

全国
优博文库

高效有机电致磷光 双极主体材料的合成 与性能

GAOXIAO YOUJI DIANZHILINGUANG
SHUANGJI ZHUTI CAILIAO DE HECHENG
YU XINGNENG

陶友田 杨楚罗◎ 著



知识产权出版社

全国百佳图书出版单位

高效有机电致磷光 双极主体材料的合成 与性能

GAOXIAO YOUJI DIANZHILINGUANG
SHUANGJI ZHUTI CAILIAO DE HECHENG
YU XINGNENG

陶友田 杨楚罗◎ 著



知识产权出版社

全国百佳图书出版单位

图书在版编目(CIP)数据

高效机电致磷光双极主体材料的合成与性能 / 陶友田, 杨楚罗著.
—北京: 知识产权出版社, 2015.5
ISBN 978-7-5130-3279-7

I. ①高… II. ①陶… ②杨… III. ①电致发光—磷光—有机材料—研究 IV. ①TN383

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第004189号

内容提要

本书通过邻位、间位和对位等连接方式构建了一系列新型具有双极载流子传输性能的主体材料, 探讨了化合物分子结构与材料热稳定性、光物理性能和电化学性能等之间的关系, 研究了化合物在电致磷光器件中作为主体材料的性能, 获得了几种具有潜在应用价值的机电致发光新材料。

本书可供发光材料研究领域的科研工作者参考, 也可作为化学、光电材料、功能材料等相关专业的高年级本科生和研究生的参考教材。

责任编辑: 彭喜英

高效机电致磷光双极主体材料的合成与性能

陶友田 杨楚罗 著

出版发行: 知识产权出版社有限责任公司

电 话: 010-82004826

社 址: 北京市海淀区马甸南村1号

责编电话: 010-82000860 转 8539

发行电话: 010-82000860 转 8101/8029

印 刷: 北京中献拓方科技发展有限公司

开 本: 720mm×1000mm 1/16

版 次: 2015年5月第1版

字 数: 237千字

网 址: <http://www.ipph.cn>

<http://www.laichushu.com>

邮 编: 100088

责编邮箱: pengxyjane@163.com

发行传真: 010-82000893/82003279

经 销: 各大网上书店、新华书店及相关专业书店

印 张: 14.25

印 次: 2015年5月第1次印刷

定 价: 49.00元

ISBN 978-7-5130-3279-7

出版版权专有 侵权必究

如有印装质量问题, 本社负责调换。

前 言

照明消耗了世界五分之一左右的能源,如果新型能源能完全取代传统普通照明的话,照明能耗可节省80%,相当于每年6.3亿吨二氧化碳的排放量。在全球能源短缺问题日益突出、节能减排受到广泛重视和人类不断挑战材料物理使用极限的背景下,白光有机发光二极管(OLED)以其高性能、低能耗、绿色环保、低成本及可实现大面积柔性显示等诸多优点,被业界公认为是信息技术时代最具发展前景的高科技领域之一。一方面,它与彩色滤光片结合,可实现全彩色有源矩阵显示;另一方面,它本身就是一种理想的新型绿色照明光源。因此,发展白光有机发光二极管,既为实现新一代先进显示技术和固体照明提供崭新途径,又对节约能源、带动传统材料发展和新型制造业升级具有巨大的推进作用。

目前OLED已在手机等小尺寸屏幕显示领域应用,在大尺寸电视和照明方面的发展潜力也得到业界的广泛认可。不过,整个OLED市场总体仍处于初始阶段。作为平板显示,OLED亮度只需 $100 \sim 300 \text{cd}/\text{cm}^2$ 就可以应用。但是,在照明用途中,亮度至少要达到 $1000 \sim 3000 \text{cd}/\text{cm}^2$ 。因此,对OLED材料的效率与寿命也必将提出更高的要求。OLED发光效率的提高意味着功耗的降低,未来若想得到大规模应用,与现有照明技术进行竞争,提高OLED效率、开发低成本制造工艺和低成本的材料显得尤为关键。OLED属于新兴技术,在材料开发方面还存在诸多可以提升的空间,例如,材料的低成本、高效率和长寿命均是重要的研究方向。只有持续改良现有材料,同时开发新材料,寻找兼具高性能与低成本的解决方案,才能加速推动OLED的全面产业化。

