

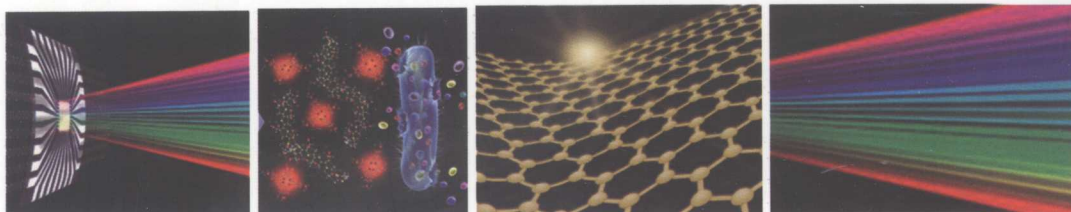


光电信息科学与工程系列教材

有机光电子技术

ORGANIC OPTOELECTRONIC TECHNOLOGY

文尚胜 黄文波 兰林锋 编著
王丹 覃东欢 彭俊彪



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

光电信息科学与工程系列教材

有机光电子技术

ORGANIC OPTOELECTRONIC TECHNOLOGY

文尚胜 黄文波 兰林锋
王丹 覃东欢 彭俊彪 编著



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

内容简介

本书系统地介绍了有机光电子技术的概况、有机光电材料基础、有机半导体物理基础、有机发光二极管技术、有机薄膜晶体管技术、有机光伏电池技术、有机半导体照明技术、AMOLED 显示技术、有机光电子表征技术,以及有机半导体激光器、有机半导体传感器、有机光波导器件、有机光开关等。

本书可作为高等学校光电信息科学与工程、工程光学、半导体器件物理、应用物理、微电子物理、材料科学与工程等相关专业本科生、研究生的教材,也可供相关专业科技人员、工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机光电子技术/文尚胜,等编著. —广州:华南理工大学出版社,2013.8
(光电信息科学与工程系列教材)
ISBN 978-7-5623-4144-4

I. ①有… II. ①文… III. ①光电子技术—教材 IV. ①TN2

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第019401号



有机光电子技术

文尚胜 黄文波 兰林锋 王丹 覃东欢 彭俊彪 编著

出版人:韩中伟

出版发行:华南理工大学出版社

(广州五山华南理工大学17号楼,邮编510640)

http://www.scutpress.com.cn E-mail: scutc13@scut.edu.cn

营销部电话:020-87113487 87111048(传真)

责任编辑:兰新文

印刷者:广东省农垦总局印刷厂

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:14.25 字数:360千

版次:2013年8月第1版 2013年8月第1次印刷

印数:1~1000册

定价:30.00元

版权所有 盗版必究 印装差错 负责调换

前 言

20 世纪末, 有机材料是绝缘体的传统观念被颠覆, 且由于其具有制备成本低、种类和结构多样、性能可通过结构设计来调制、制备合成工艺简单、易于大面积制备及可用于柔性电子器件等特点而受到广泛关注。有机材料作为活性组分在各类光电器件中的应用, 使得有机材料科学、光电子科学以及信息科学高度交叉并相互促进发展, 由此诞生了一门新兴学科——有机光电子学。

有机光电子学是目前备受瞩目的研究及产业化热点领域。基于活性有机薄膜材料的器件, 如 AMOLED 显示屏, 具有高效率、高亮度、宽视角、超轻便等特点, 被誉为继液晶显示器之后梦幻般的平板显示器。随着可以弯曲折叠柔性光电子器件的问世, 其便携、轻质的独特性能, 将使其展现出更广阔的应用前景。

由于有机光电子产业刚刚兴起, 我国只有极少数大专院校开设了相关的技术课程。目前市面上关于有机光电子技术的教材较少, 特别是集有机光电子基础理论知识、有机光电子器件制备及检测于一体的教材难得一见。因此, 一本覆盖面广、简洁易懂、全面系统介绍理论基础且不失实操性的有机光电子技术教材, 是学生学好有机光电子课程的基石, 也是企业技术人员、管理人员和有机光电子从业人员的工具书。编者根据自己多年从事有机光电子技术研究和教学的经验, 编写了这本教材。

