

# 有机/无机光电 功能材料及其应用

李文连 著



科学出版社

[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

# 有机/无机光电 功能材料及其应用

李文连 著

科学出版社  
北京

## 内 容 简 介

本书是在作者前一本书《有机发光材料、器件及平板显示——一种新型光电子技术》基础上写成的,在有机光电功能材料方面重点讨论了 OLED 材料,特别是对新出现的电致磷光及聚合物 OLED 材料特点及应用进行了详细论述,同时还对有机/聚合物光伏材料及器件原理,稀土配合物光致和电致发光等进行了系统的阐述。本书的后半部分主要阐述了无机光电功能材料如纳米发光材料、固体白光照明、新型长余辉发光材料的最新进展,同时还对已经工业化生产的荧光灯,阴极射线管及电致发光材料的特征及其应用进行了综合评述。

总之,本书主要以有机/无机光电功能材料新进展为主,特别适合于光电子和化学研究技术工作者的需要,同时能帮助从事照明及显示工业技术人员进行系统的知识补充。

### 图书在版编目(CIP)数据

---

有机/无机光电功能材料及其应用/李文连著—北京:  
科学出版社,2005

ISBN 7-03-015112-7

I.有... II.李... III.光电材料:功能材料  
IV.TN204

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 016527 号

---

责任编辑:孟宪奎/封面设计:肖海福

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码 100717

<http://www.sciencep.com>

吉林农业大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

2005 年 3 月第一版 开本: 787 × 1 092 1/16

2005 年 3 月第一次印刷 印张: 15 1/4

印数: 500 字数: 350 000

定价: 49.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 前 言

本书是作者前一本书《有机发光材料、器件及平板显示——一种新型光电子技术》(科学出版社,2002)的续集。由于有机电致发光技术(OEL)的飞速发展,为了适应当时有机电致发光研究的需要,前本书仅仅把有机发光及有机电致发光进行了提纲挈领式论述。有机电致发光发展到今天(目前广泛称之为有机发光二极管(OLED))已实现了产业化,急需对其有更深入的理解。本书的前半部分就是在这一背景下写成的。为了便于进一步理解有机发光二极管(OLED)的原理及应用,本书把无机发光材料的相关内容也包括进来。作为光功能材料的一大类——发光材料,无论是有机还是无机的都有诸多相通之处,所以本书在某种意义上是通过两者对比的方法进行讨论的。比如,它们的发光机制及能量传递基本过程以及在显示和照明领域的应用等都有许多共同之处。这样对有机和无机光电功能材料会有一个通盘的理解。本书对另一类光功能材料——有机光电转换材料也进行了介绍,有机/聚合物光伏器件作为单独一章进行了讨论。

除此之外,在有机光电功能材料及其应用方面,本书是前一本书的深入及补充,特别补充了电致磷光及聚合物发光掺杂剂材料及其应用的有关内容。

无机光电功能材料主要放在后半部分。着重讨论了近年来研究比较前沿的纳米发光材料及新型平板显示发光材料,同时还对与人们日常生活密切相关的光致发光荧光灯材料,阴极射线发光材料及彩色电视用发光材料也给出了其应用的综合评述,可作为详细手册便于读者查阅。

由于本人的工作及知识范围的限制,错误在所难免,恳请读者批评指正。

李文连

2004年9月

# 目 录

第1章 概 论	1
1.1 有机/无机发光材料	1
1.2 有机发光材料和发光器件	1
1.3 无机发光材料及其应用	3
1.4 发光材料、器件与光电子技术	4
第2章 有机电致发光基础	5
2.1 OLED 器件和材料	5
2.2 OLED 材料及器件制作	6
2.3 有机材料及器件性能表征	8
2.4 OLED 的工作机理	9
第3章 OLED 器件中的电荷载流子传输材料	12
3.1 电子传输和光发射材料	12
3.2 空穴传输材料	15
第4章 有机 EL 荧光掺杂剂材料	18
4.1 电致荧光及其荧光掺杂剂	18
4.2 荧光掺杂剂及其基质	22
第5章 电致磷光及其掺杂剂材料	24
5.1 光激发下的磷光发射	24
5.2 电激发下的荧光和磷光	25
5.3 典型电致磷光掺杂剂染料	28
5.4 磷光基质和磷光掺杂剂器件	32
5.5 直接做发光层及高浓度磷光掺杂 EL 材料和器件	33
5.6 聚合物电致磷光材料和器件	35
第6章 有机聚合物光伏材料及其器件	38
6.1 光伏效应概论	38
6.2 光伏效应与太阳能电池	38
6.3 有机光伏效应及其光伏二极管	41
6.4 有机光伏效应特点及主要影响因素	44
6.5 利用激基复合物形成新概念设计有机 PV 二极管	44
6.6 聚合物 PV 二极管及其材料	47
6.7 染料敏化纳米晶光伏材料和器件	52
第7章 稀土配合物光致发光材料及其应用	54
7.1 稀土离子发光基础	54

