有机发光材料的化学结构式以导致它们激发各种不同颜色的光。在减少“浓度猝灭”的问题上，美国 Kodak 公司发现可以用能量传递的原理将微量的有机发光材料（染料）掺杂在基质发光材料里以导致掺杂剂（染料）的光致发光。在这项专利中，几乎所有的有机荧光发光材料都可以用作掺杂剂，只要它们能被蒸镀出来以及能级匹配即可。所以在设计掺杂剂的时候应考虑：

- I. 具有高的荧光量子效率；
- II. 基质发光材料的发射能量要较高且要与掺杂剂的吸收光谱有相当的重叠，这样才会有高效率的能量传递；
- III. 发光区最好在三基色（蓝、绿、红）的范围；

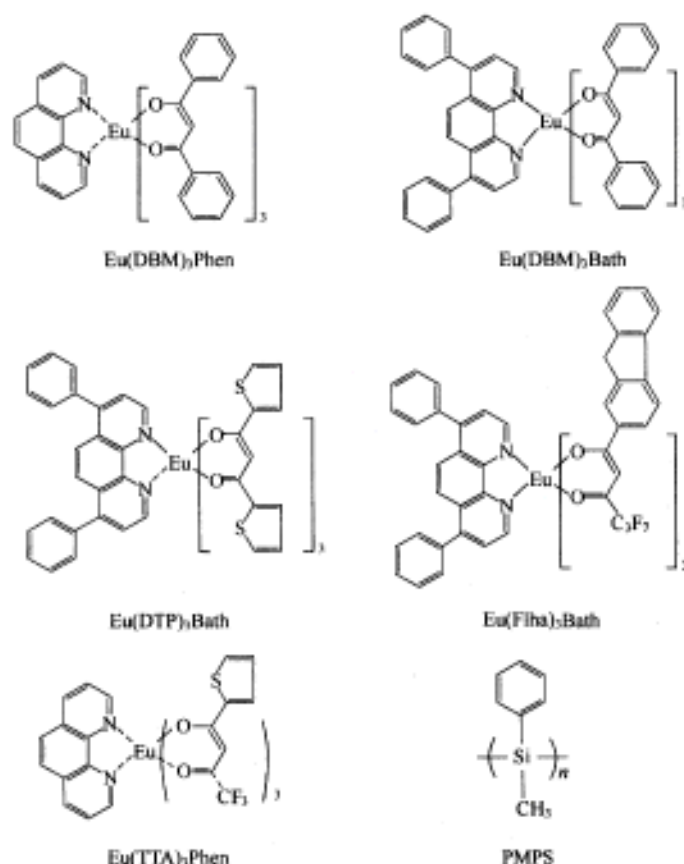


图 3-19 几种稀土铕配合物的化学结构式

IV. 发光光谱最好较窄，以维持颜色的纯度。

一个好的客体发光材料（掺杂剂）要能够增进有机 EL 器件的电致发光效率，尤其在用 Alq₃ 作为主发光层，因为它本身的荧光效率有限。下面将描述最近有关掺杂剂在蓝、绿、红以及白色发光范围的电致发光的一些研究成果。

◆ 绿光染料

前述 Alq₃ 是最早，也是最普遍为各研究机构所采用的基质电致发光材料。它的发光光谱很宽，光谱峰值在 520 nm 作用，固态下的荧光效率只有 10%。前面讲述过，因为它有电子传导性，所以常见的有机 EL 器件结构是双层 EL 器件结构如图 3-2 (a) 型，与空穴传输层一起使用。图 3-20 (a) 中的激光染料香豆素 Coumarin-6 是美国 Kodak 公司首次用在绿光领域的掺杂剂，它的的光谱峰值在 500 nm 左右，它的荧光量子效率几乎达到 100%。如果用它作为基质发光材料，则有严重的浓度猝灭问题。然而，当它用大约 1% 的分子比，分散在 Alq₃ 薄膜中，在双层 EL 器件结构如图 3-2 (a) 型里，我们只能看到发自 Coumarin-6 的光。它显然是来自 Alq₃ 的光能量经传递而产生的。更值得注意的是经过 Coumarin-6 掺杂剂转换而来的电致发光的 EL 效率竟高达 2.5%，比没有掺杂剂的效率（1.3%）几乎高出 1 倍。如此大幅度的增加证明了高荧光效率的 Coumarin-6 可以抢夺很多在 Alq₃ 激发态中无辐射衰减所浪费的能量，阻碍被激发 Alq₃ 的非辐射跃迁几率。

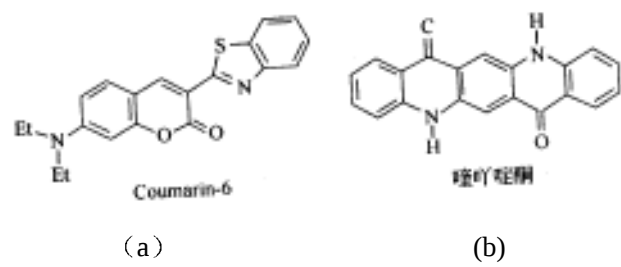


图 3-20 两种绿光染料的化学结构式

J.Kido 等人用 AlQ 的衍生物 AlMQ 作为电子传输层，Coumarin-6 作为荧光染料，在结构为 ITO/CuPc/NPD/Coumarin-6:AlMQ/AlMQ/LiF/Al 的器件中，获得了高达 140000 cd/m² 的最大亮度，外量子效率达到了 7.1%，超过了有机荧光掺杂的 5% 的理论极限。Kido 认为是三重态-三重态猝灭生成了激发的单重态，使激发的单重态不仅仅来自与激子的激发，而激子的激发是受到自旋统计的限制。

最近日本的先锋电子公司获准的专利报道了另外一个很好的绿色发光掺杂剂。他们用的是绿色颜料喹吖啶酮 Quinacridone (QA) 见图 3-20 (b)，所以在固态时本身看不到什么荧光，可是当它被分散在 Alq₃ 的基质发光材料中可以发出发光谱峰在 540 nm 的绿光。先锋公司在相继的报告中宣称可以在 1A/cm² 下只要用 0.47% 的 QA 掺杂在 Alq₃ 的双层器件中，就可以产生高达 68000 cd/m² 的亮度。换算下来这种电致发光器件的功率效率已达 5 lm/W，外量子效率增加到 3.7%，这要比没有掺 QA 的 Alq₃ 的 EL 器件效率高 3 倍，比掺杂 Coumarin-6 的器件还高。由于 QA 存在 N—H 基团，可以形成分子间的氢键而导致有机 EL 中不希望的二聚体或多聚体的生成，使器件寿命不长（500 小时）。当用 N—R 代替 N—H 基团时，如 R 为甲基，化合物表示为 DMQA，掺杂的器件寿命得到了明显的改善，掺杂 DMQA 的器件寿命达到了 7000 小时，比掺杂 QA 的器件寿命长 15 倍以上。图 3-21 为 D

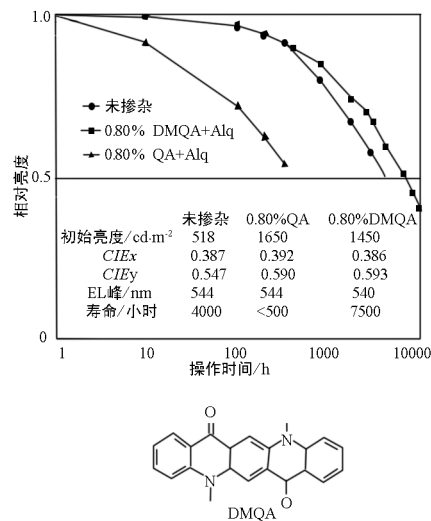


图 3-21 在 AlQ 中掺杂 QA、DMQA 和不掺杂的器件的发光衰减曲线以及 DMQA 化学结构式

MQA 的分子结构式以及在 Alq_3 中掺杂 QA、DMQA 和不掺杂的器件的发光衰减曲线。

据报道在绿光域的掺杂剂还有萘胺类 Naphthalimide (540 nm 黄绿色) (见图 3-22)。Naphthalimide 发光的光谱峰值可以用有机分子结构的设计来改变。譬如在 C-5 的位置上放一个给电子基就可以把它变黄。当 C-5 位上的基团给电子性越强发射峰越红移。此外, 发绿光的发光材料包括前述的 NSD、OXD 及联苯乙烯砒嗪, 因为它们不易自猝灭, 可以夹在电子及空穴的有机传输层中作为电致发光材料用。其它绿色染料还包括六苯并苯 (coronene, 蒽) (见图 3-22), 其发射峰在 500 nm。

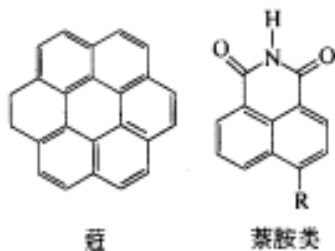


图 3-22 其它几种绿光染料的化学结构式

◆ 蓝光染料

由于在无机 EL 中, 蓝光材料比较难获得, 而有机染料则可以通过结构修饰很容易得到蓝光, 并且一旦得到蓝色有机 EL, 还可以把蓝色转化成其它颜色的光, 所以人们更加致力于研究有机蓝光 EL。有机蓝光材料并不难合成, 因为日常生活中使用的荧光增白剂或蓝色染料就有不少含有蓝色荧光色素。蒽的单晶就是第一个被研究作为电致发蓝光材料。日本九州大学的研究组曾经想用它作为薄膜式的 EL 器件。但是, 由于蒽太容易再结晶, 所以它的无定形的薄膜一直无法趋于稳定。

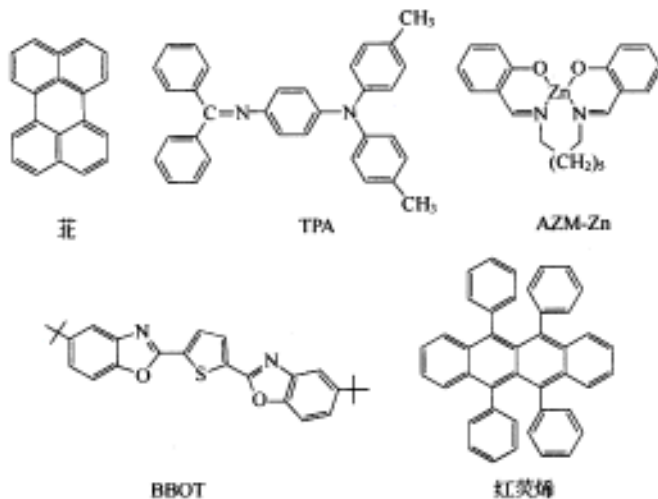


图 3-23 蒽以及其它蓝色染料的化学结构式

现在 Kodak 公司的掺杂剂蓝光材料是芘 (Perylene) (图 3-23)。但由于它的斯托克斯位移 (吸收光谱峰值与发射光谱峰值之差) 很小, 而且它的吸收光谱也无法与 Alq_3 的发光光谱重叠, 即它的能级与 Alq_3 不匹配, 需要掺杂在蓝移的 AlQ 衍生物 $\text{Q}_2\text{Al-OAr}$ 中。这就是为什么芘不能有效地敏化感光 (Sensitized) 而将 Alq_3 的绿光变成蓝光的原因。如果要有效地进行能量传递, 就必须要用蓝色的衍生物 $\text{Q}_2\text{Al-OAr}$ 作为主电致发光材料。但是即使如此, 芘的掺杂仍有待改进。

其它蓝色荧光染料被我们用在有机 EL 上的还有荧光增白剂、TPA、红荧烯以及 BBOT 等 (如图 3-23)。BBOT 也是个很好的蓝色激光染料, 它的光谱峰值在 450 nm, 而且量子效率也很高, 但是它太容易与空穴传输层的 HTL 分子如 TPD 等形成电荷转移复合物而导致绿色的电致发光以致蓝色发光效率大大降低。

有人用红荧烯 (发光谱峰在 500 nm) 作为掺杂剂来探讨电致发光的发光区与器件驱动寿命的关系。实验用的器件结构是 $\text{ITO/MTDATA/TPD/BeBq}_2/\text{Mg:In}$, BeBq_2 是前述图 3-12 中电子传输性的基质发光材料。他们把红荧烯分别掺杂在 BeBq_2 层或空穴传输层的 TPD 中, 发现这两种掺杂的结果都能产生超过 10^4 cd/m^2 的蓝光亮度。但是将红荧烯掺杂在 TPD 中的器件使用寿命要比掺杂在 BeBq_2 中的寿命长 30 多倍。这个实验证明了电致发光区域对整个器件使用寿命的长短是非常重要的。

◆ 红光染料

在红光范围, 具有高效率的有机掺杂剂不像蓝、绿的发光掺杂剂那么多。Kodak 公司最早在红光域中用的掺杂剂是一种很有名的激光染料, 叫 DCM (图 3-24), 它的光致发

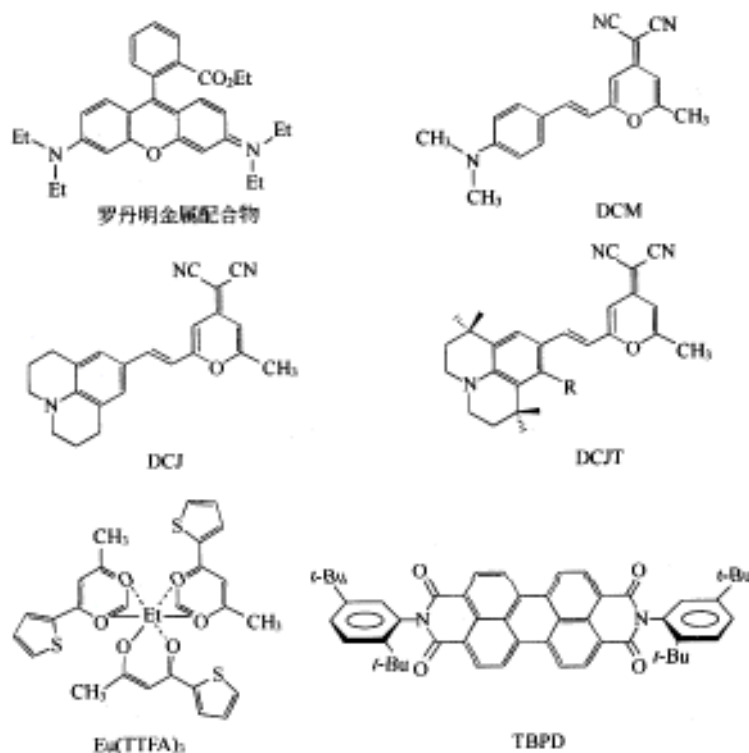


图 3-24 部分红色染料化学结构式

光效率是 78%。光谱峰值在 596 nm, 而且跟浓度有密切关系, 其光谱半宽达 100 nm。它的电致发光谱及电致发光效率都与它的掺杂浓度有密切关系。在最理想的掺杂浓度下 (约 0.5%), EL 的发光效率是 2.3%, 要比没掺杂的器件效率大 1 倍。但是, 它呈现的红光偏黄, 用色度坐标 (CIE) 来测量只有 $x=0.56$, $y=0.44$ 。采用有机分子结构的设计, Kodak 公司还试用了 julolidine 的激光染料 (DCJ) 作为掺杂剂, 它的电致发光光谱峰值在 610~690 nm 的红光领域。虽然掺杂浓度越高, 呈现的发光颜色也越深, 但是相对它的电致发光效率也会降低。当 DCJ 掺入的浓度到 0.57% 的时候, 它已达到最高的发光亮度, 但是在这个浓度下, Alq_3 基质发光材料的绿光并没有完全被猝灭 (图 3-24), 所以结果所呈现的还是橘色, 因为它是红色及少许绿色的混合光。真正的“红光” (CIE: $x=0.64$, $y=0.36$) 要等到 DCJ 掺入的浓度高到大约 2% 时, 才可以达到。但是当它的电致发光效率达到这个浓度时, 已经显著的降低了很多 (约 50%)。这种浓度猝灭的现象是因为染料与染料在高浓度下互相作用生成二聚体或多聚体所致。

这种困难后来利用分子设计的方法合成 Tetramethyljulolidie (DCJT) 而解决。DCJT 与 DCJ 不同的地方就是在久洛尼定环的 C-1 及 C-7 的位置多了四个甲基增加了空间位阻, 从而能减低在高浓度下染料与染料的相互作用, 因此抵消 DCJT 掺杂在 Alq_3 所遇到的浓度猝灭的问题 (如图 3-25)。经 DCJT 掺杂的 EL 效率一直可升高到 1% 时才开始下降, 而且其降幅也较慢, 在 4% 高的浓度下还能维持与不掺杂的 Alq_3 的 EL 效率一样。反过来看 DCJ 在 1% 的浓度下, 它的 EL 效率已经大幅度下降; 等到 4% 时, 它的 EL 效率已经只剩 50%。

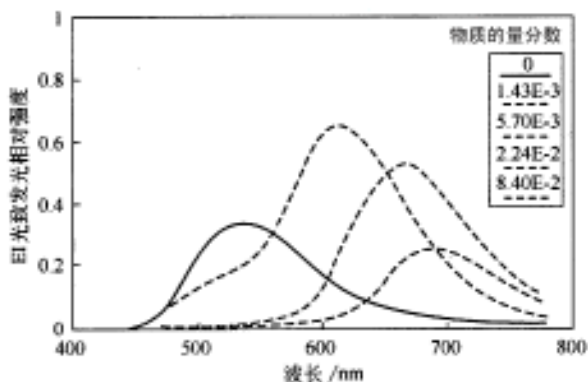


图 3-25 DCJ 以不同浓度掺杂到 Alq_3 中的发光光谱

从发光颜色纯度的角度来看, 尤其是考虑到全彩色的平板显示器时, DCJT 的发光光谱的半宽太宽。在最佳掺杂浓度下, 有一小部分的红光已经超过 700 nm 的光域以外。在那里, 人的肉眼已基本看不到了。所以用 DCJT 掺杂的 Alq_3 可以发红光, 但是人能感受到的电致发 (红) 光亮度反而变得较暗。要解决这个问题有机发光材料科学家们常用的窍门是用环封闭法把染料的分子结构固定化。通常固定的荧光染料的发射带都比较窄, 相对的其斯托克斯位移也较小。基于这个理念, Kodak 公司也曾试用酞菁铜作为红色的掺杂剂。可惜的是它的发光谱带虽窄, 但是它的光谱峰值却在 692 nm 已经趋近于暗红。

罗丹明类金属配合物虽是很好的红光荧光体, 但它不能进行真空蒸镀。若将阴离子 (如 Cl^-) 换成较大的阴离子 (如 GaCl_4^- 、 InCl_4^- 、 TaCl_4^- 等) 可增加正负离子的共价性而

改善蒸发性能。

TPBD 是另一类红色染料, 它的四个特丁基也起着空间阻碍的作用, 避免在高浓度下染料与染料之间的相互作用而引起的浓度猝灭。

◆ 白光掺杂剂

近来机电致白光器件渐渐被市场上所重视, 因为它可以用于像纸一样薄的光源片, 也可以用于液晶显示器的背光源及全彩色的平板显示器。然而, 纯有机发光材料是不发射白色荧光的。所以, 要得到白光一定要将电致发光的颜色混合而成。

在双层式的器件结构中, 唯一能使有机 EL 呈现白光的方法是想办法用“少量”的掺杂剂去进行局部掺杂。人们用不完全能量传递的原理使有机 EL 呈现不同“混合”的颜色, 并证明只要用少量的 DCJ 的橘红光染料掺杂在 Alq_3 里, 就可以得到 DCJ 的红色发光与 Alq_3 绿色发光混合而成的黄色光。从这个实验可以推测, 如果 Alq_3 的基质发光材料能发蓝绿色的光, 则混合光的颜色将会是白的。

从高分子电致发光白光器件的研究中得到启发, Kido 是第一位发表用混合三种不同的荧光发光材料(蓝、绿、红)在不同的发光层里使得有机 EL 的器件呈现白色的光。他们用空穴导电的 TPD 为蓝发光材料(谱峰在 420 nm), 以及用防止空穴注入的 1, 2, 4-三唑衍生物, 充当激子的“限制层”。它的发光谱峰在 380 nm。绿光层用的 Alq_3 (发光谱峰在 520 nm), 红光则是用 Nile Red 作为掺杂剂(谱峰在 600 nm)而得到的。激子的“限制层” p-EtTAZ 的厚度非常重要, 一个典型的电致发白光的器件结构是 ITO/TPD(40 nm)/p-EtTAZ(3 nm)/ Alq_3 (5.2 nm)/Nile Red(1mol%)/ Alq_3 (5 nm)/ Alq_3 (40 nm)/Mg:Ag。制造的过程及层数相当多, 但是他们可以在 16 V 的驱动电压下, 得到超过 2000 cd/m^2 亮度的白光, 可惜这个器件的使用寿命并没有报道。另外的电致发白光的方法是用微腔的原理去调节射出的光, 它的制造方法复杂, 技术也不成熟, 这里暂不赘述。

总之, 得到白光后, 通过使用滤光片可获得彩色机电致发光。

本章小结

本章分类介绍了有机发光器件的结构: 单层结构、单杂型结构、双杂型结构以及多层结构。器件结构的设计都是出于对载流子注入效率和载流子平衡的考虑。另外, EL 器件材料的选取在器件制造中占有极其重要的地位, 本章详细介绍了选取各种有机功能材料(阴极材料、阳极材料、电子传输材料、空穴传输材料以及电致发光材料)的基本原则。

参考文献:

- [1] 徐叙瑢. 发光材料与显示技术. 化学工业出版社, 2003.
- [2] C.W. Tang, S.A. VanSlyke. *Organic electroluminescent diodes*. *Appl. Phys. Lett.* 51 (12), 1987:913
- [3] Peter Mark and Wolfgang Helfrich. *Space-Charge-Limited Currents in Organic Crystals*. *J. Appl. Phys.*,

- 33,1962:205~215
- [4] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn and A. B. Holmes . *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*. *Nature*, 347, 1990:539~541
- [5] L.S. Hung, C.W. Tang and M.G. Mason. *Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode*. *Appl. Phys. Lett.*, 70 (2) , 1997:152
- [6] Junji Kido and Toshio Matsumoto . *Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer*. *Appl. Phys. Lett.*, 73 (20) , 1998:2866
- [7] P.S. Vincett, W.A. Barlow, R.A. Hann and G.G. Roberts. *Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films*. *Thin Solid Films*, 94, 1982:171
- [8] 刘黎明, 熊玉卿等. 软 X 射线辐照引起的镭锡氧化物表面光化学反应. *物理学报*, 49 (9) , 2000:1883
- [9] S.A. VanSlyke, C.H. Chen and C.W. Tang . *Organic electroluminescent devices with improved stability*. *Appl. Phys. Lett.* ,69 (15) , 1996:2160
- [10] C.C. Wu, C.I. Wu, J.C. Sturm and A. Kahn. *Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices*. *Appl. Phys. Lett.*, 70 (11) , 1997: 1348~1350
- [11] Chihaya Adachi, Kazukiyo Nadai and Nozomu Tamoto. *Molecular design of hole transport materials for obtaining high durability in organic electroluminescent diodes*. *Appl. Phys. Lett.*, 66 (20) , 1995:2679~2681
- [12] 赵俊卿, 谢士杰, 韩圣浩, 杨志伟, 叶丽娜, 杨田林.真空蒸镀双层有机电致发光器件及其稳定性. *半导体学报*, 22 (2) , 2001:198
- [13] L. M. Do, E. M. Han, Y. Niidome, M. Fujihira, T. Kanno, S. Yoshida, A. Maeda and A. J. Ikushima. *Observation of degradation processes of Al electrodes in organic electroluminescence devices by electroluminescence microscopy, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, and Auger electron spectroscopy*. *J. Appl. Phys.*, 76, 1994:5118~5121
- [14] Thelakkat, M., Fink, R., Pösch, P., Ring, J., Schmidt, H.-W.: *Electrochemical Characterization of Hole Transport and Electron Transport Materials for Organic LEDs*. *Polym. Preprints*, 38(1), 1997:394
- [15] N.C. Greenham, S.C. Moratti, D.D. Bradley, R. H. Friend and A. B. Holmes. *Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities*. *Nature*, 365, 1993:628~630
- [16] Junji Kido and Yashuiro Iizumi. *Fabrication of highly efficient organic electroluminescent devices*. *Appl. Phys. Lett.*, 73, 1998:2721~2723
- [17] M. Nomura, S. Yamamura, H. Matsumoto, H. Nakada, R. Murayama, T. Wakimoto, Y. Yonemoto, J. Funaki and M. Tsuchida . *Stability characteristics of quinacridone and coumarin molecules as guest dopants in the organic LEDs*. *Synth. Met.*, 91,1997:15~19

第四章 有机电致发光器件的工作原理及电流传导机制

§ 1 有机电致发光器件的工作原理

有机 EL 属载流子双注入型发光器件，所以又称为有机发光二极管。我们以图 4-1 来描述典型有机发光器件的基本工作过程。当器件外加正向偏压时，电子和空穴分别从阴极和阳极注入到有机材料中，在外场作用下迁移至发光层。在发光层内，电子和空穴相遇时由于库仑相互作用而形成暂态激子（Frenkel 激子，受激发的电子-空穴对）。由于激子具有较高的能量且处于不稳定态，一小部分激子可以通过晶格振动，将一部分能量传递给声子消耗掉，另外的激子则发生复合，最终电子落入空穴，同时释放能量，而发光材料原子的最外层电子吸收这些能量后将处于激发态，当激发态的电子跃迁回基态时，辐射出光子，产生电致发光。故有机电致发光器件所发射的波长取决于复合区所处的位置和发光材料本身的特性。有机电致发光器件的发光过程由以下几个阶段完成：（1）载流子的注入：在外加电场的条件下，两种载流子——电子和空穴分别由阴极和阳极向夹在电极间的有机功能薄膜层注入；（2）载流子的迁移：注入的载流子分别从电子传输层和空穴传输层向发光层迁移；（3）激子的形成和迁移：电子和空穴在发光层中相遇结合，形成激子，激子在电场作用下迁移，将能量传递给发光材料的发光分子，并激发电子从基态能级跃迁到激发态；（4）电致发光：激发态能量通过辐射弛豫过程产生光子，释放出光能。

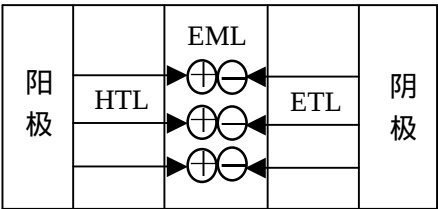


图 4-1 有机电致发光器件工作原理示意图
其中 HTL、EML 和 ETL 分别表示空穴
传输层、发光层和电子传输层

具体地讲，在外界电压的驱动下，电子从阴极注入到有机物中即认为是电子向有机物的最低未占据分子轨道（LUMO）注入的过程；而空穴从阳极注入到有机物即认为是空穴由阳极向有机物的最高占据分子轨道（HOMO）迁移的过程。

载流子在有机分子薄膜中的迁移被认为是跳跃运动和隧穿运动，并认为这两种运动是在能带中进行的。当载流子一旦从两极注入到有机分子中，有机分子就处在离子基（ A^+ ， A^- ）

状态 (图 4-2)。并与相邻的分子通过传递的方式向对面电极运动。此种跳跃运动是靠电子云的重叠来实现的,从化学的角度说,就是相邻的分子通过氧化—还原方式使载流子运动。而对于多层有机结构来讲,在层与层之间的注入过程被认为是隧穿效应使载流子跨越一定的势垒而进入复合区。当电子和空穴在某一复合区复合后,形成了分子激子 (A^*),激子在有机固体薄膜中不断地做自由扩散运动,并以辐射或无辐射发射失活。当激子由激发态以辐射跃迁的方式回到基态,我们就可以观察到电致发光现象。而发射光的颜色是激发态到基态的能级差所决定的。



图 4-2 产生激子 A^* 的示意图

研究表明,空穴和电子相遇时可能产生单重态和三重态两种激子,只有单重态激子的辐射衰减才伴随着发射荧光现象,而三重态激子的无辐射衰减不产生发光。如图 2-17 电致发光过程中,其能量可以通过以下几种方式释放:(1)通过振动弛豫、热效应等耗散途径使体系能量衰减;(2)通过非辐射的跃迁,耗散能量,比如内部转换、系间窜跃等形式,如 $S_1 \rightarrow T_1$;(3)通过辐射跃迁的荧光发光 ($S_1 \rightarrow S_0$, $S_2 \rightarrow S_0$) 和磷光发光 ($T_1 \rightarrow S_0$)。在能量释放时,这些不同形式的能量耗散过程是一个相互竞争的过程。由于在常温下,有机分子的磷光非常弱,所以只有其中空穴和电子复合成单重态激子的部分才能通过辐射跃迁发射荧光,从而成为有效的有机电致发光。其中本身能发生辐射跃迁发光的那部分只是所吸收的总体能量中很小的一部分,即总体吸收的能量中能够转化为电致发光部分的能量很少。而且,在器件的制备过程中,材料的缺陷、电极的纯度以及不同材料界面对发光强度和整体性能都有很大的影响。

理论上,电致发光效率存在一个极限,如果最低能量激发态受激子(处于单重自旋态或三重自旋态的电子—空穴对)的强烈束缚,这一理论极限的对应荧光量子效率为 25%。由于自旋禁止,一个 π' 电子和一个 π 空穴复合产生三重态的几率为 3/4,而产生单重态的几率只有 1/4,而且只有单重激发态才能通过辐射跃迁而发光。电致荧光发光效率计算可以由下式给出:

$$\Phi_{el} = x \Phi_{pl} \eta_r \eta_e$$

式中, Φ_{el} 是电致发光效率, Φ_{pl} 是有机材料的光致发光效率, η_r 是能产生激子的载流子比例, η_e 是在器件外部耦合发光的比例, x 是载流子复合后能产生单重态激子的比例,这个值根据统计规律约为 1/4。因此研究电致三重态发光即有机电致磷光,使得三重激发态和单重激发态对电致发光都有贡献,是提高有机电致发光效率,突破对应荧光量子效率 25% 理论极限的途径之一。CaoYong 等通过在共轭聚合物中掺杂入电子传输材料来改善电子的注入性能,以使电子空穴的结合能足够的小,从而其量子效率的比(电致发光效率:光致发光效率)达到了 50%。Baldo 等人也报道了一种磷光染料 PtOEP 的高效电致发光器件,使单重激发态和三重激发态同时参与能量的传递,从而其内部能量传输效率达到 90%。

在载流子的注入和传输过程中,必须使两个电极和工作物质界面处存在的势垒有一合理分布。势垒的产生是由于正(或负)电极的功函数与工作物质的离化势(或电子亲和能)不匹配引起的。为了保证载流子的注入能在较低的驱动电压下进行,一般要求电极与工作物质的界面处的势垒较低。

图 3-1 结构是以 Alq_3 兼作电子传输层和发光层。发光区位于 Alq_3 和 ITO 的界面处。由于一部分电子和空穴在阳极发生无辐射复合(即发光猝灭),所以发光效率较低。图 3-2 (a) 结构使得空穴-电子复合区远离阳极,减少了发生在电极处的非辐射复合,提高了发光效率。图 3-4 结构采用多层薄膜技术,在发光区两侧加入载流子的阻挡层,减少了载流子穿过发射层到达对方电极处的非辐射复合作用,故其效率在三种结构中最高。

§ 2 有机电致发光器件的电流传导机制

实验发现有机电致发光器件的参数,如电流-电压特性、效率、亮度、寿命等,既受到金属/有机层接触特性的影响,也受到有机材料本身特性的影响,所以人们对该器件的理论描述既有基于势垒接触的热电子发射(thermionic emission)模型、扩散(diffusion)模型和 Fowler-Nordheim 隧道贯穿模型,也有基于有机材料本身特性的陷阱电荷限制电流(bulk trap-charge limited currents, TCL)模型。势垒接触模型基于这样一种考虑,当金属与有机层形成紧密接触时,二者之间存在一个势垒,无论是通过热电子发射或者扩散,还是通过隧道贯穿,载流子要从金属或合金电极进入有机层都不可避免地要克服这个势垒。但是一旦载流子经过电极注入有机层后,由于有机材料中陷阱密度很高($\sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$),载流子在有机层中的传输应受陷阱电荷限制电流(TCLC)的影响。对于有机半导体材料夹在两电极间构成的单层器件,在有机半导体内部还可能存在持续的空间电荷限制电流(space-charge-limited currents, SCLC)。

2.1 热电子发射电流模型

我们用 Alq_3 作为电子传输材料,当电子从阴极注入有机材料 Alq_3 时,由于我们用作阴极材料的金属 Al 或 Mg:Ag 合金具有较低的功函数,空穴的注入可以忽略不计。

热电子发射电流模型给出电流 J_{te} 与电压 V 之间的关系为

$$J_{\text{te}} = J_{0\text{te}} \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \quad (4-1)$$

式中下标“te”代表热电子发射(thermionic emission)电流, V 为外电压, n 为约化因子(ideality factor), k 是玻尔兹曼(Boltzman)常数, T 是温度。其中饱和电流可表示为

$$J_{0\text{te}} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{\text{Bp}}}{kT}\right), \quad (4-2)$$

$$\text{其中 } A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \quad (4-3)$$

是理查德(Richardson)常数, Φ_{Bp} 为金属与有机材料间的接触势垒高度, m^* 是载流子的有

效质量, $\hbar$ 为普朗克 (Planck) 常数。

金属阴极与有机半导体材料形成肖特基势垒 (Schottky barriers) 接触, 当接触势垒较窄, 以至于电子的平均自由程远大于势垒宽度时, 电子在势垒区的碰撞可以忽略。这时势垒高度对传输起决定作用, 只要金属中的自由电子有足够的能量越过势垒的顶点, 就可以自由穿越势垒进入有机材料中。由(4-1)、(4-2)式可知热电子发射电流近似与 T^2 成比例, 当有机发光器件工作于较低温度时, 金属电极中自由电子的平均动能较低, 能够自由越过势垒的电子较少, 因而热电子发射电流的贡献很小。但是当有机发光器件工作于较高温度时, 热电子发射电流则不可忽略。

2.2 扩散电流模型

当金属与有机半导体材料形成的势垒较宽时, 可以认为外加电压引起的费米能级差, 几乎全部降落在势垒区, 费米能级的降落, 驱动着载流子扩散到界面, 通过势垒的电流可以归结为扩散电流。扩散电流模型给出的电流-电压关系为

$$J_d = J_{od} [\exp(\frac{qV}{nkT}) - 1] \quad (4-4)$$

式中下标 “d” 表示扩散电流。饱和电流 J_{od} 可表示为

$$J_{od} = q\mu N_c E_s \exp(-\frac{q\Phi_{Bp}}{kT}) \quad (4-5)$$

式中 μ 为载流子迁移率, E_s 为半导体的表面电场, N_c 为有效态密度。

当温度高于 300K (也即 $\frac{1000}{T} < 3.33$) 时, (4-4)式中的约化因子 n 约为 1.2, 接近于 1。

因此当温度高于 300K 时, 扩散电流对于有机发光器件的总电流也不可忽略。而且对于低迁移率材料, 扩散电流是主要的电流传输机制。

早期的研究曾认为扩散电流是有机发光器件电流的主要来源, 后来研究发现, 当有机发光器件工作于较低温度时, 除了热电子发射电流的贡献外, 剩余的电流仍然比预期的扩散电流大, 于是有人提出了另一种电流传输机制——隧道贯穿效应。隧道贯穿效应也是基于两种材料的肖特基接触, 界面势垒的高度决定器件的隧穿电压。大家普遍认为, 隧穿效应是高分子材料发光器件工作的主要机制, 而且对于 ITO/MEH-PPV/Al(Ca, Cu, Au 等)器件的研究表明, 隧穿效应与实验数据吻合得很好。

2.3 隧穿电流模型

由于金属电极与有机半导体的接触可看作一个突变结, 在耗尽区内势函数近似为抛物线型, 半导体材料价带顶的能量可以表示为

$$E_v(z) = (V_{bi} - V - \frac{kT}{q}) \frac{z^2}{W^2} \quad (0 < z \leq W) \quad (4-6)$$

式中下标 “v” 表示价带 (valence band), V_{bi} 为内建电势 (built-in potential), kT/q 项来自可动载流子对电场的贡献。耗尽区宽度 W 可表示为

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_s}{qN_A}(V_{bi} - V - \frac{kT}{q})} \quad (4-7)$$

式中 ε_0 为真空介电常数, ε_s 为高分子有机材料的介电常数, V 是外加电压, N_A 为掺杂浓度。

对于高分子聚合物材料, 其抛物线型的能带结构也可表示为

$$E = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (4-8)$$

式中 E 为载流子的总能量, m^* 为有效质量, k 为波矢 (wave vector)。对于 z 方向波矢为 k_z 的载流子具有能量 E_z , 载流子隧穿跃迁 (几率) 系数可表示为

$$T(E, E_z) = \exp(-2 \int k_z dz) \quad (4-9)$$

(4-9)式表明载流子在 z 方向的跃迁几率与 xy 平面的能量无关。用抛物线型能带近似可以得到

$$T(E_z) = \exp(-2 \int_{z_{E_z}}^w dz \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} [E_z - V(z)]}) \quad (4-10)$$

式中 z_{E_z} 表示具有能量 E_z 的载流子开始隧穿的位置。于是具有能量 E_z 的载流子对于隧穿电流的贡献可表示为

$$dJ_t = vT(E) f(E) \quad (4-11)$$

式中 v 为载流子的速率, $f(E)$ 为载流子分布函数, 可以近似取为玻尔兹曼统计 (Boltzman statistics)。由于对称性, 在 xy 平面内的电流为零, 将(4-11)式积分得

$$\begin{aligned} J_t &= A \int_0^\infty vT(E) f(E) dk \\ &= A \int_0^\infty v_z dk_x dk_y dk_z T(E_z) \exp(-\frac{E}{kT}) \end{aligned} \quad (4-12)$$

(4-12)式中下标“t”代表隧穿电流 (tunneling current), E 为载流子的总能量, v_z 为载流子在 z 方向的速率, A 为常数。上式关于 $dk_x dk_y$ 的积分比较容易, 由于 $dk_x dk_y \propto dE_{xy}$, 且 $v_z dk_z \propto dE_z$, 所以(4-12)式可简化为

$$J_t = J_{0t} \int_0^\infty \frac{dE_z}{kT} T(E_z) \exp(-\frac{E_z}{kT}) \quad (4-13)$$

式中 J_{0t} 可通过实验数据拟合得到。由(4-13)式得到的隧穿电流实际上是电流密度。为了得到真正的电流我们必须知道隧穿截面的精确几何因子。由于精确的几何因子很难测量, 通常引入有效隧穿截面来拟合测量得到的电流与计算所得到的电流密度。

大家普遍认为隧道贯穿效应是有机高分子材料器件工作的主要机制。该机制基于金属/有机层界面的肖特基接触。界面势垒的高度决定器件的隧穿电压。在高电场时, 隧穿电流遵循 Fowler-Nordhim 的电流表达式:

$$\begin{aligned} J_h &= x_{oh} F_h^2 \exp\left(-\frac{\Delta h}{F_h}\right) \\ J_e &= x_{oe} F_e^2 \exp\left(-\frac{\Delta e}{F_e}\right) \end{aligned} \quad (4-14)$$

上式中 F_e 、 F_h 是样品中电子和空穴传输层内的电场, x_{oh} 、 x_{oe} 是电流由阳极或金属阴极发射穿过金属/有机层界面隧穿至有机层引入的特征因子, Δh 、 Δe 分别为无外加电压时的金属/有机层界面势垒, Δ 可表示为

$$\Delta = \frac{4\sqrt{2m}}{3\hbar e} H^{3/2}, \quad (4-15)$$

式中 e 为基本电荷, $\hbar$ 是普朗克常数, m 是载流子在势垒附近的有效质量, H 为电极与有机层之间的接触势垒高度。

2.4 陷阱电荷限制电流 (TCLC) 模型

Alq_3 具有较低的载流子迁移率和非常高的陷阱电荷密度 (约 $10^{19}/\text{cm}^{-3}$)。故 Burrows 等人认为, 对于图 3-1~图 3-4 所示的异质结有机发光器件, 其电流-电压 (I - V) 特性和电致发光 (EL) 特性相当于载流子注入到分布有大量陷阱的薄膜中。大注入条件下, 在有机电致发光器件 OLED 的电流传输过程中, 陷阱电荷限制电流占统治地位。

Alq_3 材料内陷阱电荷指数分布于其最低未占据分子轨道 LUMO 之下, 其特征能量 E_t 比 LUMO 能量约低 0.15 eV, 电流在 Alq_3 材料内部的传输可以通过 LUMO 态间的跳跃来完成, 也可以通过一个非常窄的导带来完成。

2.4.1 器件的电流-电压特性

通常处理绝缘体内部的载流子传输和电场分布时采用空间电荷限制电流 (SCLC) 模型来描述。由于 Alq_3 材料内部分布有大量的陷阱, 它们可以将自由载流子俘获, 使其变为固定电荷。所以在偏置电压较低的小注入情况下, 载流子束缚于陷阱中, 载流子的迁移率非常低。此时, 电流主要与 Alq_3 本身的属性有关。当偏置电压增加时, 注入电荷也随之增加, 一部分陷阱被填充。由于空陷阱数的减少, 有效载流子数目迅速增加, 电流-电压关系呈 $I \propto V^m$ 。当载流子注入足够多时, 所有陷阱被填充, 此时的传输电流变为空间电荷限制电流。