出于行文简洁的考虑和限于教材的篇幅, 书中未将参考文献详细标注, 恳请读者及有关作者原谅。

李祥、田立新、黄伟明、陈建龙、肖箫等 5 位硕士生参加了部分章节的编写工作, 华南理工大学出版社对本书的出版给予了大力支持, 谨在此一并表示衷心感谢。

限于作者的水平和经验, 书中存在的疏漏和错误恳请广大读者批评指正。

编者

2013 年 7 月

于华南理工大学

目 录

1 绪论	(1)
1.1 有机光电子技术发展历程	(1)
1.1.1 有机发光二极管发展历程	(3)
1.1.2 有机场效应晶体管发展历程	(4)
1.1.3 有机光伏器件发展历程	(6)
1.2 有机光电子技术发展现状	(8)
1.2.1 OLED 方面的技术发展现状	(8)
1.2.2 有机光伏方面的技术发展现状	(10)
1.2.3 有机场效应晶体管发展现状	(10)
1.3 有机光电子技术发展展望	(12)
1.3.1 有机发光二极管的发展展望	(12)
1.3.2 有机太阳能电池发展展望	(13)
1.3.3 有机场效应晶体管的发展展望	(13)
2 有机光电子材料基础	(15)
2.1 概述	(15)
2.2 有机光伏电池材料	(15)
2.2.1 主链型 D-A 结构聚合物	(16)
2.3 有机电致发光材料	(23)
2.3.1 PPV 及其衍生物	(24)
2.3.2 PTs 及其衍生物	(25)
2.3.3 PPPs 及其衍生物	(26)
2.3.4 PCz 及其衍生物	(26)
2.3.5 聚芴类衍生物	(27)
2.4 有机界面/传输材料	(28)
2.4.1 阴极有机界面材料	(29)
2.4.2 阳极有机界面/传输材料	(30)
2.5 其他有机光电子材料	(30)
2.6 有机光电聚合物、小分子的主要合成方法	(32)
2.6.1 化学氧化聚合法	(32)
2.6.2 Yamamoto 聚合法	(33)
2.6.3 格式试剂聚合法	(33)
2.6.4 锌试剂聚合法	(34)

2.6.5	Suzuki 聚合反应	(34)
2.6.6	Stille 聚合反应	(36)
2.6.7	直接聚合反应	(37)
3	有机半导体物理基础	(38)
3.1	有机半导体与无机半导体的比较	(38)
3.2	分子内光激发态及其衰变过程	(40)
3.2.1	基态和激发态	(40)
3.2.2	激发态的衰变	(40)
3.2.3	单线态和三线态	(41)
3.2.4	激基复合物 (exciplex) 与激基缔合物 (excimer)	(42)
3.3	有机半导体中与光/能量相关的概念	(43)
3.3.1	激子的产生	(43)
3.3.2	激子的分类	(43)
3.3.3	激子输运——Förster 能量传递/转移和 Dexter 能量传递/转移	(45)
3.3.4	激子的扩散	(46)
3.4	载流子的产生和输运	(46)
3.4.1	载流子的产生	(47)
3.4.2	载流子的输运	(50)
3.5	有机半导体的能级及界面效应	(52)
3.5.1	有机半导体的能级	(52)
3.5.2	真空能级	(52)
3.5.3	有机层能带的弯曲	(53)
4	有机发光二极管制备技术	(54)
4.1	有机发光二极管发光原理与器件结构	(54)
4.1.1	有机发光二极管的发光原理	(54)
4.1.2	有机发光二极管的器件结构	(55)
4.2	有机发光二极管的彩色化技术	(57)
4.2.1	RGB 像素独立发光	(57)
4.2.2	光色转换	(57)
4.2.3	彩色滤光膜	(57)
4.3	超净室基础知识	(58)
4.3.1	超净室简介	(58)
4.3.2	超净室的主要组成单元	(58)
4.4	有机发光二极管制备技术	(59)
4.4.1	真空镀膜技术	(59)
4.4.2	旋转涂覆技术	(65)
4.4.3	喷墨打印技术	(65)
4.4.4	卷对卷 (roll to roll) 技术	(67)

4.5 有机发光二极管其他制备技术	(68)
4.5.1 基板表面处理技术	(68)
4.5.2 封装技术	(69)
4.6 有机发光二极管制备过程实例	(69)
4.6.1 聚合物光电器件制备的一般流程	(70)
4.6.2 ITO 玻璃基片表面的清洗	(70)
4.6.3 旋涂 PEDOT 空穴传输层和聚合物活性层	(71)
4.6.4 蒸镀金属电极	(72)
4.6.5 器件封装	(72)
5 有机薄膜晶体管技术	(73)
5.1 晶体管及其发展历史	(73)
5.2 有机薄膜晶体管的基本原理与器件结构	(74)
5.2.1 有机薄膜晶体管的基本原理	(74)
5.2.2 有机薄膜晶体管的结构	(76)
5.2.3 有机薄膜晶体管的基本参数	(77)
5.3 有机半导体材料	(80)
5.3.1 有机半导体材料的电荷传输模型	(80)
5.3.2 有机半导体材料的分类	(81)
5.3.3 有机小分子半导体材料	(81)
5.3.4 聚合物半导体材料	(83)
5.4 有机薄膜晶体管的栅绝缘层和界面工程	(85)
5.4.1 栅绝缘层对有机薄膜晶体管性能的影响	(85)
5.4.2 无机绝缘材料	(86)
5.4.3 聚合物绝缘材料	(88)
5.4.4 自组装的绝缘层材料	(88)
5.4.5 界面工程	(90)
5.5 有机薄膜晶体管的制备方法与应用	(93)
5.5.1 有机薄膜晶体管的制备方法	(93)
5.5.2 有机薄膜晶体管的应用	(94)
5.6 有机薄膜晶体管制备过程实例	(94)
6 有机光伏电池原理及制备技术	(96)
6.1 概述	(96)
6.2 有机光伏电池的器件结构	(96)
6.3 有机光伏电池原理	(97)
6.3.1 p-n 结基础	(97)
6.3.2 异质结	(99)
6.3.3 太阳能电池基础	(100)
6.4 高效有机光伏电池的关键技术	(107)