7.2	稀土配合物发光基础	58
7.3	f-f 跃迁三价稀土配合物发光材料及其应用	63
7.4	f-d 跃迁稀土配合物发光	73
第 8 章	稀土配合物的电致发光材料及其器件	78
8.1	稀土配合物有机电致发光的特点	78
8.2	稀土小分子配合物电致发光研究	79
8.3	稀土聚合物电致发光	99
第 9 章	无机发光基础	110
9.1	光的吸收与发射	110
9.2	局域中心的发光	112
9.3	半导体中杂质和发光	113
第 10 章	主要发光材料和它们的光学性质	115
10.1	$ns^2$ -型离子的发光中心	115
10.2	过渡金属离子发光中心	118
10.3	稀土离子发光	121
10.4	络离子发光	129
第 11 章	磷光体材料制备及其应用特性	133
11.1	有关磷光体材料制备的通用技术	133
11.2	制备技术的有关问题	133
11.3	磷光体颗粒的表面处理	139
11.4	粉末荧光粉在发光屏及荧光灯的应用技术	141
第 12 章	用于荧光灯及高压汞灯磷光体材料	146
12.1	磷光体材料的能量吸收与光辐射	146
12.2	按色度和显色性对荧光灯的分类	147
12.3	高压汞灯	151
12.4	对灯用发光材料的特性要求	152
12.5	实际用于荧光灯的磷光体材料	154
第 13 章	阴极射线管用磷光体材料	177
13.1	阴极射线管	177
13.2	用于电视和显示管的磷光体材料	179
13.3	彩色显示管用磷光体材料	184
13.4	用于投影电视和显示管的磷光体材料	186
13.5	用于其它 CRT 的磷光体材料	188
13.6	用于 CRT 磷光体材料的制备	190
13.7	用于 CRT 磷光体材料的特性及应用	191
第 14 章	其它磷光体发光材料	199
14.1	长余辉磷光体材料及其应用	199
14.2	红外—可见上转换磷光体材料	206

14.3	无机应力磷光体材料及其应用	209
第 15 章	无机磷光体材料新进展	213
15.1	无机显示磷光体材料及其应用	213
15.2	白光发光二极管及其光转换荧光粉	220
15.3	稀土掺杂的光纤放大器	223
15.4	纳米发光材料	225
15.5	无机发光薄膜的制备及发光特性	229
15.6	ZnO 及其相关器件的紫外发光	232

# 第 1 章 概 论

## 1.1 有机/无机发光材料

本书所涉及的发光材料主要以化合物价键形式进行分类,一类是有机材料,它们以共价键形式结合成有机化合物;另一类是无机材料,它们是以离子键形式结合成无机化合物。有机材料的基本单元是分子或分子相互作用形成各种复杂的分子聚集体,无论小分子(small molecule)材料还是聚合物(polymer)材料,用做发光材料时一般统称为分子材料;而对于无机材料,一般粉末材料的构成基本单元是微晶,对于Ⅲ-Ⅳ族和Ⅱ-Ⅵ半导体发光材料多为单晶构成。

## 1.2 有机发光材料和发光器件

### 1.2.1 有机发光材料

在有机发光材料研究领域,近 15 年来进展较大的是有机电致发光(organic electroluminescence, OEL),又称有机发光二极管(organic light emitting diode, OLED)材料<sup>[1]</sup>。有关这部分内容的基础已经在《有机发光材料,器件及其平板显示》一书中进行了较为详尽的描述<sup>[2]</sup>。用于 OLED 的分子材料又分为有机小分子材料和高分子聚合物材料两大类。这些分子材料除了用做发光材料外,很多还兼有某种电荷载流子传输性能及其它功能,这里也结合发光材料一起论述。另外,近年来出现的电致磷光(electrophosphorescence)材料,由于充分利用了激发三重态(the excited triplet state)的发射,在理论上发光效率可达 100%,有关这部分内容是本书重点之一。尽管它与以往的仅利用激发单重态(the excited singlet state)发射统称为电致发光,但为了与电致磷光区别,往往也用电致荧光(electrofluorescence)来表述。有关电致荧光材料及电致磷光材料的研究正以各自的优势迅猛发展,并已分别应用于相关平板显示器上。有关各自的优缺点及应用中的一些问题将在以后相关章节中描述。