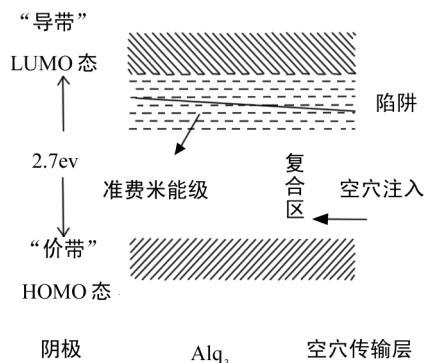


图 4-3 陷阱电荷在器件能带图中的分布

假设该器件处于能发生电致发光的正向偏置时, 金属/有机层势垒足够小, 那么电流的传

输过程就主要受有机材料本身属性的影响。图 4-3 描述了陷阱电荷在该器件能带图中的分布。

由 Alq₃ 的单一载流子传输属性可知, 器件工作时 Alq₃ 层中多数载流子是电子, 注入到 Alq₃ 层中的空穴在很短的区域(复合区)内就会与电子复合。其中一部分发生辐射性复合产生电致发光, 一部分则以非辐射性方式被消耗。

对器件加很低的正向偏置电压时, 有机材料内的电荷分布主要为热生载流子, 此时电流密度为:

$$J = q\mu_n n_0 V / d \quad (4-16)$$

式中 q 为电子电量, μ_n 是电子在 Alq₃ 层内的迁移率, n_0 是热生本底自由电荷密度, V 是外加偏压, d 是电子传输层 Alq₃ 的厚度。

随着正向偏置电压的增加, 当 n_0 远远小于注入电荷密度 n_{inj} , 同时 Fermi 能级 E_F 又位于陷阱电荷能级之下时, 电流密度满足空间电荷限制电流 (SCLC) 模型:

$$J = \frac{9}{8} q \epsilon_0 \epsilon_s \mu_n \frac{V^2}{d^3} \quad (4-17)$$

其中 ϵ_s 是 Alq₃ 材料的介电常数。正向偏压继续增加, 随着注入的电荷密度增大, 电子的准费米能级 E_n 朝 LUMO 的方向升高。此时必须考虑陷阱电荷的影响, 能级位于 E_n 以下的陷阱被填满, 空的陷阱密度减小, 电子有效迁移率 μ_{eff} 增加。 μ_{eff} 可表示为

$$\mu_{eff} = \mu_n \left(\frac{n_{inj}}{n_t} \right) \quad (4-18)$$

式中 n_t 是总陷阱电荷密度, 此时可应用陷阱电荷限制电流模型得到其电流-电压关系。为方便起见, 我们假定陷阱电荷在禁带能隙中呈指数分布, 则能量为 E 的陷阱密度为

$$N_t(E) = \left(\frac{N_t}{kT_t} \right) \exp \left(\frac{E - E_{LUMO}}{kT_t} \right) \quad (4-19)$$

其中 k 为玻尔兹曼常数, T_t 是呈指数分布的陷阱的特征温度 ($T_t = E_t / k$, E_t 是陷阱的特征能量)。当 $T_t \gg$ 室温 T 时, 我们认为能量低于电子准费米能级 E_n 的陷阱处于填充状态, 而能量高于 E_n 的陷阱处于空态。

在大电流注入下, 在准费米能级以下陷阱的填充导致了电流受陷阱密度和能量分布的制约。当只考虑单极注入时, 电流密度可表示为

$$J_{TCL} = N_{LUMO} U_n f(m) \frac{V^{(m+1)}}{d^{(2m+1)}} \quad (4-20)$$

其中 $m = T_t / T$, $f(m)$ 是与电压有关的函数, 当材料厚度、介电常数一定时, $f(m)$ 只与 m 有关。 N_{LUMO} 是最低占据分子轨道能带的态密度。

从欧姆传导(4-16)、(4-17)式到陷阱电荷限制传导(4-20)式的转变电压为

$$V_{\Omega-T} \approx \left(\frac{n_0}{N_{LUMO}} \right)^{\frac{1}{m}} \left(\frac{q N_t d^2}{\epsilon} \right) \quad (4-21)$$

在足够高的注入水平时, 陷阱完全被填满, 不再影响电流的传输过程, Alq₃ 薄膜内的电流密度又回到理想的空间电荷限制电流 (SCLC) 模型的结果, 如(4-17)式所示。其转变电压

为

$$V_{\text{TCL-SCL}} = \frac{en_0 L^2}{\varepsilon} \left(\frac{n_0}{N_{\text{LUMO}}} \right) \left(\frac{N_t}{n_0} \right)^m \times \left[\frac{9}{8} \left(\frac{m+1}{m} \right)^m \left(\frac{m+1}{2m+1} \right)^{m+1} \right]^{\frac{1}{m-1}} \quad (4-22)$$

式中 L 为载流子的扩散长度。实际器件中陷阱电荷分布的精确表达式要更为复杂, 但采用指数分布近似的结果与实验结果符合得很好。

对于有机固体材料, N_{LUMO} 与温度的依赖关系可表示为:

$$N_{\text{LUMO}}(T) = \int_{E_{\text{LUMO}}}^{\infty} dE \left[g(E) \exp\left(-\frac{E - E_{\text{LUMO}}}{kT}\right) \right] \quad (4-23)$$

式中 $g(E)$ 为能量 E 的态密度。由于 Alq_3 的 LUMO 带非常窄, $g(E)$ 近似为 E_{LUMO} 处的 δ 函数, 则:

$$N_{\text{LUMO}} = g(E_{\text{LUMO}}) \quad (4-24)$$

即在一级近似下, N_{LUMO} 与温度无关, 仅正比于处于电子活性的分子位密度。

2.4.2 器件的电致发光特性

对于低迁移率的有机固体, 其光学属性主要依赖于小半径的 Frenkel 激子的行为。 Alq_3 薄膜中的电致发光现象起源于 Frenkel 激子的产生和随后的复合。这些激子由电子和从空穴传输层注入的空穴结合形成, 定域在密度为 N_t 的陷阱上。 N_t 的分布如方程(4-19)所示。辐射复合发生在 Alq_3/HTL 异质结附近空穴的扩散长度内。电致发光通量 Φ_{EL} 正比于从这些定域态发生辐射复合的比率, 也正比于 Alq_3 层内空穴的复合比率。

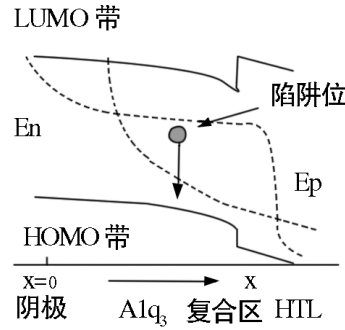


图 4-4 激子在器件能带图中的分布与复合

大注入条件下电子-空穴对(激子)的复合过程如图 4-4 所示。其中 E_n 、 E_p 分别为电子和空穴的准费米能级。定义 $p(x)$ 为电致发光器件 Alq_3 层中的空穴浓度, x 是距阴极的距离, 空穴的平均寿命为 $\tau_p(x)$ 。则可以得到电子-空穴对复合速率

$$r(x) = \frac{p(x)}{\tau_p(x)} \quad (4-25)$$

在有机界面附近 ($x \approx d$), 我们可以近似认为

$$\frac{1}{\tau_p(x)} \approx \frac{x/d}{\tau_p(d)} \quad (4-26)$$

$p(x)$ 的值可以通过连续性方程求解:

$$\frac{p(x)}{\tau_p(x)} = D_p \frac{d^2 p(x)}{dx^2} - \mu_p \frac{d}{dx} [p(x)F(x)] \quad (4-27)$$

其中 D_p 是空穴的扩散常数, μ_p 是空穴的迁移率, $F(x)$ 是 Alq_3 层内 x 位置处的电场强度。

在大电流注入条件下, 漂移作用远远大于扩散作用, (4-27)式可变为

$$\frac{p(x)}{\tau_p(x)} = -\mu_p \frac{d}{dx} [p(x)F(x)] \quad (4-28)$$

又由 TCL 限制模型得到在 $x \approx d$ 附近:

$$F(x) = F(d) \left(\frac{x}{d} \right)^{\frac{m}{m+1}} \approx \frac{x F(d)}{d} \quad (4-29)$$

将(4-29)式代入(4-28)式, 得

$$\frac{x p(x)}{\tau_p(d)} = -\mu_p F(d) \frac{d}{dx} [x p(x)] \quad (4-30)$$

求解该隐函数微分方程, 在 $x \approx d$ 附近:

$$p(x) = p(d) \frac{d}{x} \exp \left(\frac{x-d}{\mu_p F(d) \tau_p(d)} \right) \quad (4-31)$$

$$\text{其中 } p(d) = N_{\text{HOMO}} \exp \frac{E_{\text{HOMO}} - E_p}{kT} \quad (4-32)$$

是有机异质结界面处的空穴浓度, N_{HOMO} 是 HOMO 能带的态密度。

总的复合速率为

$$\begin{aligned} R &= \int_0^d \frac{p(x)}{\tau_p(x)} dx = \int_0^d -\mu_p \frac{d}{dx} [p(x)F(x)] dx = -p(x)F(x)\mu_p \Big|_0^d \\ &= p(d) \frac{d}{x} \frac{x(F(d))}{d} \exp \left(\frac{x-d}{\mu_p F(d) \tau_p(d)} \right) \cdot \mu_p \Big|_0^d \approx p(d) \mu_p F(d) \end{aligned} \quad (4-33)$$

总的电致发光输出是总复合率中辐射性复合的部分, 故引入因子

$$\eta = \frac{\text{辐射性复合率}}{\text{总复合率}} \quad (4-34)$$

实验发现 η 是温度的函数, 至此我们最后得到有机发光器件的电致发光通量的表达式

$$\Phi_{\text{EL}}(T) = \alpha \eta(T) p(d) \mu_p F(d) \quad (4-35)$$

其中 α 是与温度有关的辐射损失系数。

2.4.3 双载流子陷阱电荷限制传导 (TCLC) 过程中的物理机制

将前边的单载流子 TCLC 理论扩展到双载流子注入情形, 由一维泊松方程和电流连续性方程有

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{q}{\varepsilon}(p + p_t - n - n_t), \quad (4-36)$$

$$\frac{dJ_n}{dx} = -\frac{dJ_p}{dx} = qK_b(np - n_i^2) \quad (4-37)$$

式中 Ψ 是静电势(定义为 $-E_i/q$, E_i 是本征费米能级), n 、 p 、 n_t 和 p_t 分别为自由电子、自由空穴、俘获电子和俘获空穴的本征载流子浓度, J_n 和 J_p 分别为电子和空穴电流密度, K_b 为复合系数, q 为电子电量, $\varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_r$, 其中 ε_0 为真空介电常数, ε_r 为相对介电常数。我们引入电子和空穴的两个准费米能级分别为 F_n 和 F_p , 并将载流子浓度表示为

$$n = n_i \exp\left(\frac{F_n + q\Psi}{kT}\right) \quad (4-38)$$

$$p = n_i \exp\left(-\frac{F_p + q\Psi}{kT}\right) \quad (4-39)$$

陷阱密度一般具有如下指数函数形式

$$h(E) = \frac{H}{kT_c} \exp\left(-\frac{E}{kT_c}\right) \quad (4-40)$$

陷阱电荷密度可通过陷阱密度和费米-狄拉克几率函数的积分(运用 $T = 0K$ 近似)

$$n_t = H_n \exp\left(\frac{F_n + q\Psi - \Delta_c}{kT_{cn}}\right) \quad (4-41)$$

$$p_t = H_p \exp\left(-\frac{F_p + q\Psi - \Delta_v}{kT_{cp}}\right) \quad (4-42)$$

式中 H_n 和 H_p 分别为(4-40)式所定义的电子和空穴陷阱密度, T_{cn} 和 T_{cp} 为相应的陷阱分布的特征温度。令 $l_n = T_{cn}/T$, $l_p = T_{cp}/T$, 若取 $T_{cn} = T_{cp}$, 则有 $l = l_n = l_p$ 。在处理有机材料时, 人们习惯于用最低未占据分子轨道 LUMO 和最高占据分子轨道 HOMO 来代替导带底和价带顶, 因而可以用 Δ_c 和 Δ_v 来表示相对于 E_i 的 LUMO 和 HOMO。考虑漂移和扩散两种电流分量, 利用爱因斯坦关系, 电流密度表达式可写成

$$J_n = -q\mu_n n \frac{d\Psi}{dx} + qD_n \frac{dn}{dx} = n\mu_n \frac{dF_n}{dx}, \quad (4-43)$$

$$J_p = -q\mu_p p \frac{d\Psi}{dx} - qD_p \frac{dp}{dx} = p\mu_p \frac{dF_p}{dx} \quad (4-44)$$

假定在注入电极处具有足够大的恒定电荷密度, 可用欧姆边界条件

$$n(L) = n_0, \quad p(0) = p_0 \quad (4-45)$$

此处 L 为有机层厚度, 并假定在边界处准费米能级相等

$$F_n(0) = F_p(0), \quad F_n(L) = F_p(L) \quad (4-46)$$

许多有机器件都可以认为是单载流子注入型, 当器件中的陷阱可忽略时, 其电流—电压

关系遵循经典的 Child 平方率: $J \sim V^2$, 这一关系之所以偏离线性是因为固体中的载流子分布不是恒定的, 而是从注入电极到有机物的迅速衰减。因此在电极附近有空间电荷的积累, 这一过程则称为“空间电荷限制 (SCL) 传导”。在这种情况下, 空间电荷由传导载流子组成。当器件中存在显著的陷阱时, 陷阱电荷密度可能比传导载流子大几个数量级, 在电极附近也会有空间电荷的积累, 但在那种情况下起支配作用的空间电荷是陷阱电荷, 为了与无陷阱 SCL 相区别, 把这一过程称作“陷阱电荷限制 (TCL) 传导”。

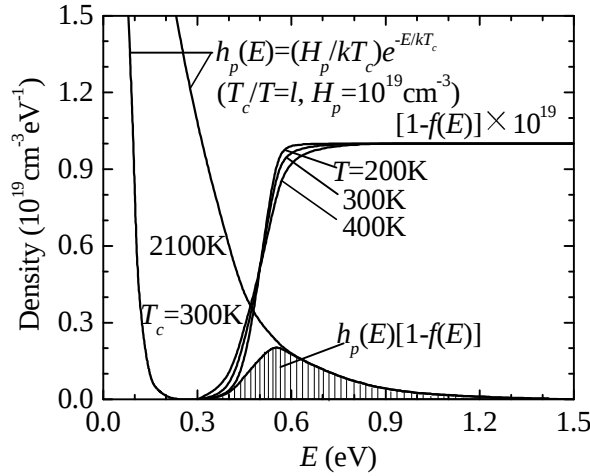


图 4-5 空穴陷阱密度 $[h_p(E)]$ 、空穴 Fermi-Dirac 几率函数 $[1-f(E)]$ 和俘获空穴分布 $\{h_p(E)[1-f(E)]\}$ 作为能量的函数关系曲线

对于典型的总陷阱密度 ($H_p=10^{19}\text{cm}^{-3}$), 图 4-5 给出了俘获的空穴分布。可以看出, T_c 越大 (则 $l=T_c/T$ 越大), 空穴陷阱密度 $h_p(E)$ 随能量下降越慢, 相同费米能级下的总俘获空穴密度 p_t 也越高。图 4-6 给出了自由空穴密度和俘获空穴密度作为 F_p 的函数关系, 从图中可以清楚地看出自由载流子和俘获载流子的变化趋势和相互关系。由于 p_t 和 p 都是 F_p 的指数函数, 因而在关于 F_p 的线性—对数关系图中都为直线, 但直线的斜率很不相同, 对于自由空穴密度 p , 其斜率为 $1/kT$; 而对于俘获空穴密度, 其斜率小一个因子 $1/l$ ($l=T_c/T$)。当 l 较大 (比如 $l=7$) 时, p_t 随 F_p 的变化比 p 慢得多, 或者说, 当施以外加偏压并逐渐升高时, 自由空穴密度的升高要比陷阱的填充快得多, 尽管俘获空穴密度要大好几个数量级。我们可以用“泄漏电容”模拟来得到定量的 J - V 关系。给定偏压 V , 有机层中贮存的电荷 $Q = CV$, 此处 $Q \approx qp_t AL$ (其中 A 为有机层面积, L 为有机层厚度), $C \approx \epsilon A/L$ 。由于 $p_t = H_p \exp(-F_p/kT_c)$, 可得 $F_p = -kT_c \ln[\epsilon V/(qH_p L^2)]$, 因而利用 $p \sim \exp(-F_p/kT)$ 和上边的 F_p - V 关系很容易得到 $p \sim (V/L^2)^l$ 。如果忽略扩散, 可推出前面的 TCLC 结果

$$J_p \sim q p \mu_p (V/L) \sim V^{l+1}/L^{2l+1} \quad (4-47)$$

从图 4-6 中还可以清楚地看到两种极端情况: $l \leq 1$ (此时两斜率相等) 或 $p > p_t$, 在这两种情况下我们称传导过程为“无陷阱”传导, 因为此时以自由载流子空间电荷起支配作用,

J - V 依赖关系又回到 SCLC 平方律形式。

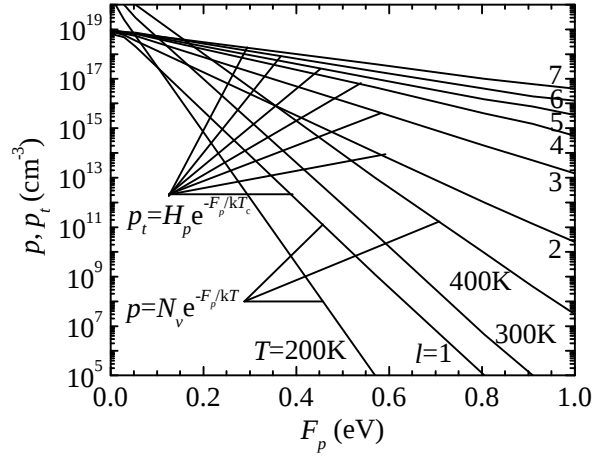


图 4-6 自由空穴密度 p 和俘获空穴密度 p_t 作为 F_p 的函数随 $l=(T_c/300)$ 和温度 T 的变化

图 4-6 还揭示了 TCL 传导的温度效应。俘获电荷密度 p_t 对于温度几乎没有依赖性，对于 $T_c=2100K$ ，经完全的费米—狄拉克分布计算，从 $T=0$ 到 $400K$ ， p_t 的变化只有 6%，这表明即使 $T \neq 0K$ ，(4-41)和(4-42)式也是较好的近似。另一方面，自由载流子却对温度十分敏感。由关系式 $p = N_v \exp[(E_v - F_p)/kT]$ (N_v 和 E_v 分别表示有效密度和 HOMO 能带边缘)， $F_p \sim -kT_c \ln(V/L^2)$ ， $J_p \sim qp\mu_p(V/L)$ ，可以得出如下定性结论：(I) TCL 电流具有温度活化性；(II) 温度活化能 ($\ln(J/T^{3/2}) \sim 1/kT$ 关系的斜率) 等于从带边测得的准费米能级；(III) 活化能 (对空穴为 $|E_v - F_p|$) 随 $\ln(V/L^2)$ 的增加而线性减小。

图 4-7 给出了单载流子和双载流子 TCL 传导的 J - V 特性和电场分布。当保持 $J \sim V^{l+1}$ 关系中幂指数相同时，双载流子注入下电流幅度比单载流子大很多。这一结果与 J.-H. Xu 等人预测的双载流子注入电流将比单载流子注入改善一个因子 $[1 + (\mu_p/\mu_n)^{1/l}]^l / (1 + \mu_p/\mu_n)$ 比较一致。对于 $\mu_p/\mu_n=1$ ， $l=7$ ，改善因子为 64，可与图 4-7(a)中较大的因子 100 相比。对于双载流子注入，最简单的简化为 $\mu_p/\mu_n=1$ ，复合前电子电流密度 $J_n \sim V_n^{l+1}/L_n^{2l+1}$ ，与复合前的空穴电流密度相等。由于对称性，我们取 $V_n \sim V/2$ ， $L_n \sim L/2$ ，则有 $J_n^{double} \sim \mu_n (V^{l+1}/L^{2l+1}) 2^l = 2^l J_n^{single}$ 。对于 $l=7$ ，改善因子为 $2^7=128$ ，与模拟结果也基本符合。

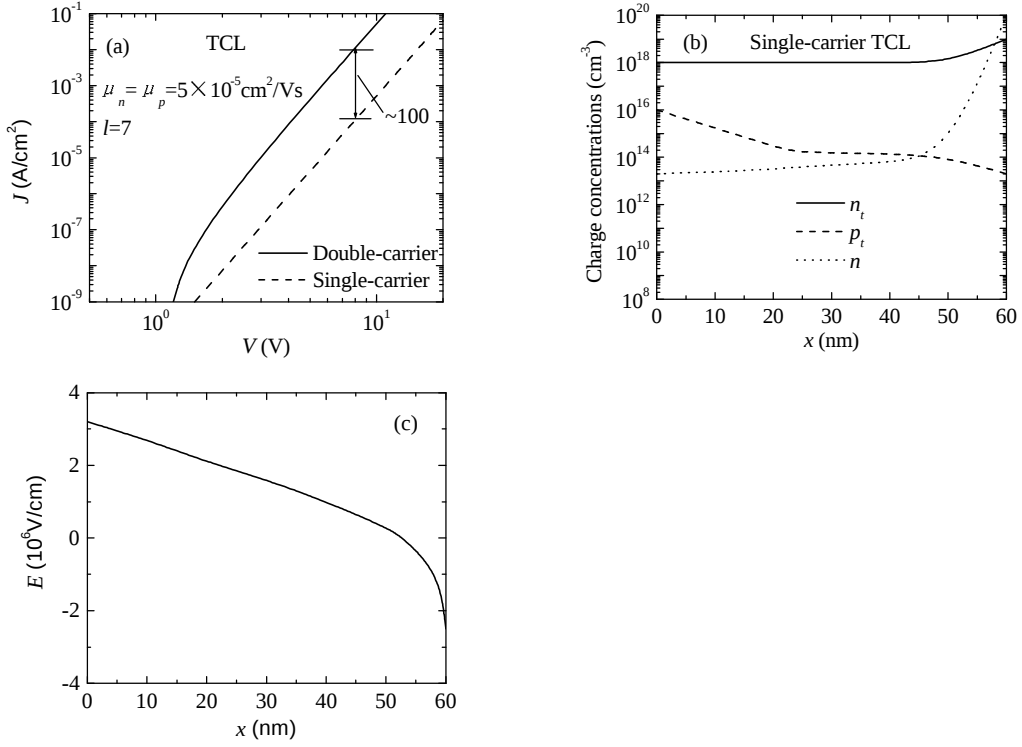


图 4-7 (a) 双载流子和单载流子 TCL 电流—电压特性比较, 其中 $H_p=H_n=10^{19}\text{cm}^{-3}$, $T=300\text{K}$, $\epsilon_r=3.4$, $n_i=1\text{cm}^{-3}$, $E_g=2.4\text{eV}$, $L=60\text{nm}$, $K_b=10^{-4}\text{cm}^3/\text{s}$ 。(b)、(c)分别为单载流子器件在外加电压为 10V 时的电荷密度和电场分布, 其中 x 表示离开阳极的距离

低的空穴注入 P_0 会导致载流子复合区向阳极移动。在实际器件中, P_0 是由电极的注入效率决定的。如果两电极的注入不平衡, 复合区将位于注入限制电极附近, 由于猝灭效应, 会影响电致发光效率。

图 4-8 模拟了复合系数 (K_b) 对载流子传输过程的影响。这里, 我们再次强调实际复合过程包括辐射和非辐射复合, 可能还有陷阱的贡献, 为了简化, 我们将所有的复合项归并到

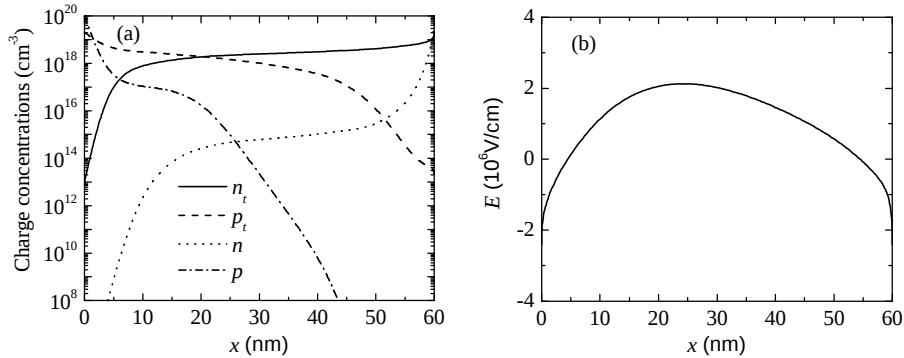


图 4-8 在极小复合常数和 10V 外加电压下器件的电荷密度(a)和电场(b)分布, 其中 $H_p=H_n=10^{19}\text{cm}^{-3}$, $T=300\text{K}$, $\epsilon_r=3.4$, $n_i=1\text{cm}^{-3}$, $E_g=2.4\text{eV}$, $L=60\text{nm}$, $K_b=10^{-8}\text{cm}^3/\text{s}$, $l=7$, x 表示离开阳极的距离

一起考虑。模拟结果表明,复合系数 K_b 减小时电流增大。当 K_b 非常小的时候,复合区变得非常宽,整个复合区接近于等离子限制,由于正负电荷相互抵消导致电场强度很小。当 K_b 足够大时,复合区与器件总厚度相比非常窄,电流不再对 K_b 敏感。

图 4-9 模拟了 J - V 特性对器件厚度 L 的依赖性。当 $L < 60$ nm 时,电流密度在给定电压(如 10V)下近似遵循 $J \sim 1/L^{2l+1}$ 关系。对于更小的器件厚度,电流密度明显比分析的趋势小。例如,根据分析表达式,在 10 V 电压下,对于 $L=20$ nm 的电流密度将比 $L=100$ nm 约大 3×10^{10} 倍,而图中只有大约 10^7 倍。对于小的器件厚度,边界效应可能比较明显并可能限制电流的传导。尤其在电压低 ($V \leq 2$ V) 及器件厚度小的情况下,电流密度明显偏离 $J \sim V^{l+1}$ 关系。

图 4-10 模拟了 TCL 传导电流对载流子注入水平(假定 $p_0 = n_0 = \rho_0$) 的依赖性。当 ρ_0 较大 ($> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 时,电流将达到饱和,说明在模拟中采用欧姆边界条件是正确的。

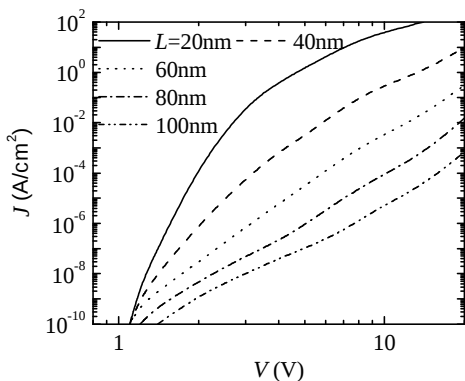


图 4-9 双载流子器件 TCL 电流-电压特性对器件厚度的依赖性, 其中 $H_p = H_n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $T = 300 \text{ K}$, $\epsilon_r = 3.4$, $n_i = 1 \text{ cm}^{-3}$, $E_g = 2.4 \text{ eV}$, $L = 60 \text{ nm}$, $K_b = 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$, $l = 7$

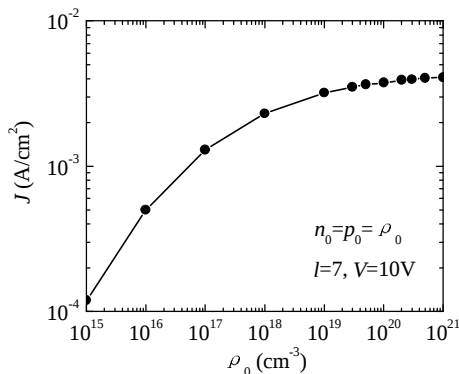


图 4-10 双载流子 TCL 电流随注入密度的变化

2.5 空间电荷限制电流 (SCLC) 模型

有机发光器件所使用的发光材料多为有机高阻半导体物质,其自由载流子浓度很低,可以近似认为其中不存在任何可供导电的载流子及其它形式的体电荷。这些材料夹在两电极之间可构成如图 3-1 所示单层器件,当外加正向偏压时,电子和空穴将分别从阴极和阳极注入有机层,但在大多数情况下两种载流子的注入不是处于平衡状态,电子和空穴的浓度不相等,也就是说在有机层中电中性条件并不是处处成立,一种载流子过剩,另一种载流子相对不足,因而在有机层中存在空间电荷。由于有机层自身不可能对注入电荷起屏蔽作用,空间电荷将在有机层中建立起电场,注入载流子在此电场的作用下将向相反的方向做漂移运动,它们在

漂移一段有限的距离后才会复合。载流子寿命越短，通过复合的损耗越大，对该处电中和的偏离越大，对空间电荷的贡献就越大。反之，如果渡越时间很短，则有更多的载流子能够到达中和面并完成电中和，对空间电荷的贡献就越小。

假设在注入电极附近注入载流子的浓度很高，使得注入电极处 ($x=0$, x 表示离开注入电极的距离) 的电场强度可以看作零。在这种情况下，终止于注入负电荷的电力线全部发自正电极上的正电荷，这样有机层中的电场分布以及与之相联系的渡越时间 t 都与空间电荷联系着，因此电流将只取决于有机层中的空间电荷 Q ，而与注入电极的性质无关。这种电流就称为空间电荷限制电流 (SCLC)。

在有机层具有一定导电能力的一般情况下，只要电阻率足够高，以致介电驰豫时间 ($\tau = \epsilon / \sigma$) 大于注入载流子的渡越时间，则有机层同样不能对注入电荷起屏蔽作用，以上物理图象仍然成立。

忽略载流子的扩散，电流密度可表示为

$$J = n(x)q\mu E(x) \quad (4-48)$$

式中 $n(x)$ 为载流子的浓度， q 为电子电量， μ 为载流子的迁移率 $E(x)$ 为相距注入电极 x 处的电场强度。又由泊松方程

$$\frac{dE}{dx} = \frac{qn}{\epsilon_0 \epsilon_s} \quad (4-49)$$

式中 ϵ_s 为载流子的介电常数。将(4-48)式代入(4-49)式，消去 n ，得

$$\frac{d(E^2)}{dx} = \frac{2J}{\mu \epsilon_0 \epsilon_s} \quad (4-50)$$

对上式积分，并考虑到边界条件 $E(0)=0$ ，得到

$$E^2 = \frac{2Jx}{\mu \epsilon_0 \epsilon_s} \quad (4-51)$$

解出电场强度 E ，对 x 积分得

$$\begin{aligned} V &= \int_0^d E(x) dx = \int_0^d \left(\frac{2J}{\mu \epsilon_0 \epsilon_s} \right)^{\frac{1}{2}} x^{\frac{1}{2}} dx \\ &= \frac{2}{3} \left(\frac{2J}{\mu \epsilon_0 \epsilon_s} \right)^{\frac{1}{2}} d^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \quad (4-52)$$

$$\text{所以 } J = \frac{9}{8} q \epsilon_0 \epsilon_s \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (4-53)$$

以上两式中 V 为器件外加电压， d 为器件中有机层厚度。

以上是在假设有机材料中不存在任何可供导电的载流子及其它形式的体电荷的情况下得到的空间电荷限制电流表达式。实际上任何有机材料中都存在一定数量的陷阱，而且有的材料中陷阱密度很高，因此还需讨论在陷阱电荷限制电流不可忽略的情况下有机发光器件中的空间电荷限制电流。

2.6 存在陷阱电荷的空间电荷限制电流模型

2.6.1 在高电场区存在陷阱电荷的空间电荷限制电流

在陷阱呈指数分布的情况下，假定限制传导电流的空间电荷贮存在陷阱中，在此条件下自由载流子的数目依赖于准费米能级（quasi-Fermi level）的位置。图 4-11 给出了具有指数分布陷阱的空间电荷限制电流传导中准费米能级的位置，器件工作中以空穴载流子起主导作用。图 4-11(a) 中陷阱分布在高于最高被占据分子轨道（HOMO）态的能带中，而 HOMO 态则居于宽度为 kT 的狭窄能带中。在此情况下陷阱分布可用下式来描述

$$H(E) = \frac{H_t}{E_t} \exp\left(\frac{E_{\text{HOMO}} - E}{E_t}\right) \quad (4-54)$$

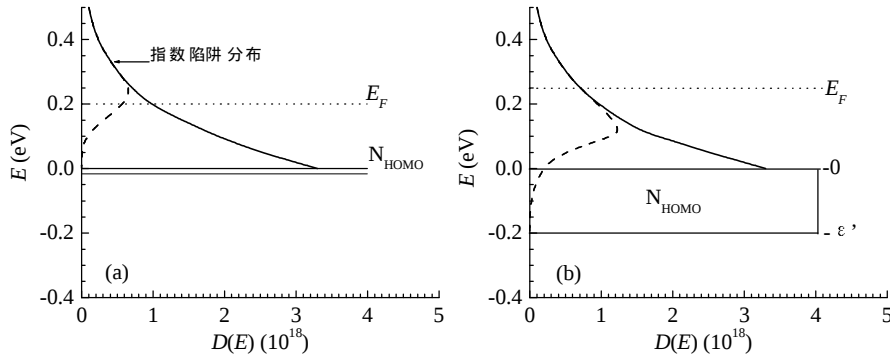


图 4-11 具有指数分布的空间电荷限制电流传导中准费米能级的位置，器件工作中以空穴载流子起主导作用，陷阱分布位于 HOMO 态之上的载流子能隙中。(a) HOMO 态位于宽度为 kT 的狭窄能带中 (b) HOMO 态位于较宽的能带中

式中 $H(E)$ 是在能量为 E 处的陷阱态密度， H_t 为总陷阱密度， E_t 是陷阱分布的特征能量（ E_t 与特征温度的关系为 $T_c = E_t/k$ ， k 为 Boltzman 常数）， E_{HOMO} 为 HOMO 能级的能量。对于此种陷阱分布，当给定温度 T 和空穴载流子准费米能级 E_F 位置时，总的陷阱电荷密度 n_t 可表示为

$$n_t = \frac{g(\pi/m)}{\sin(\pi/m)} H_t \exp\left(-\frac{E_F}{E_t}\right) \quad (4-55)$$

式中把 E_{HOMO} 处的费米能级当作零。 g 为陷阱的简并度， m 定义为

$$m = E_t / kT \quad (4-56)$$

假定总的陷阱电荷密度 n_t 远大于自由载流子密度 n_f ，载流子的扩散可以忽略，且所有的 HOMO 态都局域在 E_{HOMO} ，则可根据下式计算由一个载流子控制的传输电流密度

$$J = KV^{m+1} / d^{2m+1} \quad (4-57)$$

$$\text{且} \quad K = \mu N_{\text{HOMO}} q \left[\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s \sin(\pi/m)}{g(\pi/m) H_t (m+1)} \right]^m \times \left[\frac{2m+1}{m+1} \right]^{m+1} \quad (4-58)$$

式中 N_{HOMO} 为 HOMO 有效态密度, 这是考虑了由(4-55)式所给 n_t 的温度依赖性后的结果。而前边的模型采用的是 $T=0\text{K}$ 近似且没有考虑陷阱的简并度项 $g(\pi/m)/\sin(\pi/m)$ 。图 4-12 给出了根据(4-57)和(4-58)式所得到的在不同 H_t 下 $\ln(K/d^{2m+1})$ 与 m 的关系曲线。计算中采用了 $\mu N_{\text{HOMO}}=10^{14}\text{cm}^{-1}\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $g=1$, $\varepsilon_s=2$, $d=10^{-5}\text{cm}$ 。从图中可以看出 $\ln(K/d^{2m+1})$ 与 m 成正比, 如果用 S 表示斜率 $d[\ln(K/d^{2m+1})]/dm$, 对于图 4-12 所示曲线有

$$H_t = 2.55 \times 10^{16} \exp(-S) \quad (4-59)$$

因此如果知道斜率 S 就可以计算出 H_t 。

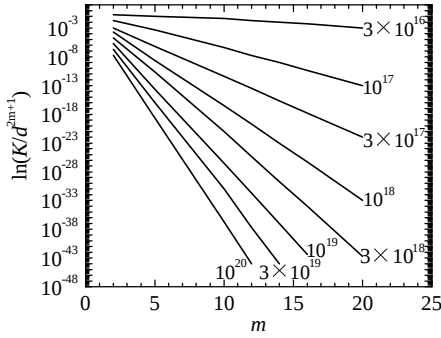


图 4-12 $\ln(K/d^{2m+1})$ 随 m 和总陷阱密度 H_t 的变化

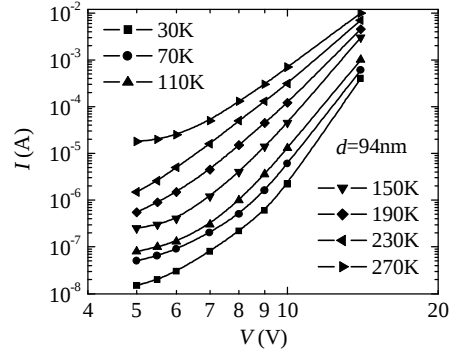


图 4-13 器件电流-电压特性曲线随温度的变化

图 4-13 给出了不同温度下有机层厚度为 94nm 的器件在高电场区的电流-电压特性。对于聚合物有机发光材料, 每 cm^3 体积中有数目很大的重复单元。例如对 PPV, 其单体分子量为 102 g/mol, 密度为 1.2 g/ cm^3 , 因此每 cm^3 体积中平均有约 7.1×10^{21} 个重复单元, 其平均共轭长度为大约 $8.9(\pm 1.8)$ 个重复单元。假定每个平均共轭长度中有一个 HOMO 态和一个 LOMO 态, 则 PPV 的态密度 N_{HOMO} 高达 $8(\pm 3) \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 。但是随着晶体尺寸、晶体形状和局部极化能的不同, 在共轭链片段中将产生能量变化, 并导致共轭片段能量的近似高斯 (Gaussian) 分布, 共轭片段能量与高斯分布有大约 0.1 eV 的标准偏差。在此情况下, 并不是像图 4-11(a)那样所有的 HOMO 态都局域在宽为 $1kT$ 的离散能带中。假设所有 HOMO 态不是完全局域在 0 eV, 而是分散在 $0 \sim \varepsilon'$ eV 的矩形区域中 (如图 4-11(b)所示), 每个 HOMO 态具有恒定的态密度 $N_{\text{HOMO}}(\text{total})/\varepsilon'$ 。对此矩形分布积分, 得到自由载流子数 n_f 为若

$$n_f = N_{\text{HOMO}}(\text{total}) \exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right) \left(\frac{kT}{\varepsilon'}\right) \times \left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon'}{kT}\right)\right] \quad (4-60)$$

于是有效态密度可表示为

$$N_{\text{HOMO}} = N_{\text{HOMO}}(\text{total}) \left(\frac{kT}{\varepsilon'}\right) \times \left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon'}{kT}\right)\right] \quad (4-61)$$

取 $\varepsilon' = 0.2$ eV, 可以粗略地获得具有 0.1 eV 标准偏差的高斯型态密度, 室温下 $(kT/k)[1 - \exp(\varepsilon'/kT)] = 0.125$, 因此 PPV 的有效态密度具有 10^{20} cm^{-3} 的数量级。

从 m 的测量值可以通过(4-56)式计算指数陷阱分布的特征能量 E_t , 参数 E_t 直接与指数陷阱分布的陡度和深度有关, 数值越小, 表明陷阱分布越陡, 也更靠近 N_{HOMO} 能级。SCLC 理论假定电流密度 J 的改变源于自由载流子密度 n_f 的改变, n_f 由下式给出

$$n_f = N_{\text{HOMO}} \exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right) \quad (4-62)$$

当器件处于低温环境时, 要获得同样大小的电流, E_F 必须降低, 空穴载流子的准费米能级更靠近 HOMO 能级。因此, 当温度更低时准费米能级将扫过靠近 N_{HOMO} 的陷阱分布区域。

对于有指数陷阱分布的 SCLC 理论, 可以由(4-57)和(4-58)式求出输出电极处 ($x=d$) 的电场 $F(d)$

$$F(d) = \frac{(2m+1)V}{(m+1)d} \quad (4-63)$$

$$\text{由 } J = qn_f(d)\mu F(d) \quad (4-64)$$

和(4-60)式可得

$$E_F = kT \ln\left[\frac{(2m+1)N_{\text{HOMO}} q\mu V}{(m+1)Jd}\right] \quad (4-65)$$