6.5	有机光伏电池的制备技术	(108)
6.5.1	旋涂法	(108)
6.5.2	真空蒸镀法	(111)
6.5.3	喷雾法	(111)
6.5.4	卷对卷 (roll to roll) 印刷法	(112)
6.6	有机光伏电池制备过程实例	(114)
7	有机半导体照明技术	(116)
7.1	有机半导体照明的优势	(116)
7.2	白光 OLED 照明技术的发展现状	(119)
7.3	白光 OLED 照明器件的参数	(120)
7.4	白光 OLED 的基本原理与器件结构	(121)
7.4.1	白光的获得	(121)
7.4.2	白光 OLED 器件结构	(122)
7.4.3	OLED 显示与照明的比较	(123)
7.5	有机发光器件的光取出技术	(124)
7.5.1	有机发光器件的光辐射模式	(124)
7.5.2	提高 OLED 光取出效率的方法	(125)
7.6	OLED 照明目前存在的主要问题	(127)
8	AMOLED 显示技术	(129)
8.1	概述	(129)
8.2	AMOLED 显示的主要技术参数	(130)
8.2.1	尺寸 (Display Size)	(130)
8.2.2	分辨率 (Resolution)	(131)
8.2.3	像素密度 (Pixel Density)	(131)
8.2.4	像素间距 (Pixel Pitch)	(131)
8.2.5	开口率 (Aperture Ratio)	(131)
8.2.6	亮度 (Brightness)	(132)
8.2.7	对比度 (Contrast Ratio)	(132)
8.3	AMOLED 显示的背板技术	(132)
8.3.1	非晶硅 TFT 技术	(132)
8.3.2	低温多晶硅 TFT 技术	(133)
8.3.3	微晶硅 TFT 技术	(133)
8.3.4	OTFT 技术	(133)
8.3.5	氧化物 TFT 技术	(134)
8.4	AMOLED 显示的制备技术	(134)
8.4.1	TFT 背板的制备技术	(134)
8.4.2	OLED 发光部分的制备	(136)
8.5	柔性 AMOLED 显示技术	(138)

8.6	透明 AMOLED 显示技术	(140)
8.7	3D AMOLED 显示技术	(141)
8.8	AMOLED 显示目前存在的主要问题	(142)
9	有机光电器件表征技术	(143)
9.1	有机光电子材料的表征技术	(143)
9.1.1	核磁共振技术	(143)
9.1.2	分子量测试技术	(144)
9.1.3	电化学技术	(144)
9.1.4	X 射线衍射技术	(145)
9.1.5	热重分析技术	(146)
9.2	有机光电器件表征的基本参数	(146)
9.2.1	发光强度	(146)
9.2.2	光通量	(147)
9.2.3	亮度	(147)
9.2.4	照度	(147)
9.2.5	光伏器件的主要指标	(148)
9.3	光谱表征技术	(148)
9.3.1	吸收光谱	(148)
9.3.2	发射光谱	(150)
9.3.3	瞬态光谱	(153)
9.4	色度表征技术	(156)
9.4.1	三基色原理	(156)
9.4.2	色度坐标	(157)
9.4.3	RGB 色度图	(158)
9.4.4	XYZ 色度图	(159)
9.5	形貌表征技术	(161)
9.5.1	台阶仪	(162)
9.5.2	原子力显微镜	(163)
9.5.3	椭偏仪	(167)
9.6	其他表征技术	(170)
9.6.1	迁移率	(170)
9.6.2	效率表征技术	(173)
9.6.3	阻抗分析	(175)
9.6.4	表面功函数测试	(179)
9.6.5	有机发光二极管内建电势的测量	(180)
9.6.6	光伏器件表征技术	(182)
10	其他应用技术简介	(185)
10.1	有机半导体激光器 (Organic Semiconductor Lasers) 技术	(185)

10.1.1	半导体激光器的工作原理	(185)
10.1.2	有机半导体激光材料	(186)
10.1.3	有机半导体激光器结构	(187)
10.1.4	有机半导体激光器展望	(190)
10.2	有机半导体传感器技术	(191)
10.2.1	有机薄膜晶体管传感器研究进展	(192)
10.3	有机光波导器件	(192)
10.3.1	有机聚合物光波导器件	(193)
10.3.2	制作有机聚合物光波导的主要技术	(196)
10.4	有机光开关技术	(197)
10.4.1	光开关简介	(197)
10.4.2	有机全光开关	(198)
10.4.3	有机热光开关	(200)
10.4.4	其他有机光开关	(201)
10.4.5	有机光开关展望	(201)
参考文献		(203)