作为分子材料的另一大类——聚合物材料(高分子材料)也是有机发光材料。由于其制屏工艺简单,且可制成柔性大面积显示屏,所以在超薄可卷曲大面积信息显示器件方面有着诱人的应用前景。这类材料在应用方面比小分子发光器件稍慢一些,距离实际应用还有一定的距离。

### 1.2.2 有机发光器件

OEL 材料只有制成 OLED 才能体现它的性能,也就是说材料的光致发光(photolumi-



nescence, PL)性能再好,如果成膜性能不好也不是好的 EL 材料,反之,PL 效率不高的材料不可能制成高性能发光器件。对于小分子发光材料来说,在高的 PL 性能基础上更多地依赖于器件结构,如掺杂式及模糊界面式<sup>[5]</sup>结构一般都能更好地发挥材料性能,并能延长器件的工作寿命。而对于聚合物发光材料来说,由于器件结构比小分子器件简单得多,所以一般情况下,器件的性能更多地决定于材料性能本身。总的来说,有机发光材料中小分子材料必须紧密结合器件结构设计,聚合物材料首先必须提高自身的发光及载流子性能。

### 1.2.3 有机发光材料的应用

这里所谈的有机发光材料主要是指有机小分子发光材料,主要应用有以下几种:

#### 1. OLED 平板显示器

目前小屏幕尺寸的手机显示屏主要是液晶显示(liquid crystalline display, LCD),特别是全彩色荧光屏在市场主要由 LCD 控制。但由于 LCD 本身不发光,它的显示光源来自它背面的荧光照明,简称“背照明”,因而使得显示功耗偏大,色彩也不十分鲜艳。而 OLED 手机显示屏由于具有主动发光(显示像元本身发光)特点使得显示色彩更鲜明。因不再使用背照明而使功耗大为降低。无论是 OLED 还是聚合物显示屏,都具有很好的温度特性,即在 -40℃ 仍能工作,而 LCD 则在低温下不能工作,因而有机发光显示器用于更多的领域,如野外作业的军事指挥系统等等。

#### 2. OLED 在照明上的应用

由于 OLED 在直流驱动下可以工作,聚合物材料又可以制大面积柔性显示器,所以可以用其制成电子纸。在照明方面如果效率达到足够高,也可以制成面光源荧光灯。一般白炽灯流明效率 20lm/W,而 OLED 有的已达到这个水平。这种荧光灯可以用电池驱动,制成便携式荧光灯,用于没有市电供应的野外。OLED 还可用于 LCD 的背照明光源。

#### 3. 塑料激光

众所周知,激光是高功率光源,可用于激光武器及工业加工等重要领域。目前普遍应用的多是无机固体和气体激光器,但由于其体积大笨重,应用领域受到限制。而塑料激光由于体积小,特别是电泵浦激光倍受人们关注。遗憾的是人们目前尚未实现这一理想,尽管光泵激光研究已经有了很大进展。

### 1.2.4 有机发光与有机电子学(Organic electronics)

按现在有机电子学发展潮流,有机电致发光是有机电子学的重要研究领域,因为与其他有机光电子器件,如光伏(photovoltaic, PV)电池,薄膜晶体管(thin film transistor, TFT)和场效应晶体管(field effect transistor, FED)相比,在实用化方面更前进一步。由于 OEL 与有机光伏相关性更强,所以本书涉及与此有关的内容。

## 1.3 无机发光材料及其应用

### 1.3.1 粉末发光材料及其应用<sup>[3]</sup>

#### 1. 阴极射线发光材料及其应用

阴极射线发光材料主要用于电子束激发显示器件(cathodoluminescent tube, CRT),如高压 CRT 器件主要是计算机终端显示屏、彩色电视显像管等,低压 CRT 器件主要是场发射显示(field emitting display FED)和荧光数码管。

#### 2. 光致发光材料及其应用

光致发光主要用于照明工业,如各种荧光灯。所用的发光材料又称荧光体或磷光体,这些多晶发光材料颗粒度一般为几微米,它们的发光多由 200 ~ 400 nm 波长的紫外(UV)光激发。除用于 254 nm 光激发的低压荧光灯及 365 nm 光激发的高压荧光灯外,近来新出现的等离子体电视荧光屏就是真空紫外(vacuum UV, VUV)激发的显示器件,它所用的荧光材料是近年来发展起来的新的光致发光材料。