(4-58)式中含有有效态密度 N_{HOMO} 和迁移率 μ , 而 N_{HOMO} 可能依赖于温度, μ 肯定与电场和温度有关, 因此有必要对其加以修正。对于高度有序的分子晶体, 其载流子多是非局域的, 载流子迁移率 μ 与温度的经验公式为

$$\mu(T) \approx \mu_0 T^{-n} \quad (4-66)$$

式中 n 的取值为 $1 \sim 2$ 。 μ 对电场的依赖性不如对温度的依赖性那样强。而对于无序分子体系, 如分子掺杂的聚合物, 其载流子是局域的并可通过跳跃传输, 对其载流子的迁移率 μ 修正如下

$$\mu(T, F) = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2\right] \times \exp\left[C\left[\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2 - \Sigma^2\right]F^{\frac{1}{2}}\right] \quad (4-67)$$

式中 σ 是高斯型态密度分布的宽度。还有的模型给出

$$\mu(T, F) = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Delta_0}{kT_{\text{eff}}}\right) \times \exp\left(\frac{\beta F^{1/2}}{kT_{\text{eff}}}\right) \quad (4-68)$$

$$\text{且 } 1/T_{\text{eff}} = 1/T - 1/T^* \quad (4-69)$$

式中 Δ_0 是电场为零时的活化能。也有的公式给出

$$\mu(T, F) = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{kT}\right)^2\right] \times \exp\left[\left(\frac{\beta}{kT} - \gamma\right)F^{\frac{1}{2}}\right] \quad (4-70)$$

然而在非常高的电场限制下, 跃迁理论预测漂移速率将达到饱和, 有

$$\mu(T, F) = \mu_0 / F \quad (4-71)$$

2.6.2 在低电场区存在陷阱电荷的空间电荷限制电流

按照空间电荷限制电流理论, 在低外加偏压下器件的电流-电压特性最初应该是 Ohmic 型的 ($J = qn\mu V/d$), 因为在低外加偏压下注入载流子产生的电场与外加偏压相比可忽略不计。当注入载流子浓度增大到自身产生的电场超过外加偏压形成的电场时, Ohmic 型传导被破坏, 这时电流-电压特性应转向纯空间电荷限制电流并遵循(4-53)式。如果在高外加偏压下准费米能级贯穿指数陷阱分布, 则电流-电压特性将遵循(4-57)式。此外, 如果陷阱分布足够深, 在达到空间电荷限制传导前准费米能级可能就已经进入了陷阱分布, 在这种情况下电流-电压特性将直接从 Ohmic 型传导转向存在陷阱电荷的空间电荷限制传导。还有一种可能是, 注入载流子密度很大, 以至于在低外加偏压下观察不到 Ohmic 型传导, 初始电流-电压特性就遵循纯空间电荷限制传导。

如果在低偏压区确实遵循空间电荷限制传导, 那么应该存在一个从 SCLC 到有指数陷阱分布 SCLC 的转变电压 $V_{\text{SCLC-TEL}}$ 。在此偏压下结合(4-53)和(4-57)式, 消去迁移率得

$$[H_t]^m = \frac{8N_{\text{HOMO}}q}{9\epsilon_0\epsilon_s} \left[\frac{\epsilon_0\epsilon_s m^2 \sin(\pi/m)}{g\pi(m+1)} \right]^m \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \frac{V_{\text{SCLC-TFL}}^{m-1}}{d^{2m-2}} \quad (4-72)$$

因此, 对于给定的 N_{HOMO} 、 ϵ_s 和 g , 在不考虑迁移率的情况下可以由 $V_{\text{SCLC-TEL}}$ 求得 H_t 值。例如取 $g=1$, $\epsilon_s=2$, $N_{\text{HOMO}}=10^{19} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 则 $H_t=3(\pm 1) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。这与从高电场区 I - V 特性曲线的斜率计算得到的数值非常一致。

2.6.3 有机电致发光器件中的陷阱状态

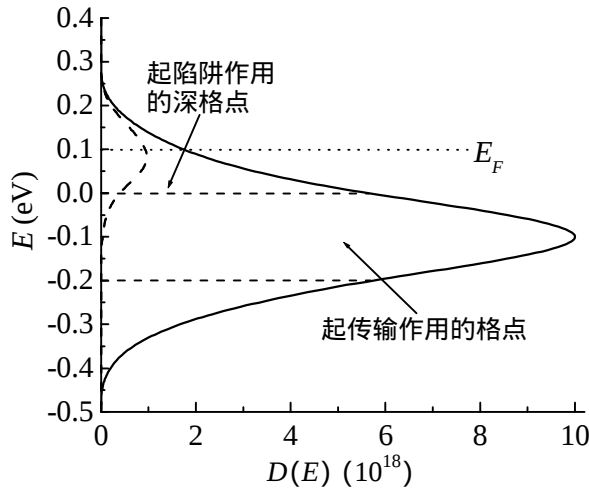


图 4-14 陷阱分布的模型解释。聚合物的 HOMO 态形成一个近似的高斯分布, 载流子通过在分布中心大量格点间的跳跃进行传输, 这与图 4-11(b)的矩形态密度分布是等价的; 而在高斯分布带尾的少量深格点则体现为如图 4-11(b)所示的指数陷阱分布

对于 Mq_3 -基有机发光器件, P.E. Burrows 等用电子在复合、发光前的弛豫来解释了所观察到的存在于分子轨道 LUMO 态以下的陷阱密度和特征深度。在图 4-11 模型中, 自由载流子在 N_{LUMO} 和 N_{HOMO} 能级中从一个分子向另一个分子运动, 表现的俘获归因于给定分子向低能量的结构弛豫。形态变化与热涨落的耦合导致了不同弛豫能的指数分布。

另一种可能是, 在一些无序分子中, 载流子在 LUMO 和 HOMO 态之间进行跳跃传输, 所观察到的陷阱分布仅仅是高斯型 LUMO 和 HOMO 态密度的带尾。在分子材料中, 载流子将经历一个与周围环境强烈的极化相互作用过程。如果周围的分子是自由取向的并处在不同的距离, 那么当载流子通过这种材料从一个分子向另一个分子运动时, 感生的偶极子将引起电场的变化, 因而每个分子位的载流子能量也会发生变化。在聚合物中, 形态变化将产生不同的有效耦合长度, 进一步加剧了晶格能量的变化。这种变化被表征为对角的或者无序的, 不同分子位的能量可用高斯分布近似。众所周知, 通过飞行测量和模拟, 高斯型态密度间的跳跃传输受分布尾部的深格点约束。对 PPV 的光吸收谱和迁移率分析表明, 若取 $\sigma = 0.1\text{eV}$ 态密度与高斯分布符合得很好。在无序分子材料中 σ 的典型取值为 $0.07\sim 0.13\text{eV}$ 。研究表明在空间电荷限制电流传导中高斯分布与指数分布几乎是不可区分的, 因此可以设想一个同时包含陷阱和自由载流子的分布模型。如图 4-14 所示, 陷阱载流子位于此分布模型的尾部, 其最近邻在能量上相距几个 kT 。由于这些材料要求大载流子密度, 这些陷阱位置几乎总是填满的。自由载流子则趋向于分布中心, 并在电场方向有一个最近邻。

完整的分布模型示于图 4-15 中, LUMO 和 HOMO 能级在载流子的能隙 (不同于光吸收能隙) 两侧形成两个高斯型态密度分布。这两个态密度分布带尾的深格点表现为载流子能隙的连续的伪指数分布。分布中心的格点则作为传输格点, 载流子可在其间跳跃传输。由于化学杂质和结构缺陷而产生的离散的、单一的能量陷阱也位于载流子能隙中。

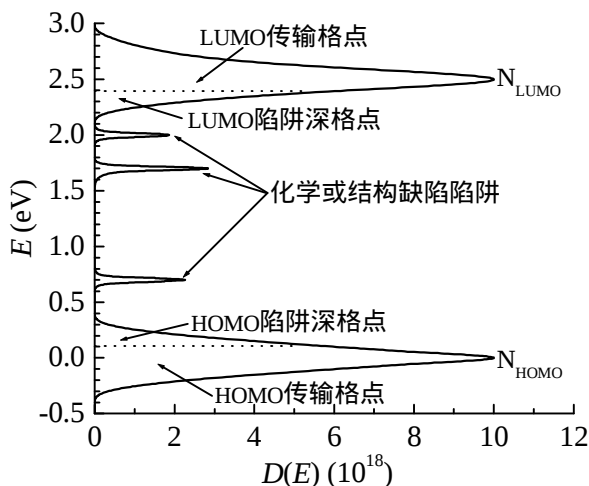


图 4-15 对无序分子材料提出的完整的深格点俘获模型。LUMO 和 HOMO 态在载流子能隙两侧形成高斯型态密度分布, 大量的中心格点作为传输格点, 而尾部的深格点则表现为连续的伪指数陷阱分布。化学杂质或结构缺陷在载流子能隙中形成相对离散的等电子的俘获能级

这一模型与极化子弛豫模型的根本区别在于是否有序。在这一模型中, 由于能量的无序性, 不同分子的 HOMO 和 LUMO 能级的分布较宽, 由极化子弛豫引起的能量变化与分子间跳跃传输所需要的能量相比可以忽略不计。在极化子弛豫模型中, 不同分子的 HOMO 和 LUMO 能级必须位于一个相当窄的能量范围内, 以至于在分布的边缘极化子的弛豫能将超过跳跃传输的激活能。因此对于结构相当有序的晶体材料, 极化子弛豫模型更为合适, 而此处的模型则更适合于结构无序的多晶或非晶材料。

当至少有一个载流子注入势垒较低时, 器件中的电流通过空间电荷限制传导; 如果两个势垒都很高则无疑成为注入限制, 热电子发射和隧穿效应将控制电流。然而对于 $\Phi_B \leq 0.3 \text{ eV}$, 电流又表现为体限制。

如果将 PPV/金属界面的电子注入势垒降低, $I-V$ 特性将成为双载流子空间电荷限制传导, 此时正负载流子具有中和彼此的电荷的趋势, 而电流受双分子复合率的限制。对于没有陷阱的空间电荷限制电流密度表达式中的迁移率 μ 应用有效迁移率代替

$$\mu_{\text{eff}} = (2/3) [2\pi\mu_n\mu_p(\mu_n + \mu_p)/\mu_R]^{1/2} \quad (4-73)$$

式中 μ_R 是双分子复合迁移率, 其表达式为

$$\mu_R = \varepsilon_0 \varepsilon_s (\langle v \rangle \langle \sigma_R \rangle) / 2q \quad (4-74)$$

上式中 $\langle v \rangle$ 是平均相对载流子速率, $\langle \sigma_R \rangle$ 是平均复合截面。对于 $\mu_n > \mu_p$, 取 $\langle v \rangle \langle \sigma_R \rangle \approx 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 在给定偏压下电流幅度将比单载流子空间电荷限制电流增加 10^3 倍, 使得平衡的载流子注入引人注目。

深链状格点俘获模型的影响基本上依赖于深格点是否是猝灭格点, 或者是否是发光格点。在后一种情况我们希望格点越深越好。陷阱分布的深度由特征能量 E_t 给出。由(4-56)和(4-57)两式知, E_t 越大, I 随 V 的增量越大, 同时它也将降低填充的陷阱限制偏压, 在那里 $I-V$ 特性将转向高幂函数区。此外, 格点越深, 能隙两侧的载流子越不能脱离这些格点, 从而增大了复合的可能性。将陷阱分布的深度与载流子高斯型态密度的宽度 σ 联系起来, 则 σ 越大越好。这样的能量紊乱直接与结构和形状紊乱有关, 因此希望材料尽可能为非晶或多晶, 并且有最大可能范围的耦合长度。

具有指数陷阱分布的单载流子空间电荷限制电流, 在高偏压区域空穴的准费米能级贯穿陷阱分布, 结果 N_{HOMO} 深格点将全部被填满, 如果因为与负载流子的复合而被抽空它也会很快由大量的空穴进行补充, 大量的空穴在高能格点是可以获得的。由阴极注入的相对少量的负载流子将很快被深格点俘获, 而且几乎立即与同一链上格点的正电荷复合。然而, 与空穴不同, 电子深格点的补充需要一定的时间, 因此电子很可能使得它贯穿器件而不被深格点俘获, 因此限制电致发光强度的因素就归结为注入器件的电子的数量。此外, 被电子填充和最容易被补充的深格点是那些离阴极最近的格点, 它们可能使得光发射发生猝灭。如果能注入大量的电子, 就可能在器件体内形成更多的深格点, 这将不成比例地增大电致发光效率。因此, 结合双载流子空间电荷限制电流的优点, 深链状格点俘获模型十分强调在有机发光器件中获得平衡载流子注入的重要性。

本章小结

有机发光器件的基本原理是：当器件外加正向偏压时，电子和空穴分别从阴极和阳极注入到有机材料中，并在外场作用下迁移至发光层。在发光层内，电子和空穴相遇时由于库仑相互作用而形成暂态激子。由于激子具有较高的能量处于不稳定态，一部分激子可以通过晶格振动将能量传递给声子消耗掉，另一部分激子则发生复合，同时释放能量。发光材料原子的最外层电子吸收这些能量后将跃迁至激发态，当电子从激发态回到基态时，将辐射出光子，产生电致发光。

对于有机发光器件的电流传导机制，可以用基于势垒接触的热电子发射模型、扩散模型和隧道贯穿模型来描述，也可用基于有机材料本身特性的陷阱电荷限制电流模型和空间电荷限制电流模型来描述。

当有机发光器件工作于较低温度时，金属电极中自由电子的平均动能较低，能够自由越过势垒的电子较少，因而热电子发射电流的贡献很小。但是当有机发光器件工作于较高温度时，热电子发射电流则不可忽略。

当温度高于 300K 时，扩散电流对于有机发光器件的总电流也不可忽略。而且对于低迁移率材料，扩散电流是主要的电流传输机制。

当有机发光器件工作于较低温度时，除了热电子发射电流和扩散电流之外，还存在隧道贯穿效应。而且隧穿效应是高分子材料发光器件工作的主要机制。隧穿效应也是基于两种材料的肖特基接触，界面势垒的高度决定器件的隧穿电压。

由于有机发光材料一般都具有较低的载流子迁移率和非常高的陷阱电荷密度（约 $10^{19}/\text{cm}^{-3}$ ），对于有机发光器件，其电流-电压特性和电致发光特性相当于载流子注入到分布有大量陷阱的薄膜。大注入条件下，在有机发光器件的电流传输过程中，陷阱电荷限制电流占统治地位。

由于有机发光器件所使用的发光材料多为有机高阻半导体材料，其自由载流子浓度很低，可以近似认为其中不存在任何可供导电的载流子及其它形式的体电荷。当外加正向偏压时，电子和空穴将分别从阴极和阳极注入有机层，但在大多数情况下两种载流子的注入不平衡，一种载流子过剩，另一种载流子相对不足，因而在有机层中存在空间电荷。由于有机层自身不可能对注入电荷起屏蔽作用，空间电荷将在有机层中建立起电场，注入载流子在此电场的作用下将向相反的方向做漂移运动，它们在漂移一段有限的距离后才会复合。载流子寿命越短，通过复合的损耗越大，对该处电中和的偏离越大，对空间电荷的贡献就越大。反之，如果渡越时间很短，则有更多的载流子能够到达中和面并完成电中和，对空间电荷的贡献就越小。假设在注入电极附近注入载流子的浓度很高，使得注入电极处的电场强度可以看作零。在这种情况下，终止于注入负电荷的电力线全部发自正电极上的正电荷，这样有机层中的电场分布以及与之相联系的渡越时间都与空间电荷联系着，因此电流将只取决于有机层中的电荷，而与注入电极的性质无关。这种电流就称为空间电荷限制电流。

在实际情况下,任何有机材料中都存在一定数量的陷阱,而且有的材料中陷阱密度很高,因此有机发光器件在实际工作过程中同时存在陷阱电荷限制电流和空间电荷限制电流。

在有机发光器件中,实现双载流子的平衡注入,对于提高器件的亮度和发光效率至关重要。

参考文献:

- [1] 黄春辉, 李富友, 黄岩谊. 光电功能超薄膜. 北京大学出版社, 2001.
- [2] Ei-ichiro Aminaka, Tetsuo Tsutsui and Shogo Saito. *Electroluminescent Behaviors in Multilayer Thin-Film Electroluminescent Devices Using 9,10-Bisstyrylanthracene Derivatives*. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33(2), 1994:1061
- [3] Ei-ichiro Aminaka, Tetsuo Tsutsui and Shogo Saito. *Effect of layered structures on the location of emissive regions in organic electroluminescent devices*. *J. Appl. Phys.*, 79(11), 1996:8808~8815
- [4] Alexander L. Burin and Mark A. Ratner. *Spin effects on the luminescence yield of organic light emitting diodes*. *J. Chem. Phys.*, 109, 1998:6092~6102
- [5] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson and S. R. Forrest. *Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence*. *Appl. Phys. Lett.*, 75, 1999:4~6
- [6] AL Burin and MA Ratner. *Exciton migration and cathode quenching in organic light-emitting diodes*. *J. Phys. Chem.*, A 104 2000:4704
- [7] 资料来源, 兰州大学微电子研究所
- [8] I.D. Parker. *Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes*. *J. Appl. Phys.*, 75 (3), 1994:1656
- [9] D.V. Khramtchenkov, H. Bässler and V.I. Arkhipov. *A model of electroluminescence in organic double-layer light-emitting diodes*. *J. Appl. Phys.* 79 (12), 1996:9283
- [10] Michio Matsumura, Tomonori Akai, Masayuki Saito and Takashi Kimura. *Height of the energy barrier existing between cathodes and hydroxyquinoline-aluminum complex of organic electroluminescence devices*. *J. Appl. Phys.*, 79(1), 1996:264~268
- [11] P.E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D.M. McCarty, S.R. Forrest, J.A. Cronin and M.E. Thompson. *Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices*. *J. Appl. Phys.*, 79 (10), 1996:7991
- [12] Jun Shen and Jie Yang. *Physical mechanisms in double-carrier trap-charge limited transport processes in organic electroluminescent devices: a numerical study*. *J. Appl. Phys.* 83 (12), 1998:7706
- [13] M. Stöfel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blässing, J. Simmerer and A. Winnacker. *Space-charge-limited electron currents in 8-hydroxyquinoline aluminum*. *Appl. Phys. Lett.*, 76 (1), 2000:115
- [14] Azar Assadi, Ying Fu, Magnus Willander and Christer Svensson. *Carrier transport across metal-polymer barriers*. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 (4), 1993:1696
- [15] M. Campos and B Bello Jr. *Properties of metal-poly(p-phenylene) Schottky barriers*. *J. Phys. D* 26, 1993:1274
- [16] M.A. Lampert and P. Mark. *Current Injection in Solids* (Academic, New York, 1970)
- [17] Hongjin Jiang, Yan Zhou, Boon Siew Ooi, Yuwen Chen, Terence Wee, Yee Loy Lam, Jingsong Huang and Shiyong Liu. *Improvement of organic light-emitting diodes performance by the insertion of a Si₃N₄ layer*.

- Thin Solid Films*, 363, 2000:25~28
- [18] Peter Mark and W. Helfrich. *Space-Charge-Limited Currents in Organic Crystals*. *J. Appl. Phys.*, 33,1962:205~215
- [19] K.C. Kao and W. Hwang. *Electrical transport in solids, with particular reference to organic semiconductors* (Pergamon, New York, 1981)
- [20] Jun Shen and Jie Yang. *Physical mechanisms in double-carrier trap-charge limited transport processes in organic electroluminescent devices: a numerical study*. *J. Appl. Phys.*, 83 (12), 1998:7706
- [21] P.E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D.M. McCarty, S.R. Forrest, J.A. Cronin and M.E. Thompson. *Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices*. *J. Appl. Phys.*, 79 (10), 1996:7991
- [22] 李思渊. 静电感应器件作用理论. 兰州大学出版社, 1996.
- [23] A.J. Campbell, D.D.C. Bradley and D.G. Lidzey. *Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes*. *J. Appl. Phys.*, 82 (12), 1997:6326
- [24] M. Pope and C.E. Swenberg. *Electronic in Organic Crystals*. Oxford University Press. Oxford, 1982
- [25] M. Gailberger and H. Bässler. *dc and transient photoconductivity of poly(2-phenyl-1,4-phenylenevinylene)*. *Phys. Rev.*, B44, 1991: 8643~8651
- [26] L. B. Schein, A. Rosenberg and S. L. Rice. *Hole transport in a molecularly doped polymer: p-diethylaminobenzaldehyde-diphenyl hydrazone in polycarbonate*. *J. Appl. Phys.*, 60, 1986 :4287~4292
- [27] E.A. Silinsh and V. Cspek. *Organic Molecular Crystals*. AIP. New York, 1994
- [28] H. Bassler. *Charge transport in disordered organic photoconductors. A Monte Carlo simulation study*. *Phys. Status Solidi B*, 175, 1 Jan 1993: 15~56
- [29] M. Gailberger and H. Bassler. *Phys. Rev.* B44, 1991: 8643
- [30] R.H. Parmenter and W. Ruppel. *Two-Carrier Space-Charge-Limited Current in a Trap-Free Insulator*. *J. Appl. Phys.*, 30, 1959:1548~1558
- [31] L.B. Schein, A. Rosenberg and S.L. Rice, *J. Appl. Phys.* 60, 1986:4287
- [32] P.E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D.M. McCarty, S.R. Forrest, J.A. Cronin and M.E. Thompson, *J. Appl. Phys.* 79(10), 1996:7991
- [33] E.A. Silinsh and V. Cspek. *Organic Molecular Crystals* (AIP, New York, 1994).
- [34] H. Bassler. *Phys. Status Solidi B* 175, 1993:15
- [35] G.P. Owen, J. Sworakowski, J.M. Thomas, D.F. Williams and J.O. Williams. *J. Chem. Soc. Faraday II* 70, 1974:853
- [36] R.H. Parmenter and W. Ruppel. *J. Appl. Phys.* 30, 1959:1548

第五章 有机发光材料 8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 的合成及结构表征

§ 1 Alq_3 的基本性质

有机电致发光 (EL) 器件研究中, 8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 已经得到了广泛地应用。由图 5-1 所示的 Alq_3 的化学分子结构看到, Alq_3 是由金属阳离子 (Al^{3+}) 与三个 8-羟基喹啉 (HQ) 阴离子形成的金属有机螯合物 (metal chelate complexes), 其分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{AlN}_3\text{O}_3$, 分子量为 459.44。

在 Alq_3 分子中, Al^{3+} 的电子结构为 $1s^2 2s^2 2p^6$, 与惰性气体原子结构相似, 在干燥的环境中具有较强的稳定性。 Alq_3 是目前公认的电子型有机发光材料。 Alq_3 在常温下为黄绿色粉末, 难溶于水, 易溶于氯仿 (CHCl_3) 溶液, 在氯仿溶液中呈黄色。 Alq_3 在干燥的环境中具有较好的稳定性, 在紫外光照射下发出强烈的荧光, 其发射波长为 520nm。

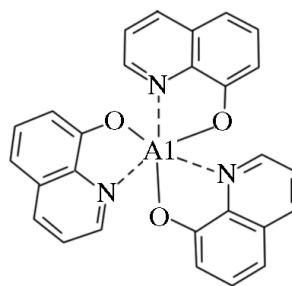


图 5-1 Alq_3 的分子结构式

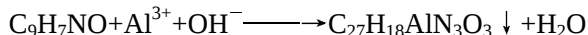
在粉末状态下, Alq_3 对波长为 360nm 的紫外光吸收最强列; 而在溶液状态下, Alq_3 对波长为 386~390nm 的光吸收最强烈。在真空状态下, Alq_3 容易升华, 可根据这一性质进行物理提纯, 其升华温度约为 250~290℃。在有机 EL 器件的研制中, 为了提高电子的注入效率, 要求选用功函数低的材料做阴极。最近, C.Shen 等人在实验和理论两个方面研究了 Alq_3 与低功函数 Mg、Al、Li、K、Ca 之间的化学结构、电子结构以及在金属 (Al、Mg) / Alq_3 界面电子的注入特性。我们在研究分析了 Alq_3 /ITO 表面及界面的电子状态及化学位移的基础上, 报导了 Alq_3 的合成、提纯方法, 并通过 X 射线衍射谱、红外吸收谱、核磁共振谱、质谱、X 射线发射光谱以及荧光光谱较系统地研究了这种发光材料的基本属性。

§ 2 Alq_3 的合成、提纯与纯度检测

2.1 Alq_3 的合成

合成 Alq_3 的基本原理是将 Al^{3+} 水溶液与 HQ 的阴离子结合, 调节溶液的 PH 值使

Alq_3 在最佳沉淀环境下析出。 Al^{3+} 可选用硝酸铝或硫酸铝的水溶液, 利用氢氧化钠或醋酸铵调节溶液的 PH 值。反应强烈程度依赖于反应介质的酸碱度。 Alq_3 完全沉淀 PH 值为 4.2~9.8, 反应方程式如下:



Alq_3 的具体制备方法如下: 称取 HQ 6.97 克溶于 100ml 无水乙醇中, 经充分搅拌至完全溶解 (可适当加热) 后制成 1[#] 溶液; 称取 15 克 9-水硝酸铝溶于 200 ml 去离子水中, 充分搅拌后制成 2[#] 溶液; 将 5.3 克氢氧化钠溶于 60 ml 去离子水中, 视为 3[#] 溶液。将 1[#] 溶液倒入 2[#] 溶液中充分搅拌, 静置 15 分钟后, 将 3[#] 溶液缓慢滴入该混合液中, 逐渐看到有絮状沉淀析出。放置 24 小时后进行真空吸滤, 再用去离子水冲洗滤饼, 重复吸滤、冲洗 8 至 10 遍后置于真空干燥箱中, 在 150°C 下烘干即可得到草绿色的 Alq_3 样品。

2.2 Alq_3 的提纯

在 Alq_3 的制取过程中, 各步反应由于实验条件的限制及原料纯度等原因, 难免会在生成产物中引入杂质, 为了器件制造的需要, 必须对它进行提纯和必要的纯度测试。

真空提纯法可以分离升华点高于或低于 Alq_3 升华点约 20°C 的杂质, 对于升华温度与之相近的杂质的分离效果不明显。因而可以利用化学上常用的柱色谱法或薄层色谱法对 Alq_3 进行精确提纯。将真空提纯后的样品迅速而定量地注入柱色谱仪气化室气化, 再被载气带入柱内分离。由于组分性质不同它们在固定相上的溶解和吸附能力也不同, 即它们分配系数大小不同, 因而以不同先后次序流出柱子, 达到分离杂质的目的。注意进样速度要极快, 样品应在气化室内瞬间气化才能获得良好效果, 提纯后的样品纯度高, 但缺点是提纯效率低, 需较长时间。经上述方法提纯后的 Alq_3 经液相色谱分析, 其纯度为 91.5%。

Alq_3 具有低压下升华的倾向, 利用这一性质我们可以用真空升华法对其进行提纯。将盛有 Alq_3 样品的容器置于真空室内, 用一个较大面积的洁净玻璃皿置于其上方, 中间以挡板隔开, 在真空度达到 10^{-3} Pa 以上进行加热, 升温至 230 °C 时, 关闭挡板, 恒温 20 分钟, 冷却至室温取出玻璃皿上附着的粉末状材料, 即可得到提纯后的 Alq_3 , 所得样品呈鲜艳的黄绿色。

2.3 纯度检测

利用液相色谱法分别检测了 Alq_3 样品经提纯前后的纯度。所用高效液相色谱仪为 Varian Vista 5060 型。表 5-1 为样品提纯前后的各成分的百分浓度。可以看到 Alq_3 样品的纯

表 5-1 样品中 Alq_3 及杂质的百分含量

	Alq_3 百分含量	杂质含量 (100%)
提 纯 前	81.15	1.45 1.19 1.63 10.55 4.13
柱色谱法提纯后	91.50	0.37 0.62 0.65 6.85
真空升华提纯后	98.50	0.25 1.25

度经色谱法和真空升华法提纯后得到显著提高，杂质种类和含量大大减小。但仍有少量杂质难以分离，我们推测其为反应过程中的不充分产物。

2.4 Alq₃ 的 X 射线粉末衍射谱

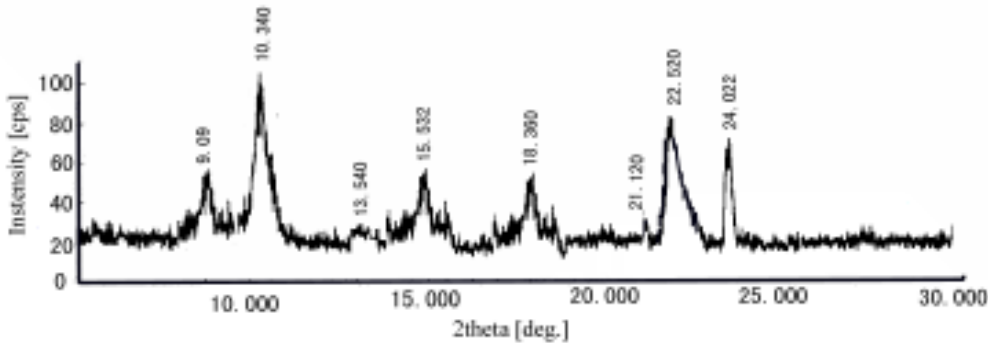


图 5-2 Alq₃ 的 X 射线粉末衍射谱

表 5-2 Alq₃ 样品的 X 射线粉末衍射数据

衍射角 2θ	9.09	10.34	13.45	15.53	16.04	16.78	17.48
标准 d 值	9.72	8.55	6.58	5.70	5.52	5.28	5.07
样品 d 值	9.75	8.57	6.70	5.72	5.59	5.37	5.14
允许误差	0.1		0.05			0.04	0.03
18.47	19.71	21.24	22.55	24.16	24.92	26.35	27.33
4.80	4.45	4.18	3.94	3.68	3.57	3.38	3.26
4.82	4.46	4.16	3.67	3.72	3.59	3.41	3.29
0.02							

采用日本 Rigaku 公司生产的 D/max-2400 型 X 射线衍射仪，对提纯后的 Alq₃ 进行了 X-射线衍射谱分析，测试结果如图 5-2 所示。由图 5-2 可见，在衍射角 2θ 为 9.090、10.340、13.540、15.532、18.360、21.120、22.520 和 24.022 的位置出现了谱峰。将样品的 X 射线粉末衍射数据与标准的 X 射线粉末衍射数据作对照。由表 5-2 可知，面间距 d 愈大，允许的误差就愈大，实验所测的 d 值处于允许范围，可以确认该样品的主要成分为 Alq₃。

§ 3 Alq₃ 的结构表征

3.1 Alq₃ 的核磁共振谱

为了研究 Alq₃ 分子中 Al³⁺与配位体的相互作用以及该螯合物分子的局部结构，用 AM-400 型核磁共振波谱仪在 400 MHz 的频率下对样品进行了测试。溶剂为氘氯仿

(CDCl₃) 溶液，得到的 Alq₃ 的 NMR 谱如图 5-3 所示。它与同样测试条件下 Alq₃ 的标准谱作了对比，得到了该分子不同位置的氢离子所对应的化学位移分别如表 5-3 所示。

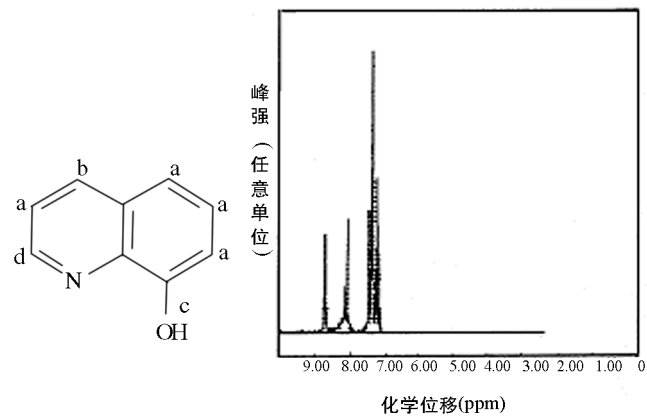
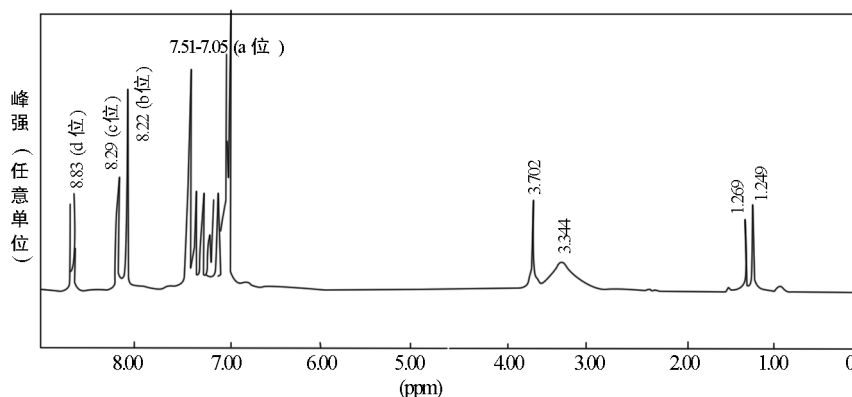


图 5-3 (a) HQ 的化学分子结构式及其核磁共振谱

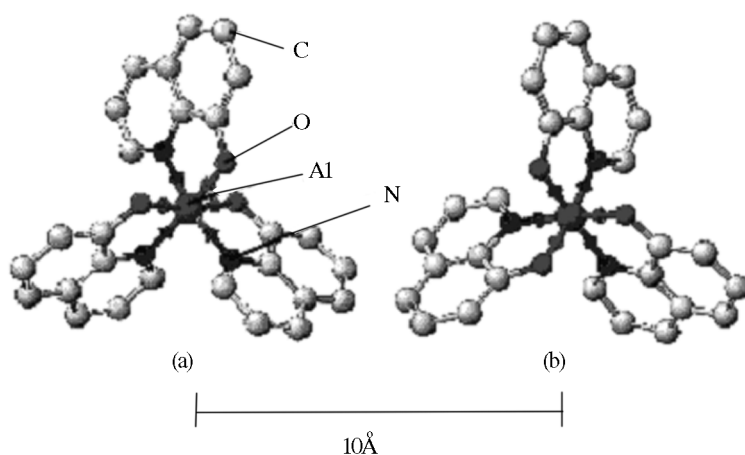
表 5-3 HQ 和 Alq₃ 的化学位移

氢离子位置	A	B	c	d
化学位移 δ (ppm) (C ₇ H ₉ NO)	7.14~7.57	8.15	8.20	8.78
化学位移 δ (ppm) (C ₂₇ H ₁₈ AlN ₃ O ₃)	7.05~7.51	8.22	8.29	8.83
化学位移的变化 $\Delta \delta$ (ppm)		0.07	0.09	0.05

从图 5-3 (a) 可以看出 HQ 中的氢原子有四种不同的环境 *a*、*b*、*c*、*d* 原子位。其中 *b*、*c*、*d* 原子位的氢原子对应的化学位移在发生配位反应后，都向低场移动。这说明由于 Al³⁺ 的配位存在，使得 HQ 配位体上的氢核周围的电子云密度减小，对外磁场的屏蔽作用降低。同时，该变化也证明了 Al³⁺ 参与了配位反应。*d* 原子位氢核化学位移的改变 $\Delta \delta = 0.05$ ppm 小于 *c* 原子位氢核化学位移的改变 $\Delta \delta = 0.09$ ppm。这说明由于 Al³⁺ 的存在对 *c* 原子位周围电子云的影响大于对 *d* 原子位周围电子云的影响，即 Al³⁺ 与 O 离子的配位作用要强于与 N 离子的配位作用。从 Alq₃ 的 NMR 谱中，假设 Al³⁺ 取代 HQ 羟基上的 H 形成离子键，则该氢核对应的峰应该消失。但是从谱图中看到与 OH⁻ 上的氢相对应的峰依然存在。可判断 Al—O 键为共价键而非离子键。在反应不完全产物中，O 离子周围仍然可能配位有 H⁺。在高场区出现的小峰分别为 —OH、—O—CH₂、—CH₃ 基的特征峰，推测为样品的制备过程中引入的水分子化学位移峰 $\delta = 3.344$ 、 3.702 ppm 以及样品在测量时溶剂分子产生的公演位移峰 $\delta = 1.249$ ppm 及 $\delta = 1.269$ ppm。

图 5-3 (b) Alq_3 的核磁共振谱

这些峰的出现是由于在螯合物内, 相邻螯合物分子相距很近, 一个配位体的氢核周围的定域磁场与相邻配位体上的氢离子相互作用也可导致磁场的屏蔽和去屏蔽效应, 该效应和螯合物的几何结构有关。另外, Al^{3+} 周围有六个配位键, O 和 N 都与 Al^{3+} 有较强的束缚, 所以使该螯合物分子稳定的空间结构有两种异构形如图 5-4 所示: 经向空间八面体结构 (a) 和平面结构 (b)。由于三重态是由三团螺旋轴结构引起的, 从图 5-4 (b) 所示的平面结构可以看出它是三重对称结构, 不可能产生三重态。而经向空间八面体结构是唯一能形成三重螺旋轴的结构, 因而可以激发三重态。在溶液和粉末状态下, 平面结构的稳定性较差, 经向空间八面体结构占绝大多数。由于金属螯合物 Alq_3 特定的几何结构, 对其 NMR 谱有影响。

图 5-4 Alq_3 的两种异构形结构 (a) 经向空间八面体结构 (b) 平面结构

3.2 Alq₃ 的红外吸收光谱

用美国 Nicolet-1705x 型红外光谱仪（样品用 KBr 压片）测得 Alq₃ 的红外吸收谱如图 5-5 所示。由图看出，Alq₃ 的特征振动模式为：3417cm⁻¹ 处的宽峰对应 OH⁻ 的伸缩振动模式；3055 cm⁻¹ 处的尖峰对应芳香环内 C—H 键的伸缩振动模式；1604、1670cm⁻¹ 处的尖峰对应芳香环内 —C=C— 键的骨架伸缩振动模式；1588、1550、1467、1400cm⁻¹ 处的峰位均为芳香环骨架的特征振动吸收模式；1390、1328cm⁻¹ 处的峰对应 —C—N 键的伸缩振动模式；1279、1151 cm⁻¹ 处的峰对应 —C—O 键的伸缩振动模式；600~800 cm⁻¹ 范围内的峰对应喹啉环的特征振动吸收带；400~600 cm⁻¹ 范围内的峰处于远红外区，对应金属 Al³⁺ 与 HQ 配位体之间的振动吸收模式。谱图中 OH⁻ 特征峰的出现证实了 NMR 的结果即 Al—O 键应为配位键而非离子键。1588 cm⁻¹ 附近处的特征峰说明该分子中芳香环的共轭作用很强，即整个喹啉环上的电子轨道杂化呈 π 键。—C—O 键对应振动吸收峰 1279、1151 cm⁻¹，比 HQ 红外吸收谱中的相应的峰变窄、变弱。说明 O 与 Al³⁺ 发生了配位，该作用对 O 的成键状态影响很大。喹啉环的特征振动吸收峰变化不大，它的出现标定了样品中喹啉环的存在。460 cm⁻¹ 处峰强度减弱，416 cm⁻¹ 处峰强度增强，710 cm⁻¹ 处峰消失。这是由于 Al³⁺ 与配位体的耦合对振动模式产生影响所致。考虑到 Al³⁺ 与配位体中原子的耦合作用较弱，且相距较远，Al—N 的振动模式可以近似看作 Al³⁺ 与整个 HQ 分子的振动。由于该分子的质量很大，键长较长，耦合系数也较小，预期该振动模式应出现在较低频率范围内，约 200 cm⁻¹ 附近。

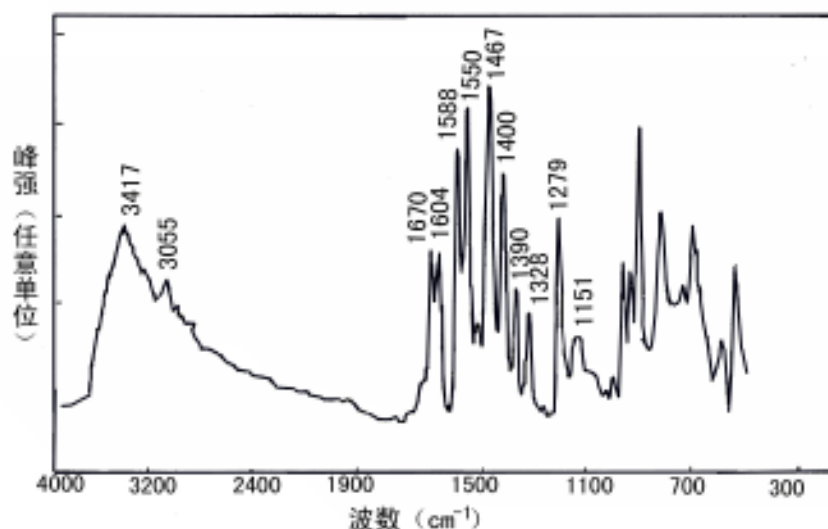


图 5-5 Alq₃ 的红外吸收光谱

3.3 Alq₃ 的质谱分析

实验装置采用 2AB-HS 型质谱仪，底油为甘油。由于底物的峰位为 (92n+1)，故从原谱图中删除底物的特征峰 (93、185、277、461、369、553、645 处) 后所得谱图如图 5-6 所示。