1 绪论

引言

本章回顾了有机材料、有机电子器件的发展历程,简要介绍了有机电子器件的特性及潜在应用,为后面章节介绍有机半导体物理及各种有机半导体器件的制备技术提供背景介绍。

首先,回顾了有机电子材料从不为人所知到成为研究热点的发展历史,同时引出了有机发光二极管的发展应用所经过的四大阶段、各代有机场效应晶体管的概况及其优点和有机太阳能电池中“肖特基型”、异质结型、混合异质结型的比较。接着,提纲挈领地介绍了有机发光、有机光伏、有机场效应晶体管等器件的技术发展现状。最后,简单地指出了这些有机器件在发展上面临的困难及发展展望。

1.1 有机光电子技术发展历程

有机材料是绝缘体的传统观念在 20 世纪末已经被颠覆。在 20 世纪 40 年代左右,相关科学家发现了有机半导体,30 年后又发现了有机导体,80 年代有机超导体 (superconductor) 也被发现,90 年代发现了有机铁磁体 (organic ferromagnet)。而诺贝尔奖作为现代科学发展史的重要指标,同样也见证了有机光电子学令人鼓舞的发展脉络:2000 年诺贝尔化学奖获得者黑格尔、麦克德尔米德、白川英树等人因为发现了导电聚合物被授予诺贝尔化学奖,开拓了有机光电子学的新时代;而在有机光电子学的另一个领域,来自英国曼彻斯特大学的科学家安德烈盖姆等因在石墨烯方面的开创性实验而获得了 2010 年的诺贝尔物理学奖。这 10 年来的两次诺贝尔奖见证了历史,也记载着有机光电子学从热点转为焦点,从基础研究走向技术创新、产业化开发,为人类文明与科学技术的进步做出日益突出的贡献。

近年来,有机光电子材料及其在信息领域的应用成为一个崭新的科研方向,它融合了化学、材料、物理以及电子等学科,并逐渐形成一个新兴的行业——有机光电子产业。与此同时一门新兴的交叉学科——有机光电子学也孕育而生。有机光电子学基础理论的研究和有机光电子产业的开发是化学研究和前沿交叉学科的一个“革命性”发展,成为目前国际上备受关注的热点。在各种光电子器件中,诸如场效应晶体管、太阳能电池、电致发光等,有机材料都有很好的应用并被证明有广阔的应用前景。通常化学家们专注于功能性有机光电材料;物理及材料学家们最感兴趣的是器件物理;面向产业的研究则比较关注性能优异器件的实际应用。但在实际研究中,以上的方方面面相互交叉,互相促进又互相制

约。因此对材料、器件、物理等领域的全面理解和掌握,对有机光电子学的发展十分重要。

十几年来,在基于传统无机半导体的电子材料和器件不断发展成熟和广泛应用后,人们对有机材料的光、电、磁性质的认识进一步深入,有机材料在电子器件等方面的研究和应用逐步得到国内外学术界及产业界的关注。目前,虽然基于无机半导体的微纳电子技术(micronanoelectronic technology)可以制造出绝大多数常见电子器件,但是,该类电子器件仍存在许多缺点,比如在元件微型化方面存在理论和技术极限,包括目前基于无机半导体的元件尺寸已经趋近理论极限,可应用于电子器件的无机半导体种类太少,不能直接应用于生物体系等。

有机材料在这些方面却显示出优越性。有机光电子材料由于具有制备成本低、种类和结构多样、性能可通过结构设计来调制、制备合成工艺简单、易于大面积制备及可用于柔性电子器件等特点受到广泛关注。研究发现,有机材料对光、电、热、化学等不同的驱动因子可表现出不同应用价值的新特性,而且这些特性与有机材料的分子结构密切相关。通过对有机分子的设计和裁剪,可得到成千上万种有预期功能的有机材料。例如,作为静电防护、电磁辐射防护或者消除阳光的导电聚合物材料;应用于场效应晶体管等各类电子器件的有机半导体材料;应用于显示的有机电致发光材料、液晶材料等;应用于能量存储的太阳能电池材料;应用于信息存储的光热材料、光折变材料、光色互变材料;应用于信息处理的电光材料;应用于信息传输的光纤和光导材料,等等。综上所述,有机材料作为活性组分在各类光电器件中的应用,使得有机材料科学、光电子科学以及信息科学高度交叉并相互促进发展,由此诞生了一门新兴学科——有机光电子学。

有机光电子学最初的研究目的主要是集中于传统无机半导体材料不能实现的新型应用以及各种廉价应用。随着理论研究的深入,新型材料和器件结构的涌现,基于有机薄膜的器件,如有机电致发光、有机太阳能电池、有机场效应晶体管等,也部分地出现挑战传统无机半导体器件的性能。研究发现,通过制备工艺的改善和器件结构的优化,有机半导体材料的载流子迁移率近年来一直处于上升的趋势。例如通过器件工艺优化,并五苯的空穴迁移率已经超过了非晶硅。非晶硅加工是目前主动式液晶显示中基板驱动的主要技术,也是各种大面积半导体器件中的主流材料,目前位居全球电子材料市场第二位,仅次于晶体硅,但远远高于诸如砷化镓和氮化镓等无机半导体材料。因此,如果有机电子材料的薄膜制备可以获得很好的重复性,并且器件大面积制备工艺成熟、价格低廉、寿命可以接受的话,有机光电子材料一定会替代目前相对昂贵的非晶硅技术。