#### 3. 粉末电致发光材料及其应用

作为电致发光材料的一大类,粉末电致发光材料,尽管早在 20 世纪六七十年代曾有很多研究,但由于新应用的开拓使得这些材料又有了很大市场,主要是因为材料防潮性能的突破,使得该材料使用寿命大大延长。由于它的成本低又易于制成塑料屏,所以目前广泛地用于手机屏、笔记本电脑背照明及各种仪表显示。这些材料主要是过渡金属激活的 ZnS 材料,本书将会给以适当的论述。

#### 4. 其它粉末发光材料

作为粉末发光材料还有红外→可见上转换发光材料,光致储能发光材料,X 射线增感发光材料,高能粒子发光材料以及热释发光材料等。尽管这些材料的新进展还不太多,本书也将给以适当描述。

### 1.3.2 薄膜发光材料

薄膜发光材料主要是用于膜交流电致发光屏材料,这些材料制成的显示屏与 OEL 相比,驱动电压比较高,又由于是交流驱动,在许多应用方面受到一定限制。但由于这种薄膜屏对环境影响远不如 OEL 敏感,所以制备工艺也不那么苛刻,又容易制成大面积,所以在某些方面仍有它的应用优势,这部分内容也会给以介绍。

### 1.3.3 半导体发光材料

#### 1. 氮化镓蓝色 LED

20 世纪发光材料的最大进展之一就是高效氮化镓蓝色发光二极管的研制成功,从而使由红(R)绿(G)蓝(B)构成全色超大屏幕显示技术的实现成为可能,它使在车站、码头及机场等场所使用的大型商用彩色信息转输更为逼真,为丰富人们的生活做出了巨大贡献。

## 2. 蓝光 LED 与白光照明

由于蓝色 LED 的研制成功,人们又将它与粉末荧光材料结合制成白光 LED,从而通过集成,使其制成白色照明光源。因为不再存在 Hg 的污染,所以又称绿色照明光源,是很有前景的照明光源。这部分内容将在无机发光材料中着重描述。

## 1.4 发光材料、器件与光电子技术

发光材料和器件作为光电子技术的重要组成部分,在光电子技术高速发展的今天,已经形成了与人们日常生活相关的产业。由大体积极射线管的彩色电视发展到今天的超薄等离子体平板壁挂式彩电,将来发展到由 OLED 构成的可卷曲壁挂式彩电,将会不断地提高人们的生活质量。手机屏由原来 LCD 构成的黑白显示屏发展到彩色 LCD 显示及正在发展着的全彩 OLED 手机显示,也与人们的生活息息相关。被喻为绿色(洁净)能源的太阳能电池,已成为水电及火力发电的重要补充部分,它已由无机硅电池向有机聚合物太阳能电池发展。今后,价廉、体积小以及大面积的太阳能电池的研制成功将在国防及宇航方面做出新的贡献。

作为光电子技术的另一重大分支——照明工业,几乎离不开发光材料。无论是室内照明还是室外工业照明,现在都在使用的电球状及各种管状荧光灯。过去由卤磷酸盐制成的一般荧光灯到近年来稀土三基色节能灯,效率的提高达到了节能的目的,但无论是低压荧光灯还是高压荧光灯,都离不开成为紫外线发射源的汞,它不但在制灯过程中污染环境并使操作者受毒害,其废弃物也会严重污染环境。而极有发展前景的由新发光材料组合而成的固体光源将成为新一代绿色照明光源。

发光材料不但在光电子技术及照明工业有着重要作用,它在生命科学、医学及临床医学、工业无损探伤及高灵敏元素分析等方面也有着重要应用。

发光材料及器件在光信息显示和照明及其它相关领域将会发挥更大作用。

### 参考文献

- [1] Tang C W and Vanslyke S A. Appl Phys Lett, 1987, 51: 913
- [2] 李文连. 有机发光材料、器件及其平板显示——一种新型光电子技术. 北京:科学出版社, 2002
- [3] Narita K. Methods of Phosphor Synthesis and Related Technology, Chap. 4: Section-1 Edited under the Auspices of Phosphor Research Society, Edi Comm, Co Chairs, S Shionoya and W M Yen. The CRC Press LLC, New York, 1999, 317 - 350