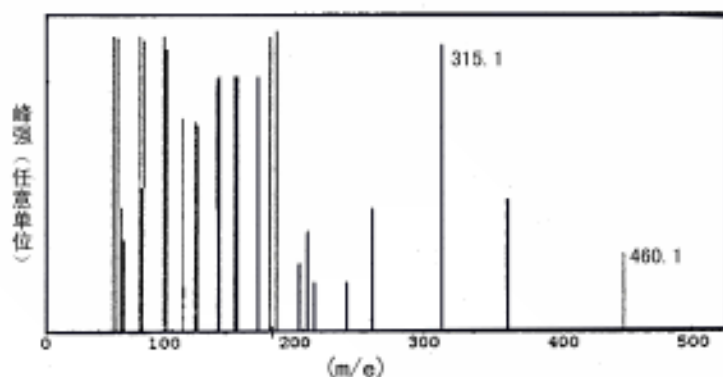


图 5-6 8-羟基喹啉铝的质谱

从图中可以看到, 谱图中质荷比 $m/e=460.1$ 处有一强峰, 它是 Alq_3 的分子离子峰, 对应 Alq_3 的分子的离子态 Alq_3^+ 。 $m/e=315$ 处的峰对应 Alq_2^+ , 即 Alq_3 失去一个中性基团 HQ 之后的裂片离子峰。图中可以看到该峰强度较强。如果 Alq_2^+ 的进一步裂解, 将会再失去又一个配位体成为 Alq^+ , 其荷质比应在 171 处。然而图中并未出现该峰。这是因为 Al 只有一个化学态 Al^{3+} , 而每失去一个配位体都将伴随着金属氧化态的变化, 所以 Alq^+ 峰在谱图中不会出现。

3.4 Alq_3 的 X-射线发射光谱

由于 X-射线发射光谱 (XRE) 是特定轨道的电子跃迁到内部轨道上填补空位时以一定波长的 X-射线发射出去产生的, 其相应的 X-射线峰的精细结构就可以反映出分子中的各种轨道能级。该峰各部分的相对强度可以反映出特定分子轨道内不同原子轨道参与成键的程度。因此 XRE 也可以用来研究特定类型轨道的束缚特性。根据原子轨道跃迁的选择定则: $\Delta L = \pm 1$, s 轨道的空位可以探测出 p 轨道的束缚状态, 同样 p 轨道的空位可以接收从 s 或 d 或具有 s 或 d 轨道特性的分子轨道 (s、d 参与杂化) 跃迁的电子。将 Alq_3 的发射光谱强度与金属 Al 原子的 XRE 强度相对照。图 5-7 给出了 Alq_3 的 XRE 光谱。表 5-4 为 Alq_3 和 Al 的 XRE 数据。

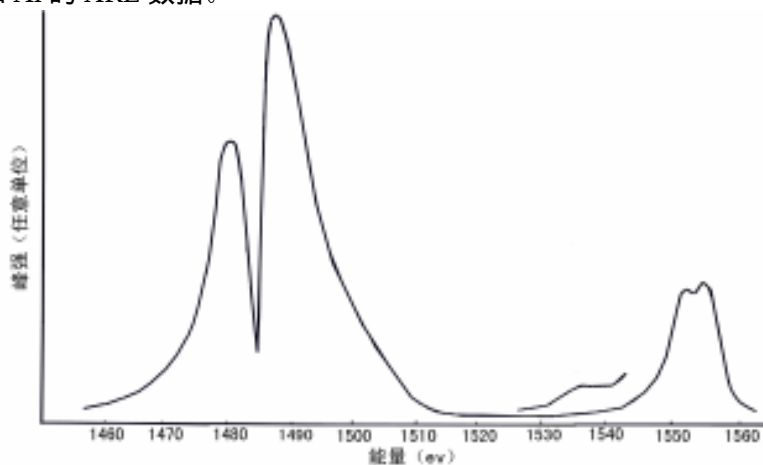
图 5-7 Alq_3 的 XRE 光谱

表 5-4 Alq₃ 和 Al 单质的 XRE 数据

峰 位	K _{α1} (eV)	K _{α2} (eV)	K _β (eV)	K _{β'} (eV)
Al 单 质	1486.7	1479.9	1560.1	——
Alq ₃	1487.0	1481.5	1556.6	1537.5

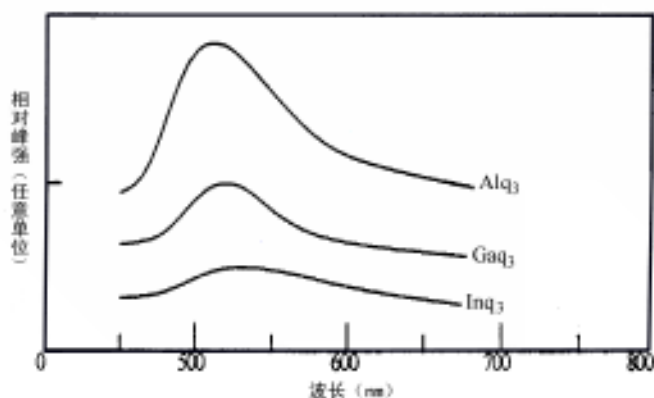
K_α来自 2p→1s 的轨道跃迁，受到 2p 轨道电离能的影响。由于配位体的存在使得 Al 的 2p 电子受到微扰，所以 K_{α1,2} 峰发生了偏移，偏移量分别为 0.3、1.6 eV。该微扰与配位强度有关。由于 Al 的 2p 电子位于原子层的内层，配位体对其的影响相对较小。K_β峰的移动主要是由于 Al 原子周围化学环境的变化，它也与束缚强度和配位数有关。K_β峰比 K_α峰强度小，且处于波长较短的区域，这是因为 M 壳层较 L 壳层的能量高，产生 K_β时能量降低得多，所以 K_β辐射的波长比 K_α短。但是电子由 M 壳层跃迁到 K 壳层的几率比由 L 壳层跃迁到 K 壳层的几率小，因此 K_β峰的强度较弱。由于 Alq₃ 中 Al 离子与 HQ 分子的化学束缚作用，其 K_β峰与 Al 单质相比向低能区移动（约 3.3 eV），而 K_α却向高能区移动（0.3、1.6 eV）。这是因为化学键的形成对壳层电子的影响远远大于对内部原子轨道的影响。由于形成分子轨道时，该轨道的电子能量降低，使得外层电子更紧密的束缚于分子轨道，所以跃迁到基态时 K_β能量降低得较多。同时电子云密集于 Al 和配位体之间，对内层 2p 电子的电荷屏蔽减小，所以 K_α的峰移向高能区。

从 Alq₃ 的 XRE 谱图中可以看到，在 1537.5 eV 处出现一微弱的伴峰，它是 O、N 的 2s、2p 轨道与 Al 的 2p 轨道所形成的杂化轨道。所形成的轨道具有 3p 轨道的特性，所以对 K_β也有贡献。HQ 分子中有一个复杂的离域电子体系（π 电子体系），它与 Al 形成一个双配位基的螯合物。Al—O, Al—N 均形成 σ 键。若配位体对称分布于 Al 周围则 N—Al—O 键应在一条直线上，那么 N_{2p} 和 Al_{2p} 将与 Al_{3p} 共同形成 σ 键，应该出现单一的 K_β，但是由于 HQ 中的异质原子 N 本身就破坏了对称性，所以 HQ 本身的复杂性导致了 Alq₃ 的 K_β峰具有复杂的精细结构。

3.5 Alq₃ 的荧光光谱

Alq₃ 具有良好的光致发光特性，在紫外光的照射下可以发出明亮的荧光。图 5-8 为 Alq₃ 的荧光光谱。激发波长为 400 nm，同时列出了 Gaq₃、Inq₃ 的荧光光谱作为参照。

由图 5-8 可见，Alq₃ 的荧光发射谱峰位于 510 nm 处（绿光）。同样可以看到，与 Alq₃ 属同一系列的 Gaq₃ 和 Inq₃ 的谱线形状基本上与 Alq₃ 的谱线形状相似，这进一步说明光激发区位于喹啉环而非金属 Al³⁺ 处，它们的峰值有约 5 nm 的红移。由于螯合金属阳离子对体系 π 电子云和氮上孤对电子的影响取决于离子极化力，而离子极化力又与离子半径、离子的价态和离子的共价性有密切的关系。金属阳离子的半径越小，其价态越高，且成键的共价性越弱，则阳离子的极化力越大。不同金属离子由于极化力的不同引起光谱发生变化。镓、铟的离子半径较铝离子半径大，极化力弱，因而谱峰发生红移。

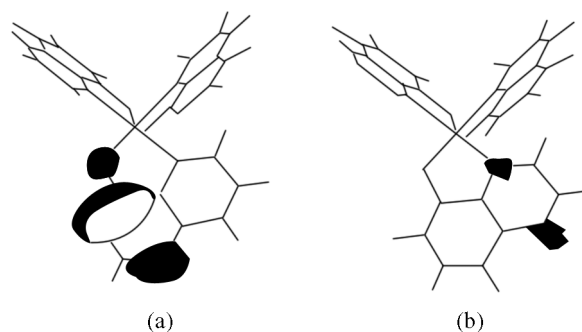
图 5-8 Alq_3 、 Gaq_3 、 Inq_3 的荧光光谱

§ 4 Alq_3 在 OLED 中的电子结构状态

Alq_3 材料的典型特征是其内部存在大量的陷阱态，从阴极注入的电子和从阳极注入并经空穴传输层输运的空穴结合形成激子，定域在这些陷阱态。激子与声子发生耦合，将一部分能量转化为热能，另一部分产生电致发光。

由 Alq_3 的分子结构和成键特征可知，8-羟基喹啉分子上存在定域的 π 轨道电子体系，它的基态和激发态对应着分子的最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LUMO)。另外由于该轨道的定域特性，对其轨道结构的分析只针对单个 Alq_3 分子而不考虑相邻分子轨道波函数的交叠作用。

Alq_3 分子具有两种几何异构形：即“空间八面体结构”和“平面结构”。其最低能量跃迁分别对应于 $\lambda = (377, 369, 362) \text{ nm}$ 和 $\lambda = (378, 377, 370) \text{ nm}$ ，相应于 Alq_3 在溶液中的吸收光谱的极大值 $\lambda = 385 \text{ nm}$ 。 Alq_3 分子中电子的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 轨道跃迁定域在 8-羟基喹啉配体上。填满的 π 轨道 (即 HOMO) 位于喹啉配体的苯酚基一端，未填充的 π^* 轨道 (即 LUMO) 位于吡啶基一端，该轨道结构对于“空间八面体结构”和“平面结构”的 Alq_3 分子是一致的，如图 5-9 所示。

图 5-9 HOMO 轨道(a)和 LUMO 轨道(b)在 Alq_3 分子中的位置

三个能量最低的轨道跃迁均为电子由施主（苯酚基）到受主（吡啶基）的跃迁，且定域在单一的喹啉配体上。由于跃迁过程中 Alq_3 分子的结构也随之发生变化，所以，每次跃迁都有该分子中所有喹啉配体的贡献。

Alq_3 分子中苯酚基的 π 轨道体系为能量最高的电子填充态，因此最容易被氧化而失去电子，同时留下一个空穴陷阱位。相反，吡啶基的 π 电子体系为能量最低的空态，所以最容易得到电子，该电子称作被陷阱俘获的电子。当 Alq_3 中性分子存在一个多余的“注入电子”时， $(\text{Alq}_3)^-$ 阴离子将发生一些小的结构变化。注入的电子将定域在分子的 LUMO 轨道上，即喹啉配体的吡啶基一侧，故在 Alq_3 中性分子变为 $(\text{Alq}_3)^-$ 阴离子过程中， $\text{Al}-\text{O}$ 束缚键长不发生变化，而 $\text{Al}-\text{N}$ 键长的变化却相当明显。 Alq_3 中性分子中 $\text{Al}-\text{N}$ 键长分别为 (2.08、2.13、2.08) Å，而在 $(\text{Alq}_3)^-$ 阴离子中却变为 (2.15、1.98、2.16) Å。其中键长变短（由 2.13 Å 变为 1.98 Å）的 $\text{Al}-\text{N}$ 键对应着定域了“注入电子”的配体。这是由于被俘获电子的存在使得该喹啉配体的整体负电荷增加，与 Al^{3+} 阳离子的吸引作用增强。同时与另外两个喹啉配体的排斥作用增强，故另外两个配位键的键长变长。当电子定域到一个 Alq_3 分子时，占据其反键轨道 π^* ，分子的整体结构发生了张弛，即电子在定域过程中与声子发生耦合（Frank-Condon 红移）。分子张弛能的一部分转化为热能损失，一部分又传递给另外的 Alq_3 分子，帮助其俘获电子。

$(\text{Alq}_3)^-$ 的结构发生张弛的程度不同会导致 Alq_3 内的陷阱能量呈带状分布。又由于其随机的张弛变化与热振动耦合，最终将导致陷阱能量呈连续的延伸性的分布，也可以认为是 Alq_3 的 LUMO 能带延伸的带尾。一级近似情况下，可以用指数分布来描述其分布关系。

本章小结

在严格掌握反应条件，制备出高纯度的有机电致发光材料 8-羟基喹啉铝 Alq_3 的基础上对这种材料的红外吸收谱分析表明了 Alq_3 的成键特性，标定了 Alq_3 中喹啉环的存在，红外吸收光谱表明，在 Alq_3 中，O 与 Al^{3+} 发生了配位，该作用对 O 的成键状态影响很大； $\text{Al}-\text{N}$ 键的振动模式可以近似看作 Al^{3+} 与整个 8-羟基喹啉分子的振动；样品中存在喹啉环，整个喹啉环上的电子轨道杂化成 π 键；用核磁共振氢谱分析了 Alq_3 中各个 H 原子的归属、 Alq_3 分子内部金属离子和配位体之间的相互作用以及该螯合物的分子构形，进一步证实 Alq_3 分子中 $\text{Al}-\text{O}$ 键为共价键而非离子键，核磁共振谱测试表明， Al^{3+} 参与了配位反应， Alq_3 中 b、c、d 原子位的氢离子对应的化学位移在发生配位反应后，都向低场移动。这说明由于 Al^{3+} 的存在，使得 8-羟基喹啉配体上的氢核周围的电子云密度减小，对外磁场的屏蔽作用降低。同时， Al^{3+} 与 O 离子的配位作用要强于与 N 离子的配位作用。通过 X-射线衍射谱分析了样品的化学成分，由 X 射线发射光谱分析了 Alq_3 分子中的电子状态和晶体特性。质谱分析给出的 Alq_3 的 m/e 为 459.1 以及由于金属 Al 本身的特性，使得在 Alq_3 中 Alq_2^+ 继续裂解为 Alq^+ 的几率很小。通过荧光光谱，在激发波长为 360nm 的紫外光照射下， Alq_3 的荧光发射谱峰值位于大约位于 510nm 处（绿光范围），而光激发区位于喹啉环上而不是金属铝离子处，与镓、铟螯合物相比， Alq_3 中铝离子成

键共价性弱, 极化力较强。

参考文献:

- [1] C. Shen and A. Kahn. *Chemical and electrical properties of inter face between magnesium and aluminum and tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum.* [J]. *Appl. phys.*, 2001, 89(1): 449~459
- [2] C. Shen, I. G. Hill and A. Kahn. *Organometallic chemistry at the Magnesium-tris (8-hydroxyquinoline)aluminum interface.* [J]. *Am chem. Soc.*, 2000, 122(22): 5391~5392
- [3] G. Gu, G. Parthasarathy, P. E. Burtows and P. Tian. *Transparent stacked organic light emitting devices. 1. Design principles and transparent compound electrodes.* [J]. *J. Appl. phys.*, 1999, 86(8): 4067~4075
- [4] N. Johanson, T. Osada et al.. *Electronic structure of tris(8-hydroxyquinoline)aluminum thin films in the pristine and reduced states.* [J]. *Chem. phys.*, 1999, 111(5): 2157~2163
- [5] A. curioni and w. Andreoni. *Metal- Alq_3 complexes: The nature of the chemical bonding.* [J]. *Am. Chem soc.*, 1999, 121(36): 8216~8220
- [6] D. S. Zhen, H. R. Li and Y. Y. Wang. *XPS Investigation of Surface and Interface Electronic States of Alq_3/ITO .* *Chinese [J] Luminescence*, 2001, 22(4), 351~356. (in Chinese)
- [7] H. Ichikawa et al.. *Ordered Growth and Crystal Structure of Alq_3 on Alkali Halide Surface .* [J]. *JAP*, 2000, 40 (3A): 228~230.
- [8] Hairong Li, Fujia Zhang, Yanyong Wang and Daishun Zheng. *Synthesis and characterization of tris(8hydroxy quinoline) aluminum, Material Science and Engineering B*, 100 (2003) 10~46.

第六章 硅基 Alq₃/TPD 及 Alq₃/ITO 结构的表面和界面特性研究

§ 1 AFM 及 XPS 测量方法与原理

1.1 原子力显微镜 (AFM) 测量原理

扫描隧道显微镜 (STM) 的物理基础是量子隧道效应, 是利用导体针尖与样品之间的隧道电流, 并用精密压电晶体控制导体针尖沿样品表面扫描, 从而能以原子尺度记录样品表面形貌的新型仪器。其测量过程不会对表面造成任何损伤。STM 能够真正检测每一种导电的固体表面在原子尺度上的局域电子结构, 因而可以揭示它的局域原子结构。原子力显微镜 (AFM) 是 STM 的一种拓展, 它具有在不同环境下成像的能力, 甚至可以使绝缘表面的局域原子结构成像。图 6-1 为原子力显微镜原理示意图。原子力显微镜对样品无损伤, 无干扰, 它是利用尖锐探针在表面上方扫描来检测样品的一些性质。AFM 将一尖锐针尖装在一个对微弱力非常敏感的微悬臂上, 并使之与待测样品表面有某种形式的力接触, 通过压电陶瓷三维扫描控制器驱动针尖或样品进行相对扫描。在原子力显微镜中, 固体样品可置于空气、液体或真空中, 作用在样品与针尖间的各种力会使得微悬臂发生形变, 这些形变可通过光学或电学的方法检测出, 由于悬臂的偏转大小强烈地依赖于样品与针尖的距离, 它可以用来画出三维的表面原子尺度的结构细节。原子力显微镜在高分辨和三维分析上有着无与伦比的优越性。采用原子力显微镜可对所制备样品的表面形貌进行观测。

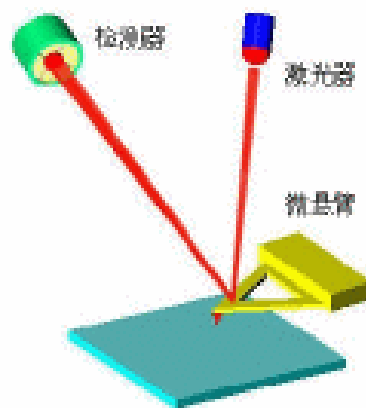


图 6-1 原子力显微镜示意图

1.2 X-射线光电子能谱 (XPS) 基本原理

任何原子均由原子核及绕核运动的电子组成。电子具有确定的能量并在一定的轨道上运动, 其运动状态可用波函数加以描述, 电子运动状态的波函数和它相对应的能量满足薛定谔方程:

$$H\psi_i = E_i\psi_i \quad (6-1)$$

式中 ψ_i 为第 i 轨道电子运动状态波函数, E_i 为对应于 ψ_i 的能量本征值, 同时也是第 i 轨道电子结合能 $E_B(i)$, 简记为 E_B 。

当用一束能量为 $h\nu$ 的单色光激发原子或分子时, 只要 $h\nu > E_B(i)$, 便可激发出 i 轨道电子并使其获得一定的动能 E_K , 留下一个离子。电离过程可表示为:



由爱因斯坦光电效应关系有

$$E_K = h\nu - E_B \quad (6-3)$$

设 $h\nu$ 大于标号为 1, 2, 3 三个轨道的结合能, 且 $E_B(1) < E_B(2) < E_B(3)$, 如图 6-2 所示。由上式可得到 $E_K(1) > E_K(2) > E_K(3)$, 结果在 XPS 谱图上依次出现三个不同的锐峰, 它们分别对应于三个不同轨道电子结合能及相应的离子激发状态: $M_1^+(\tilde{X})$ 、 $M_2^+(\tilde{A})$ 和 $M_3^+(\tilde{B})$ 。由此可以建立起轨道电子结合能和谱峰位置的一一对应关系。

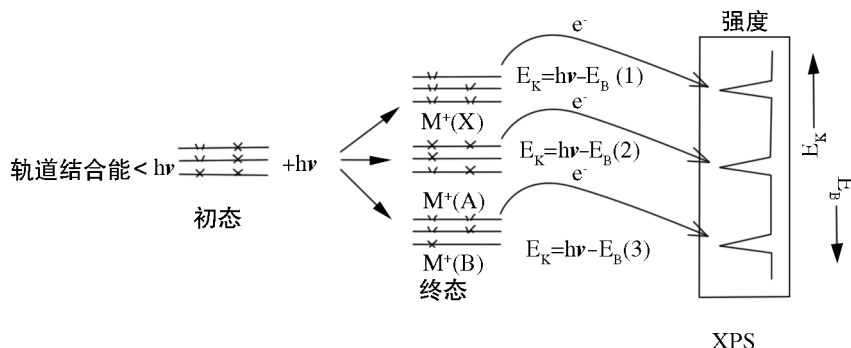


图 6-2 光电子发射过程及 XPS 谱的形成

从 XPS 谱图上可以得到如下信息:

(1) 谱图的横坐标是光电子的动能或轨道电子结合能, 这表明每条谱线的位置和相应元素原子内层电子的结合能有一一对应的关系。不同元素原子各轨道电子结合能为一定值且互不重叠。这样只要在较宽能量范围内对样品进行一次扫描, 由各谱峰所对应的结合能便可确定试样表面的元素组成。

(2) 谱图的纵坐标表示单位时间内所接收到的光电子数, 在相同激发源及谱仪接收条件下, 考虑到各元素电离截面差别之后, 显然表面含有某种元素越多, 光电子信号越强。因此, 在理想情况下, 每个谱峰所属面积的大小应是表面所含元素丰度的度量, 由此可以进行 XPS 定量分析。

(3) 对于固体样品中的原子, 由于其所处的化学环境不同, 使内层电子的结合能比自由原子发生了微小的变化, 向较高数值偏移, 即所谓的化学位移, 表现在 XPS 谱图上, 即是使自由原子某一特定轨道结合能对应的谱线低动能一侧出现一个紧挨着的肩阶。这样我们可以根据内壳层电子结合能位移大小来判断有关元素的化学状态, 这是 XPS 的最突出的功能。

(4) 由 XPS 谱图中出现的俄歇谱线、价带谱和等离子激元等伴峰结构可以得到样品中电子结构的信息。

将制备好的样品引入样品室,用一束单色的 X-射线激发,只要光子的能量 $h\nu$ 大于原子、分子或固体中某原子轨道电子的结合能 E_B ,就能使电子激发离开该原子轨道,得到具有一定动能的光电子。由于 X-射线能量较高,所以主要得到的是来自原子次外层轨道的电子。光电子进入能量分析器后,利用分析器的色散作用,可测得其按能量高低的数量分布。从分析器出来的光电子经倍增器进行信号放大,再以适当的方式显示记录,即可得到一张 XPS 谱图。为防止分析时样品表面受到污染,样品室应保持 $10^{-6}\sim 10^{-8}$ Pa 的高真空。XPS 的基本实验是观测并研究所激发出来的光电子,光电子的基本特性可用其动能的大小、相对于激发源的发射方向及在特定条件下的自旋取向这三个物理量加以表征。一般光电子谱仪是在固定激发源几何位置和一定的接收角条件下测量不同动能的光电子的数量分布。

§ 2 硅基 Alq₃/TPD 结构的表面和界面电子态的 XPS 和 AFM 研究

2.1 引言

有机电致发光器件(OLEDs)由于其在平板显示器应用方面特有的优点如高效率、长寿命、低驱动电压、宽视角、重量轻以及价格低等而倍受关注。传统的有机电致发光器件通常由阴极、阳极和发光层构成。阴极采用功函数低的材料,以便于电子的注入。阳极采用功函数较高的材料,以利于空穴的注入。通常用 ITO 作为阳极,光从阳极出射,阴极充当反射层。为了更好的与 Si 器件集成,V.Bulovic 等人报导了有机反转发光二极管(OILED)。然而 OLEDs 中有机层之间的界面状态以及有机层与金属电极的接触处电子的状态直接影响着 OLED 的发光效率和寿命。C. Shen 等人研究了 Alq₃/Al 之间界面的化学、电子结构和电子注入特性。我们研究了 Alq₃/ITO 的表面和界面电子化学态。本章讨论了以 P-Si 衬底制做的 OILED 中 TPD 与 Alq₃ 的表面的形貌及界面的电子状态。

2.2 Alq₃ 及 TPD 的基本性质

图 6-3 给出了 Alq₃ 的分子结构。Alq₃ 是由金属铝离子 (Al^{3+}) 与三个 8-羟基喹啉(HQ) 分子形成的金属有机螯合物。三个 8-羟基喹啉中的三个 N 原子和三个 O 原子与 Al^{3+} 通过配位键和离子键形成两种稳定的八面体异构结构。在 Alq₃ 中,金属铝离子 (Al^{3+}) 的电子结构为 $1s^2 2s^2 2p^6$,与惰性气体原子结构相似,因此在干燥的环境中具有良好的稳定性。图 6-4 给出了 TPD 的分子结构。TPD 具有较高的空穴迁移率,在电场低于 10^5 V/cm 时特别是在 TPD 的聚合物矩阵或非晶态 TPD 中 TPD 的浓度很高时,TPD 中的空穴迁移率不受电场强度的影响;在电场远远小于 10^4 V/cm 时迁移率 μ 的值超过了 10^{-3} cm²/V.S。在温度低于 63 °C 时无定形的 TPD 的空穴传输的激活能仅有 0.12 eV。低浓度的 TPD 具有很大的陷阱效应。TPD 的电离势 (I_p) 介于 ITO 的功函数 (4.7 eV) 与其它许多发射材料的电离势之间。TPD 的 I_p 用紫外光电子谱测量是 5.38 eV, HTL 和 EL 层的材料 I_p 的差别减小时器件的量子效率可以得到提高。

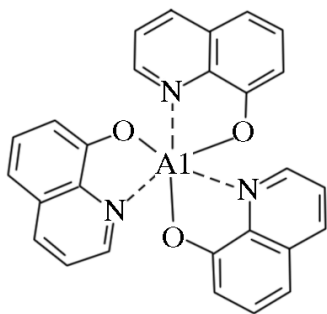
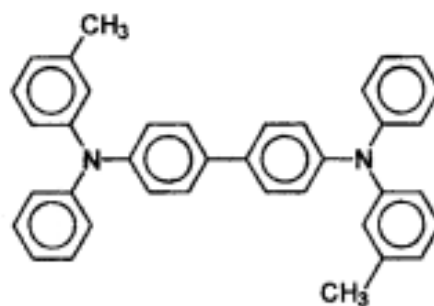
图 6-3 Alq₃ 的分子结构式

图 6-4 TPD 的分子结构式

2.3 实验

利用 P-Si 单晶作为衬底，在沉积有机膜之前 Si 衬底分别在去污剂、去离子水、丙酮、乙醇中超声清洗，然后用大量去离子水冲洗干净，在真空干燥箱中烘干并立刻放入真空沉积室中。在真空度为 5×10^{-3} Pa 时逐层真空沉积 1000 Å 铝膜作为阴极，500 Å Alq₃ 膜作为 ETL 以及 250 Å TPD 膜作为 HTL，采用高分辨的 AFM 在横向力接触模式和拓扑模式下对 TPD/Alq₃ 样品进行形貌观察。每幅 AFM 图像的扫描范围为 $2.4 \times 2.4 \mu\text{m}^2$ 。XPS 数据是通过本底真空度优于 5×10^{-9} Pa 的 VG ESCALAB 210 型高真空 X 射线光电子能谱仪采集得到的。MgK α ($h\nu = 1253.6$ eV) 作为 X 射线源采用 300 W (15 kV) 的功率。为了研究 TPD/Alq₃ 界面电子态，样品用 Ar⁺离子束溅射，溅射动能为 3.0 keV，真空度为 3×10^{-7} Pa，最大的溅射区域为 $0.75 \times 0.75 \text{ mm}^2$ ，束流密度为 $1.0 \mu\text{A} / 0.7 \times 0.75 \text{ cm}^2$ 。

2.4 结果与讨论

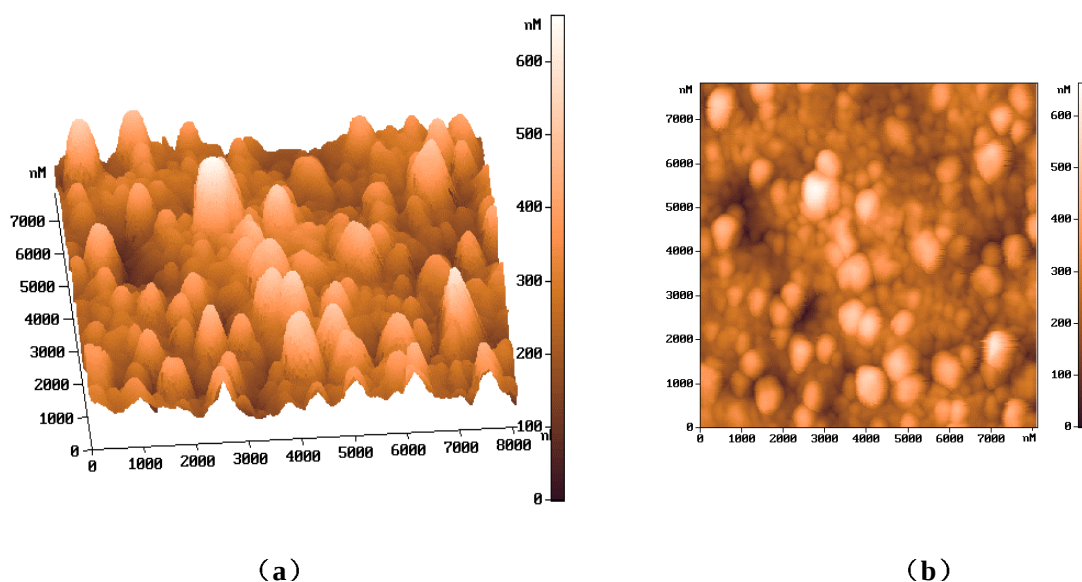
图 6-5 TPD/Alq₃ 样品表面 AFM 形貌像 (a) 横向力模式图像; (b) 拓扑模式图像

图 6-5 给出了 TPD/Alq₃ 样品表面 AFM 形貌, 图像所示的面积为 $8000 \times 8000 \text{ nm}^2$ 。从表面的横向力接触模式图像 (图 6-5 (a)) 中可以看出样品具有粒状表面。然而颗粒的特征尺寸却是不同的, 由图估计其平均尺寸为 300 nm, 这表明样品表面形成粗粒, 这是由于表面 TPD 分子的电子势有起伏导致聚结的颗粒大小不同。此外, 由于 Alq₃ 已经渗入到 TPD 层使样品表面颗粒无序。Alq₃ 薄膜表面的拓扑图像 (图 6-5 (b)) 中不均匀的亮度对应于 TPD/Alq₃ 薄膜表面颗粒尺寸的不均匀。

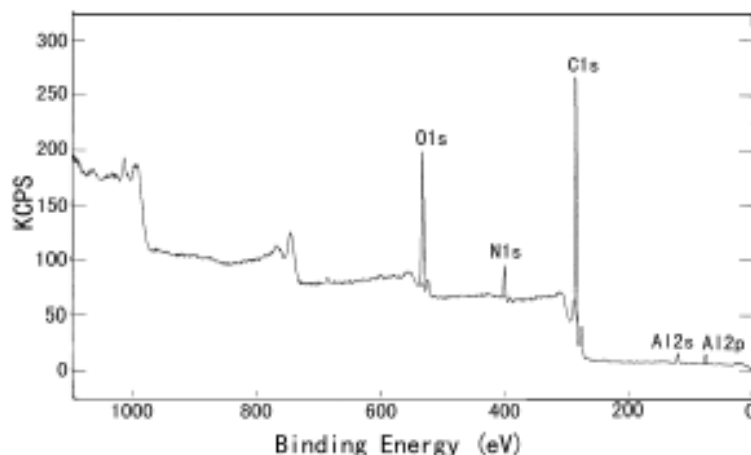


图 6-6 TPD/Alq₃ 样品原始表面的 XPS 全扫描谱

图 6-6 给出了样品原始表面的 XPS 全扫描谱。XPS 全扫描谱出现了五个明显的峰分别在 531.56 eV、399.74 eV、285.00 eV、118.9 eV 和 74.08 eV, 它们分别对应于 O1s、N1s、C1s 和 Al2p 的电子态。图 6-7 (a) 到 (d) 分别给出了 TPD/Alq₃ 样品的 Al2p、C1s、N1s 和 O1s 精细谱随着 Ar⁺ 离子束溅射时间变化的情况。图 6-7 (a) 到 (d) 中每一条最下面的峰都是在 TPD/Alq₃ 样品的原始表面得到的, 并且每一个峰都用单一高斯函数拟合。从图 6-7 (a) Al2p 的原始表面峰可以看出明显的 Al2p 峰位于 74.08 eV 处对应于 Al³⁺ 的束缚能, 说明在真空沉积的过程中 Alq₃ 已经扩散到 TPD 层中了。可以看出在溅射时间小于 20 分钟时谱峰没有明显的改变, 然而当溅射时间超过 30 分钟后 Al2p 峰渐渐变强, 这是由于溅射使得 Al 原子的数量增加。Al2p 谱峰向高束缚能方向化学位移了 0.62 eV 并且一直保持在这个位置, 反映出了 TPD/Alq₃ 界面处能带发生了弯曲导致在界面处 Al 原子的正电性增强, 这是由于 Alq₃ 分子中 Al 原子和 TPD 分子的相互作用, 使得 Al 原子周围的电子云的屏蔽作用减弱。

由图 6-7 (b) 可看出主峰在 284.7 eV 处对应于芳香碳 (即 TPD 分子中与芳香环相连, 但不与 N 原子直接相连的碳原子) 的束缚能。另外还有两个峰在 285.0 eV 和 284.0 eV 处分别对应于 C—C 或 C—H 及 C—N=C 键的束缚能。在溅射时间不超过 20 分钟时, C1s 峰仍然保持这三个成分即 284.7 eV、284.0 eV 和 285.0 eV。随着溅射时间连续地增加在较低束缚能对应于 C—N=C 键的 284.0 eV 处的峰向更高束缚能方向化学位移了 0.6 eV。这表明 C 和 N 原子之间的相互作用在 TPD 层中要比在 TPD/Alq₃ 界面处弱。因此, 由于 Alq₃ 的作用使 TPD 的 C 原子的正电特性在界面处被增强。另外在 285.0 eV 处的峰随着溅射时

间的增加而逐渐变弱并且慢慢地消失,这意味着 C 和 H 之间的电荷交换减少了,其主要原因是由于 C—H 键的断裂以及由于实验环境引入的 C 污染被除去。随着 Ar⁺离子束的溅射时间超过 30 分钟时在较高束缚能 288.2 eV 处引入了一个新的峰对应于 C=O 键。整个过程中在 284.7 eV 的峰没有明显的变化表明不与 N 原子直接相连的芳香环上的 C 原子不受由于溅射引起的这种 C 原子周围外界环境变化的影响。这也正是 Alq₃ 较为稳定而被普遍选作电子传输层和发射层的原因之一。

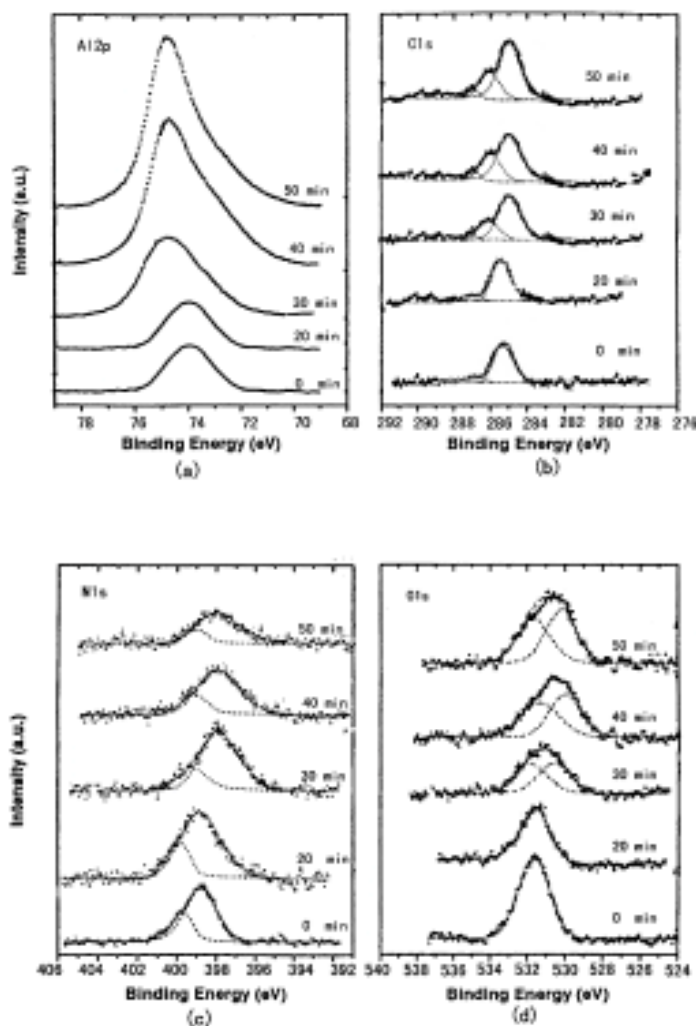


图 6-7 (a) ~ (d) Al₂p、C₁s、N₁s 和 O₁s 峰随 Ar⁺离子束溅射时间变化的情况

图 6-7 (c) 所示为样品的 N₁s 谱。位于 399.74 eV 和 398.9 eV 处有两个可分辨的峰分别对应于 N—C 和 N—Al 键的束缚能。当溅射时间超过 30 分钟时, 399.74 eV 处对应于 C—N 键的峰化学位移到了 399.0 eV 处, 约有 0.74 eV 的化学位移, 这证实了 C 和 N 之间的相互作用在界面处比在原始表面更为强烈, 界面处 N 原子的电负性较强。在 398.9 eV 处对应于 N—Al 键的峰向低束缚能方向化学位移了 0.9 eV, 这表明在具有较大电负性的 N 原子

在 TPD/Alq₃ 界面处占有更多的净电荷, 降低了 Al 原子轨道的电子云密度使得内层电子的核电荷的屏蔽作用被减弱, Al 原子的束缚能被增强而 N 原子的束缚能被减弱。因此, 可以推测在 Ar⁺离子束溅射的整个过程中将有更多的净电荷从 Al 原子转移到 N 原子。

从样品的 O1s 谱 (图 6-7 (d)) 看到, 主要的峰位于 531.56 eV 处对应于氧化物的束缚能, 这主要由于表面吸收 O₂ 引起的污染造成的。随着溅射时间的增长这个峰被大大地削弱, 其主要原因是由于 O 的污染被 Ar⁺离子束溅射除去。当溅射时间超过 30 分钟时, 在 531.9 eV、531.0 eV 和 530.3 eV 处出现了三个新的峰, 分别对应于 C—O 键, C=O 键和 Al—O 键的束缚能。这表明在 TPD/Alq₃ 界面处 Alq₃ 与 O 原子有强烈的化学作用。

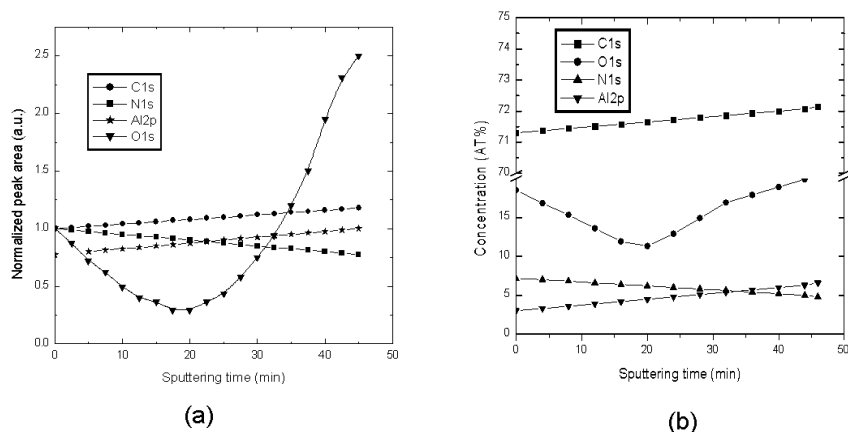


图 6-8 (a) Ar⁺离子束溅射时 Al2p、C1s、N1s 和 O1s 峰面积和溅射时间的关系
(b) Ar⁺离子束溅射时 Al、C、N 和 O 原子百分浓度与溅射时间的关系