有机光电子学是目前备受瞩目的研究及开发领域,同时也在飞速发展。基于活性有机薄膜材料的器件,如最有名的有机发光电子显示屏,已经进入了市场,它具有高效率、高亮度、宽视角、超轻便等特点;有机薄膜晶体管和有机光伏器件的研究也取得了较大的进展。目前,有机光电子学正开始大举进入商业领域,可以预计在不久的将来,随着新一代超低成本、轻便灵活甚至柔性的光电子器件的问世,部分基于硅等传统半导体材料的相对昂贵的组件将被取代,而基于有机半导体薄膜材料的光电子学将成为新的研究和应用热点,展现出更广阔的发展前景。

有机电子学涉及有机导体和超导体、有机半导体、有机绝缘体等方面的研究;然而真正快速发展,并迅速形成产业化的有机电子学研究是有机半导体材料的设计和制备。有机

半导体材料和器件的应用研究是有机电子学研究的一个重要分支,世界上著名的科研机构如贝尔实验室、卡文迪许实验室,以及一些世界著名的大公司如柯达、索尼、三星、东芝等都投入了大量精力和资金用于有机半导体材料和器件的研究与产业化。目前有机光电在有机发光二极管、场效应晶体管、有机光伏等方面取得了令人瞩目的成就,以下将对这几方面的发展历程详细介绍。

1.1.1 有机发光二极管发展历程

OLED 是英文 Organic Light-Emitting Diode 的缩写,翻译为有机发光二极管。事实上这种发光原理早在 1936 年就被人们所发现,但直到 1987 年柯达公司推出了 OLED 双层器件, OLED 才作为一种可商业化和性能优异的平板显示技术而引起人们的重视。目前,全球已经有 100 多家研究单位和企业投入到 OLED 的研发和生产中,包括目前市场上的显示巨头,如三星、LG、飞利浦、索尼等公司。整体上讲, OLED 的产业化目前已经开始,其中单色、多色和彩色器件已经达到批量生产水平,大尺寸全彩色器件目前尚处在研究开发阶段。

1963 年, PoPe 等人以电解质溶液 (Electrolyte solution) 为电极,在蒽 (Anthracene) 单晶的两侧加 400 V 直流电压时,观察到了蒽的蓝色 EL (Electroluminescence, 电致发光)。1973 年, Vityuk 等人以真空沉积的蒽薄膜替代了单晶;1982 年, Vincett 等人使用铝和金作为阴极和阳极、0.6 μm 的蒽薄膜作为发光层制作了有机 EL 器件,驱动电压大大降低 (30 V 左右),但这时的器件寿命还很短,发光效率还很低。

真正使有机 EL 获得划时代的发展是在 20 世纪 80 年代。1987 年美国 Eastman Kodak 公司的 Tang 等人以空穴传输效果较好的芳香二胺作为空穴传输层 (hole transport layer, HTL)、8-羟基喹啉铝作为发光层 (emission layer)、透明的 ITO (Indium Tin Oxides, 铟锡氧化物) 导电膜和镁银合金分别作为阳极和阴极,制作了有机发光二极管 (OLED),该器件为双层薄膜夹心式结构,发绿光,其驱动电压低于 10 V,发光效率 (luminescence efficiency) 为 1.5 lm/W,发光亮度高达 1000 cd/m²。这种超薄平板器件以其高亮度、高效率 and 低驱动电压等优点引起了人们的极大关注。随后,日本九州大学的 Adachi 等人在器件中引入了电子传输层做成了 3 层夹心结构,进一步降低了驱动电压并提高了器件的发光效率。

1990 年,英国剑桥大学的 Bradley 等人首次用聚合物材料聚对苯乙炔 (PPV) 薄膜作为发光层制作了单层薄膜夹心式聚合物电致发光器件,器件的开启电压 (Threshold Voltage) 为 14 V,得到了明亮的黄绿光,内量子效率 (internal quantum efficiency) 约为 0.05%。美国加利福尼亚大学 A. J. Heeger 等进一步研究了基于 MEH-PPV 发光材料的 OLED 器件,随后便出现了一系列利用 PPV 衍生物及其他聚合物制成的电致发光器件。除 ITO 玻璃基板外, G. Gustafsson 等还提出了基于卷曲和折叠的柔性衬底的聚合物 OLED,其驱动电压仅为 2~3 V,量子效率达到了 1%。聚合物 OLED 的出现及其发展标志着有机电致发光器件的研究进入了新的阶段。