## 第 2 章 有机电致发光基础

### 2.1 OLED 器件和材料

#### 2.1.1 OLED 器件的发展

有机 EL 是电驱动下的无定形有机/聚合物薄膜材料的光发射现象,这一现象于 20 世纪 60 年代发现。但真正做成较为稳定的 OLED 是 1987 年由柯达(Kodak)公司 C. W. Tang 等人开始的<sup>[1]</sup>,他们采用的是薄膜真空沉积技术。不久,英国剑桥(Cambridge)大学 Friend 研究组又首次研制出用旋涂技术制做的聚合物 LED<sup>[2]</sup>(又称 PLED)。无论是 OLED 还是 PLED,它们都有着共同的优点,如,都有高的效率和亮度,低的驱动电压,好的色饱和度及长的工作寿命。特别是 OLED 发展速度更快,已经发展到实现产业化的程度。它们都是由两个电极中间夹着厚度约为  $1 \sim 2\mu\text{m}$  的有机或聚合物发射层。一般光从透明的阳极发射出来,光有时也从半透明阴极发射出来。现在已经发展到利用多种器件结构和多种高效有机材料来满足 OLED 显示的需要,从而达到工业应用的目的<sup>[3]</sup>。

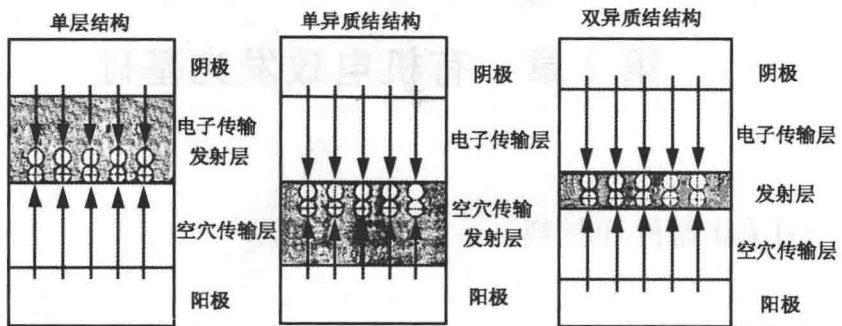
#### 2.1.2 OLED 器件结构

有机 EL 二极管是电注入器件,属电流型器件,其电流传导与 EL 效率主要由空间电荷效应来控制,也就是说存在固有陷阱分布时,流过的电流是空间电荷限制电流<sup>[4]</sup>。对此我们还可以这样理解有机 EL 的发光过程,即有机 EL 器件是一种夹心式结构,如图 2-1 所示。

当把直流电压加到阳极和阴极之间时,在两极之间形成一个电位差,电流就会从阳极向有机层流过最后到达阴极,这个过程就会使发光层发光。从微观角度理解,电流在有机层流过的过程,可以理解为:空穴从阳极向有机层注入通过空穴传输层,电子从阴极注入通过电子传输层,当这两种电荷载流子在两个有机层界面相遇时形成电子-空穴对即激子,最后激子衰减以光的形式释放出能量。注意,这种辐射是无方向的,可以从透明阳极一侧辐射出来,也可以从透明阴极辐射出来,或者从两侧透明电极都辐射出来。

值得注意的是,在电流流过器件,正极与负极之间存在电压降时,呈现出明显的半导体整流效应,但就每一层几十纳米厚的有机薄膜来说,在未通电或在低电场情况下却是绝缘的<sup>[5]</sup>。尽管超薄的有机膜可以减少电阻,但在高场下却表现出半导体特性。

(a) 基本器件结构



(b) 发展的器件结构

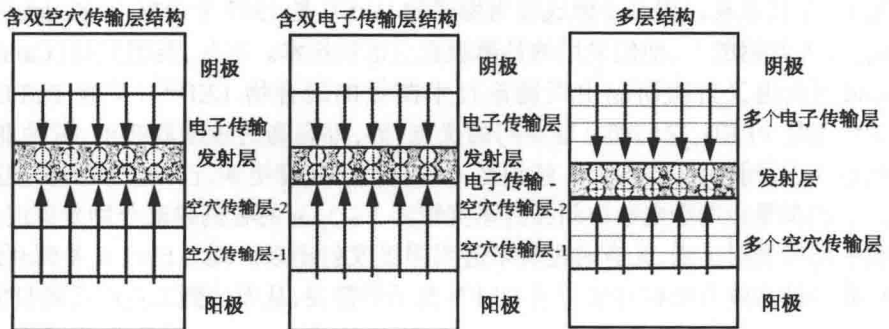


图 2-1 典型的有机 EL 器件结构

## 2.2 OLED 材料及器件制作

### 2.2.1 OLED 的材料分类

#### 1. 按 OLED 器件各功能层要求分类

用于 OLED 器件的各功能材料大致分为如下几类:

- (1)空穴注入材料;
- (2)空穴传输材料;
- (3)光发射材料;
- (4)电子传输材料;
- (5)电子注入材料;
- (6)ITO 表面修蚀材料。

器件中的无机材料有高功函数的透明阳极材料及低功函数的金属或金属合金阴极材料,作为 OLED 器件的外围材料,还有封装材料及除水剂材料等。

#### 2. 按有机化合物种类分类

对于有机功能材料,按化合物种类可分为以下几种:

- (1)有机碳氢化合物材料;
- (2)配体发光的金属配合物材料;
- (3)中心金属发光的稀土配合物材料;
- (4)三重态发光的重金属配合物材料;
- (5) $\pi$ -共轭和含有孤立发射团的聚合物材料等。

### 3. 按材料在有机膜中的作用分类

因为 OEL 器件的发光层材料有许多种类,发光层并非仅由一种材料构成,所以可以分为:

(1)基质发光材料 在器件中发光的仅是一种均质无定形薄膜<sup>[1]</sup>。

(2)荧光掺杂剂材料 单独形成的分子薄膜几乎不具有任何发光现象,只有分散到具有载流传输性能的基质材料中才能表现出明亮的发光,由它制成的荧光掺杂型 OLED 器件几乎都是电致荧光器件。

(3)磷光掺杂剂 它单独存在时也几乎不发光,分散在荧光性基质材料中才表现出强的磷光发射。

(4)聚合物发光材料 共轭聚合物一般可以自己单独成膜发光。另一类带孤立发射团的材料(如 PVK, poly cobarazole),一般作为可分散小分子的基质材料,由于它具有很好的空穴传输性能,目前被广泛地应用。

## 2.2.2 OLED 器件制作

有关 OLED 器件制作工艺已经有过较详细的介绍<sup>[6]</sup>,这里仅给出简单的描述:

### 1. 透明电极(ITO)表面电阻的选择及表面处理

透明电极的电阻率应尽量减低,这样可以防止在电极上的功耗,一般  $10 \sim 20 \Omega \cdot \text{m}^{-1}$  为宜。选择好 ITO 导电膜衬底材料(可以选导电玻璃,也可以是聚酯导电膜)要经几次超声清洗。洗净剂为去离子水、丙酮及三氯甲烷等。干燥处理过的 ITO 电极表面还要经过 UV 灯(中心波长 254 nm)或等离子体辉光处理,一方面可以除去残留的有机油迹以及污染,另一方面还可以提高 ITO 的功函数,从而可以增器件的空穴注入性能。

### 2. 有机和聚合物薄膜的形成

对有机小分子薄膜,一般采用高真空( $\sim 10^{-4}$  bar)下的气相沉积,基板一般不加热,蒸镀速度为  $0.2 \sim 0.4 \text{ nm/s}$ 。在 ITO 衬底上沉积次序为先是空穴注入层(又称阳极 buffer layer),之后沉积空穴传输层,有时在空穴传输层中也可以掺杂有机小分子掺杂剂,此时要采取双蒸发源共蒸。在此层上再蒸镀电子传输层,或者在形成空穴传输层之后再在上面形成分子掺杂共蒸镀膜,之后再蒸镀电子传输层。有时先在它上面蒸镀沉积一层空穴阻挡层,之后再镀上一层电子传输层,所有有机层形成完毕之后向上面沉积无机化合物电子注入层,有时也称之为阴极 buffer layer,再形成一层铝层或者不用形成这一层,直接形成 Mg:Ag 合金层。沉积的 LiF 层一般膜厚度很薄(仅几纳米厚),如果用蒸镀法形成 Mg:Ag 合金层,采用双源共蒸法形成 Mg:Ag 合金,比例一般为 10:1,而且蒸镀速度要比有机层快一些。金属层沉积之后有时还需要干燥氧化处理,使其形成平整表面,从而可以防止器件老化。这里需要注意的是在蒸镀有机膜各个层及后面的 LiF 或 Mg:Ag 合金层时,不

能破坏真空,以防空气中湿气及氧的污染。制备好的器件要在含干燥 Ar 或 N<sub>2</sub> 手套箱中用环氧树脂封装。

### 3. 有机聚合物器件的制作

由于聚合物材料不能采用真空蒸镀法成膜,一般采用溶液旋涂(浇铸)法,对于聚合物高清晰度矩阵显示器件,一般采用喷涂打印法制膜。在制膜过程中也都要在干燥的 Ar 或 N<sub>2</sub> 中操作,但金属电极一般需要更活泼的金属(如 Ca、Ba 等)。由于聚合物材料多半具有空穴导电特性,所以为了实现载流子的平衡注入,有时在聚合物层之上也要再镀一层具有电子传输特性的有机小分子层。