图 6-8 (a) 给出了 TPD/Alq₃ 样品上采集的 Al2p、C1s、N1s 和 O1s 谱峰的面积随溅射时间变化的关系。随着溅射时间的增加 Al2p 峰的面积渐渐地增加, 这是由于随着 TPD 层越来越薄来自于 Alq₃ 中的 Al 原子被激发, O1s 峰面积先减小 (20 分钟以下) 接着逐渐增加, 这就进一步证实 TPD 层中大部分 O 原子来自于表面吸收的 O₂, 而大部分 TPD/Alq₃ 界面处的 O 来自于 Alq₃ 分子。因此, 溅射使得越来越多的 Alq₃ 分子二次电子被激发出来, C1s 和 N1s 峰的面积分别略有增加和减小。图 6-8 (b) 给出了在 TPD/Alq₃ 样品上采集的 Al、C、N 和 O 原子的百分浓度与溅射时间的关系。可以看到随着溅射时间从 0 增加到 20 分钟, C 原子的百分浓度略有增加。随着 TPD 层变得越来越薄, 表面吸附的 O₂ 被除去, 所以 O1s 的百分浓度首先急剧地减小。然而随着连续地溅射越来越多的 Alq₃ 分子中的 O 原子被激发出来使得 O1s 峰的百分浓度大大的增加, 这与 O1s 峰的面积变化趋势完全一致。当溅射时间少于 20 分钟时, O1s 的百分浓度从~22% 逐渐降到~10.9%, 这是由于 Ar⁺离子束溅射除去了原始表面的 O₂ 所致。尽管 Al2p 的百分浓度与 C1s、N1s 和 O1s 相比非常小, 但 Al2p 峰在原始表面的出现仍然表明 Alq₃ 已经扩散到了 TPD 层中, 同时 TPD 的 C 和 N 原子也扩散到 Alq₃ 中去, 这两种有机物形成一个互扩散系统。Al、C、N 和 O 原子的百分浓度随溅射时间的变化与它们峰面积随溅射时间的变化一致。

§ 3 Alq₃/ITO 紧密接触的表面和界面特性研究

3.1 Alq₃/ITO 样品的制备

采用常规的真空蒸发沉积方法制备 Alq₃/ITO 样品, 所用基片为覆盖有 ITO 膜的透明导电玻璃, 其中 ITO 膜层的方块电阻为 $78\Omega/\square$ 。在沉积有机物之前, 先用洗涤剂超声清洗玻璃基片, 再用大量去离子水浸洗, 接着分别用异丙醇、丙酮和乙醇进行超声清洗, 并在真空中烘干, 然后迅速放入蒸发室中, 当真空度达到 $5\times 10^{-4}\text{Pa}$ 时, 将 Alq₃ 蒸发沉积到基片上。

3.2 Alq₃/ITO 样品的测试

用高分辨率原子力显微镜观测 Alq₃/ITO 样品的表面形貌。观测中采用了拓扑和横向力接触两种模式。AFM 图像的扫描范围是 $2.4\times 2.4\mu\text{m}^2$ 。

用 PHI-5702 XPS 多功能高真空电子能谱仪研究样品的表面和界面电子状态。该电子能谱仪的本底真空度优于 $1\times 10^{-8}\text{Pa}$, X-射线源采用 Mg 的 K_{α} 线 ($h\nu = 1253.6\text{eV}$), 功率为 250 W。电子分析器对所有扫描均采用 FRR 模式(CRR40)。电子能谱仪的能量范围通过程序校准。XPS 数据通过 PHI-ACCESS V6.0 数据系统的相应软件进行处理。

在研究样品界面电子状态的过程中, 使用了氩离子溅射技术。一般情况下, 由于选择溅射效应, 氩离子溅射可能会破坏 Alq₃ 的分子结构, 使其表面变得粗糙。尤其是对于硅氧化物样品, 还可能产生表面还原效应。为了减小氩离子溅射的影响, 采用了 $1.5\times 1.5\text{mm}^2$ 的大面积和低能氩离子溅射, Ar⁺动能为 3KeV。溅射时间 18 分钟, 并且每隔 2 分钟进行一次 XPS 数据采集。

3.3 结果与讨论

图 6-9 给出了 Alq₃/ITO 样品的表面形貌图。从 Alq₃ 薄膜表面的拓扑图像可以看出

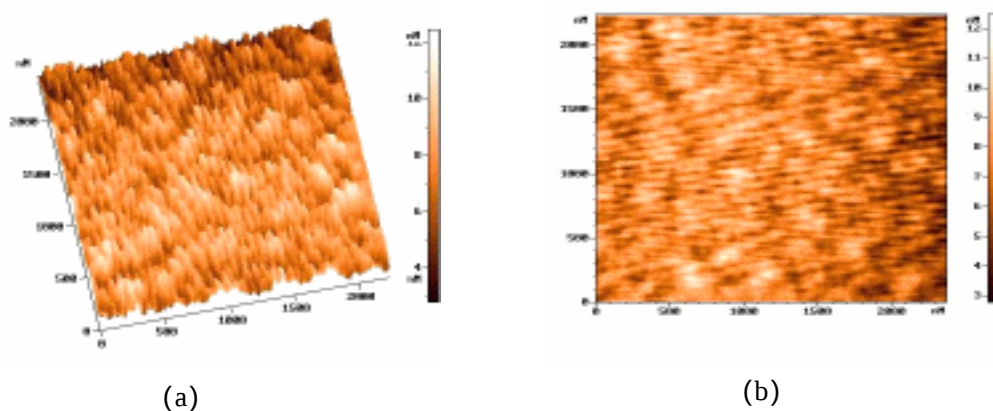


图 6-9 Alq₃/ITO 表面的 AFM 图像: (a)拓扑模式 (b)横向力接触模式
扫描范围是 $2.4\times 2.4\mu\text{m}^2$, 辉度尺寸为 12.2 nm

Alq₃ 粉末表现为针状形态，且所有的 Alq₃ 粒子互相平行，Alq₃ 的粒子尺寸约为几个 nm，还可以看出 Alq₃ 薄膜有许多针孔。从 Alq₃/ITO 样品的横向力接触模式图像可以看出，Alq₃ 粒子具有密堆积结构。图像中不均匀的亮度对应于 Alq₃ 薄膜表面的起伏。

图 6-10 给出了 Alq₃/ITO 样品表面的 XPS 全扫描谱和 Al2p、C1s、N1s、O1s 的精细谱。全扫描谱的谱峰分别对应于 Al2p、C1s、N1s 和 O1s 的电子态。从全扫描谱无法观测到 In 和 Sn 的谱峰，表明 ITO 膜几乎完全被 Alq₃ 覆盖了。Al2p 谱峰位于 73.5 eV 处，对应于 Al³⁺ 的结合能。C1s 谱稍稍有些不对称，除了位于 284.6eV 处的主峰外，还在 286.0 和 287.2 eV 处出现两个小峰。284.6 eV 处的主峰对应于 Alq₃ 分子中三个喹啉环上 C—C 键所在 C 原子的结合能，而 286.0 和 287.2 eV 处的两个小峰分别对应于 C—O 键（286.1 eV）和

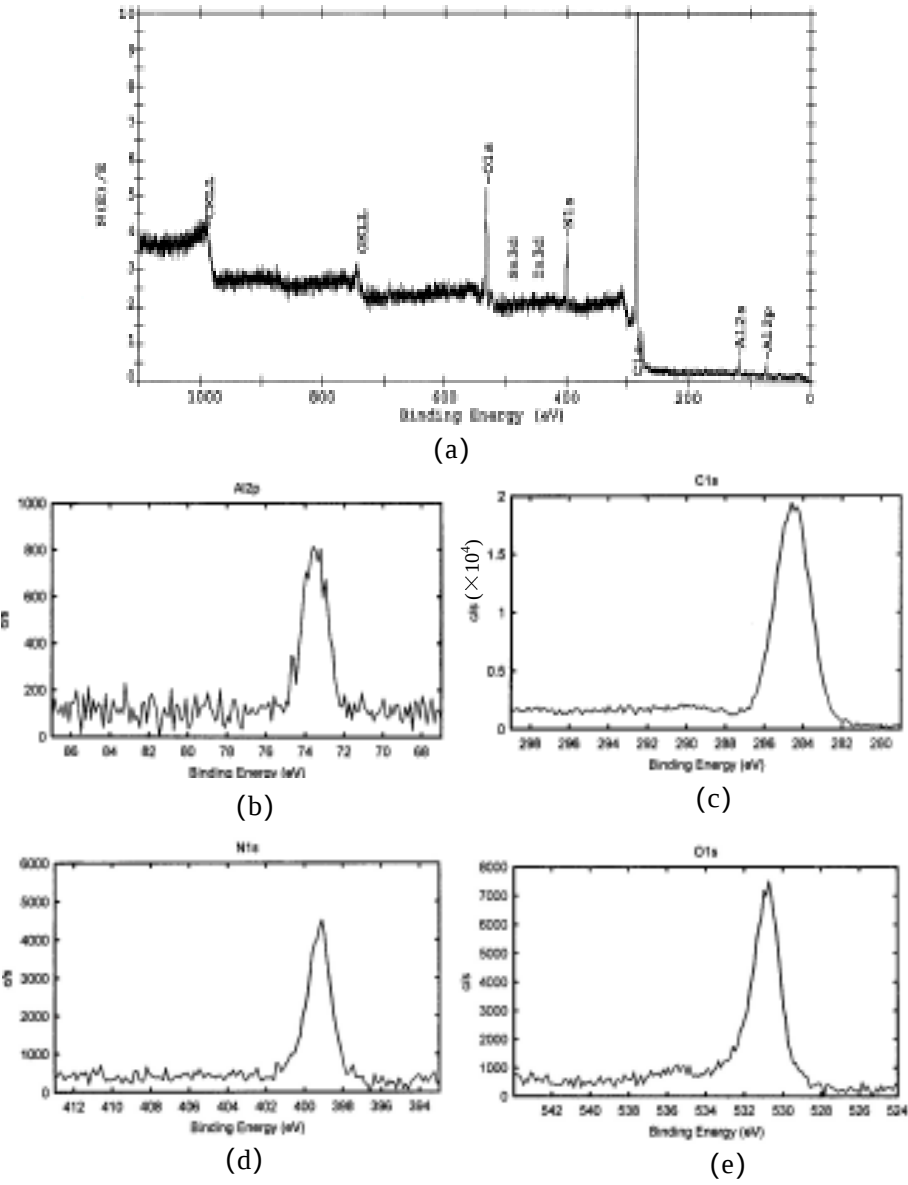
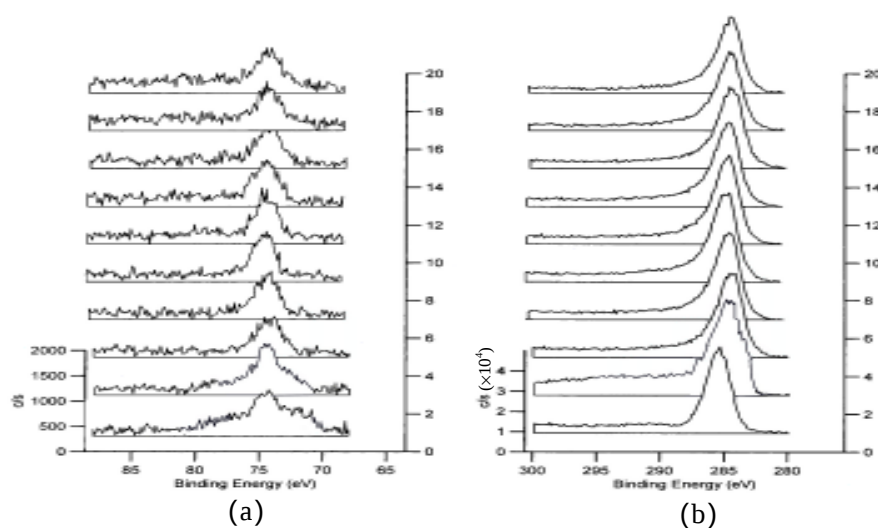


图 6-10 (a)Alq₃/ITO 样品表面的 XPS 全扫描谱 (b)Al2p 的精细谱 (c)C1s 的精细谱 (d)N1s 的精细谱 (e)O1s 的精细谱

C—N=C 键 (287.0 eV)。对于 N1s 精细谱, 其主峰位于 399.1 eV 处, 对应于 8-羟基喹啉环上 N 原子的结合能。此外在 399.4 eV 处还出现一个较弱的肩峰, 这可能是由于 N 原子通过配位键与 Al 原子作用的结果。对于 O1s 精细谱, 其主峰位于 530.7 eV 处, 对应于 C—O 键中 O 原子的结合能。另一个位于 535.0 eV 处的峰可能是由 Alq₃ 吸附了空气中的少量 O₂ 和 H₂O 造成的。为了研究界面电子状态, 我们用氩离子束对 Alq₃/ITO 样品进行了溅射。

图 6-11 给出了样品界面 Al2p、C1s、N1s、O1s 和 In3d 的 XPS 精细谱随溅射时间 t_s 的变化。由图可见, 随溅射时间增加, Al2p 谱峰逐渐减弱, 表明随溅射时间增加, Alq₃ 层逐渐变薄, Al 原子数则逐渐减少。但没有观察到新的谱峰, 也没有明显的峰形展宽, 说明 Alq₃/ITO 界面处 Al 原子没有发生强烈的化学反应。随着溅射时间增加, 可以观察到 Al2p 峰芯能级向高结合能端有大约 0.4 eV 的化学位移, 这反映了在 Alq₃/ITO 界面能带向 Alq₃ 的弯曲。与 Al2p 谱相似, N1s 峰也随溅射时间增加而逐渐减弱。但是随溅射时间增加, N1s 谱变得越来越不规则, 这可能是由于 N 原子与扩散进入 Alq₃ 的 O、In 和 Sn 原子相互作用的结果。与 Al2p 谱不同的是, 随着 Alq₃ 层逐渐变薄, C1s 峰先是逐渐增强而后又逐渐减弱。对于 C1s 谱, 没有观察到明显的峰形变化, 但是 C1s 峰的位置向低结合能端有微小移动。由于少量 O₂ 和 H₂O 的吸附, O1s 谱峰开始随溅射时间增加逐渐向高结合能端展宽。当溅射时间 t_s 增至 4 min 时, 被 Alq₃ 吸附的 O₂ 和 H₂O 以及 Alq₃ 中的 O 原子逐渐减少, O1s 谱峰又逐渐向低结合能端移动。当 $t_s > 4$ min 时, O1s 谱峰逐渐向低结合能端移动是因为 ITO 中有越来越多的 O 原子的次外层电子受激发射, In₂O₃ 和 SnO₂ 中 O 原子的结合能分别为 529.8 和 530.1 eV, 比 Alq₃ 中的 O 原子低。在氩离子溅射过程中, Sn3d 的信号非常弱, 难以分辨, 因而图中没有给出其变化。当 $t_s > 8$ min 时, In3d 电子的信号变得越来越强, 这是因为随着 Alq₃ 层逐渐变薄, 越来越多的 In3d 电子受到激发。In3d_{5/2} 峰位于 444.9 eV 处, 对应于 In₂O₃ 中 In 原子的结合能。随着溅射时间增加, In3d 谱没有显著的峰形变化, 表明 ITO 膜结构没有因受到氩离子溅射而发生明显改变。



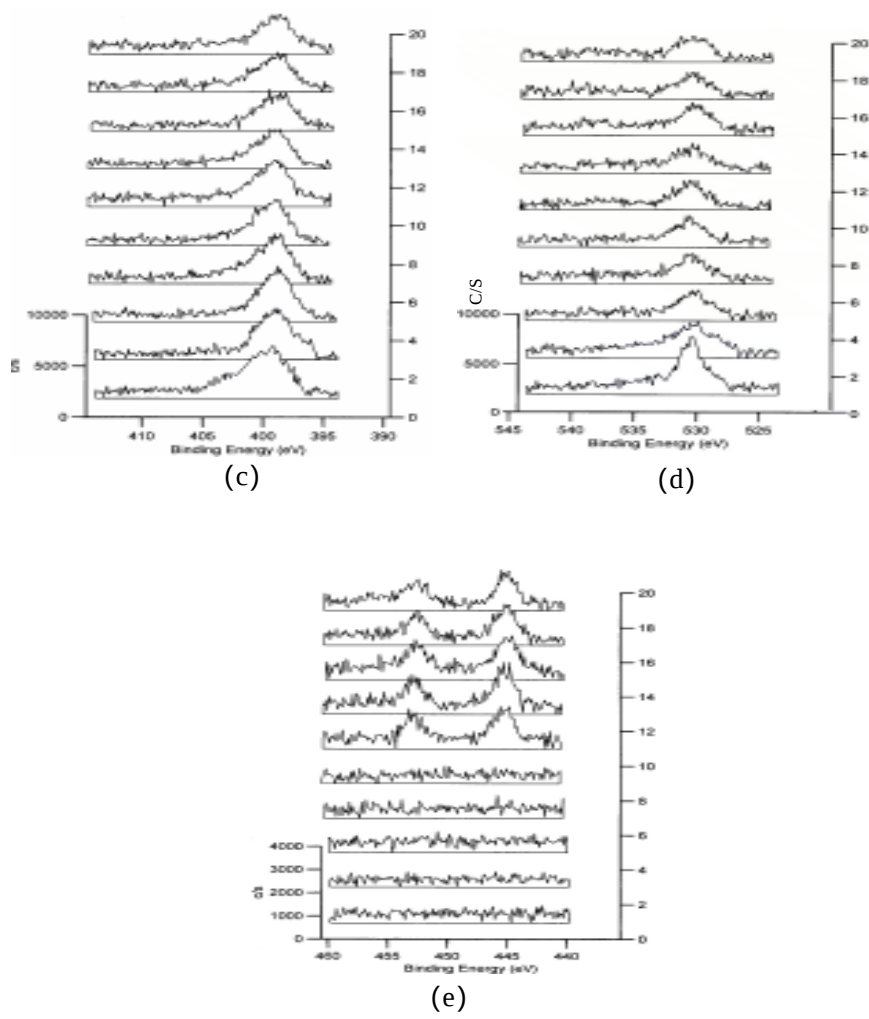


图 6-11 Alq₃/ITO 样品界面(a)Al2p、(b)C1s、(c)N1s、(d)O1s
(e)In3d 的 XPS 精细谱随溅射时间 t_s 的变化

图 6-12 给出了 Alq₃/ITO 界面 Al2p、C1s、N1s、O1s 和 In3d 谱的归一化峰面积随溅射时间的变化。随溅射时间增加，Alq₃ 层逐渐变薄，其中的 Al 和 N 原子逐渐减少，导致了 Al2p 和 N1s 的峰面积逐渐减小。C1s 峰面积的变化与 Al2p 和 N1s 不同，随溅射时间增加，C1s 峰面积先逐渐增大然后又慢慢减小。这可能是由于基片经过有机溶剂超声清洗后在 ITO 膜表面存在一定的 C 污染。如果不考虑 ITO 膜表面的 C 污染的话，C 原子数应当随 Alq₃ 层变薄而持续减少，但结果并非如此，所以应当考虑 C 污染的存在。实际上，有机溶剂的超声清洗过程只能部分地而不能完全消除 C 污染。

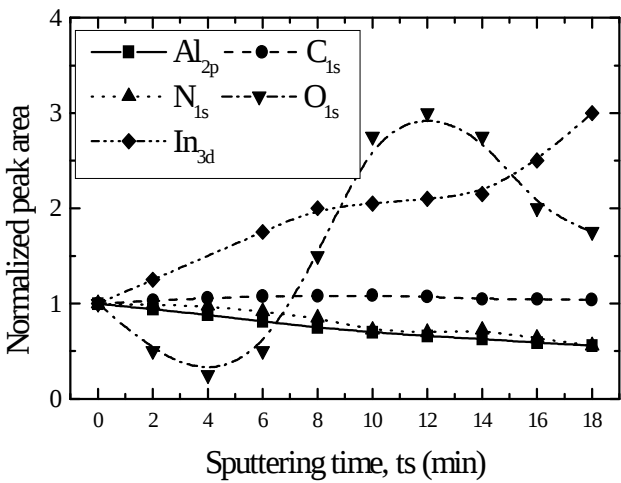


图 6-12 Alq₃/ITO 界面 Al_{2p}、C_{1s}、N_{1s}、O_{1s} 和 In_{3d} 谱的归一化峰面积随溅射时间的变化

图 6-13 给出了 Alq₃/ITO 界面 Al、C、N、O、In 和 Sn 原子的百分含量随溅射时间的变化。由图 6-7 可以看出，当溅射时间增至 10 min 的过程中，C 原子的百分含量大约从 75% 增加到了 82%，我们可以近似认为 C 污染的贡献约为 7%。根据 C 原子在不同环境中的结合能不同，我们可以区别 Alq₃ 中的 C 原子和来自于 C 污染的 C 原子。随溅射时间增加，逐渐靠近 Alq₃/ITO 的界面，来自于 C 污染的 C 原子逐渐增多，导致了 C_{1s} 峰面积增大。同时，由于氩离子的选择溅射效应可以在一定程度上除去 C 污染，使得 C_{1s} 峰面积不会持续增大，当 $t_s > 14$ min 时又逐渐减小。随着 Alq₃ 层逐渐变薄，它吸附的 O₂ 和 H₂O 减少，

图 6-13 Alq₃/ITO 界面 Al、C、N、O、In 和 Sn 原子的百分含量随溅射时间的变化

因此 O1s 峰面积先显著减小。但是随溅射时间增加, ITO 膜中越来越多的 O 原子受到激发, 这使得当 $t_s \geq 8\text{min}$ 时 O1s 峰面积又逐渐增大。当 $t_s > 12\text{min}$ 时, O1s 峰面积有轻微的减小, 这可能是由于氩离子束对 Alq₃/ITO 中 O 原子的选择溅射造成的。ITO 中 O 的减少可能会导致 In₂O₃ 和 SnO₂ 的还原效应。开始一段时间内, In3d 峰面积比 Al2p、C1s、N1s 和 O1s 小, 但是 In3d 峰面积在逐渐增大, 而且当 $t_s \geq 14\text{min}$ 时 In3d 峰面积显著增大, 并且在 $t_s \geq 16\text{min}$ 时 In 原子百分含量超过了 Al 和 O 原子。当 $t_s \geq 17\text{min}$ 时, In3d 和 O1s 峰面积都趋于平衡, 表明 Alq₃ 层已几乎完全被 Ar⁺ 剥蚀掉了, 剩下的基本上只有 ITO 膜。然而, 在 ITO 膜中还存在相当多的 Al、C 和 N 原子, 说明不仅有 ITO 扩散进入 Alq₃ 层, 同时也存在 Alq₃ 向 ITO 层的扩散, Alq₃ 薄膜和 ITO 薄膜形成一个互扩散系统。这从图 6-7 也能进一步得到证实。Al、C、N、O 和 In 原子百分含量随溅射时间的变化与 Al2p、C1s、N1s、O1s 和 In3d 谱峰面积的变化行为极其相似。

3.4 结论

由以上分析可得出如下结论:

1. 对 Alq₃/ITO 紧密接触表面的 XPS 分析表明, 在 Alq₃ 中 Al 原子有 Al (0) 和 Al (III) 两种状态, 且 Al (III) 态与 Al (0) 态相比占绝对优势。C 原子分别与 C、H、N 和 O 原子形成 C—C、C—H、C—N=C 和 C—O 键。N 原子除了与 C 原子成键外, 还通过配位键与 Al 原子相互作用。O 原子大多处于—OH 态。
2. 对 Alq₃/ITO 紧密接触界面的 XPS 分析表明, 随 Ar⁺ 离子束溅射时间增加, C1s、N1s 和 O1s 谱峰略微向低束缚能方向移动, 这是受扩散进入 Alq₃ 中的 O、In 和 Sn 原子的影响所致。随着 Alq₃ 层变薄, Al2p、C1s 和 N1s 峰逐渐变弱, 表明 Al、C 和 N 原子的相对含量逐渐减少。In3d_{5/2} 和 Sn3d_{5/2} 峰也略微向低束缚能方向移动, 这是由于 ITO 中的氧扩散进入 Alq₃, 与 Alq₃ 中的 Al、C、N 和 O 原子的相互作用增强, 而与 In 和 Sn 原子的相互作用减弱, 从而导致了 In₂O₃ 和 SnO₂ 态向金属态 In 和 Sn 转化的趋势。

本章小结

本章首先用 X 光电子能谱 (XPS) 研究了在 p-Si 衬底上沉积的 TPD/Alq₃ 紧密接触表面和界面的电子化学状态, 并用原子力显微镜 (AFM) 对该样品结构进行了表面形貌研究: (1) AFM 结果表明, 表面 TPD 颗粒的平均尺寸约为 300 nm, TPD 表面形成粗粒。Alq₃ 扩散到 TPD 层中也影响到表面颗粒形貌的无序。(2) 原始表面 XPS 结果表明 O 是来自于吸收的 O₂。原始表面的 Al2p 峰的出现证实 Alq₃ 已经扩散到 TPD 层中, 该峰对应于 Al³⁺ 的束缚能。(3) 有三个可以分辨的 C1s 峰分别对应于 C—C 键或 C—H 键、C—N=C 键以及芳香碳的束缚能。(4) TPD/Alq₃ 界面分析表明, 随着溅射时间的增加在 531.56 eV 处的 O1s 峰被明显地削弱直到最后消失, 这归因于表面 O 污染的除去。而 Al2p 峰逐渐变强表明来自于 Alq₃ 中的 Al 原子数量随溅射而增加。Al 的核能向高束缚能方向有 0.62 eV 的化学位移, 反映了 TPD/Alq₃ 界面处能带发生弯曲。C1s 谱的变化证实 C 和 N 原子的作用在 TPD 层中比在 TPD/Alq₃ 界面处弱。不与 N 原子直接相连的芳香环上的碳原子不受溅

射的影响。(5) Al、C、N 和 O 原子的百分浓度和峰面积与溅射时间的关系基本一致。Al2p 峰面积和百分浓度随溅射时间逐渐增加,因为随 TPD 层越来越薄 Alq₃ 中 Al 原子被激发的数量大大增加。而 O1s 峰面积和百分浓度先减少然后较快地增加表明 TPD 层中的大部分 O 来自于表面吸收的 O₂ 污染而 TPD/Alq₃ 界面处的 O 主要来自于 Alq₃ 分子。C1s 和 N1s 的百分浓度和峰面积分别略有增加和减小。可以推测,在真空沉积的过程中 TPD 和 Alq₃ 已经形成了一个互扩散系统。

对 Alq₃/ITO 紧密接触的 AFM 和 XPS 分析表明,Alq₃ 粉末表现为针状形态,且所有的 Alq₃ 粒子互相平行。Alq₃ 粒子具有密堆积结构,其粒子尺寸约为几个 nm。在 Alq₃ 中 Al 原子有 Al(0) 和 Al(III) 两种状态,且 Al(III) 态与 Al(0) 态相比占绝对优势。C 原子分别与 C、H、N 和 O 原子形成 C—C、C—H、C—N=C 和 C—O 键。N 原子除了与 C 原子成键外,还通过配位键与 Al 原子相互作用。O 原子大多处于—OH 态。随 Ar⁺ 离子束溅射时间增加,C1s、N1s 和 O1s 谱峰略微向低束能方向移动,这是受扩散进入 Alq₃ 中的 O、In 和 Sn 原子的影响所致。随着 Alq₃ 层变薄,Al2p、C1s 和 N1s 峰逐渐变弱,表明 Al、C 和 N 原子的相对含量逐渐减少。In3d_{5/2} 和 Sn3d_{5/2} 峰也略微向低束能方向移动,这是由于 ITO 中的氧扩散进入 Alq₃,与 Alq₃ 中的 Al、C、N 和 O 原子的相互作用增强,而与 In 和 Sn 原子的相互作用减弱,从而导致了 In₂O₃ 和 SnO₂ 态向金属态 In 和 Sn 转化的趋势。

参考文献:

- [1] Ohmori Y, Fujii A, Vchida M, et al. *Fabrication and characteristics of 8-hydroxyquinoline aluminum aromatic oliamine organic multiple quantum well and its use for electroluminescence [J]. Appl.Phys.Lett*, 1993, 62(25): 3250~3252
- [2] Takeo Wakimoto, Yoshinori Fukuda, et al. *Organic EL cells using alkaline metal compounds as electron injection materials [J]. IEEE Transaction on Electron Device*, 1997, 44(8): 1245~1248
- [3] Gauvin S, Santerre F, et al. *Organic light emitting devices containing a highly substituted isoindole or polyisoindole [J]. Thin Solid Films*, 1999, 352: 218~222
- [4] Buloviae V, Tian P, Burrows P.E, et al. *A surface-emitting vacuum-deposited organic light emitting device [J]. Appl.Phys.Lett*, 1997, 70(22): 2954~2956
- [5] Shen C, Kahn A, Schwartz J. *Chemical and electrical properties of interfaces between magnesium and aluminum and tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum. J.Appl.Phys*. 2001, 89(1): 449~459
- [6] Zheng Daishun, Li Hairong, Wang yanyong, et al. *Surface and interface analysis of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum and Indium-tin-oxide using atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Appl. Sur. Sci*. 2001, 183: 165~172
- [7] Wagner C. D, Riggs W. M, et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [M]. Perkin Elmer, Eden Prairie, MN*, 1979
- [8] Quoc. T. L, Tang C.W., et al. *XPS and AFM investigation of stability mechanism of Alq₃-based light-emitting devices [J]. J.Vac.Sci.Technol*. 1999, 17A(4): 2314~2317
- [9] Watts J.F, Castle J.E. *The application of X-ray photoelectron spectroscopy to the study of polymer-to-metal adhesion [J]. J.Mater.Sci.*, 1984, 19: 2259~2272

-
- [10] Marsh J, Minel L, et al. *Interaction of epoxy model molecules with aluminum , anodized titanium and copper surfaces: an XPS study [J]. Applied Surface Science*, 1998, 133: 270~286
- [11] 王云珍, 蒋长根. 用 AES 和 XPS 技术研究半绝缘多晶硅薄膜. *半导体学报* 7(6), 1986:596
- [12] Marsh J, Minel L, et al. *Interaction of epoxy model molecules with aluminum , anodized titanium and copper surfaces: an XPS study [J]. Applied Surface Science*, 1998, 133: 270~286
- [13] C.D. Wagner, *Handbook of X-ray and Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy*, (Heyden, London), Chapter 7 1977
- [14] E.W. Forsythe, V.-E. Choong, T.Q. Le, and Yongli Gao. *Interface analysis of naphthyl-substituted benzidine derivative and tris- (8-hydroxyquinoline) aluminum using ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopy. J. Vac. Sci. Technol., A* 17 (6) , 1999:3429
- [15] Kiyoshi Sugiyama, Hisao Ishii, Yukio Ouchi, and Kazuhiko Seki. *Dependence of indium–tin–oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies J. Appl. Phys.*, 87, 2000:295~298
- [16] E.W. Forsythe, V.-E. Choong, T.Q. Le, Y. Gao, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17(6), 1999:3429

第七章 绿色有机电致发光器件（OLED）及有机 反转电致发光器件（OILED）

§ 1 绿色有机电致发光器件

1.1 制备工艺

1.1.1 基片的清洗及表面处理

在有机电致发光器件中，大多采用覆盖有铟锡氧化物（ITO）的玻璃基片作为器件的透光窗口，且 ITO 膜同时兼作器件的阳极。这里所用玻璃基片上的 ITO 采用磁控溅射成膜，ITO 膜的厚度约为 150 nm，薄层电阻约为 60~80 $\Omega/\square$ 。成膜后用酒精棉擦拭基片表面，再将基片放在有洗涤剂的去离子水中煮沸，并用去离子水冲洗干净，然后分别用丙酮、异丙醇和乙醇进行超声清洗 10 分钟，接着再用大量去离子水冲洗。在制备有机电致发光器件之前，将基片放在真空炉中烘干后立即放入真空室中。

在某些情况下，为了提高 ITO 膜表面的功函数，降低空穴注入势垒并去除 ITO 表面的污染，可以采用一些表面处理技术对 ITO 膜进行清洁处理，其中包括湿处理，低压等离子体处理，紫外臭氧处理等。为了抑制 ITO 对有机层的破坏，在有机物成膜之前还可在 ITO 膜表面生长一层自组织单分子层（self-assembly monolayers）。截至目前，一个有效的方法是低压氧等离子体处理。

1.1.2 阳极的光刻

基片清洗之后，应对 ITO 阳极进行光刻。实验中先在 ITO 膜覆盖的玻璃基片上涂上光刻胶，再利用光刻掩模版将 ITO 薄膜光刻成互相连通的阵列。每个发光单元的面积为 5×5 mm²，连通各单元的 ITO 线宽为 0.5 mm。然后用稀盐酸进行腐蚀，最后用氧等离子体轰击去除光刻胶。光刻后的基片需要再次进行清洁处理才能用于器件的制备。

1.1.3 有机层的成膜

表 7-1 PVK:TPD（1:1）的旋涂工艺条件

所 用 溶 剂	二氯乙烷
PVK 与 TPD 的质量比	1:1
PVK 与 TPD 的浓度	10~20 mg/ml
旋 压 涂 布 速 率	~5000 rpm
旋 压 涂 布 时 间	30 s

表 7-2 各有机物的蒸发沉积条件

有机材料	本底真空	蒸发温度	蒸发时间
CuPc	优于 5×10^{-5} Torr	470~500℃	30 s
LiBq ₄	优于 5×10^{-5} Torr	350~390℃	3~10 min
LiB(q _m) ₄	优于 5×10^{-5} Torr	370~400℃	3~10 min
Alq ₃	优于 5×10^{-5} Torr	250~290℃	0.5~5 min

制造中用 PVK 和 TPD 的混合物作为空穴传输层，也可分别用 PVK 或 TPD 作为空穴传输层，Alq₃ 被用作电子传输层。在绿色有机电致发光器件中，Alq₃ 可兼作发光材料。此外，为了提高绿色有机电致发光器件的性能，将 CuPc 插入到 ITO 阳极和空穴传输层之间作为空穴注入缓冲层。有文献报道，缓冲层可以从多方面提高有机电致发光器件的性能：比如抑制噪声漏电流，降低工作电压，提高器件的热稳定性和量子效率等。由于 PVK 和 TPD 的玻璃化温度较低，在蒸发沉积过程中容易发生晶化和分解，因此对 PVK 和 TPD 采用旋涂成膜。而对 Alq₃ 和 CuPc，采用传统的真空蒸发镀膜。表 7-1 列出了 PVK 和 TPD 的旋涂工艺条件，表 7-2 列出了 Alq₃、LiBq₄、LiB(q_m)₄ 及 CuPc 等有机物的蒸发沉积条件。

1.1.4 阴极的形成

当各有机物成膜完毕，在真空度优于 5×10^{-5} Torr 的条件下，在电子传输层上蒸空沉积一层金属 Al 作为阴极。当然，在有条件的情况下，用 Mg:Ag 合金或采用 LiF/Al 双层阴极，可使器件性能大大改善。当阴极沉积完毕，再对阴极进行光刻，并用氧等离子体轰击去除光刻胶。

1.1.5 器件的封装

当器件制备完毕，为了尽可能防止氧气及水蒸气等扩散进入器件，导致器件性能退化，在测试之前，应对器件进行封装。在光刻好的公共阳极和阴极处用导电胶粘上金属丝作为电极引线，并在氮气保护之下加热使导电胶固化。最后同样在氮气保护之下用环氧树脂进行密封，并使环氧树脂固化。由于有机材料的玻璃化温度普遍较低，在电极的光刻和器件的封装过程中加热温度不能太高，同时注意要有良好的散热系统。

1.2 绿色有机电致发光器件的特性

1.2.1 绿色有机电致发光器件 ITO/PVK:TPD/Alq₃/Al 的 *I* - *V* 特性及亮度测试

图 7-1(a)给出了研制的结构为 ITO/PVK:TPD/Alq₃/Al 的绿色 OLED 的电流-电压 (*I*-*V*) 特性曲线，其中 PVK 和 TPD 的质量比为 1:1，PVK 和 TPD 在二氯乙烷溶剂中的含量为 10 mg/ml，Alq₃ 的蒸发沉积时间为 3 min。用椭圆偏振仪测得 PVK:TPD 混合物薄膜的厚度约为 210 nm，Alq₃ 的厚度约为 180 nm。由图可见，该器件具有典型的无机发光二极管的 *I*-*V* 特

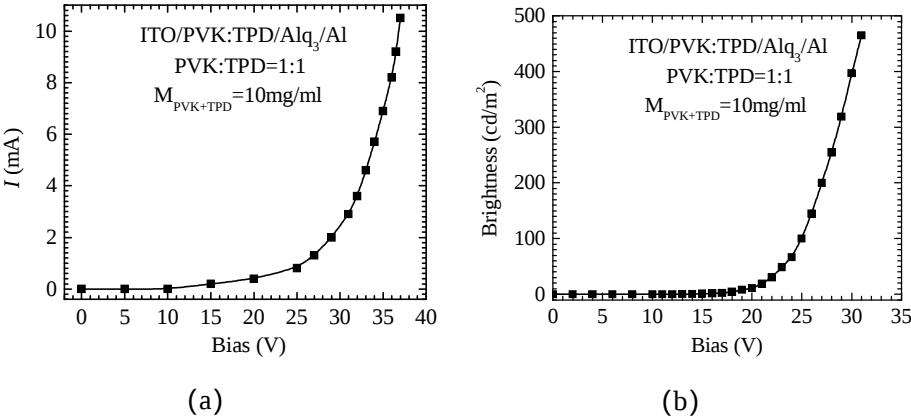


图 7-1 绿色有机电致发光器件 ITO/PVK:TPD/Alq₃/Al 的(a)电流-电压和(b)亮度-电压特性曲线。其中 PVK 和 TPD 的质量比为 1:1, PVK 和 TPD 在二氯乙烷中的含量为 10 mg/ml

性, 在电压低于 20 V 时, 器件电流几乎为零; 当电压高于 25 V 时, 器件电流逐渐增大; 当电压高于 30V 时, 器件电流随外加电压的升高而急剧增大。图 7-1 (b) 给出了该器件的亮度-电压特性曲线。由图看出, 该器件的亮度-电压特性与其 I - V 特性曲线形状基本一致, 器件的启亮电压约为 22.5 V; 当外加电压高于 25 V 时, 该器件的亮度随电压的升高而迅速增大; 在 31 V 外加电压下器件亮度达到 470 cd/m²。

为了将有机电致发光器件与无机发光二极管相比较, 图 7-2 (a)、(b) 分别给出了标准的无机黄绿色发光二极管的电流-电压特性和亮度-电压特性曲线。比较图 7-1 和图 7-2 可见, 有机电致发光器件的电流-电压特性和亮度-电压特性曲线与无机发光二极管十分相似, 这也是有机电致发光器件又称为有机电致发光二极管的原因。

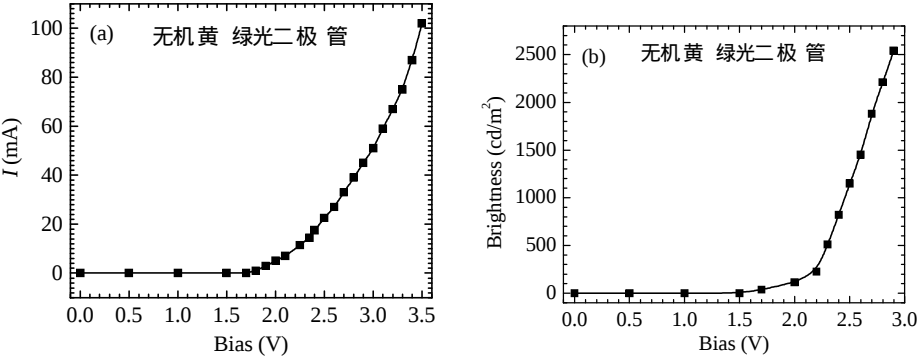


图 7-2 典型无机黄绿光发光二极管的(a)电流-电压特性和(b)亮度-电压特性曲线

将 Alq₃ 的蒸发沉积时间改为 2 min, 其它条件不变, 制备了同样结构的 ITO/PVK:TPD/Alq₃/Al 绿色 OLED, 图 7-3(a)和(b)分别给出了该器件的电流-电压和亮度-电压特性曲线。比较图 7-1 和图 7-3 可以发现, 减小 Alq₃ 薄膜的厚度, 不仅降低了器件的启亮电压, 而且显著地增大了器件的电流强度和发光亮度。在 25 V 外加电压下, 器件的电流和亮度提高了约 50

倍。这是由于减小 Alq_3 薄膜的厚度, 整个器件的厚度有所减小, 在相同的外加电压下, 在有机层中形成的电场有所增强。由于有机电致发光器件为双载流子注入型器件, 在通常的工作条件下, 器件电流对电场具有较强的依赖性, 电场的增强提高了载流子的注入能力, 因而增大了器件的电流强度和发光亮度。然而在降低器件启亮电压的同时, 其击穿电压也有所降低。

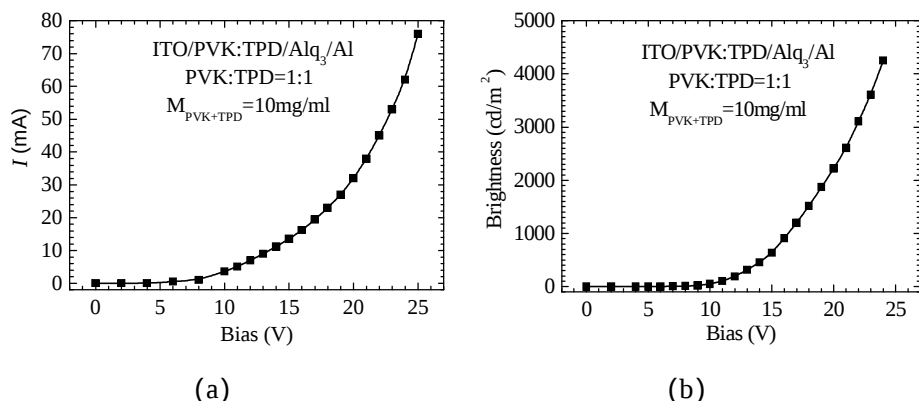


图 7-3 绿色有机电致发光器件 ITO/PVK:TPD/Alq₃/Al 的(a)电流-电压和(b)亮度-电压特性曲线。其中 Alq₃ 的蒸发沉积时间为 2 min, 其它条件与图 7-1 相同