近年来,上海大学张志林、蒋学茵等在多色有机薄膜电致发光器件和白色电致发光器件方面的研究取得了一定的成绩。吉林大学、中国科学院长春光机与物理研究所在有机/

聚合物电致发光器件及稀土掺杂的有机电致发光器件方面做了很多有益的工作。清华大学、华南理工大学、浙江大学等著名学府也加入了有机电致发光器件这一研究行列。

随着研究的不断深入,产品化的有机发光显示器件不断涌现。1997年,日本 Idemitsu Kosan 公司成功研制了灰度级为 256、分辨率为 240×960 以及 60 帧/s、3 cm 的单色视频显示器以及红绿蓝 (RGB) 多色有机电致发光显示器。同年,日本 Pioneer Electronics 公司生产出第一个商品化的 OLED 产品,即汽车通信信息系统仪表;随后,该公司又推出无源矩阵驱动、可显示视频图像的彩色 OLED 显示屏,这种高清晰显示器所显示的图像几乎可以和传统的阴极射线显示器相媲美。美国 Eastman Kodak 公司与日本 Sanyo 公司合作,采用低温多晶硅薄膜晶体管驱动制作出 OLED 显示器,该器件仅有 1 个硬币那么厚。此外,Philips 公司、Uniax 公司以及德国 Covin 公司也分别研制出高效率、高亮度、长寿命的有机 OLED 显示器。

整体上看 OLED 的发展应用大致可以分为 4 个阶段。

(1) 1997—2001 年, OLED 的试验阶段。这一时期 OLED 开始逐渐走出实验室,主要应用于汽车音响面板、PDA (Personal Digital Assistant, 掌上电脑) 及手机方面。但产品很有限,产品规格少,均为无源驱动,单色或区域彩色,很大程度上带有试验和试销的性质,2001 年 OLED 的全球销售额仅约为 1.5 亿美元。

(2) 2002—2005 年, OLED 的成长阶段。这一时期人们开始逐渐接触到更多带有 OLED 的产品,例如车载显示器、PDA、手机、数码相机、DC、头戴显示器等。但主要以 10 英寸以下的小面板为主,10 英寸以上的面板也开始投入使用。

(3) 2005—2010 年, OLED 开始走向一个成熟化的阶段。这种成熟化更会加速,包括技术、市场,都将在市场的带动下突飞猛进。中小尺寸 OLED 技术将进一步成熟,产业将得到迅速发展。大尺寸 OLED 也将全面突破工艺生产技术,进入产业化。

(4) 2010 年之后, OLED 进入高速发展期。OLED 将在 5~10 年与 TFT-LED 持平甚至市场表现优于 TFT-LCD。据 DisplaySearch 的最新研究数据显示,2008 年全球 OLED 面板产业整体营业收入达 6 亿美元,预计到 2016 年将大幅增长到 71 亿美元,年复合成长率达 36%。

1.1.2 有机场效应晶体管发展历程

由 K. Braun 在 1897 年提出的阴极射线管 (Cathode Ray Tube, CRT) 和 1904 年 A. Fleming 提出的真空整流器 (Vacuum Diode, 真空二极管) 是电子器件及其应用开始的划时代标志。之后问世的由 3 个电极组成的真空三极管,可以将整流器转化成为放大器,这使无线通信以及远程电话成为可能。这些在真空条件下使用电子进行工作的各种电子器件,统称为电子管。相应的,使用电子管作为电子产品中主要元器件的时代,称为电子管时代。虽然电子管具有功率大、噪音低的优势,但是随着应用的发展,电子管的诸多缺点,如易碎、启动慢、寿命短、功耗大、不能小型化、热量产生多等缺点逐步暴露出来。

无机半导体晶体的出现,引发了电子工业的一场巨大革命,使人类进入固体电子时代。该元器件在电子产品中的应用及其发展使集成电路成为可能,使电子元器件小型化成为趋势。这个阶段电子产品的主要特征:①以固体器件取代了真空器件;②工作介质由真

空中电子变为固体中正负载流子。开创性的工作包括 J. E. Lilienfeld 于 1930 年在他的一篇专利中提出的场效应晶体管 (field-effect transistor) 概念、由诺贝尔奖得主 J. Bardeen 和 W. H. Brattain 于 1947 年提出的点接触式晶体管、1948 年 W. Shockley 提出的双极晶体管。它们的区别在于点接触式晶体管依靠电流的变化来控制器件输出电流, 器件的主要结构包括基极 (base)、发射极 (emitter) 和集电极 (collector); 而场效应晶体管是以电场的变化来控制器件电流输出, 主要包括栅极 (gate)、源极 (source) 和漏极 (drain)。其结构有两种类型, 即底栅式结构 (bottom-gate structure) 和顶栅式结构 (top-gate structure)。点接触式晶体管取代真空三极管, 虽然克服了电子器件耗能和体积巨大等缺点, 但该器件有高温下失效的致命缺点。尽管场效应晶体管的概念很早被提出, 但实现这一概念的器件结构却不够清晰, 性能适宜的活性材料也不易满足, 因此场效应晶体管的真正应用晚于其他固体器件。随着对硅半导体材料认识的提高, 场效应晶体管器件结构才逐渐得以实现, 其性能与制备工艺也日益完善, 终于在 20 世纪 60 年代初真正走向应用, 并逐步取代了点接触式晶体管。场效应晶体管主要的特点是噪音低、稳定性好、易实现微型化。