## 2.3 有机材料及器件性能表征

### 2.3.1 发光性能测量

#### 1. PL 性能

要想使获得的有机发光材料满足 OLED 器件需要,必须首先检测这些材料的 PL 发光强度及 PL 量子效率等光学特性,一般与同一光谱范围的已知发光效率及强度材料进行比较测量,甚至可以用肉眼简单观察其发光亮度就可以初步判断其是否适用于 OLED,如果在暗室中都很难观测到这材料的光致发光(激发源一般中心波长为 365 nm 的紫外灯),基本上不能制备出高效 OLED。

#### 2. EL 性能

与 PL 性能相比,要测量 EL 性能,必须首先制备出器件。正如在第一章中所述的那样,对于用有机小分子材料的器件更多地依赖于器件结构的设计,而要设计好已知材料的器件,必须事先知道这种材料的载流子传输性能。但由于受条件限制,不是在很多情况下都能做到,那就要选好常规的空穴传输材料二胺衍生物 TPD 或 NPB<sup>[1]</sup>(以后还要详述),制成结构为 ITO/TPD 或 NPB/新发光材料/Mg:Ag 的器件。如果在以 ITO 为正极的直流电压(5~15V)下有明显的发光,即可认定此材料具有电子传输性能;如果这种材料发光很弱,将其溶在常规有机溶剂氯仿中,在紫外灯照射下有足够的发光,这种材料可能成为掺杂剂材料。当然以上两种方法判断是否是单独成膜或掺杂剂发光材料还仅仅是初步的,要准确认定还要控制各个层的膜厚比或在溶液中的浓度。如果要判断是否具有空穴导电能力,只要将上述器件结构变为 ITO/新发光材料/Alq/Mg:Ag 即可。此时在向该器件施加直流电压时,如果 Alq 能发强绿光,一般可认定该材料是具有空穴传输能力的发光材料。

无论是 PL 还是 EL 测量,都采用荧光光谱仪。但 PL 一般要测量对应于发射光谱的激发光谱,所以仪器要复杂一些,用测量 PL 的光谱仪就可测量 EL 发光光谱,相对发光强度测量,只要把电激发下产生的发光与光谱仪入口狭缝即可。

#### 3. 材料的载流子传输性能

材料载流子传输性能测量一般采用飞行时间法(time-of-flight, TOF)<sup>[7]</sup>。TOF 技术需要把样品夹在两个电极之间,其中一侧是透明的,测量时要向它施加恒定电场。另一种

技术是用瞬间 EL 法<sup>[8]</sup>来探测的 OLED 的 EL,其中一种材料用做载流子传输层,测量时是把一个电压脉冲作为激发源,测量 EL 的延迟时间并把这一时间认为是载流子瞬间跨越时间,它横穿过载流子传输层。

#### 4. 器件金属/有机层间的界面测量

通常采用紫外光电子谱(UPS)和 X 射线光电子谱(XPS)技术来探测金属/有机界面特性<sup>[9]</sup>。测量方法是用光照射样品,对样品中光产生的电子的动力学能量分布进行分析,照射光子能量比较低,约 21.2 eV,采用 UPS 来测量有机材料的离化能和金属功函数。而 XPS 方法采用高能光子能量(1 keV)照射样品,用以在提供表面附近的元素成分有关化学键的精细信息。

#### 5. OLED 器件的电学特性

电流 - 电压和发光强度 - 电流特性一般采用辐照计及数字表测量,结构为:ITO/NPB(75 nm)/Alq(70 nm)/Mg:Ag 的器件的典型电流 - 电压和发光亮度 - 电流特性如图 2-2 所示。注意光发射所需电压与 Alq 厚度关系极大。

在描述 OLED 效率时,常把它分为量子效率( $\eta$ )和流明效率( $\eta_p$ ),前者是指发射光量子数与注入电荷载流子数之比,注意,量子效率是一个非常重要的量,它反映了有机电致发光的综合过程的结果。但流明效率是一个更为实用的技术指标,它表示了器件辐射光通量和消耗的电功率之比。有关 OLED 各种效率的关系变换等问题请参看文献[6]中的第 7 章。