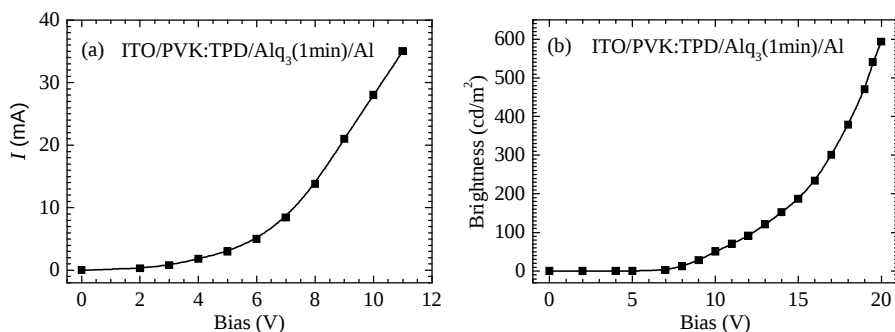


图 7-4 绿色有机电致发光器件 ITO/PVK:TPD/Alq₃/Al 的(a)电流-电压和(b)亮度-电压特性曲线。其中 Alq₃ 的蒸发沉积时间为 1min, 其它条件与图 7-1 相同

进一步减小 Alq_3 薄膜的厚度, 在相同的外加电压下, 器件的电流继续增大, 如图 7-4 所示。但由于和空穴传输层相比, 有机电致发光层与电子传输层的厚度太小, 一部分空穴载流子穿过发光层到达有机层与金属阴极的界面, 导致了电致发光猝灭, 使得器件亮度有所降低。

为了确定器件 ITO/PVK:TPD/Alq₃/Al 的发光峰值波长, 测试了图 7-3 所示器件的电致发光谱, 结果如图 7-5 (d) 所示。同时图 7-5 还分别给出了 Alq₃、PVK 和 TPD 的光致发光谱。TPD、PVK 和 Alq₃ 的荧光峰值波长分别位于 505、510 和 520 nm 处, 而器件 ITO/PVK:TPD/Alq₃/Al 的电致发光峰值波长位于约 525 nm 处。说明在该器件结构中, 载流子的复合基本上发生在 Alq₃ 中。此外, 器件的电致发光峰比各有机材料的荧光谱峰宽, 这是由于部分载流子在空穴传输层中复合引起的。实验测得该器件中 Alq₃ 的厚度约为 120 nm,

而 PVK 和 TPD 混合材料的厚度约为 210 nm，这使得一部分电子穿过发光层进入空穴传输层，并引起 PVK 和 TPD 中的电子受激跃迁，从而导致了器件电致发光谱峰的展宽。

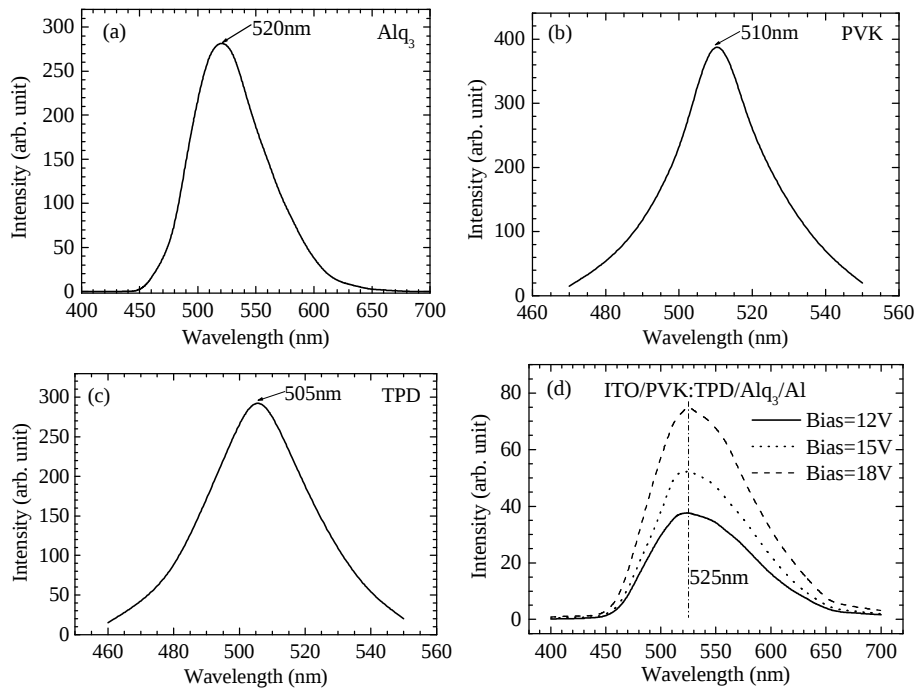


图 7-5 (a)Alq₃、(b)PVK 和(c)TPD 的荧光光谱以及(d)绿色有机电致发光器件 ITO/PVK:TPD/Alq₃/Al 的电致发光光谱。器件 ITO/PVK:TPD/Alq₃/Al 的制备方法如图 7-3 相同

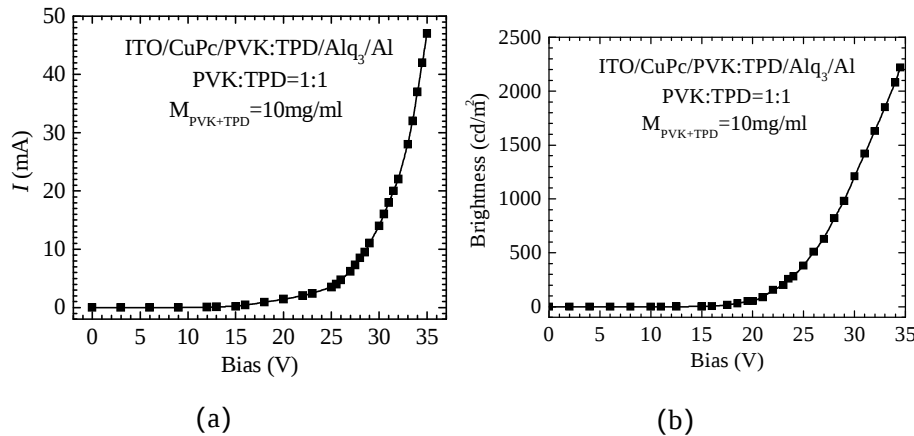


图 7-6 绿色有机电致发光器件 ITO/CuPc/PVK:TPD/Alq₃/Al 的电流-电压(a)和亮度-电压(b)特性曲线。其中 CuPc 的厚度约为 20nm，其它条件与图 7-1 相同

为了提高绿色有机电致发光器件的性能，在 ITO 阳极与空穴传输层 PVK:TPD 之间蒸发沉积 CuPc 薄膜作为缓冲层，CuPc 的厚度约为 20 nm，其它条件与图 7-1 相同。经测试，有

机电致发光器件 ITO/CuPc/PVK:TPD/Alq₃/Al 仍然发绿光，而且器件的稳定性有所提高。图 7-6（a）和（b）分别给出了该器件的电流-电压特性和亮度-电压特性曲线。与图 7-1 所示器件 ITO/PVK:TPD/Alq₃/Al 相比，加入 CuPc 缓冲层后，尽管没有明显降低器件的启亮电压，但是在相同的外加电压下，器件的电流和亮度都提高了 5 倍左右。当外加电压等于 34 V 时，器件 ITO/CuPc/PVK:TPD/Alq₃/Al 的亮度超过 2200 cd/m²。这是由于 CuPc 的加入降低了空穴载流子的注入势垒，大大提高了空穴注入能力，同时也增加了空穴与电子的复合几率，因而增大了器件的电流和亮度。

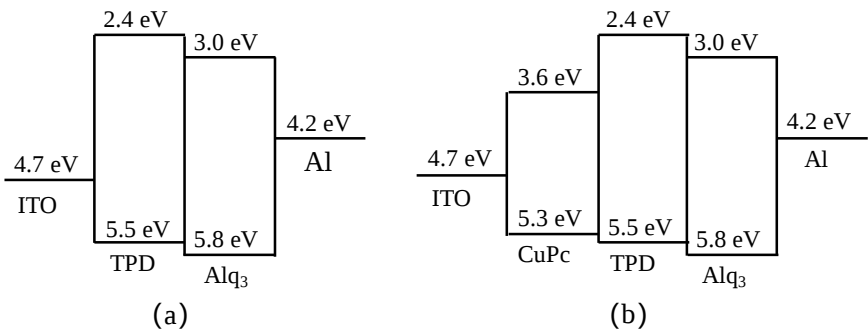


图 7-7 绿色有机电致发光器件(a)ITO/TPD/Alq₃/Al 和 (b)ITO/CuPc/TPD/Alq₃/Al 的能带结构示意图

表 7-3 给出了实验中所用各材料的功函数和能级参数，图 7-7 给出了根据能级参数画的器件能带结构示意图，其中以 TPD 的能级参数代表 PVK:TPD 混合材料的能级。由图可以看出未加 CuPc 层之前，空穴由 ITO 注入到 TPD 层中需克服 0.8 eV 的势垒，而掺入 CuPc 后空穴的注入势垒降低了 0.2 eV，这似乎是给空穴的注入提供了一个台阶，有效地提高了载流子的注入效率。

表 7-3 实验中所用各材料的功函数或能级

所用材料	功函数(eV)	LUMO(eV)	HOMO(eV)
ITO	4.7 或 4.8	—	—
CuPc	—	3.6	5.3
PVK	—	1.8	5.4
TPD	—	2.4	5.5
Alq ₃	—	3.0 或 3.1	5.8 或 5.7
Al	4.2 或 4.3	—	—

将 PVK 和 TPD 在二氯乙烷中的含量增大至 20 mg/ml，其它条件与图 7-6 相同，再次制备了 ITO/CuPc/PVK:TPD/Alq₃/Al 绿色有机电致发光器件。图 7-8（a）和（b）分别给出了该器件的电流-电压特性和亮度-电压特性。与 PVK:TPD 浓度为 10 mg/ml 的器件相比，增大 PVK:TPD 的浓度，在相同的电压下，器件的电流和亮度都有所下降。这可能是由于增大 PVK:TPD 的浓度后，在同样的旋涂成膜条件下，PVK:TPD 空穴传输层的厚度增大，使得

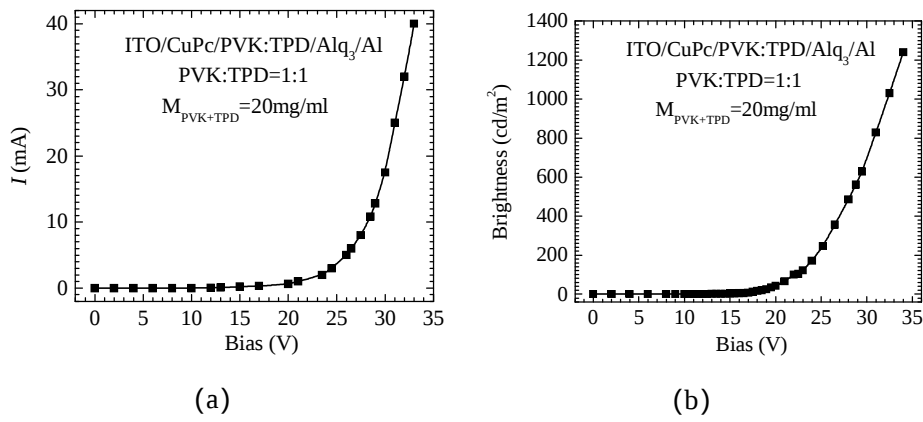


图 7-8 绿色有机电致发光器件 ITO/CuPc/PVK:TPD/Alq₃/Al 的(a)电流-电压和(b)亮度-电压特性曲线。其中 PVK 和 TPD 在二氯乙烷中的含量为 20mg/ml, 其它条件与图 7-6 相同

器件的总厚度也有所增大。在相同的外加电压下, 器件有机层中形成的电场强度有所减弱, 影响了载流子的注入速率, 使得空穴和电子的复合减少, 从而降低了器件的电流强度和发光亮度。

此外, 未经封装的 ITO/CuPc/PVK:TPD/Alq₃/Al 绿色有机电致发光器件放置较长时间后, 可以观察到器件发光略呈黄色, 这可能归因于在 Alq₃ 与空穴传输材料界面形成激基复合物的结果。激基复合物是在一种分子的激发态与另一种分子的基态之间形成的一种复合物。具有较小电子亲和力的施主分子受到激发后, 电子转移给受主分子, 结果复合的电子-空穴对通过光辐射发生衰减, 其光谱与单独的施主分子和受主分子相比都有所红移。

§ 2 有机反转电致发光器件 (OILED)

随着光通信、光学因盘、光学传感器等光电子技术的发展, 一项崭新的技术, 光电集成技术应运而生了。这种集成器件与分立元件系统相比, 在增加和改善器件功能, 降低成本和提高可靠性方面有着无比的优越性。光电集成器件中既包括光学器件, 如激光器、光探测器、发光二极管等, 又包括电子元件, 如晶体管、晶闸管等。这种把光学元件和所需电子元件、电子线路集成在一起的做法, 将全集成电路和集成光路优点之大成, 把电子技术和光子技术更好地融合在一起。众所周知, 集成电路同用分立元件构成的电子线路相比, 具有明显的优点: 体积小、重量轻、可靠、机械和热性能更好, 可批量生产, 价格便宜等。集成光路同用分立光学元件构成的光学系统相比, 同样具有上述优点。集成光学和集成电路相比, 也具有明显的优点。但是在光电集成器件中, 不能完全保证光学器件和电学器件都是最佳设计, 因此在设计时统筹兼顾是非常必要的。尽管仍然面对着许多的困难, 光电集成器件由于它的潜在生命力还是在蓬勃地发展着, 预计不久就会进入实用阶段。而对于有机电致发光器件, 由于近几年来已经证实了真空沉积的有机小分子发光器件 (OLED) 具有较高效率的电

致发光,使人们对它在平板显示中的应用潜力产生极大的兴趣,这在第一章已经论述过。由于典型的 OLEDs 是制造在玻璃衬底上的,光从透明的玻璃衬底射出。而它与硅器件的集成又较为困难,为了使 OLED 更好的应用在低成本的活性矩阵显示中,人们对那些能与像素电子集成的器件的结构的研究也日益重视,并且随着 OLED 的进一步发展和应用,寻找一种能使 OLED 与其配套的半导体元器件集成的方法变得十分重要。基于微电子技术迅猛发展,半导体硅器件已较为成熟,且成本较低,因而研究如何在硅衬底上直接制造出 OLED,即实现硅器件同 OLED 的集成具有更重要的实际意义,硅器件与有机电致发光器件的集成将日益成为研究的重要方向之一。典型的传统 OLED 是生长在透明的阳极例如 ITO 玻璃上的,发射出来的光是由最底层衬底透出,这使得它与其它电子元件如硅基显示驱动器的集成变得非常复杂。因此,理想的做法是研发一种 OLED,其光的发射由器件顶部的透明电极透出。以前,曾有人论证过生长在硅基上具有透明 ITO 顶电极和半透明的 Au 和 Al 顶电极的表面发射聚合物基的 OLED。也有人用隧道 SiO_2 界面获得了类似的与硅集成的小分子 OLEDs。然而, SiO_2 隧道界面较大地增加了器件的工作电压。由近期报道的一些透明有机电致发光器件 (TOLED) 看出,这种界面应当可以避免,从原则上它能够生长在硅衬底上。然而,这种 TOLED 形成了阳极的底部接触层,而通常对显示驱动器是用的 n 沟场效应晶体管,故理想的做法是 OLED 的底接触层是阴极。下面介绍的是由兰州大学微电子所研制的一种符合上述要求的、具有阴极底电极和阳极顶电极的新型的硅基表面发射有机反转电致发光器件 (OILED)。

2.1 制备工艺

OILED 的制造方法如下:(1)在真空沉积有机物之前,晶向为 $\langle 100 \rangle$ 的 n 型单晶 Si 片作为衬底先用甲苯轻轻擦拭后分别在丙酮、和乙醇中超声清洗,并用大量的去离子水冲洗后分别在 1 号、2 号洗液中煮沸,用冷热高纯去离子水交替冲洗,最后在高纯的氮气气氛中烘干待用。(2)器件的结构如图 7-9 所示,在真空度优于 10^{-5} torr 的条件下,蒸发 1000Å 厚

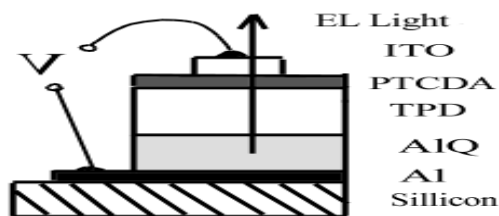


图 7-9 OILED 的结构图

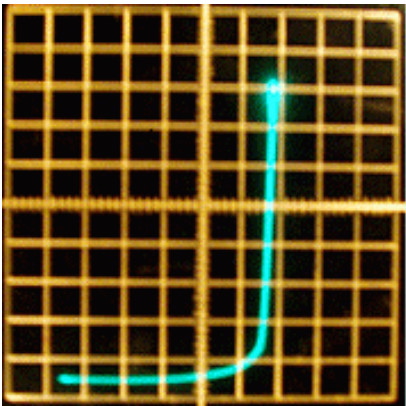
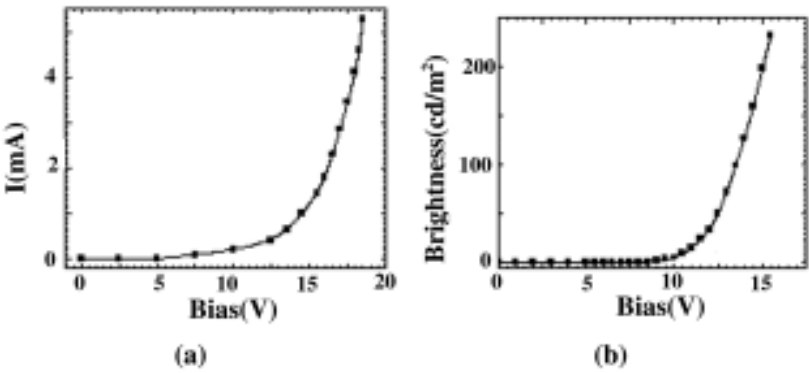
的金属 Al 作为阴电极,为了使金属 Al 与半导体之间形成良好的欧姆接触,进行微合金工艺处理:在 570°C 下恒温 20 分钟。然后真空沉积 1500Å 的 Alq_3 作为电子传输层 ETL 兼发射层 EML。接着,旋涂 1000Å 浓度为 20 mg/ml 的 TPD 和 PVK 组成的混合物溶液作为空穴传输层 HTL, PVK 与 TPD 的质量比为 1:1。也可以选择 α -NPD 作为空穴传输层,它有与 TPD 相类似的结果。为了保护脆弱的 HTL 免受 ITO 溅射时引起的损伤,芳香族化合物北四甲酸

二酐 (3,4,9,10-perylenetetra-carboxylicdianhydride, PTCDA) 被用来作为保护层 (PL)。PTCDA 是有效的空穴注入层, 曾有报道过用 ITO 电极沉积在薄膜表面的光探测结构中使用 PTCDA 能够承受 ITO 溅射, 使之对其传导性能产生最小的衰退。衬底在室温下的典型沉积速率是从 1Å/ 秒到 5Å/ 秒。最后, 将样品放置在图形掩模版下, 在本底真空度为 1×10^{-6} torr, 腔体真空度为 1×10^{-8} torr, 1 mtorr 的 Ar:O₂=2000:1 的气氛下通过一个压制成的 ITO 靶进行磁控溅射沉积 ITO 阳电极。靶电源功率为 200W, 沉积速率是 2000Å/小时。溅射沉积后 ITO 表面方块电阻为 80~100 Ω/□, 具有 80%~90% 的透光率。

2.2 Si/Al/Alq₃/PVK:TPD/PTCDA/ITO 结构的 OILED 研究

2.2.1 电流-电压及亮度-电压特性

图 7-10 (a) 给出了在正向偏压下, 结构为 Si/Al/Alq₃/PVK:TPD/PTCDA/ITO 的 OILED 的电流-电压 (*I*-*V*) 特性曲线, 测得 PVK:TPD 混合物薄膜的厚度约为 1000Å, Alq₃ 的厚度约为 1500Å。由图可见, 该器件具有典型的发光二极管的 *I*-*V* 特性, 说明结构的反转并没有改变其 *I*-*V* 特性; 在电压低于 10 V 时, 器件电流几乎为零; 当电压高于 10 V 时, 器件电流逐渐增大; 当电压高于 15 V 时, 器件电流随外加电压的升高而迅速增大。图 7-10 (b) 给



(c) X: 2 V/度 Y: 0.5 mA/度

图 7-10 OILED 的 *I*-*V* 特性曲线

出了该器件的亮度—电压 ($B-V$) 特性曲线。由图看出, 该器件的 $B-V$ 特性与其 $I-V$ 曲线形状基本一致, 器件的启亮电压 ($V_{\text{turn-on}}$) 约为 12.5 V; 当外加电压高于 12.5 V 时, 该器件的亮度随电压的升高迅速增强; 在外加电压为 16 V 时器件达到最大亮度 235 cd/m^2 。利用晶体管特性图示仪测得器件的实际 $I-V$ 特性如图 7-10 (c) 照片所示, 测得 $V_{\text{turn-on}}$ 约为 12.5 V。

为了研究 EML 厚度对器件性能的影响, 在其它条件不变的情况下, 又制备了同样结构但 ETL 厚度分别为 500、1000、2000 和 2500 Å 的 OILED 芯片作为比较, 其 $I-V$ 特性和 $B-V$ 特性分别示于图 7-11 (a) 和 (b)。由图可看出, 当 EML 厚度降到 1000 Å 器件的 $V_{\text{turn-on}}$ 为 10 V, 在正向偏压为 17 V 时达到最大亮度 350 cd/m^2 , 这比 EML 厚度为 1500 Å 的芯片 $V_{\text{turn-on}}$ 降低了 2.5 V 而亮度增加了 115 cd/m^2 。这说明 EML 层厚度的减薄可以增加由电极注入其中的载流子, 更多的电子将与空穴相遇复合并形成激子, 从而提高器件的发光效率。继续降低 EML 层厚度到 500 Å 时, $V_{\text{turn-on}}$ 增加到 16 V, 但亮度在正向偏压为 23.5 V 时达到最大值约 214 cd/m^2 , 由于 EML 层在此结构中不仅是光发射层也是电子传输层, 过分薄的 Alq_3 层导致有机层中复合区位置发生改变, 它可能向空穴传输层方向移动, 偏移到电子传输层和空穴传输层的界面处甚至进入空穴传输层, 从而偏离了发射区, 不能有效地使发射层中的 Alq_3 分子获得能量被激发, 从而降低了电致发光效率。反之, 当增加 Alq_3 层厚度到 2000 Å 时, 很明显发现器件的 $V_{\text{turn-on}}$ 上升到 20 V, 并且在正向偏压为 26 V 时器件亮度最大约为 124 cd/m^2 ; 而当 Alq_3 层的厚度增加到 2500 Å 时, 没有观察到电致发光现象。这说明由于电致发光层过厚, 增加了载流子的输运路程, 无论空穴还是电子, 都较难达到复合区相遇、形成激子, 从而不能有效地产生电致发光。

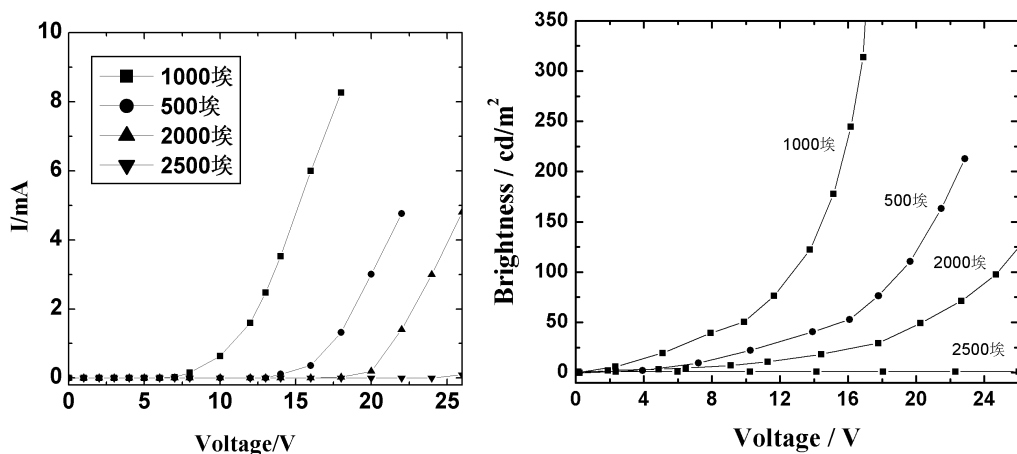


图 7-11 EML 厚度分别为 500、1000、2000 和 2500 Å 的 OILED 的 (a) $I-V$; (b) $B-V$ 特性曲线

2.2.2 强电场下的 $I-V$ 特性

实验中发现一个非常值得注意的现象, 在高电压下一些芯片出现了类似负阻的现象。图 7-12 照片所示分别为三个不同的 OILED 样品在外加正向偏压为 (a) 35 V; (b) 40 V 和 (c) 42.5 V 时出现的 $I-V$ 特性曲线。这同 SCR 和 SITH 中出现的负阻现象非常类似, 对此借助半导体器件理论做出如下解释。

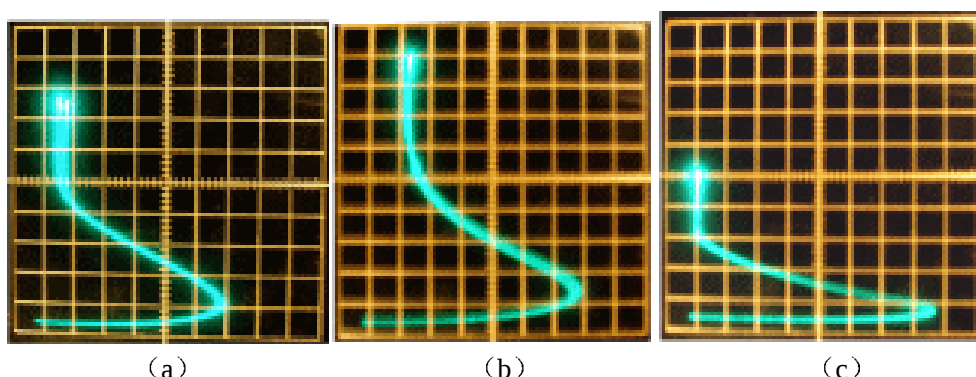


图 7-12 强场下不同 OILED 样品的 I - V 特性曲线, X: 5 V/度; Y: 1mA/度

机电致发光器件是属于双注入问题, 电子、空穴分别由阴、阳两个电极向有机层注入。在较低正向偏压下, 我们设想从阳极注入的空穴不可能穿过器件体内而到达阴极。但如果外加电压不断升高, 贯穿器件的电场有可能很高, 使得空穴有可能渡越到阴极, 同样对电子也有类似情况。到达阴极附近处的空穴使阴极处的电子空间电荷减少, 使阻止电子注入的空间势垒降低, 进一步增大了电子的注入和传导。同时, 注入的电子也会对阳极处的空穴电荷以及空穴的注入和传导施予类似的作用, 形成一个再造过程。当注入电压足够高时, 此过程最终形成了高浓度且浓度相等的可动电子 n 和空穴 p 的等离子体即 $p=n$ (且 $\gg$ 原有的电子 n_0 和空穴数目 p_0), 也就是说器件体内变成了电中性的, 体内阻抗 R 非常小, 即 $R \rightarrow 0$, 而电导率 σ 很大, 即 $\sigma \rightarrow$ 很大, 可以这样形象地描述, 这就等效于把等离子体注入到了体内, 伴随着一系列物理过程的发生, 诸如电中和效应、复合效应、空间电荷限制电流效应, 载流子寿命随注入电压变化以及迁移率随注入电压的变化, 特别是体内出现严重的电导调制效应使得器件由高阻变为低阻区并最终造成 I - V 特性曲线出现负阻区段。在高电压时, 注入的空穴 p = 注入电子 n , 且远远大于器件体内原有的电子 n_0 和空穴 p_0 的数目, 此式反映了高电压注入区的基本特征: 电中性条件近似成立。这就意味着该区的净电荷几乎为零, 电场很低, 因而对应于很低的体压降。同时, 该区也是发生电导调制的区域, 很大的电流得以通过。这就是观察到负阻转折时电压突然降到很低而电流却很大的原因。由于电子和空穴浓度非常高, 所以形成了相互依存的电子-空穴等离子体。这样我们处理的就是等离子体的传输问题了, 不能再沿用较低电压下的理论模型来处理电子和空穴传输问题。为了处理此情况下的问题, 可以用一个简便易行的办法。将空穴和电子的电流连续性方程联合起来, 并引入新的概念: 采用双极迁移率 μ_α 和双极扩散系数 D_α , 分别作为电子、空穴迁移率和扩散系数的代函数。组合后的单一方程对两类载流子均适合, 当我们专注于该区一种载流子时, 另一种载流子存在的影响自动概括在新定义的双极参数中了。如果计及电场引起的漂移, 浓度梯度引起的扩散以及通过深能级的复合效应在内的诸多作用后载流子的输运方程变为

$$\begin{aligned} \frac{\partial p'}{\partial t} &= -\frac{p'}{\tau_\alpha} + D_\alpha \frac{\partial^2 p'}{\partial x^2} \\ \frac{\partial n'}{\partial t} &= -\frac{n'}{\tau_\alpha} + D_\alpha \frac{\partial^2 n'}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (7-1)$$

D_a 、 τ_a 分别为双极扩散系数和双极载流子寿命。由于电场非常低, 式 7-1 中由电场引起的载流子漂移项已经被忽略掉了。

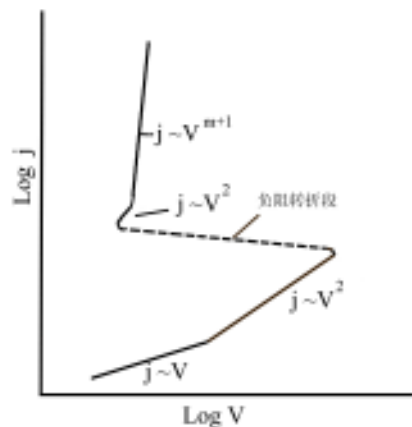


图 7-13 具有负阻区段的 $I-V$ 特性曲线

上式是在认为两种载流子寿命是一样的, 即 $\tau_n = \tau_p$ 的条件下得到的, 然而实际情况两种载流子寿命并不一定相等即 $\tau_n \neq \tau_p$, 大多情况下 $\tau_n > \tau_p$ 。采用 Lampert 模型设 $\sigma_p \gg \sigma_n$, σ_p 是具有电子的负电中心对空穴的俘获截面, σ_n 为具有空穴的正电中心对电子的俘获截面。显然 $\tau_p \ll \tau_n$, 因此在低场情况下空穴不可能渡越到阴极, 电流是空间电荷限制电流或陷阱限制电荷电流, 满足 $I \propto V^{m+1}$ 关系。随着电压的升高和电场的增强, 被俘获的空穴数目不断减少, 即意味着 σ_p 不断减小, 空穴渡越时间不断缩短, 在某一临界电压 $V_{t,h}$ 下, 空穴能够实现从阳极到阴极的完全渡越。同时有相当数量的空穴被俘获而填入空穴俘获中心, 致使空穴寿命不断增大, 而电子寿命却不断减小。此后, 即使在低压下空穴也能完成从阳极到阴极的渡越。对应的在 $I-V$ 特性曲线上出现了负阻区段。当载流子寿命变化到 $\tau_n = \tau_p$ 时, 两种载流子的复合成为限制电流的主要因素, 根据 Lampert 模型 $I-V$ 特性服从平方律关系。最后, 当载流子注入速率比复合速率还大时, 电流成为两种载流子双注入的空间电荷限制电流, 与电压的关系服从 $m+1$ 次方关系 ($m=1, 2, 3, \dots$), 而对于有机层 m 通常等于 8。如图 7-13 给出了 $I-V$ 特性曲线的完整的描述。图中考虑到了低电压下 $I-V$ 特性出现的欧姆型段。该图中 $I-V$ 特性的重要特点是不同区段转折时对应的阈值电压和负阻特性。由 $I-V$ 特性欧姆段和 2 次方段的交叉点可得到转变电压 $V_{t,\Omega-I}$ 。就 Lampert 模型来说此电压正好对应于负电复合中心对空穴渡越造成的“复合势垒”被克服, 使得空穴刚能够从阳极 A 向阴极 C 流通。因为负电性的复合中心对空穴就是陷阱, 阻碍它在材料中的流动因而也阻碍注入载流子等离子体的形成。这样说来, 负阻区段的出现源于空穴寿命随注入电压的增加。注入的空穴越多, 它们由 $A \rightarrow C$ 的渡越更容易实现。当注入电压很高时 (电流密度很大) 这种渡越容易使所需电压减小到非常低的值, 这就造成了 $I-V$ 特性的负阻区段。此后电流密度由电子电流和空穴电流各分担一半, 即

$$j = 2j_n = 2j_p \quad (7-2)$$

2.2.3 保护层 (PL) 对器件性能的影响

在该器件制造过程中, 由于考虑到该器件特殊的反转结构使得阳极要位于器件顶部, 即必须在所有的有机层之上形成 ITO 阳极层, 这不可避免地会对有机层特别是对紧邻阳极层的空穴传输层产生损伤, 这种损伤有时甚至会导致器件性能无法挽回的衰退。因此, 在顶部阳极和有机空穴传输层之间增加了一层聚合物 PTCDA 层作为保护层 (PL)。选择聚合物是考虑到聚合物具有不易结晶, 玻璃化温度较高、热稳定性好的特点。

(1) 电流密度-电压 (J - V) 特性

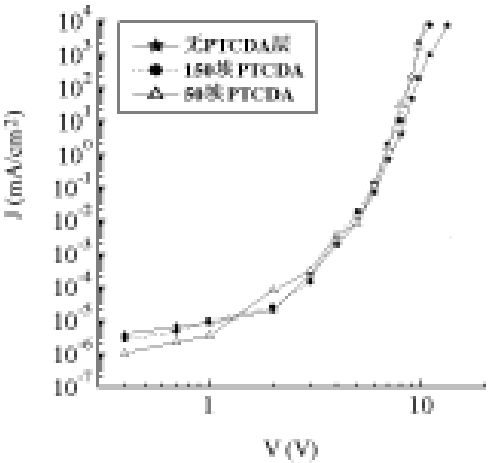


图 7-14 不同厚度 PL 层的 OILED 正向 J - V 特性

将具有代表性的不同厚度 PL 层的器件同没有 PL 层的器件的正向电流密度-电压 (J - V) 特性曲线取对数坐标对比于图 7-14 中, 其中 Alq_3 、TPD 层厚度均为 $1000\text{\AA}$, 芯片面积约为 4 mm^2 。由图可看出这些特性与以前报道的传统的 OLED 类似。在传统的 OLED 中观察到的是陷阱电荷限制电流传导 ($I \propto V^{(m+1)}$)。由图看出, 尽管 PTCDA 层厚度变化, OILED 仍然满足这个关系, $m=8$, 它既不依赖于这种器件特殊的结构细节, 也不受 PTCDA 的厚度的影响。

(2) 亮度-电流密度 (B - J) 特性

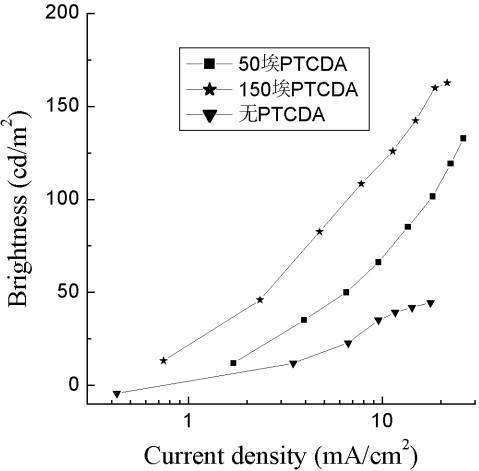


图 7-15 具有不同厚度 PL 层的 OILED 的 B - J 关系曲线

图 7-15 给出了这些器件电流密度 J 和亮度 B 的关系曲线。由图可知在电流密度为 10 mA/cm^2 下，没有 PL 的器件其 EL 亮度约为 40 cd/m^2 ，具有 $50 \text{ \AA}$ PL 的器件其对应亮度为 75 cd/m^2 ，而对 $150 \text{ \AA}$ PL 的器件 EL 亮度可达 125 cd/m^2 。可见适当厚度的 PL 层能够有效地提高器件的发光效率。

(3) 电致发光谱 (EL) 谱

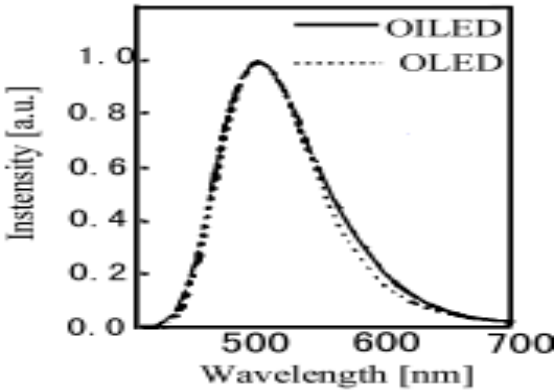


图 7-16 结构为 Si/Al/Alq₃/TPD:PVK/PTCDA(150Å)/ITO 的 OILED 和结构为 ITO/TPD/Alq₃/Al 的 OLED 的 EL 谱

具有 $150 \text{ \AA}$ PL，结构为 Si/Al/Alq₃/TPD:PVK/PTCDA/ITO 的 OILED 与传统的结构为 ITO/TPD/Alq₃/Al 的 OLED 的电致发光 (EL) 谱如图 7-16 所示。由图看出它们具有相同的谱峰形状说明无论正向还是反向结构，其发光物质都是 Alq₃。OILED 较 OLED 的谱略微宽一些，这可能是由于 PL 的吸收。这进一步证实，结构的反转以及 PL 的引入并不改变器件的发光特性。

(4) 顶电极 (阳极) 面积对 $I-V$ 特性的影响

图 7-17 所示为具有 $1500 \text{ \AA}$ 厚的 EML，顶电极 ITO 面积分别为 $6, 4, 2 \text{ mm}^2$ 的器件的 $I-V$ 特性曲线。图中 $I-V$ 特性很一致地说明当电压高于 $V_{\text{turn-on}}$ 时，电流和电极面积成比例，但

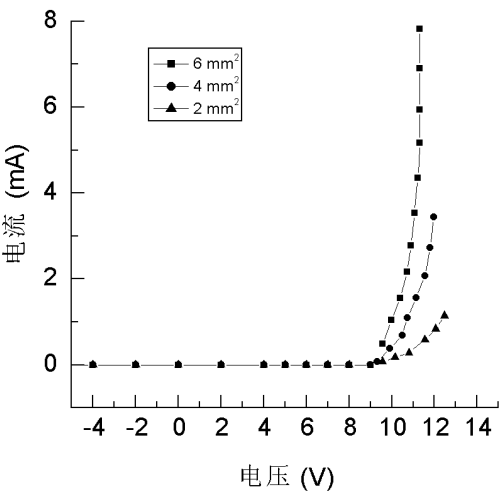


图 7-17 顶电极面积分别为 $6, 4, 2 \text{ mm}^2$ 的 OILED 的 $I-V$ 特性曲线

$V_{\text{turn-on}}$ 不受顶电极面积的影响，也表明在电极接触层附近增强电场并不明显地影响电流。同时发现电流 I 与外加电压 V 的关系与 Alq_3 膜层中的陷阱限制电荷的传导一致。这种在 Alq_3/TPD 基的 OLED 和 OILED 中相同的 $I-V$ 幂次律关系表明电压正偏时， Alq_3 在两种器件中都形成了电流限制层。