第一代可应用的场效应晶体管是基于单晶硅的金属-氧化物-半导体场效应晶体管 (Metal-oxide-semiconductor Field Effect Transistor, MOSFET)。D. Kahng 和 M. M. Atalla (Bell 实验室) 于 1960 年制造出第一个 MOSFET。MOSFET 在现代记忆元件、集成电路以及计算机的微处理器中都有重要的应用。例如, MOSFET 可用于数字电路与逻辑电路中的加法器、转移器、算法逻辑单元以及用于构造序列逻辑线路等。将传输电子的 MOSFET (NMOS) 与传输空穴的 MOSFET (PMOS) 结合起来制作在同一块晶片上, 就构成了互补型金属氧化物半导体场效应晶体管 (Complementary Metallic Oxide Semiconductor Field Effect Transistor), 它是各类逻辑电路的基本单元。CMOS (Complementary Metallic Oxide Semiconductor) 器件在电子产品中的应用, 使电路中元器件的尺寸变小、稳定性提高、功耗降低、噪音减少。目前, 场效应晶体管是电子工业中最重要的控件, 每年大约需要 10^{19} 个。其中, 大约 99% 都是基于单晶硅片的 MOSFET。虽然单晶硅是在 FET (Field Effect Transistor, 场效应晶体管) 等微电子产品中应用最广泛的材料, 但是单晶硅片比较昂贵、非常易碎, 同时不适合大面积应用。因此, 人们逐渐尝试用氢化非晶硅 (a-Si:H) 和多晶硅 (p-Si) 薄膜来代替单晶硅。这些薄膜场效应晶体管的研究始于 20 世纪六七十年代, 目前非晶硅场效应晶体管已经被广泛地应用于主动式的液晶显示中。

鉴于人们对电子产品小型化、微型化的持续需求, 场效应晶体管的尺寸也在不断缩小。20 世纪 70 年代最初应用于微处理器中的场效应晶体管, 导电沟道 (conductive channel) 长度为 $10\ \mu\text{m}$; 而目前 64 位多核处理器中场效应晶体管的沟道长度仅为 $35\ \text{nm}$ 。但是, 发展到纳米尺寸的场效应晶体管, 再进一步的微型化就非常困难并且价格昂贵。例如, 如果栅极介电层的厚度降低到 $2\ \text{nm}$ 以下, 由量子力学隧穿引起的电流泄漏将达到 $1\ \text{A}/\text{cm}^2$, 使器件的关状态产生严重问题, 诸如能量损耗、热量产生等。通过使用高介电常数的金属氧化物, 采用沉积方法制备的绝缘层, 可以缓解电流泄漏的问题。但是, 由于沉积介电层可导致界面缺陷以及电子散射, 使得器件中载流子的迁移率下降。为了使场效应晶体管尺寸进一步微型化, 必须寻找新型的场效应晶体管活性材料。

基于有机聚合物和小分子的有机场效应晶体管 OFET (Organic Field Effect Transistor)

出现于 20 世纪 80 年代。1982 年, 聚乙炔作为半导体材料被引入 MOSFET 场效应晶体管器件中。该器件以聚硅烷为介电层, 以铝和金为栅极和源极/漏极, 以耗尽模式工作。虽然仅仅表现出百分之几的电流调制能力, 且器件可引出的电流很小, 却展示了有机半导体材料应用于场效应晶体管的可能性。1986 年报道的基于聚噻吩半导体材料的场效应晶体管, 是最早有明显引出电流的 OFET。由于该器件中的聚噻吩是利用原位聚合的方式直接制备在衬底上, 没有大面积生产的优势。随后, 1988 年报道的以可溶性聚噻吩通过溶液方法制备的 OFET, 向人们展示了基于有机材料的场效应晶体管的廉价制备优势。继而小分子及共轭齐聚物的 OFET 也被成功地研制出来。1990 年, 科学家报道了几乎全部由有机材料组成的 OFET, 其中唯一使用无机材料的是电极。在 2000 年 Science 上报道的、以噻吩与茱双嵌段形成的可溶性共聚物为半导体层的 OFET, 就是全有机的 OFET 器件。它是以柔性聚酰亚胺作为衬底, 分别以 PVP (poly vinylphenol)、PEDOT: PSS (poly (3, 4-ethylenedioxy-thiophene) doped with polystyrene sulfonic) 作为介电绝缘体、栅极/源电极/漏电极。随着研究的深入, 基于小分子和聚合物的 OFET 器件性能都有所提高, 尤其是小分子器件, 其载流子迁移率已经接近甚至超过非晶硅, 离各种应用越来越近, 因此这方面的研究及应用开发慢慢成为国际热点。

基于有机材料的优点, 诸如廉价、性能易于调制、加工工艺简单、可制备于柔性衬底上等, 将有机材料引入场效应晶体管, 有望制备出廉价或者具有良好柔韧性的电子元器件。因此, 人们对 OFET 的深入研究, 并不是为了直接取代基于硅技术的无机场效应晶体管, 而是对它的扩充和加强, 尤其是在非硅衬底上的电路集成方面。例如, 由于 OFET 中的活性材料可以在接近室温的条件下制备及图案化, 这些元器件可用于柔性的或者可拉伸的塑料衬底上。由此, 打开了许多新的应用领域, 诸如可卷曲显示 (如电子书籍)、人类皮肤模型等。其他的潜在应用包括低端的无线射频标签识别 (RFID)、主动式显示驱动、基于场效应晶体管的痕量物质和气体传感器件、机械传感、光检测、光电流检测等。另外, 基于场效应晶体管的聚集模式, 类似于非晶硅迁移率的获得方式, OFETs 还可作为分析有机材料中载流子迁移率大小的工具。