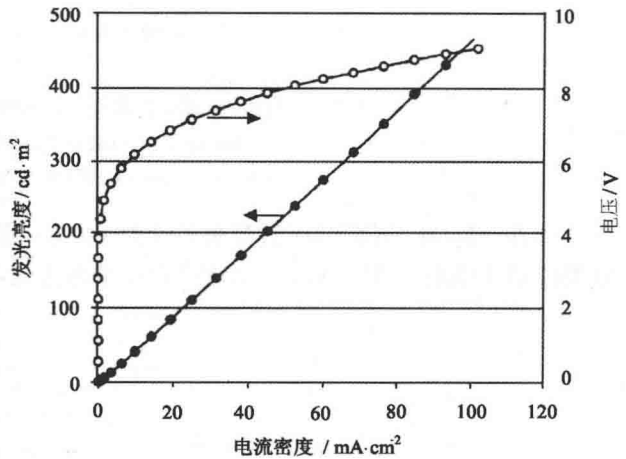


图 2-2 结构为 ITO/NPB(75 nm)/Alq(70 nm)/Mg:Ag 器件的发光亮度和工作电压与电流密度关系。

## 2.4 OLED 的工作机理

前面已经讨论过了 OLED 器件的结构,尽管有许多种,但基本上都是阳极与阴极之间夹着各种有机功能层(有时也采用无机薄膜)。在直流电压(Dc)驱动下空穴和电子分别从阳极和阴极向有机层中注入,产生激发态,最后通过辐射复合衰减而发光。与无机 LED 的主要区别在于 OLED 中载流子注入是空间电荷限制电流(SCLC)模式,产生的激发态—激子是分子激子。

有机薄膜的电子结构是基于孤立分子的最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占有分子轨道(LUMO)机制。每个分子间以弱的 Van der Waals(范德华)力相互作用。当电流向电极注入时,存在着 Schottky 热注入和隧穿注入两种机制,图示 2-3 示出了这两种注入机制的原理。还有一点,与无机 LED 不同的是 OLED 注入必须是在高场下进行。



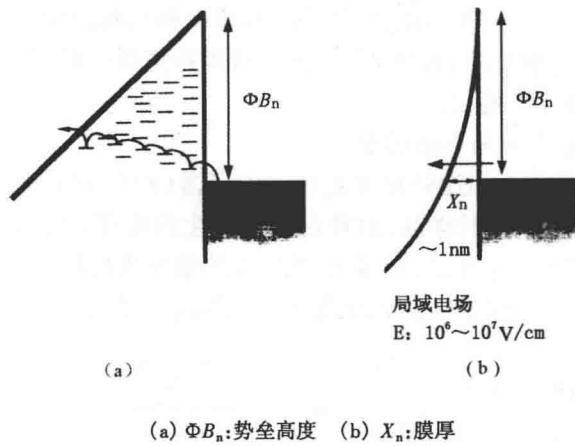


图 2-3 有机/金属电极界面处的两种载流子注入原理图  
 (a) Schottky 热注入(通过杂质和结构畸变);  
 (b) Fowler-Nordheim 隧穿注入(通过局部高场)

如在 Alq/Mg 界面的能量势垒估计为 1.0 eV, 要向如此高的能量势垒注入电流, 必须  
 在高电场下进行。图 2-4 所示原理图可以清晰地说明有关载流子注入、复合等过程。

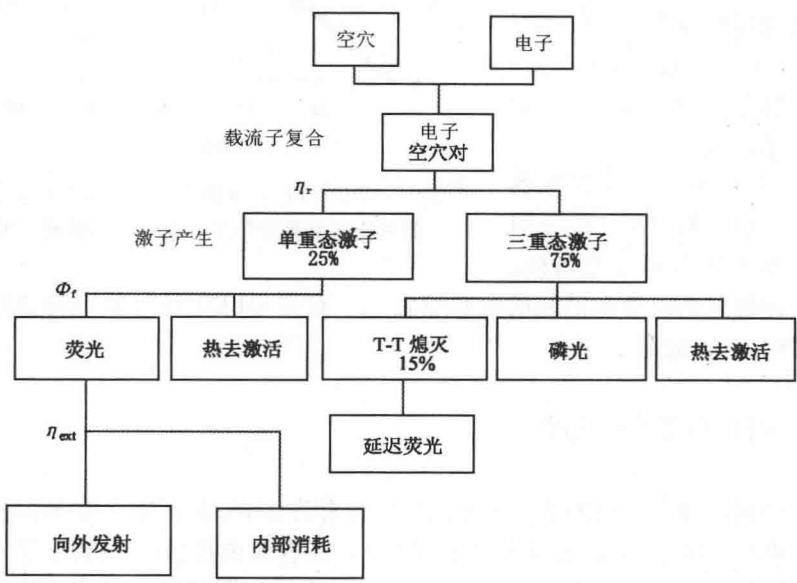


图 2-4 OLED 的电荷载流子复合, 分子激子产生, 发射以及向外发射过程的原理

参考文献

[1] Tang C W and VanSlyke S A, 1987. Organic electro luminescent diodes, Appl Phys Lett, 51(8):913.  
 [2] Burroughs's J H, Bradly D D C, Broun A R, Marks R N, Friend R H, Burn P L, and Holmes A B. 1990, Nature, 7:347