(5) 器件表面形态

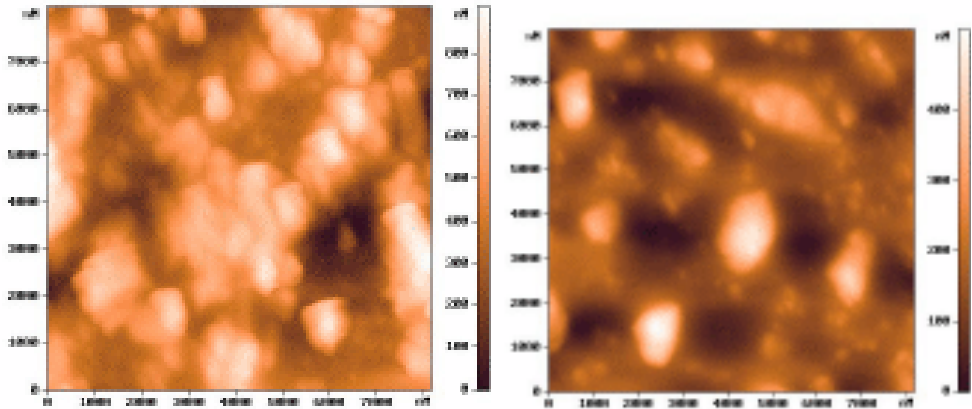


图 7-18 溅射后 (a) 没有 PL 层的样品表面和 (b) 具有 PL 层的样品表面 AFM 图像。

利用原子粒显微镜 AFM 对溅射后无保护层和有保护层的样品表面进行了观察。图 7-18 所示为 (a) 没有 PL 层的样品表面；(b) 具有 PL 层的样品表面。AFM 扫描面积为 $8000 \times 8000 \text{ nm}^2$ 。由图看出溅射后没有 PL 层的样品粗糙、有较大的起伏，存在大量的团状颗粒，这些团状颗粒是由于溅射引起损伤而诱生的缺陷，对空穴来讲则是陷阱，增大了空穴被俘获的几率，降低了空穴的迁移，从而降低了器件中发光激子产生，导致效率降低；而具有 PL 层的样品表面较为平整，团状形态的颗粒较少，表面起伏较小。由图可直观的看出，溅射 ITO 对表面损伤还是很大的，PTCDA 作为 PL 对器件最表面起到了保护作用，有效地减少了表面有机空穴传输层的缺陷。

本章小结

本章详细介绍了有机电致发光器件的制备工艺，测试了绿色有机电致发光器件的电流-电压特性及亮度-电压特性。研究发现有机电致发光器件的 $I-V$ 特性与无机发光二极管相似，对于绿色有机电致发光器件，电致发光峰值波长位于 520 nm 附近；研究了 Alq_3 厚度对 $I-V$ 特性的影响。结果表明，减小 Alq_3 薄膜的厚度，不仅降低了器件的启亮电压，而且显著地增大了器件的电流强度和发光亮度。但当 Alq_3 减小到很薄时，器件亮度反而有所降低；讨论了空穴缓冲层 CuPc 对器件性能的影响。

本章还介绍了一种具有阴极作为底层接触层，阳极 ITO 薄膜作为顶部电极的表面发射型或者说“反转”的有机电致发光器件（OILED）。讨论了该器件的制备工艺，对其 $I-V$ 特性及 EL 谱进行了测试，发现与传统的 OLED 相类似，而工作电压有所升高，效率一定程度

上降低,表明器件的接触层还需进一步优化。另外发现一个很值得注意的问题,就是在大电压下 $I-V$ 特性曲线出现了类似负阻特性,对此利用现有的 Lampert 和 Ashley 模型做了初步的理论解释。为了进一步改善器件性能,对器件增加了保护层 (PL),由于 ITO 阳极是在比较脆弱的有机空穴传输层上通过磁控溅射的方法形成的,这会导致器件工作性能产生难以挽回的性能退化,所以需要一层水晶般的有机层来保护空穴传输材料免受 ITO 阳极溅射造成的损伤。这层保护性 PL 在反转聚合物发光二极管中可以不必要,因为聚合物的玻璃的传递温度(T_g)远远大于有机小分子的 T_g ,因此聚合物能抵御 ITO 溅射引起的损伤。不同厚度 EML 层对器件的 $V_{\text{turn-on}}$ 和最大亮度有较大的影响,EML 厚度为 1000 Å 时器件的 $V_{\text{turn-on}}$ 为 10 V,且正向偏压为 17 V 时达到最大亮度 350 cd/m²。实验证明 PTCDA 作为 PL 对器件起到了保护作用,有效的减少了有机空穴传输层的缺陷。

参考文献:

- [1] F. Li, H. Tang, J. Shinar, O. Resto and S.Z. Weisz. *Effects of aquaregia treatment of indium-tin-oxide substrates on the behavior of double layered organic light-emitting diodes*. *Appl. Phys. Lett.*, 70, 1997:2741
- [2] M. Matsumura, K. Furukawa, Y. Terasaka and H. Ueda. *Effect of a plasma treatment of ITO on the performance of organic electroluminescent devices*. *Synth. Met.*, 91, 1997:99~101
- [3] C.C. Wu, C.I. Wu, J.C. Sturm and A. Kahn. *Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices*. *Appl. Phys. Lett.*, 70, 1997:1348~1350
- [4] J.S. Kim, R.H. Friend and F. Cacalli. *Improved operational stability of polyfluorene-based organic light-emitting diodes with plasma-treated indium-tin-oxide anodes*. *Appl. Phys. Lett.*, 74, 1999:3084~3086
- [5] S.K. So, W.K. Choi, C.H. Cheng, L.M. Leung and C.F. Kwong. *Surface preparation and characterization of indium tin oxide substrates for organic electroluminescent devices*. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process*, 68, 1999:447~450
- [6] S. F. J. Appleyard and M. R. Willis. *Electroluminescence: enhanced injection using ITO electrodes coated with a self assembled monolayer*. *Opt. Mater.*, 9, 1998:120~124
- [7] Hongjin Jiang, Yan Zhou, Boon Siew Ooi, Yuwen Chen, Terence Wee, Yee Loy Lam, Jingsong Huang and Shiyong Liu. *Improvement of organic light-emitting diodes performance by the insertion of a Si₃N₄ layer*. *Thin Solid Films*, 363, 2000:25~28
- [8] 赵俊卿, 谢士杰, 韩圣浩, 杨志伟, 叶丽娜, 杨田林.真空蒸镀双层有机电致发光器件及其稳定性. *半导体学报*, 22 (2), 2001:198
- [9] 朱文清, 张步新, 蒋雪茵, 张志林, 许少鸿. 阻挡层结构的蓝色有机发光二极管. *半导体光电*, 22 (1), 2001:45
- [10] 李方红, 刘旭, 顾培夫, 唐晋发.有机薄膜电致发光器件结构与发光特性的研究. *光学学报*, 18(2), 1998:217
- [11] Koji Itano, Hiromitsu Ogawa and Yasuhiko Shirota. *Exciplex formation at the organic solid-state interface: Yellow emission in organic light-emitting diodes using green-fluorescent tris(8-quinolinolato)aluminum and hole-transporting molecular materials with low ionization potentials*. *Appl. Phys. Lett.*, 72(6),

- 1998:636~638
- [12] J. Thompson, R.I.R. Blyth, M. Mazzeo, M. Anni, G. Gigli and R. Cingolani. *White light emission from blends of blue-emitting organic molecules: A general route to the white organic light-emitting diode?*. *Appl. Phys. Lett.*, 79(5), 2001:560~5622
- [13] D. R. Baigent, R. N. Marks, N. C. Greenham, R. H. Friend, S. C. Moratti and A. B. Holmes. *Conjugated polymer light-emitting diodes on silicon substrates*. *Appl. Phys. Lett.*, 65, 1994:2636~2638
- [14] V. Bulovic, G. Gu, P. E. Burrows, S. R. Forrest and M. E. Thompson. *Transparent light-emitting devices*. *Nature*, (London). 380, 1996:29
- [15] G. Gu, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest and M. E. Thompson. *Transparent organic light emitting devices*. *Appl. Phys. Lett.*, 68, 1996:2606~2608
- [16] F. F. So and S. R. Forrest. *Organic-on-inorganic semiconductor photodetector IEEE. Transactions on Electron Devices*, volume 36(1), 1989:66~69
- [17] 李思渊编著. 静电感应器件作用理论. 兰州大学出版社
- [18] P. E. Burrows and S. R. Forrest. *Electroluminescence from trap-limited current transport in vacuum deposited organic light emitting devices* *Appl. Phys. Lett.*, 64, 1994:2285~2287
- [19] V. Bulovic, P. Tian, P. E. Burrows, M. R. Gokhale, S. R. Forrest and M. E. Thompson. *A surface-emitting vacuum-deposited organic light emitting device*. *Appl. Phys. Lett.*, 70(22), 1997:2954

第八章 评价有机电致发光器件性能的主要参数 及提高有机电致发光效率的途径

§ 1 评价有机电致发光器件性能的主要参数

一般来讲,有机 EL 发光材料及器件的性能可以从发光性能和电学性能两个方面来评价。发光性能主要包括有:发射光谱、发光亮度、发光效率、发光色度和寿命。电学性能包括电流与电压的关系、发光亮度与电压的关系等这些都是衡量有机 EL 材料和器件性能的重要参数,对于发光的基础理论研究和技术应用都极为重要。

1.1 发射光谱

发射光谱又称为荧光光谱,表示在所发射的荧光中各种波长组分的相对强度,或荧光的相对强度随波长的分布,它反映了与发光跃迁有关的电子态的性质。对较纯的晶体材料,光吸收导致电子从价带跃迁到导带,产生了导带中可自由移动的电子、价带中可自由移动的空穴。电子有可能从导带跃迁回价带(称为电子空穴的复合),同时发射出光子。但在很多情形中,与发光有关的电子态与一定的结构缺陷原子、离子、分子、或更复杂的原子基团相联系,因而也常把它们称为发光中心。在一些实用的发光材料中,发光中心是靠基质中掺入杂质形成的。

发射光谱一般用各种型号的荧光测量仪器来测量,具体的测量方法是荧光通过发射单色器后照射于检测器上,扫描发射单色器并检测各种波长下相应的荧光强度,然后通过记录仪记录荧光强度对发射波长的关系曲线,就得到了发射光谱。

在有机 EL 文献中,发射光谱通常有两种:光致发光(PL)光谱和电致发光(EL)光谱。PL 光谱需要光能的激发,并使激发光的波长和强度保持不变;EL 光谱需要电能的激发,可以测量在不同电压或电流密度下的 EL 光谱。通过比较器件的 EL 光谱和不同载流子传输材料的 PL 光谱,可以得出复合区的位置以及实际发光物质的有用信息。

1.2 发光亮度

发光亮度的单位是 cd/m^2 ,表示每平方米的发光强度。1979 年在巴黎举行的第十六届国际度量衡会议上做出了如下决定:若一个光源在一给定方向上发射出频率为 $540 \times 10^{12} \text{Hz}$ 的单色辐射,且其辐射强度为 $\frac{1}{683}$ 瓦每球面度,则该光源在该方向上的光强为 1 cd。这样定义的 cd 是适用于明视觉量的基本单位,暗视觉量则在薄明视觉范围内予以定义。发光亮度一

般用亮度计来测量,亮度计的工作原理是测量被测表面的像在光电池表面所产生的照度,这个像面照度应正比于物体亮度,而不随物体距离的不同而变化。亮度计主要由物镜、滤光片、硅光电池或光电倍增管以及检流计来组成,滤光片、硅光电池或光电倍增管一定要适配,使接收的光谱灵敏度曲线与人眼的视见函数保持一致。

为了对发光亮度的数量级有一个直观的概念,举几个例子来说明:一个阴极致色电子束管(cathode ray tube)的亮度大约为 300 cd/m^2 ,一盏荧光灯的亮度大约为 8000 cd/m^2 ,显示器的亮度有 200 cd/m^2 就足够了,而 1987 年 C. W. Tang 制作的有机 EL 器件的亮度已超过了 1000 cd/m^2 ,目前最亮的有机 EL 器件可以超过 140000 cd/m^2 。

1.3 发光效率

有机 EL 效率可以用量子效率、功率效率和流明效率三种表示方法。

量子效率 η_q 是指输出的光子数 N_f 与注入的电子-空穴对数 N_x 之比。量子效率又分为内量子效率 η_{qi} 和外量子效率 η_{qe} 。

内量子效率 η_{qi} 的定义是:在器件内部由复合产生辐射的光子数与注入的电子-空穴对数之比。

由于器件内部产生的辐射,在向表面传播的过程中,要有一部分被吸收,在到达表面后,由于器件材料与周围介质的折射率不同,在界面处还要有一部分被反射。最终,器件的发光效率由外量子效率 η_{qe} 来反映:

$$\eta_{qe} = \frac{\text{射出器件的光子数}}{\text{注入的电子空穴对数}} \quad (8-1)$$

外量子效率可以用积分球光度计来测量单位时间内发光器件的总光通,通过计算来得出器件的外量子效率。

由于激发光光子的能量总是大于辐射光子的能量(斯托克斯规则),当激发光波长比发射光波长短很多时,这种能量损失(斯托克斯损失)就很大,而量子效率不能反映出这种能量的损失,需要用功率效率来反映。

功率效率 η_p , 又称为能量效率,是指输出的光功率 P_f 与输入的电功率 P_x 之比。由于人眼只能感觉到可见光,而且对不同波长的可见光的敏感程度也是不均匀的,它随波长而变化。在明视觉条件下人眼对 555 nm 的绿光最敏感。

显然,功率效率很高的发光器件发出的光,人眼看起来不见得很亮。因此,用人眼来衡量一个发光器件的功能时,多用流明效率这个参量。

流明效率 η_l , 也叫光度效率,是发射的光通量 L (以流明为单位)与输入的电功率 P_x 之比

$$\eta_l = \frac{L}{P_x} = \frac{\pi SB}{IV} = \frac{\pi B}{JV} \quad (8-2)$$

其中, S 为发光面积 (m^2), B 为发光亮度 (cd/m^2), I 和 V 分别为测量亮度时所加的偏置电流和电压, J 为相应的电流密度 (A/m^2)。流明效率的单位是流明/瓦 (lm/W)。如果电能百分之百有效地转变为眼睛最灵敏的 555 nm 的光,则最大可能的效率为 683 lm/W ; 如果电能

百分之百有效地转变为白光，则最大可能的效率为 250 lm/W。在蜡烛和煤油灯火焰光源的时代，发光效率估计为 0.1~0.3 lm/W 之间；爱迪生发明的碳丝电灯泡，把发光效率提高到 2.5 lm/W 左右；目前低压钠灯的发光效率为 180 lm/W；而对于有机 EL 器件来说，效率可以超过普通的白炽灯（15 lm/W）。

1.4 发光色度

由于人眼对不同颜色的感觉会有不同的心理—物理反应，所以人眼不能用于测量颜色，仅能判断颜色相等的程度。为了对颜色有客观性的描述和测量，1931 年国际照明委员会（CIE）建立了标准色度系统，这种系统推荐了标准照明物和标准观察者，通过测量物体颜色的三刺激值（X, Y, Z）或色品坐标（x, y, z）来确定颜色。大体上讲，x 和红色有关，y 和绿色有关，z 和蓝色有关。红绿相加混合成黄色，绿蓝相混得蓝绿色（青色），而紫色（或品红色）是由蓝色和红色相混产生的。通常用 x, y 两个色品就可表注颜色。

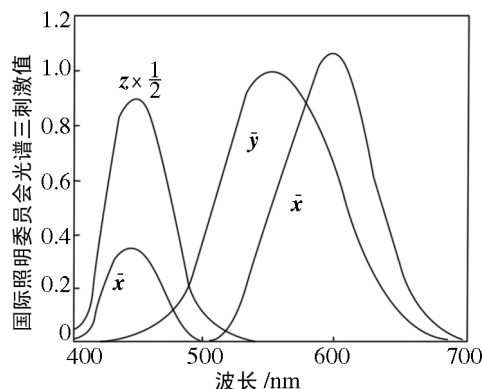


图 8-1 中心视角角为 $1^\circ \sim 4^\circ$ 的国际照明委员会 1931 年颜色匹配函数

实验中一般用色度计来测量颜色。简单的色度计是由三组滤光片和光电池组成的光探测器构成，这三组光探测器具有国际照明委员会 1931 年公布的颜色匹配函数的光谱响应（图 8-1）。当测量光源颜色时，从三块光电池上得到的光电流正比于三刺激值 X、Y、Z，由此三刺激值就可以计算色标 x、y、z。当测量表面颜色时，需要用分光光度计测量样品的光谱反射曲线，再一个波长一个波长地乘以光源的光谱分布，然后用一定的方法计算色坐标。

1.5 发光寿命

寿命定义为亮度降低到初始亮度的 50% 所需的时间。冷阴极管在工作温度为 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 、环境湿度为 20%~90%、不结霜的寿命为 10000 小时，即连续使用可达 1 年以上。对于投入市场的有机 EL 器件要求在连续操作下使用寿命达 10000 小时以上，储存寿命要求 5 年。目前，绿色有机 EL 器件在恒电流和 100 cd/m^2 的初始亮度下，已经达到了实用化的要求。在研究中发现影响有机 EL 器件寿命的因素之一是水分子和氧气的存在使有机 EL 测量有光氧化作用，特别是水分子起了很大的作用，因此需要将器件封装以隔绝水和氧分子的破坏作用。

1.6 电流密度-电压关系

在有机 EL 器件中电流密度随电压的变化曲线反映了器件的电学性质，它与发光二极管的电流密度-电压的关系类似，具有整流效应，即只在正向偏压下有电流通过，在低电压时，电流密度随电压增加而缓慢增加，当超过一定的电压电流密度会急剧上升。

1.7 亮度-电压关系

亮度-电压关系曲线反映的是有机 EL 器件的光电性质，与器件的电流-电压关系有着相似的曲线，即在低电压下，电流密度缓慢增加，亮度也缓慢增加；在高电压驱动时，亮度伴随着电流密度的急剧增加而快速增加。从亮度-电压的关系曲线中，还可以得到启动电压的信息。启动电压一般定义为亮度为 1 cd/m^2 的电压。

有机 EL 特征之一是全彩色显示，通过使用各种染料可获得三基色的 EL 器件。对于一个在 5 V 下驱动，外量子效率为 5% ，半峰宽为 75 nm ，光谱发射为高斯形状的有机 EL 应有的流明特征如表 8-1。

表 8-1 一个全彩色有机 EL 器件应有的流明特征
(5 V 驱动，外量子效率为 5% ，半峰宽为 75 nm 的条件下)

EL 颜色	EL 发射峰	CIE	CIE	流明效率 (cd/A)	流明效率(lm/W)(5V)
红	620	0.624	0.347	9.1	5.7
绿	535	0.269	0.628	18.8	12.0
蓝	460	0.137	0.084	3.47	2.2

§ 2 提高有机电致发光效率的途径

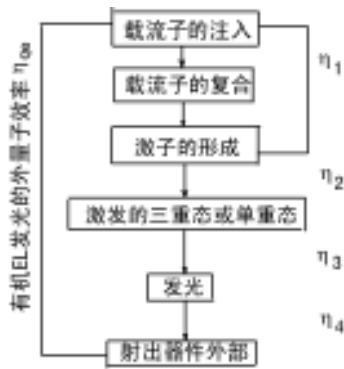


图 8-2 有机电致发光的主要步骤

在评价器件结构或 EL 测量优劣时常用不含视觉灵敏度的外量子效率来衡量。从有机 EL 发光的产生步骤（图 8-2）来看，外量子效率 η_{qe} 可表示为

$$\eta_{qe} = \eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4 \quad (8-3)$$

式中： η_1 为注入载流子形成激子的效率； η_2 为激子生成能发光的激发单重态或三重态的效率； η_3 为激发态发生辐射跃迁产生发光的效率； η_4 为射出器件的光子数与发光产生的光子数的比值。

可以看出提高器件外量子效率必须提高各流程的效率。对于一个荧光 EL 器件， η_2 为激子生成激发单重态的分数，按自旋统计原则可假设为 1/4，这大大限制了外量子效率。另外，载流子的注入、复合效率以及器件各有机层、金属层和玻璃层的折射、反射都能影响外量子效率，因此理论上一个荧光有机 EL 器件的外量子效率大约只有 5%。下面就具体介绍每一个环节中提高效率的因素。

2.1 提高注入载流子形成激子的效率 η_1 的途径

为了提高激子生成的效率，必须从提高电子和空穴从电极的注入效率和平衡载流子的传输速率两个方面着手。

有机材料由于具有绝缘性，只有极少量的电流可以在电场强度下注入，要改变其注入电流小的问题，可以通过控制有机材料的薄膜厚度到十至十分之一微米和改进 EL 器件结构来实现。我们知道有机 EL 的工作机理不同于无机 EL，而与半导体发光二极管相类似，但是又与发光二极管不同的是，有机 EL 器件是按空间电荷限制电流（SCLC）的机理工作，即有机 EL 器件内的电流是由注入到有机体系的空间电荷的数量来决定的。（4-53）式给出了 SCLC 满足的关系：

$$J = \frac{9}{8} \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \mu V^2}{L^3} \quad (8-4)$$

式中： J 为空间电荷限制电流； L 为有机薄膜层的厚度； ε_0 为真空介电常数； ε 为有机薄膜的相对介电常数； μ 为载流子的迁移率； V 是施加在有机薄膜上的直流电压。若取有机染料薄膜载流子迁移率的典型值， $\mu = 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，对于厚度 $L = 100 \text{ nm}$ 的有机 EL 薄膜施加 1.0 V 的直流电压时，就有 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的 SCLC 电流；当施加电压为 0.2 V 时，则为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。这样的电流量已足够用在普通的 EL 显示器上。SCLC 是有机 EL 器件的上限电流，但实际中电流是由两个电极的接触所决定的，特别是电子从阴极的注入对器件的发光效率影响很大。因此，电极材料的选取也是至关重要的，这在第三章已有详细讨论。再者，在有机 EL 器件中，电子和空穴分别从阳极和阴极向有机层的注入通常被认为是电子和空穴分别向有机层的 LUMO 能级（最低未被占据轨道）和 HOMO 能级（最高被占据轨道）的注入。如图 3-5 所示电子和空穴注入时所需克服的势垒为 ϕ_e 和 ϕ_h 。 ϕ_e 通常是指阴极功函数与有机层的 LUMO 能级之间的势垒； ϕ_h 是指阳极功函数与有机层的 HOMO 能级之间的势垒。为了提高载流子从电极的注入效率，阳极和阴极的材料选择很重要。一般情况下，阳极材料的功函数越高越好，而阴极材料的功函数越低越好，例如 Parker 研究了基于聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1, 4-苯乙撑乙烯]（MEH-PPV）的单层 EL 器件的电极测量与器件效率的关系。

当固定阳极为 ITO 时, 阴极材料用功函数低的金属 Ca (2.9 eV) 和高功函数的金属 In (4.2 eV)、Al (4.28 eV)、Ag (4.6 eV)、Cu (4.7 eV)、Au (5.1 eV) 等, 器件的效率随着阴极金属的功函数增加而减小; 当固定阴极为 Ca 时, 阳极材料采用高功函数的 ITO 和功函数相对低的 Ca (2.9 eV)、Nd (3.2 eV)、Mg (3.7 eV) 时, 空穴的注入因为势垒的增加而大大减少, 效率降低, 而当把阳极金属由 ITO 换为高功函数的 Au 时, 器件的效率增加了一倍。

一般认为, 电子和空穴克服势垒注入到有机层遵从 Fowler-Nordheim 隧穿注入规律。当把载流子注入所克服的势垒考虑为三角势垒时, 注入的电流可用下式表示:

$$I = AF^2 \exp(-k\Phi^{3/2}/F) \quad (8-5)$$

$$\text{其中} \quad k = \frac{8\pi(2m^*)^{1/2}}{3q\hbar} \quad (8-6)$$

式中: A 为与材料有关的常数, F 为电场强度, Φ 为势垒高度, m^* 为载流子的有效质量, q 为载流子的电荷, $\hbar$ 为普朗克常数, I 为电流。在外加电场下, 要提高载流子的注入效率, 希望势垒高度越低越好。

同样, 载流子在不同有机层间的注入, 也有一定的势垒梯度, 从而允许不同载流子的顺利通过, 并且在器件内某一合适位置发生复合而发光。为了控制复合区, 可以采用调节各功能层的厚度或者加入阻挡层等方法。

此外, 还应该注意电荷注入平衡问题。因为很多有机 EL 材料的性质不是电子传输型的, 就是空穴传输型的, 但这两种传输速率很少是均等的, 例如电子传输层的迁移率较低, 其数量级一般为 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 而空穴传输层的迁移率的数量级为 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。多数单层器件载流子注入的不平衡而导致电子与空穴复合区离某一电极较近, 被就近的电极猝灭而失活, 使得 EL 发光效率降低。为了避免这种情况以提高 η_1 的效率, 可以加入电子注入层或空穴注入层, 注入层主要有两个作用: (1) 降低电极与电子传输层或空穴传输层的势垒; (2) 选择适当的能级, 能够阻挡多余载流子的传输, 使电荷注入平衡。

2.2 影响形成激发单重态和三重态效率 η_2 的因素

当调节一定的条件, 包括调节空穴传输层和电子传输层的厚度, 加入空穴阻挡层或空穴注入层, 来平衡电子和空穴的注入, 可以使电子和空穴在发光层复合而释放出能量, 这些能量能够激发有机发光物质的分子, 从基态跃迁到激发态 (绝大多数的有机化合物的基态为单重态), 由于激发态包括激发单重态 (电子自旋方向相反, 自旋多重度为 1) 和三重态 (自旋方向相同, 自旋多重度为 3), 从统计的角度考虑, 会有 75% 的激发分子形成三重态, 而只有 25% 的分子会形成单重态。这与光致发光的激发过程有所区别, 因为光能激发有机分子时, 受到自旋选择定律的限制, 要求自旋力求保持平衡, 只有自旋不变的跃迁是允许的, 电子自旋发生改变的跃迁是禁阻的, 即只能发生从基态单重态到激发单重态的电子跃迁, 而从基态单重态直接到激发三重态的跃迁是禁阻的, 不容易发生, 一般激发三重态都是经激发单重态转变而成的。相比之下, 由电子和空穴的复合而激发有机分子不受自旋选择性的限制, 可以同时产生激发单重态和激发三重态。因此, 按照统计原则, 产生激发三重态和激发单重态的比例是 3:1, 也就是说我们可以通过开发磷光发光的应用来提高 η_2 。

1998 年, 美国 Princeton 大学 Forrest 小组在《Nature》上发表文章将磷光染料八乙基卟啉铂 (PtOEP) 掺杂在 AlQ 中作为电致发光材料, 将外量子效率提高到 4%, 从而开辟了电致磷光发光的新领域。PtOEP 成为一种优良的磷光发光体, 主要是因为金属铂引入卟啉后增大了自旋和轨道的耦合缩短了磷光寿命, 并使原有的三重态增加了某些单重态的性质, 增大了系间窜跃能力, 导致禁阻的三重态向单重态基态跃迁变为局部允许, 使磷光得以顺利发射。这证明了磷光掺杂的有机电致发光器件可以充分利用激发三重态的分数, 提高器件的外量子效率。

在磷光电致发光器件中, 一般将磷光染料掺杂在主体中, 以避免浓度猝灭而引起磷光量子产率的降低, 因此掺杂主体材料的选择也是很重要的。从磷光掺杂的短程 Dexter 能量传递过程来看, 一般需要磷光染料的吸收光谱和主体的发射光谱有重叠, 重叠越大, 则传递速率越快。总的说来, 磷光导致发光充分利用了激发三重态的能量, 可以有效地提高有机 EL 的外量子效率, 是很有竞争力的发光材料, 有着广阔的应用前景, 它的研究应该说刚刚开始。但是, 磷光有机 EL 仍有不足之处, 首先是在室温下磷光染料较少, 材料的选择范围比荧光染料小得多; 再者, 磷光染料在高电流密度下由于存在三重态-三重态的猝灭和磷光寿命长而使发光饱和, 导致了其器件的效率下降; 最后, 值得注意的是, 环境氧对三重态的猝灭能力, 不加以保护就会影响器件的发光强度和寿命。

2.3 提高激发单重态和三重态辐射跃迁发光效率 η_3 的途径

激发态回到基态有几种失活的途径, 包括辐射跃迁、化学反应、热振动等, 只有辐射跃迁回到基态的过程才能发光。荧光是激发单重态分子失活到基态所释放出的辐射能量, 磷光是激发三重态分子失活到基态所释放的能量。由于有机 EL 的发光材料大多数是荧光材料, 被电子和空穴复合而激发的三重态都是以非辐射跃迁的方式失活, 所以器件的内量子效率在理论上的极限为 25%, 这极大地限制了器件的外量子效率。因此, 要充分利用激发三重态的发光, 且减少非辐射跃迁的几率来提高 η_3 。具体的做法是将高效荧光染料或磷光染料掺杂在主体材料中, 并通过激子将能量从主体材料传递到染料中心, 使染料发光, 从而达到提高发光效率的目的。如果荧光和磷光染料单独作为发光层, 由于存在发光猝灭的问题, 发光效率都很低, 甚至不发光。但以低浓度掺杂在具有载流子传输性和能级比染料高的主体材料中会发出强的荧光或磷光。荧光掺杂和磷光掺杂在器件中能量转移的过程是不同的, 荧光掺杂的过程是 Forster 能量传递过程, 而磷光掺杂的过程是 Dexter 能量传递过程。

Forster 能量传递过程是诱导-偶极和偶极-偶极相互作用的过程, 是一种长程的能量转移 (~ 4 nm)。实现这种转移的基本条件是主体的发射光谱与荧光染料的吸收光谱之间存在一定的光谱重叠或跃迁偶合。在这种情况下当主体分子 (D) 从激发单重态跃迁至单重基态时可因共振和耦合而引起荧光染料分子 (A) 由基态变为激发态, 从而实现单重态的能量转移, 这种相互作用所允许的传递过程是那些组分自旋均不改变的过程, 如



上式是单重态-单重态间的能量转移, 无论是长程的偶极间的库仑力作用或是电子交换作用, 单重态间能量转移都是自旋允许的; 但在偶极-偶极相互作用下, 组分自旋发生改变

时如三重态-单重态的能量转移是完全禁阻的, 如下式:



上式是三重态-单重态间的能量转移, 三重态间的能量转移只能以电子交换的机理进行, 需要满足 4 个条件: (1) 给体的最低激发单重态 $^1D^*$ 的能量要低于受体的最低激发单重态 $^1A^*$ 的能量, 避免发生单重态间的能量转移; (2) 给体的最低激发三重态 $^3D^*$ 的能量要高于受体的最低激发三重态 $^3A^*$ 能量, 从而利于三重态间的能量转移; (3) 要选择一种波长, 使给体 D 在受体 A 存在下能完全激发了; (4) 给体要具有高的系间窜跃效率。

Dexter 能量传递过程是一个短程的过程, 是被激发的主体将一个电子从激发态能级转移到磷光染料的激发态能级, 而磷光染料的基态将一个电子转移至主体的基态能级, 实现了电子交换方式的能量转移过程。它实现的基本条件是两组分的轨道应当重叠, 且转移的速率正比于重叠的大小。在电子交换能量的过程中体系不仅能实现单重态到单重态的能量转移, 还能实现三重态到三重态的能量转移, 下列过程是允许的:



而后一式在偶极-偶极相互作用下是完全不允许的。

如果利用镧系化合物的系间窜跃性质, 将有机配体的三重态能量转移至镧系金属离子的 4f 能级, 然后发光, 理论上 η_3 可以达到 100%, 但在实验中镧系材料的器件的外量子效率却往往很低。其中定有些未知因素在起作用, 这是很值得探讨的问题之一。

此外, 提高 η_3 的一个有效途径是避免激发二聚体 (excimer, 或称激基缔合物) 和激基复合物 (exciplex) 的生成。激发二聚体是由同一有机层的激发单重态与基态发生了化学反应, 生成了不同于该有机层的发射峰, 激基缔合物是另一种荧光发射体; 而激基复合物是由相邻的两个功能有机层的激发单重态和基态发生了化学反应, 产生了不同于这两个功能有机层的发射峰。例如 Itamo 等发现在 AlQ 和空穴传输材料之间的界面上产生一种新的黄光发射峰, 该发射峰随着电压的升高而消失, 当测量由等摩尔的 AlQ 和空穴材料旋涂成的混合膜光致发光时也有一个新的光致发光峰, 而且这种混合膜的寿命比 AlQ 和该空穴传输材料的荧光寿命都长, 说明了激基复合物的存在。Gebler、Chao 等也观察到了激基复合物发射。激发二聚体和激基复合物的生成不仅会降低发光层的荧光或磷光的发射, 还会影响发射峰峰位的漂移。

2.4 提高光的有效输出

当发光层发射出的光被我们所看见时, 已经经过了各有机层、ITO 和玻璃基底的吸收、反射与折射等光耦合的过程。图 8-3 所示为一个典型的以平板玻璃为基底的有机 EL 器件的光耦合过程。根据光学原理, 当光透过折射率为 n_1 的物质到折射率为 n_2 的物质时 ($n_1 > n_2$), 只有在 $\arcsin(n_2/n_1)$ 的角度范围内才能入射到 n_2 物质里, 吸收率 B 可以用以下公式计算:

$$B = \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{n_2^2}{n_1^2}}}{2} \quad (8-12)$$

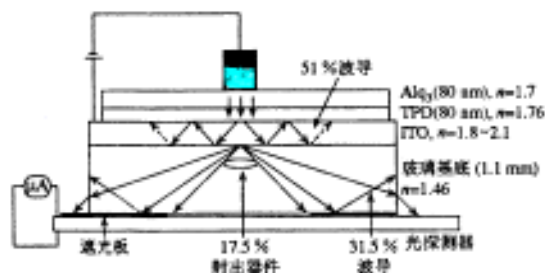


图 8-3 以平板玻璃为基底的 ITO/TPD/AlQ/Mg:Ag 器件的光耦合过程

对于一个图 8-3 所示的器件，我们可以简单地计算光到达玻璃基底的效率。设 $n_1=n_{\text{AlQ}}=1.70$ ， $n_2=n_{\text{玻璃}}=1.46$ ，则 $2B=0.49$ ，假设向上传播的光全部被金属电极反射，则只有 51% 的光能被高折射率的有机膜和 ITO 层所波导，同样可以计算光从玻璃基底射出到空气时的透过率。因此从有机层发出的光射出器件外部时，只有约 17% 的光能被人们所看见。可见，光的耦合作用是不可忽视的。为了解决这一问题，Garbuzov 等改变了玻璃基底的形状，设计了一个高 2.2 mm，顶部宽度 3 mm 和边缘倾角为 34° 的圆锥形玻璃基底，制作的 ITO/TPD/AlQ/Mg:Ag 器件，其外量子效率比用平板玻璃为基底的同样器件的外量子效率增加了近两倍。另外还可以在玻璃与 ITO 之间蒸镀消反射膜，如 SiO_2 ， SiO ， SiO_3N_4 ($n=1.8\sim 1.9$)，或在基底底部增加层状透镜排列或 SiO_2 层，都可以减少光的耦合损失提高光的有效输出。

总之，要综合考虑影响器件发光效率的各种因素，才能有效地提高器件的发光效率。

2.5 光学微腔在电致发光中的应用

这里我们通过两个实例来了解微腔结构对电致发光性能的影响。

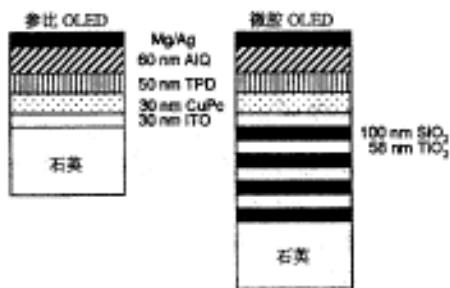


图 8-4 微腔电致发光器件与普通电致发光器件的结构示意图

图 8-4 是两个类似的电致发光器件示意图，两者的区别就在于所用的基片不同，一个是在普通 ITO 玻璃上制备的，而另一个是在具有三对半 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 交替 DBR 的 ITO 玻璃上制备的，这样后者就形成了一个微腔结构。

虽然这两个器件的发光部分上完全相同的，但是它们的电致发光光谱却相差甚大。图 8-5 是两个器件的电致发光光谱图，可以看到，与无腔结构的参比样品的宽发射带相反，在微腔结构中出现了峰宽大大减小而强度却明显增大的窄带发射。随着探测角度的不同，可

本章小结

本章介绍了评价有机电致发光器件性能的主要参数。一般来讲,有机 EL 发光材料及器件的性能可以从发光性能和电学性能两个方面来评价。发光性能主要包括有:发射光谱、发光亮度、发光效率、发光色度和寿命;电学性能包括电流与电压的关系、发光亮度与电压的关系等,这些都是衡量有机 EL 材料和器件性能的重要参数,对于发光的基础理论研究和应用都极为重要。其次,本章介绍了提高有机电致发光效率的途径:包括(1)提高注入载流子形成激子的效率 η_1 的途径;(2)影响形成激发单重态和三重态效率 η_2 的因素;(3)提高激发单重态和三重态辐射跃迁发光效率 η_3 的途径;(4)提高光的有效输出的途径。最后,还简单介绍了光学微腔在电致发光中的应用。总之,要综合考虑影响器件发光效率的各种因素,才能有效地提高器件的发光效率。

参考文献:

- [1]黄春辉,李富友,黄岩谊.光电功能超薄膜.北京大学出版社,2001
- [2]陈大华,刘九昌,徐庆辉,刘动译, J.R.Coaton, A.M.Marsden.光源与照明(第四版).复旦大学出版社,2000.
- [3]汤顺青.色度学.北京理工大学出版社,1990.
- [4]李亨.颜色技术原理及其应用.科学出版社,1994.
- [5] Zilan Shen, Paul E. Burrows, Vladimir Bulović, Stephen R. Forrest and Mark E. Thompson . *Three-Color, Tunable, Organic Light-Emitting Devices. Science*, 276,1997: 2009~2011
- [6] Jianmin Shi and C. W. Tang. *Doped organic electroluminescent devices with improved stability Appl.Phys. Lett.*, 70(13), 1997:1665~1667
- [7] Rodger D. Scurlock, Bojie Wang, Peter R. Ogilby, James R. Sheats and Roger L. Clough. *Singlet Oxygen as a Reactive Intermediate in the Photodegradation of an Electroluminescent Polymer. J. Am. Chem. Soc.*, 117(41), 1995, 10194~10202
- [8] I.D. Parker. *Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes. J. Appl. Phys.*, 75 (3), 1994:1656
- [9] D.V. Khramtchenkov, H. Bässler and V.I. Arkhipov. *A model of electroluminescence in organic double-layer light-emitting diodes. J. Appl. Phys.*, 79 (12), 1996:9283
- [10] James R. Sheats, Homer Antoniadis, Mark Hueschen, William Leonard, Jeff Miller, Ron Moon, Daniel Roitman and Andrew Stocking. *Organic Electroluminescent Devices. Science*, 273,1996: 884~888
- [11] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson and S. R. Forrest. *Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. Nature*, 395, 1998: 151~154

-
- [12] Koji Itano, Hiromitsu Ogawa and Yasuhiko Shirota. *Exciplex formation at the organic solid-state interface: Yellow emission in organic light-emitting diodes using green-fluorescent tris(8-quinolinolato)aluminum and hole-transporting molecular materials with low ionization potentials*. *Appl. Phys. Lett.*, 72,1998: 636~638
- [13] D. D. Gebler, Y. Z. Wang, J. W. Blatchford, S. W. Jessen, D.-K. Fu, T. M. Swager, A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein. *Exciplex emission in bilayer polymer light-emitting devices*. *Appl. Phys. Lett.*, 70, 1997:1644~1646
- [14] Ching-Ian Chao and Show-An Chen. *White light emission from exciplex in a bilayer device with two blue light-emitting polymers*. *Appl. Phys. Lett.*, 73,1998: 426~428
- [15] G. Gu, D. Z. Garbuzov, P. E. Burrows, S. Venkatesh and S. R. Forrest. *High-external-quantum-efficiency. organic light-emitting devices*. *Optics Letter*, 22,1997: 396
- [16] C. F. Madigan, M. -H. Lu and J. C. Sturm. *Improvement of output coupling efficiency of organic light-emitting diodes by backside substrate modification*. *Appl. Phys. Lett.*, 76, 2000: 1650~1652
- [17] Takashi Yamasaki, Kazuhiro Sumioka and Tetsuo Tsutsui. *Organic light-emitting device with an ordered monolayer of silica microspheres as a scattering medium*. *Appl. Phys. Lett.*, 76,2000: 1243~1245
- [18] Siegfried Dirr, Stefan Wiese, Hans-Hermann Johannes and Wolfgang Kowalsky. *Organic Electro- and Photoluminescent Microcavity Devices*. *Adv. Mater.*, 10(2), 1998: 167~171
- [19] Peter K. H. Ho, D. Stephen Thomas, Richard H. Friend and Nir Tessler. *All-Polymer Optoelectronic Devices*. *Science*, 285,1999: 233~236
- [20] 郝允祥, 陈遐举, 张保洲. 光度学. 北京师范大学出版社, 1998.226

第九章 有机电致发光器件的失效机理分析

有机电致发光器件要走向实用化，关键的问题之一是能否获得较高的稳定性。截止目前，虽然可以通过不同的途径来提高器件的稳定性，包括密封、掺杂、引入新的载流子传输层和接触层，而且也已经制造出一些有机发光显示器，但总的来说，有机电致发光器件的稳定性还不太高，要达到真正的实用化还有相当的距离。分析有机电致发光器件的失效机理，对于改善器件结构、提高器件的稳定性具有重要的指导意义。