1.1.3 有机光伏器件发展历程

有机太阳能电池这个概念貌似很新, 但其实它的历史也不短——跟硅基太阳能电池的历史差不多。第一个硅基太阳能电池是贝尔实验室在 1954 年制造出来的, 它的太阳光电转化效率约为 6%; 而第一个有机光电转化器件是由 Kearns 和 Calvin 在 1958 年制备的, 其主要材料为镁酞菁 (MgPc) 染料, 染料层夹在两个功函数 (work function) 不同的电极之间。在那个器件上, 他们观测到了 200 mV 的开路电压, 由于整体的光电转化效率 (photo to current conversion efficiency) 太低, 没有引起人们的重视。

此后 20 多年间, 有机太阳能电池领域内创新不多, 所有报道的器件之结构都类似于 1958 年版, 只不过是在两个功函数不同的电极之间换用各种有机半导体材料。此类器件的原理如下: 有机半导体内的电子在光照下被从 HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 能级激发到 LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 能级, 产生一对电子和空穴。电子被低功函数的电极提取, 空穴则被来自高功函数电极的电子填充, 由此在光照下

形成光电流。理论上,有机半导体膜与两个不同功函数的电极接触时,会形成不同的肖特基势垒 (schottky barrier)。这是光致电荷能定向传递的基础。因而此种结构的电池通常被称为“肖特基型有机太阳能电池”。

1986年,行业内出现了一个里程碑式的突破。实现这个突破的是位华人,柯达公司的邓青云博士。这个时代的有机太阳能电池所采用的有机材料,主要还是具有高可见光吸收效率的有机染料。这些染料通常也被用作感光材料,这自然是柯达的强项。邓青云的器件之核心结构是由四羧基萘的一种衍生物(也叫作PV)和铜酞菁(CuPc)组成的双层膜。双层膜的本质是一个异质结(heterojunction),邓青云的思路是用两种有机半导体材料来模仿无机异质结太阳能电池。他制备的太阳电池,光电转化效率达到1%左右。虽然和晶硅太阳电池相比差得很远,但相对于以往的肖特基型电池却有一个很大的提高。这是一个成功的思路,为有机太阳电池研究开拓了一个新的方向,时至今日这种双层膜异质结的结构仍然是有机太阳电池研究的重点之一。

双层膜异质结型有机太阳能电池的工作原理大致如下:作为给体的有机半导体材料吸收光子之后产生空穴-电子对,电子注入作为受体的有机半导体材料后,空穴和电子得到分离。在这种体系中,电子给体为p型,电子受体则为n型,从而空穴和电子分别传输到两个电极上,形成光电流。

与前述“肖特基型”电池相比,此种结构的特点在于引入了电荷分离的机制,即类似于无机半导体的内建电场实现载流子的高分离。与硅半导体相比,有机分子之间的相互作用要弱得多,不同分子之间的LUMO和HOMO并不能通过组合在整个体相中形成连续的导带和价带。载流子在有机半导体中的传输,需要经由电荷在不同分子之间的“跳跃”机理来实现,宏观的表现就是其载流子迁移率要比无机半导体低得多。同时,有机小分子吸收光子而被激发时,不能像硅半导体那样在导带中产生自由电子并在价带中留下空穴。光激发的有机小分子,产生的是通过静电场相互作用结合在一起的空穴-电子对,也就是通常所说的“激子(exciton)”。激子的存在时间有限,通常在毫秒量级以下,未经彻底分离的电子和空穴会复合(recombination),释放出其吸收的能量。显然,未能分离出自由电子和空穴的激子,对光电流(photo-current)是没有贡献的。故有机半导体中激子分离的效率对电池的光电转化效率有关键的影响。

对于肖特基型电池来说,激子的分离效率却很成问题。光激发形成的激子,只有在肖特基结的扩散层(diffused layer)内,依靠节区的电场作用才能得到分离。其他位置上形成的激子,必须先移动到扩散层内才可能形成对光电流的贡献。但是有机染料内激子的迁移距离相当有限,通常小于10 nm。所以大多数激子在分离成电子和空穴之前就复合掉了。在有机电池中引入异质结的结果,则是明显提高了激子分离的效率。电子从受激分子的LUMO能级注入到电子受体的LUMO能级,此过程本质上就是激子的分离。两层有机膜之间的界面不是平整的。在制备过程(热蒸发-沉积,或者溶液旋涂法)中两层膜总会形成一种互穿的结构,从而界面有较大的面积。在给体材料的体相中产生的激子,通过扩散可以较容易地到达两种材料的界面,将电子注入受体材料的LUMO能级以实现电荷分离。同时,许多研究表明,受体(receptor)材料亦可以吸收相应频率的光子形成激子,再将其HOMO能级上的空穴反向注入给体材料的HOMO能级中。因此,激子可以同时