即使经过封装的器件，在工作初始阶段输出功率也衰减较快，而在接下来的工作过程中其衰减相对较慢。开始阶段的迅速衰减可能是由于有机电致发光器件与制备和封装过程中引入的污染杂质（如器件表面吸附的水和氧气，或者环氧树脂放出的气体）发生了反应。除去这些污染物，衰减就会减慢。此外，器件在初始工作阶段的迅速衰减也可能源于受热引起的顶部电极的晶粒生长，以及电极与有机层之间界面特性的改变。

对于大面积有机电致发光器件，初始阶段的迅速衰减还可能由短路电流引起。由于在器件制备过程中引入的缺陷（如带电的离子杂质和针孔等），有机电致发光器件在初始工作阶段就可能产生短路。但是对于新的器件，在短时间内通过几十毫安电流后，器件短路被断开，器件又开始发光。不过在持续的寿命测试过程中，有些器件又重新出现短路，短时间施加大电流后短路又断开。器件的这种行为表明，在持续的工作过程中会在有机层内形成细小的导电通路，但这种导电通路在施加大电流后会被烧毁。而且，开始就存在这样的导电通路表明有机层与电极的界面不平整，或者有机层与电极的厚度不均匀，使得器件的电场分布不均匀，导致器件局部电流过大，或造成短路。

有机电致发光器件的退化主要是由于有机层，尤其是空穴传输层的晶化引起的。有机层的晶化一般在室温下就可发生，而器件工作过程中产生的焦耳热可能会加速这种晶化。但是这不能解释在惰性环境中的器件封装可以抑制无辐射暗斑生长的事实，而暗斑生长才是器件老化过程中导致电致发光强度下降的主要原因。这种无辐射暗斑大多是由阴极形成的金属氢氧化物产生的。Papadimitrakopoulos 等报道了 Alq_3 在一定程度上会与水和氧气发生反应。器件的退化还可能归因于阴极氧化，阴极分层，电极材料中原子的扩散，在电极/有机层界面处发生的电化学反应以及有机物的扩散、氧化和分解。Le 等研究了 ITO/NPB/ Alq_3 /Mg:Ag 器件的稳定性机制，发现对于没有 NPB 的单层器件，工作 90 小时后在 ITO 表面存在一些不溶的有机物，而在器件工作前没有观察到这种有机沉淀。XPS 和 AFM 分析表明，这种有机沉淀是 Alq_3 的退化产物，并且在 ITO/ Alq_3 界面形成发光猝灭中心。在 ITO 与 Alq_3 之间插入 NPB 层可以显著地提高器件的稳定性。下面将分别介绍几种有机电致发光器件的退化机制。

§ 1 由扩散引起的器件退化

研究发现,有机电致发光器件中通常存在两种扩散现象,一种是 ITO 阳极和阴极材料中的金属元素或者 ITO 阳极中的氧元素扩散进入有机层,致使有机层发生退化,形成发光猝灭中心;另一种是两有机层的相互扩散,最终导致发光猝灭。

1.1 有机层相互扩散引起的器件退化

有机层的晶化和互扩散被认为是导致有机电致发光器件退化的重要原因。近年来,因其具有较强的载流子传输能力,而且易于形成非晶薄膜,TPD 和 Alq₃ 广泛用于 OLED。但这类器件仍缺乏稳定性,工作寿命比较有限,其性能退化源于空穴和电子注入接触层的退化和有机层的退化以及金属电极本身的退化。

Han 等研究了在从室温到 80℃ 的温度范围内,TPD/Alq₃ 双层结构的界面变化,以及 TPD/Alq₃ 双层结构和 TPD 与 Alq₃ 的混合单层结构的表面形貌变化。观察发现随着时间延长和温度升高,在 TPD/Alq₃ 的界面区域会发生 TPD 与 Alq₃ 的相互扩散,并引起光致发光猝灭。当没有 Alq₃ 时,TPD 在室温下放置一周,或者在 60℃ 的空气中放置 12 小时都会发生部分晶化。而在 80℃ 的空气中,TPD 只需放置 3 小时就会发生部分晶化。在 TPD 与 Alq₃ 形成的双分子扩散体系中,TPD 的晶化受到抑制,在 TPD/Alq₃ 界面或 TPD 与 Alq₃ 的混合单层薄膜中,Alq₃ 的晶化过程先于 TPD。因此在 ITO/TPD/Alq₃/Al 双层有机电致发光器件中,容易发生由 Alq₃ 晶化所引起的发光猝灭,致使器件稳定性降低。

1.2 金属元素扩散引起的器件退化

在有机电致发光器件中,由金属扩散引起的发光猝灭主要有两类:一类是由 ITO 阳极中的金属元素(主要是 In)向有机物或聚合物薄膜扩散引起的,另一类则是由金属阴极向有机层扩散引起的。

1.2.1 由 ITO 阳极中的金属元素扩散引起的器件退化

Lee 等研究了以 ITO 为阳极的有机电致发光器件中的金属扩散问题,发现 ITO 中的 In 尽管在室温下比较稳定,但它在器件工作过程中会穿入有机层,使得器件的驱动电压升高而发光效率降低。而且 In 扩散进入发光区对发光效率的影响最大。In 的穿透可能是由器件工作过程中带电的 In 原子从存在氧缺陷的 ITO 中发生电迁移引起的。

Schlatmann 等通过对聚合物发光器件进行卢瑟福背散射谱(RBS)和 X-射线光电子能谱(XPS)深度分布研究,发现在器件工作前聚合物中明显地存在 In 原子和 Al 原子,尤其是源于 ITO 阳极的 In 原子在聚合物薄膜中的平均含量高达 5×10^{19} 原子/cm³,表明被普遍使用的 ITO 阳极会对旋涂于其上的聚合物造成严重的污染。In 和 Al 都是通过扩散进入有机层的,但 Al 的污染程度相对要小一些。

Wong 等发现,在 ITO 膜上旋涂 PEDOT:PSS 时,In₂O₃ 会溶于酸性的 PEDOT:PSS 溶

液, 导致 In 扩散进入聚合物薄膜并对其造成污染。而旋涂前在 ITO 膜上生长一个单分子层, 可以有效地阻止 PEDOT:PSS 溶液对 ITO 膜的腐蚀。此外, 通过适当加热或抽真空来加快聚合物的干燥, 也可以减少 In 的扩散。Jong 等通过卢瑟福背散射观察到, 把 PEDOT:PSS 溶液旋涂到 ITO 膜上并立即在 150℃ 下烘干, 可使聚合物中 In 的含量降低到约 0.01 at. %。但是延长 ITO 在空气中的暴露时间, In 的含量又慢慢上升至约 1.2 at. %。

此外, Gautier 等发现, 在聚合物发光二极管中, 表面粗糙的 ITO 膜对器件的老化具有显著的影响: 在器件工作过程中, ITO 膜中的原子迁移到聚合物中形成一层非常薄的界面层, 并在 ITO 膜表面形成一些不发光的“小岛”, 这些“岛”状物向整个器件中的扩展导致器件的失效。

1.2.2 由阴极材料中金属元素扩散引起的器件退化

Choong 等发现, 在 Alq_3 薄膜上真空蒸发沉积 Ca、Ag 和 Ge 三种材料时, 尽管 Ca 和 Ag 的金属活泼性不同, 而 Ge 为半导体材料, 但它们都会引起 Alq_3 的光致发光猝灭。对于 Ca/ Alq_3 界面, X-射线光电子能谱和紫外光电子能谱分析表明, Ca 和 Alq_3 之间存在强烈的相互作用。在 Ca/ Alq_3 界面处, 适当地对 Ca 进行氧化可以明显恢复 Alq_3 的光致发光。

Probst 等也研究了在 Alq_3 薄膜上沉积活泼性不同的金属时的界面情况, 发现活泼金属 (如 Ca) 与 Alq_3 会发生强烈作用, 并在金属与有机层之间形成稳定的界面层, 阻碍了金属向有机层的扩散。而活泼性较差的金属 (如 Ga) 与有机层作用较弱, 导致不活泼金属向有机层中扩散并形成一个个金属“岛”, 这可能会在有机电致发光器件工作过程中产生短路电流或导致电致发光猝灭, 缩短器件的工作寿命。此外, 如果金属扩散到发光层与空穴传输层的界面, 会导致器件性能的进一步恶化。

改变成膜顺序, 在金属 Al 层上蒸发沉积 Alq_3 时, Al 也会扩散进入 Alq_3 层并引起 Alq_3 的光致发光猝灭。在 Alq_3 /Al 的界面沉积一层约 2 nm 厚的 Al_2O_3 薄膜, 则可以有效地阻止金属 Al 与 Alq_3 的相互反应。

Lee 等在研究以 Mg:Ag 合金为阴极的有机电致发光器件中的金属扩散问题时发现, 在器件工作过程中 Mg 的扩散甚少, Mg 在 Alq_3 薄膜中的穿透深度约为 2~3 nm, 其含量不超过 $10^{-4}/\text{cm}^3$, 对器件的亮度随工作时间的衰减没有明显的影响。

Haskal 等研究了 Al-Li-Al 多层阴极对有机电致发光器件性能的影响, 发现只用 Al 作阴极材料的器件启亮电压较高, 且工作寿命较短; 在 Al 阴极与有机层之间加入 0.3nm 厚的 Li 层时, 虽然器件亮度有所提高, 但是由于 Li 扩散进入有机层, 并在有机层中形成无辐射复合中心, 导致器件很快失效; 而在 Li 和有机层之间插入一层 0.4~0.8nm 厚的 Al 层时, 由于 Al 层和 Li 层发生结构重组, Al 原子和 Li 原子形成团簇结构, 抑制了 Li 原子向有机层的扩散并改善了阴极的电荷注入特性, 从而降低了器件的启亮电压并延长了工作寿命。

1.3 氧元素扩散引起的器件退化

实验发现, 不仅金属元素向有机层中的扩散会引起有机层的退化, 氧元素的扩散也会引起有机层的退化。氧元素的来源有两个: 一是来源于 ITO 阳极, 另一来源则是空气中的氧。由于聚合物薄膜结构较疏松, 或者由于成膜不均匀造成的针孔, 空气中的水和氧气容

易进入有机层, 因此聚合物在空气中氧化速度较快。通过研究聚合物薄膜在空气及氮气环境中不同加热温度和加热时间条件下发光强度的变化, 发现空气中的氧和高温热效应的确是造成聚合物材料退化的主要原因。Scott 等发现有机电致发光器件 ITO/MEH-PPV/Ca 中存在两种基本的退化模式: 一是 ITO 膜中的 O 从 ITO 中迁移出来, 使得聚合物被氧化, 从而增大了有机物的阻抗, 导致发光猝灭; 二是局部短路电流的形成使得阴极金属受热熔化, 减小了器件的有效面积。

闫金良等研究了蓝光聚合物单层薄膜发光器件中聚合物材料本身的退化, 以及聚合物与金属电极之间界面的结构变化和电极对器件性能的影响, 也发现空气中的氧和热效应是引起聚合物薄膜不稳定的主要原因。而且, ITO 膜释放的氧也会破坏聚合物发光层, 使得器件工作时在聚合物/金属界面形成气泡, 导致器件的电致发光区出现暗斑。

§ 2 由“暗斑”引起的器件退化

2.1 暗斑引起的器件退化

以 Alq_3 作为电子传输材料的有机电致发光器件中通常存在两种不同的退化过程: 一是发光强度的长期“内禀”衰减, 导致整个发光区效率的均匀损失; 二是在较短时间内无发射区或“暗斑”的形成和生长过程。无发射区或暗斑的演变过程中伴随着加在器件上的电压降逐渐增大, 这是由于暗斑的生长导致器件的有效面积减小, 电阻增大, 要维持同样大的器件电流, 必须增大外加电压。“暗斑”被认为是有机层或电极层的新生缺陷。器件工作过程中产生的较小的短路电流可能使得局部电流过大, 造成器件的局部击穿, 从而产生“暗斑”, 并使得器件的有效面积减小。惰性气氛可以大大减弱或消除这些暗斑的形成和生长。有些报道将阴极“圆屋顶结构”或“气泡”的形成与暗斑的演化相联系, 认为暗斑的形成有以下几个原因: 一是由于阴极分层使得载流子注入效率降低; 二是在阴极与有机层的界面形成金属氢氧化物导致 Alq_3 层的局部退化; 三是空穴传输层或电子传输层的晶化; 四是 ITO 膜不够平整, 存在一些凸出点。

Burrows 等研究了有机电致发光器件的可靠性及退化过程, 发现经过简单封装的器件其工作寿命要比没有封装的器件至少高两个数量级。他们认为不管封装与否, 器件的退化主要是由于形成无发射区或暗斑缺陷引起的。

2.2 有机电致发光器件中暗斑缺陷的形成机制

对暗斑的结构和演变研究表明, 电极缺陷的生长将影响器件的工作寿命。Liew 等发现, 在基于 Alq_3 的有机电致发光器件中, 暗斑的形成将伴随着阴极/ Alq_3 界面的改变。当器件在工作过程中产生大量暗斑时去掉金属阴极, 然后真空沉积一层新鲜的 Mg:Ag 合金, 重新构成的器件表现出均匀发射, 没有明显的暗斑。他们将这一现象归因于阴极的分层。

Kolosov 等提出了基于氧化的暗斑形成和生长机制。当有机电致发光器件暴露在空气中时,空气中的水和氧气可能通过阴极的微小针孔、裂隙或晶粒间界等缺陷扩散进入器件,引起金属/有机界面的氧化反应,并形成一个绝缘层。氧化反应可能也包括金属电极本身,在阴极和有机薄膜的界面形成一层绝缘的金属氧化物或氢氧化物,从而形成一个电子注入势垒。另一种氧化过程可能在暗斑形成和生长的早期阶段比较普遍,包括蒸发沉积金属阴极的过程中在阴极/ Alq_3 界面附近 Alq_3 分子被还原为 Alq_3^- , Alq_3 的还原使得电子注入有机层比较容易,而表面层 Alq_3^- 的氧化将导致电子注入效率的降低,并形成电致发光暗斑。由于在金属沉积过程中只有一小部分有机层被还原,界面处 Alq_3^- 的氧化不会导致暗斑附近薄膜厚度的显著改变。

当有机电致发光器件长时间暴露在空气中时,氧气和水通过器件的边缘和阴极存在的针孔缺陷向有机层中扩散,不仅会引起阴极内部发生氧化,使得器件厚度增加,而且会在原来的 Alq_3 非晶薄膜中形成 Alq_3 微晶,继而引起 Alq_3 晶粒的生长。这些晶粒形成比原来薄膜厚几倍的凸起,而且晶体中水的含量比非晶 Alq_3 区域高。此外,这些晶粒又反过来使得阴极中的微缺陷增大,最终在阴极表面出现较大的晶粒。 Alq_3 层中形成的晶粒团簇导致阴极分层,并产生无辐射暗斑,由于水汽的进入,小的暗斑将向周围扩展。即使在经过封装的有机电致发光器件中,残余的水汽也会促成这种退化过程。

Aziz 等还研究了有机电致发光器件中 $\text{Alq}_3/\text{Mg:Ag}$ 阴极界面的退化过程,发现大部分无辐射暗斑是由 $\text{Alq}_3/\text{Mg:Ag}$ 界面形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生长引起的,同时伴随着 Alq_3 层的局部退化。此外,在阴极形成的气泡的长大也会导致无辐射暗斑的形成,阴极气泡是由 Mg/Ag 电偶发生原电池腐蚀或吸收的水分发生电解产生的气体演变形成的。

有机电致发光器件在工作过程中形成的电场相当高(其典型值超过 $2\text{MV}/\text{cm}$),而有机层相当于一个迁移率较低、陷阱密度较高的绝缘体。在器件制备过程中引入的缺陷,或顶部电极的重新晶化,以及顶部电极对有机层表面一定程度的侵蚀,都可能使得电极不均匀,在这些不均匀区域形成较高的局域电场。较高的局域电场产生很大的热量,局部高热将会使界面处吸附的气体脱附或使聚合物受热分解产生大量的气体,导致了气泡的形成和变化。聚合物/金属界面间的气泡隔绝了电子与空穴向有机发光层的注入,导致电致发光器件局部区域出现暗斑。而且局部高热可能导致器件的局部击穿,加速了有机层的氧化或顶部电极的整体熔化。由于缺陷边缘的电场增强,致使缺陷持续扩展。

在器件的电致发光显微照片中,可以看到明亮区域的周围存在许多暗斑,暗斑的尺寸随工作时间的增加逐渐增大。电致发光显微照片中的暗斑,在透射显微照片中成为透明的区域,这些透明区域随工作时间增加逐渐扩大,最后彼此连接到一起,表明 Al 顶部电极在工作过程中逐渐消蚀并转化为透明材料。尤其值得注意的是,顶部电极在器件边缘的退化要比内部快得多。随着器件贮存时间的增加,电致发光显微照片中暗斑的数量和尺寸也逐渐增大,而亮度则逐渐降低。这除了与 Al 顶部电极的氧化有关之外,还可能与 TPD 的晶化及由空气中的氧气和水分引起的有机层的氧化有关。

Fujihira 等观察到有机电致发光器件 ITO 阳极/TPD/ Alq_3 /金属阴极中由于有机层相互扩散引起的暗斑生长。通过对电致发光、光致发光和光学图像的分析认为,在器件工作的初始阶段,由于较大的局域电流,无辐射暗斑的核心区域的电致发光强度要比别的区域大。

较大的局域电流产生的焦耳热,使得局部温度升高,加剧了 TPD 和 Alq_3 互相扩散进入对方层。TPD 和 Alq_3 的互相扩散使得局部混合的 TPD 和 Alq_3 双层结构的电导率降低,从而导致电流通量的减小,于是形成暗斑。在此之后,由于暗斑周围环形区域的温度升高,电导率增大,使得暗斑周围的电致发光强度和电流通量较大,于是产生更多的焦耳热,并引起 TPD 和 Alq_3 的进一步扩散和暗斑的生长。

为了研究机电致发光器件失效的全过程,用显微镜观察了用 Al 作阴极的器件在工作过程中的表面形貌变化。在器件开始工作前,整个器件的表面是均匀的。随着工作时间的延长或所加电压的升高,有些地方的 Al 膜开始出现小气泡。随着时间的进一步延长,有机层/金属界面形成的气泡逐渐长大、增多,导致电致发光区的暗斑越来越多,最后整个 Al 膜上布满了气泡,器件完全失效。在整个观察过程中,气泡并不是均匀地分布在 Al 膜上,而是表现为团簇结构。而且如果突然增大器件所处环境的湿度,会使气泡的数目突然剧增,并加速器件的失效过程。在有气泡的地方,Al 电极从与有机层的粘附中脱离开来,出现阴极的分层。

Do 等用荧光显微镜和原子力显微镜研究了机电致发光器件 ITO/TPD/ Alq_3 /Al 在退化过程中 Al 电极表面的形貌改变。也观察到 Al 电极的表面形貌随工作时间发生变化,从较小的暗斑,到中间具有尖峰的圆盘,再到屋顶状凸起的形成,最后凸起收缩形成新月形。在用原子力显微镜和扫描电镜 (SEM) 观察 ITO/TPD/ Alq_3 /Al 结构器件顶部电极的退化过程中,发现暗斑的生长速率依赖于外加电压。俄歇电子能谱 (AES) 分析表明,Al 电极中的暗斑成分为氧化铝。在有机层表面也形成一个屋顶状凸起,而在屋顶状凸起下的有机层除了形成裂隙之外几乎没有变化。屋顶状凸起是由裂隙中放出的气体演变而成的,这些气体可能是由水电解产生的氢气和氧气。设想 Al 电极发生了如下电化学反应:



空气中的氧分子和水蒸气扩散进入有机层,并在 Al 电极与有机层的界面通过电荷转移发生如上电化学反应,生成了透明的氧化铝。放出的 H_2 和 O_2 使得有机层变形并出现裂缝,气体通过裂缝后的进一步运动导致了 Al 电极与有机层相互脱离。

此外,通过对机电致发光器件的工作过程进行拍照对比,发现形成暗斑缺陷的区域,在器件的初始工作阶段是一些明亮的电致发光区,而且器件的边缘亮度最高。在持续的大电流作用下,开始那些明亮的电致发光区逐渐退化形成暗斑,而且器件的退化从电致发光区的边缘开始,表明边缘效应(例如增强的电场)加速了器件的退化过程。

§ 3 由“缺陷”引起的器件退化

有文章报道,在蒸发制作电极的过程中,或者在局部高电场引起器件击穿的情况下,可能会在机电致发光器件的两个电极、有机(聚合)物/电极界面和有机(聚合)物体内

形成缺陷态。对于两个电极，其缺陷主要是针孔。在有机电致发光器件中，杂质和结构缺陷会导致载流子的俘获和无辐射复合，并影响器件的特性。尤其是缺陷对载流子具有较强的俘获作用，这种俘获过程可能与有机材料的结构有关，使被俘获的载流子较难从这些缺陷中逃逸出来，故其弛豫时间比较长。在撤去外加电压之后需要较长一段时间，这些载流子才能逐渐被释放出来。当器件处于正向偏置状态时，载流子对缺陷态进行填充形成带电中心。偏压越高，填充缺陷态的载流子就越多，将会加剧载流子的非辐射复合，从而使发光强度减弱。而反向偏置状态下形成的反向电场，有利于被俘获的载流子从缺陷中释放出来，使带电中心减少，从而使得器件的性能得到恢复。

有机电致发光器件在正向偏置下存在着一种“场致漂移效应”，它将引起器件发光特性的衰减。为了抑制这种短期衰减行为，可以采用反向偏置的办法。由于有机物中存在大量的可动离子（杂质），这些离子在外加正向电场的作用下做漂移运动，形成与外加电场方向相反的内电场。而反向内电场将部分抵消外加电场，使得器件的电流和发光强度降低。如果施加一定时间的反向偏压，使那些离子向相反方向移动从而降低内电场，可使器件的性能得到一定程度的恢复。

刘恩峰等发现聚合物发光二极管（PLED）存在一种可逆的“负阻”现象。当加在 PLED 上的正向偏压大于 10 V 时，发现其电流和发光强度将在某偏压下出现突然的转折，即电流和光强骤然增大而器件上的电压降减小。“负阻”现象将随着测量次数的增加而逐渐消失。在不同极性的脉冲偏置状态下观察发光强度的短期衰退情况时发现，反向偏置有助于抑制正向偏置状况下的发光衰退行为。因此有理由认为“负阻”现象与 PLED 中存在的缺陷态及其内部电荷填充状况有关。

他们认为在器件工作的初始阶段，由电极注入的一部分或大部分载流子需要先去填充器件中存在的缺陷态，仅有一部分或小部分进入有机（聚合）物的 LUMO 或 HOMO 能带成为自由载流子并参与传输过程，所以此时器件电流较小，相应地，发光强度也比较小。俘获了载流子的缺陷态则成为带电中心，它们使得有机（聚合）物/电极界面处的能带发生弯曲，形成反向接触势垒。反向接触势垒会随着外加偏压的升高而增大。若此反向势垒仅存在于界面附近很窄的区域，外加电压将主要降落在该区域。当外加偏压增加到某种程度，使界面区反向势垒达到击穿之后，电流就会突然增大，发光强度亦相应增大。同时反向势垒的击穿将使反向接触势垒区的电阻大大减小，从而形成“负阻”效应。

在随后的测量中，如果两次测量的时间间隔比较短，缺陷所俘获的绝大部分载流子还没有被释放，此时注入的载流子易于通过被击穿了的反向接触区，大部分进入器件内直接参与导电，致使器件电流较高。若随后的测量与前一次测量的时间间隔较长，或缺陷俘获的载流子释放得较多（但未全部释放掉），此时将因缺陷内的载流子已被部分释放，注入的载流子需要重新填充那些空的缺陷态，于是“负阻”现象将再次出现，只不过由于还有部分缺陷被填充，使得电流和发光强度的转折点处于较低电压而已。若较长一段时间停止施加偏压，缺陷俘获的载流子已被全部释放，重新加偏压后，注入的载流子又要重新填充那些缺陷，“负阻”现象将重新出现。这即是“负阻”现象的可恢复性。

§ 4 “退火”效应引起的器件性能的恢复

Lee 和 Park 等发现沉积 Al 阴极后经过适当的热退火, 可以显著地提高聚合物发光器件 ITO/MEH-PPV/Al 的发光效率。热退火后再经过适当的电锻炼, 不仅可以降低器件的启亮电压, 而且可以进一步提高发光效率。

具体分析热退火过程对于 ITO/MEH-PPV/Al 器件性能的改善。沉积 Al 阴极后的高温热退火, 使得聚合物中的 C=C 键断裂并形成 C-Al 和 C-O-Al 键, 并在 Al 电极附近形成界面层。而且, 沉积 Al 阴极后进行热退火, 可以通过化学反应来增强 Al 和 MEH-PPV 的界面粘附能力, 并使得电子注入的有效面积增大。此外, 热退火后 MEH-PPV 的能隙减小, 这主要是由于在链间挤压作用下, MEH-PPV 具有共面化趋势。界面层的形成有助于阻挡空穴, 减少激子猝灭, 使得电子和空穴的复合几率增大, 大大提高了器件的发光效率。

再分析电锻炼过程对器件性能的影响。用作有机发光材料的一个最重要的先决条件是必须同时具有较大的电阻和较高的载流子迁移率, 这种有机材料基本上为绝缘体。但是即使在这样的绝缘材料中仍然存在少量的离子电荷。尽管与空穴和电子相比, 这些离子电荷的迁移率极低, 但在外加电场的作用下, 离子电荷定向移动并形成与外加电场方向相反的内部电场, 其强度甚至可与外加电场相比, 必然对机电致发光器件的稳定性产生相当大的影响。内部电场的形成会降低电荷注入的有效电场。当外加电场为零时, 由于离子电荷的扩散, 内部局域电场会发生自发弛豫, 而且当施加反向的外部电场时, 内部电场的弛豫更快。

在稳定的正、反向电压操作下, 有机(聚合)物发光器件中的离子电荷对器件的发光强度和效率具有显著的影响。当聚合物薄膜中存在静态电场时, 极性的掺杂分子将沿着电场的方向排列。在稳定偏压下, 离子的极化和扩散在电极附近形成偶极矩和离子空间电荷, 使电荷注入变得比较容易。这导致了电致发光的自行增强, 换句话说, 离子偶极矩和空间电荷在电极感生异种电荷: 电子从阴极注入, 空穴从阳极注入, 促进了电子—空穴对的双极复合, 从而提高了器件的效率。

Zou 等研究了机电致发光器件中器件性能的自发恢复, 以及反向偏压引起的恢复行为, 发现在外加电压下, 器件的电流密度和发光亮度开始随工作时间的增加迅速下降。将器件的两电极短接 10 分钟后, 器件的电流密度和亮度又自发恢复, 但是不能达到其初始值。将器件反向偏置一段时间后, 器件的性能恢复得更好一些。并且, 反向偏压引起的器件性能的恢复程度, 随反向偏压的增大及间歇时间的延长而增大。

本章小结

本章详细介绍了机电致发光器件的退化机制。机电致发光器件在初始工作阶段的迅速衰减可以归因于器件与污染杂质的反应, 受热引起的顶部电极的晶粒生长, 以及电极

与有机层之间界面特性的改变。对于大面积有机电致发光器件, 初始阶段的迅速衰减还可能由短路电流引起, 并与杂质和结构缺陷对载流子的俘获作用有关。在接下来的工作阶段, 有机电致发光器件的退化主要源于有机层的晶化、扩散、氧化和分解, 以及暗斑的形成和生长。

有机层的晶化和互扩散是导致有机电致发光器件退化的重要原因, 而器件工作过程中产生的焦耳热可能会加速这种晶化和扩散。ITO 阳极和阴极材料中的金属元素以及 ITO 中的氧元素扩散进入有机层, 都会导致有机层的退化。而有机物成膜前在 ITO 膜上生长一层空穴传输或缓冲材料, 可以有效地抑制 ITO 对有机层的破坏。

在有机薄膜上沉积活泼性不同的金属时, 活泼金属与有机层发生强烈作用, 并在金属与有机层之间形成稳定的界面层, 阻碍了金属向有机层的进一步扩散。而活泼性较差的金属与有机层作用较弱, 导致不活泼金属向有机层中扩散, 使得器件产生短路或发光猝灭。此外, 在活泼金属与有机层之间生长一层较薄的绝缘层, 也可有效地阻止金属与有机层的相互反应。

暗斑的形成和生长是器件老化过程中导致电致发光强度下降的主要原因。当有机电致发光器件暴露在空气中时, 空气中的水和氧气可能通过阴极的微小针孔、裂隙或晶粒间界等缺陷扩散进入器件, 不仅会引起阴极内部发生氧化, 使得器件厚度增加, 而且会在原来的非晶有机薄膜中形成晶粒。晶粒的生长导致阴极分层, 并产生无辐射暗斑。由于水汽的进入, 小的暗斑将向周围扩展。另外, 器件局部产生的较多的焦耳热, 会使界面处吸附的气体脱附或使聚合物受热分解, 与在阴极发生的电化学反应一起产生大量的气体, 导致了气泡的形成和演化。有机/金属界面的气泡隔绝了电子与空穴向有机发光层的注入, 导致器件局部区域出现暗斑。而且局部高热可能导致器件的局部击穿, 加速了有机层的氧化或顶部电极的整体熔化。由于缺陷边缘的电场增强, 致使暗斑缺陷持续扩展。

在有机电致发光器件中, 由于存在一些结构缺陷, 在器件工作的初始阶段, 由电极注入的一部分或大部分载流子需要先去填充这些缺陷态, 并形成带电中心, 加剧了载流子的非辐射复合, 从而使发光强度减弱。同时, 有机物中存在的大量可动离子(杂质), 将在外加正向电场的作用下做漂移运动, 形成与外加电场方向相反的内电场, 部分抵消了外加电场, 使得器件的电流和发光强度降低。如果施加一定时间的反向偏压, 使那些离子向相反方向移动从而降低内电场, 可使器件的性能得到一定程度的恢复, 这也就是所谓的“电锻炼”。

适当的热退火, 可在金属电极与有机层之间形成界面层, 增强了金属电极与有机层的界面粘附能力, 并使得电子注入的有效面积增大。此外, 界面层的形成有助于阻挡空穴, 减少激子猝灭, 使得电子和空穴的复合几率增大, 从而大大提高器件的发光效率。

参考文献:

- [1] Jianmin Shi and C. W. Tang. *Doped organic electroluminescent devices with improved stability. Appl. Phys. Lett.*, 70, 1997:1665~1667
- [2] P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, Sapochak, D. M. McCarty and M. E. Thompson. *Reliability and degradation of organic light emitting devices. Appl. Phys. Lett.*, 65(23), 1994:2922~2924

- [3] Diarmuid F. O'Brien, Paul E. Burrows, Stephen R. Forrest, Bryan E. Koene, Douglas E. Loy and Mark E. Thompson. *Hole Transporting Materials with High Glass Transition Temperatures for Use in Organic Light-Emitting Devices*. *Adv. Mater.*, 10(14), 1998:1108~1112
- [4] N. Yamamoto, H. Muramatsu, L.-M. Do, E.-M. Han, T. Kato and M. Fujihira. *Study of energy transfer from excited TPD to Alq in organic electroluminescent devices by time-resolved fluorescence spectroscopy using scanning near-field optical atomic force microscope*. *J. of Microscopy*, 202 2001:395~400
- [5] Hany Aziz, Zoran Popovic, Carl P. Tripp, Nan-Xing Hu, Ah-Mee Hor and Gu Xu. *Degradation processes at the cathode/organic interface in organic light emitting devices with Mg:Ag cathodes*. *Appl. Phys. Lett.*, 72(21), 1998:2642~2644
- [6] F. Papadimitrakopoulos, X.-M. Zhang, DL Thomsen and KA. Higginson. *A chemical failure mechanism for aluminum(III) 8-hydroxyquinoline light emitting devices*. *Chem. Mater.*, 8, 1996:1363~1365
- [7] J. McElvain, H. Antoniadis, M. R. Hueschen, J. N. Miller, D. M. Roitman, J. R. Sheats and R. L. Moon. *Formation and growth of black spots in organic light-emitting diodes*. *J. Appl. Phys.*, 80, 1996:6002~6007
- [8] Emmanuelle Gautier, Andre Lorin, Jean-Michel Nunzi, Aude Schalchli, Jean-Jacques Benattar and Denis Vital. *Electrode interface effects on indium-tin-oxide polymer/metal light emitting diodes*. *Appl. Phys. Lett.*, 69(8), 1996:1071~1073
- [9] H. Aziz and G. Xu. *Degradation of poly (p-phenylene vinylene) electroluminescent devices*. *J. Phys. Chem.*, B 101, 1997:4009
- [10] Quoc Toan Le, F.M. Avendano, E.W. Forsythe, Li Yan, Yongli Gao and C.W. Tang. *X-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy investigation of stability mechanism of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum-based light-emitting devices*. *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (4), 1999:2314
- [11] Masamichi Fujihira, Lee-Mi Do, Amane Koike and Eun-Hihan. *Growth of dark spots by interdiffusion across organic layers in organic electroluminescent devices*. *Appl. Phys. Lett.*, 68, 1996:1787~1789
- [12] C.W. Tang and S.A. VanSlyke. *Organic electroluminescent diodes*. *Appl. Phys. Lett.*, 51 (12), 1987:913
- [13] Chihaya Adachi, Tetsuo Tsutsui and Shogo Saito. *Blue light-emitting organic electroluminescent devices*, *Appl. Phys. Lett.*, 56, 1990:799~801
- [14] EM Han, LM Do, Y. Niidome and M. Fujihira. *Observation of Crystallization of vapor-deposited TPD films by AFM and FFM*. *Chem. Lett.*, 1994:969~972
- [15] Yamamoto, N., Muramatsu, H., Do, L.-M., Han, E.-M., Kato, T. & Fujihira, M. *Study of energy transfer from excited TPD to Alq in organic electroluminescent devices by time-resolved fluorescence spectroscopy using a scanning near-field optical atomic force microscope*. *Journal of Microscopy*, 202 (2), 2001:395~400
- [16] L. M. Do, E. M. Han, Y. Niidome, M. Fujihira, T. Kanno, S. Yoshida, A. Maeda and A. J. Ikushima. *Observation of degradation processes of Al electrodes in organic electroluminescence devices by electroluminescence microscopy, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, and Auger electron spectroscopy*. *J. Appl. Phys.*, 76, 1994:5118~5121
- [17] Eun-Mi Han, Lee-Mi Do, Noritaka Yamamoto and Masamichi Fujihira. *Crystallization of organic thin films for electroluminescent devices*. *Thin Solid Films*, 273, 1996:202~208
- [18] A. R. Schlattmann, D. Wilms Floet, A. Hiberer, F. Garten, P. J. M. Smulders, T. M. Klapwijk and G. Hadzioannou. *Indium contamination from the indium-tin-oxide electrode in polymer light-emitting diodes*.

- Appl. Phys. Lett.*, 69, 1996:1764~1766
- [19] Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov and P. Soukiassian. *Chemistry, diffusion, and electronic properties of a metal/organic semiconductor contact: In/perylene-tetracarboxylic dianhydride*. *Appl. Phys. Lett.*, 68, 1996:217~219
- [20] Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov, P. Soukiassian, V. Bulovic and S.R. Forrest. *Chemistry and electronic properties of metal-organic semiconductor interfaces: Al, Ti, In, Sn, Ag, and Au on PTCDA*. *Phys. Rev.*, B 54, 1996:13748~13758
- [21] S. T. Lee, Z. Q. Gao and L. S. Hung. *Metal diffusion from electrodes in organic light-emitting diodes*. *Appl. Phys. Lett.*, 75, 1999:1404~1406
- [22] M. B. Huang, K. McDonald, J. C. Keay, Y. Q. Wang, S. J. Rosenthal, R. A. Weller and L. C. Feldman. *Suppression of penetration of aluminum into 8-hydroxyquinoline aluminum via a thin oxide barrier*. *Appl. Phys. Lett.*, 73, 1998:2914~2916
- [23] K. W. Wong, H. L. Yip, Y. Luo, K. Y. Wong, W. M. Lau, K. H. Low, H. F. Chow, Z. Q. Gao and W. L. Yeung. *Blocking reactions between indium-tin oxide and poly(3,4-ethylene dioxathiophene): poly(styrene sulfonate) with a self-assembly monolayer*. *Appl. Phys. Lett.*, 80(15), 2002:2788~2790
- [24] M. P. de Jong, L. J. van Ijzendoorn and M. J. A. de Voigt. *Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes*. *Appl. Phys. Lett.*, 77, 2000:2255~2257
- [25] V.-E. Choong, Y. Park, Y. Gao, M.G. Mason and C.W. Tang. *Photoluminescence quenching of Alq₃ by metal deposition: A surface analysis investigation*. *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (3), 1998:1838
- [26] E. I. Haskal, A. Curioni, P.F. Seidler and W. Andreoni. *Lithium-aluminum contacts for organic light-emitting devices*. *Appl. Phys. Lett.*, 71(9), 1997:1151~1153
- [27] V. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Mullen, B. R. Hsieh. and c.w.Tang. *Dramatic photoluminescence quenching of phenylene vinylene oligomer thin films upon submonolayer Ca deposition*. *Appl. Phys. Lett.*, 69, 1996:1492~1494
- [28] J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem and J. A. Goitia. *Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes*. *J. Appl. Phys.*, 79(5), 1996:2745~2751
- [29] 闫金良, 朱长纯. 蓝光聚合物单层薄膜发光器件的退化机理. *半导体学报*, 22 (2), 2001:224
- [30] J. McElvain, H. Antoniadis, M. R. Hueschen, J. N. Miller, D. M. Roitman, J. R. Sheats and R. L. Moon. *Formation and growth of black spots in organic light-emitting diodes*. *J. Appl. Phys.*, 80, 1996:6002~6007
- [31] Hany Aziz, Zoran D. Popovic, Nan-Xing Hu, Ah-Mee Hor and Gu Xu. *Degradation Mechanism of Small Molecule-Based Organic Light-Emitting Devices*. *Science*, 283, 1999:1900~1902
- [32] Lee-M. Do, Mitsuaki Oyamada, Amane Koike, Eun-M. Han, Noritaka Yamamoto and Masamichi Fujihira. *Morphological change in the degradation of Al electrode surfaces of electroluminescent devices by fluorescence microscopy and AFM*. *Thin Solid Films*, 273, 1996:209~213
- [33] L. S. Liao, J. He, X. Zhou, M. Lu, Z. H. Xiong, Z. B. Deng, X. Y. Hou and S. T. Lee. *Bubble formation in organic light-emitting diodes*. *J. Appl. Phys.*, 88, 2000:2386~2390
- [34] Hany Aziz, Zoran Popovic, Shuang Xie, Ah-Mee Hor, Nan-Xing Hu, Carl Tripp and Gu Xu. *Humidity-induced crystallization of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum layers in organic light-emitting devices*. *Appl.*

- Phys. Lett.*, 72(7), 1998:756~758
- [35] M. Kawaharada, M. Ooishi, T. Saito and E. Hasegawa. *Nuclei of dark spots in organic EL devices: Detection by DFM and observation of the microstructure by TEM*. *Synth. Met.*, 91, 1997:113~116
- [36] Yoon-Fei Liew, Hany Aziz, Nan-Xing Hu Hardy Sze-On Chan, Gu Xu, and Zoran Popovic. *Investigation of the sites of dark spots in organic light-emitting devices*. *Appl. Phys. Lett.*, 77, 2000:2650~2652
- [37] Dmitry Kolosov, Douglas S. English, Vladimir Bulovic, Paul F. Barbara, Stephen R. Forrest, Mark E. Thompson. *Direct observation of structural changes in organic light emitting devices during degradation*. *J. Appl. Phys.*, 90 (7), 2001:3242
- [38] P.W.M. Blom, M.J.M. de Jong and J.J.M. Vlegaar. *Electron and hole transport in poly (p-phenylene vinylene) devices*. *Appl. Phys. Lett.*, 68 (23), 1996:3308
- [39] A.G. Wemer, J. Blochwitz, M. Pfeiffer and K. Leo. *Field dependence of thermally stimulated currents in Alq₃*. *J. Appl. Phys.* 90(1), 2001:123~125
- [40] 吴春亚, 熊绍珍, 郝云, 陈有素, 杨恢东, 周祯华, 杨恢东, 张丽珠. 有机发光器件是缺陷态行为表现. 《国际光电与显示》综述版, 2002 年 7 月刊
- [41] 刘恩峰, 熊绍珍, 赵颖, 谢伟良, 吴春亚, 周祯华, 胡景康, 张文伟, 申金媛, 陈建胜, 张苑岳, 张丽珠. 聚合物发光二极管中可逆的不稳定行为. 半导体学报, 21(6), 2000.
- [42] Tae-Woo Lee and O Ok Park. *Effect of electrical annealing on the luminous efficiency of thermally annealed polymer light-emitting diodes*. *Appl. Phys. Lett.*, 77(21), 2000:3334~3336
- [43] Dechun Zou, Masayuki Yahiro and Tetsuo Tsutsui. *Spontaneous and reverse-bias induced recovery behavior in organic electroluminescent diodes*. *Appl. Phys. Lett.*, 72(19), 1998:2484~2486
- [44] Hiroyuki Suzuki. *Self-enhancement in the electroluminescence of a near-infrared ionic dye*. *Appl. Phys. Lett.*, 76, 2000:1543~1545