由于磷光电致发光既能利用单重态激子的能量,也能利用三重态激子的能量,因此有机电致磷光能获得理论上100%的内量子效率,是传统荧光电致发光的4倍。为了获得高效率的电致磷光器件性能,通常将磷光重金属配合物作为客体掺杂到合适的有机主体材料中,以避免浓度淬灭和三重态-三重态湮灭。因此,开发新的主体材料具有十分重要的意义。

本书从材料分子设计的角度介绍了一系列具有双极载流子传输性能的主体材料,探讨化合物的分子结构与材料热稳定性、光物理性能和电化学性能等之间的关系,重点研究了化合物在电致磷光器件中作为主体材料的性能,获得了几种具有潜在应用价值的有机电致发光新材料。

各章的主要内容如下。

第1章绪论,首先简要介绍了有机发光二极管的相关基础知识,包括有机电致发光的发光机理、器件结构、有机电致发光的相关材料和有机电致磷光的原理等。然后从载流子传输的角度综述了近几年来有机电致发光主体材料的研究进展,分别对空穴型主体材料(包括咔唑和三苯胺衍生物)、电子型主体材料(含不同电子传输单元的化合物)、由给-拉电子体系组成的双极主体材料(以分子中包含的不同电子传输单元分类)、全C—H的茈和螺茈类双极主体等进行综述。其中,重点评述了当前通过新型连接方式设计合成的一些综合性能优良的电致磷光主体材料的思路、方法、主要成果和存在的问题。

在第2章中,介绍了一系列结构简单,既含有空穴传输性能的咔唑单元又含有电子传输性能的噻二唑单元的双极传输材料。通过实验和理论计算方法得到研究这些材料的物理性能。以这些不同连接位置的咔唑/噻二唑衍生物为主体的器件,电致发光性能呈现出以下规律: $(o\text{-CzOXD}) > (m\text{-CzOXD}) > (op\text{-CzOXD}) > (p\text{-CzOXD})$ 。其中,以 $o\text{-CzOXD}$ 为主体的绿色电致磷光器件的最大电流效率高达77.9cd/A,最大外量子效率达20.2%;深红色电磷光器件最大电流效率为13.6cd/A,最大外量子效率达18.5%。

第3章重点介绍大体积叔丁基的引入对材料性能的影响。在第2章 $o\text{-CzOXD}$ 咔唑的3位和6位引入大体积的叔丁基后, $t\text{Bu-}o\text{-CzOXD}$ 的热稳定性和电化学稳定性得到明显改善。

第4章介绍一个带有长柔性烷基链的、基于咔唑/噻二唑的双极传输主体材料2,5-二(4-(3-*N*-二乙基己基咔唑-1-基)-1,3,4-噻二唑,简称CzOXD。选择同样具有长柔性链的重金属配合物 $\text{Ir}(2\text{-PhPyCz})_2(\text{acac})$ 或者 $\text{Ir}(2\text{-PyCz})_2(\text{acac})$ 作为客体,CzOXD为主体,研究系列可溶液旋涂的有机小分子电致磷光器件。

第5章通过邻位、间位、对位的连接方式,将空穴传输的三苯胺单元和电子传输的噻二唑单元连接起来,详细探讨了三苯胺/噻二唑衍生物的各种性能,包

括热稳定性、光物理性质、电化学性质及将它们作为磷光主体材料的电致发光器件性能。将这些三苯胺/噻二唑衍生物作为电致磷光器件的主体,器件性能呈现出一定的规律性。制备的单发光层、结构简单的绿色电致磷光器件获得的最大功率效率超过100lm/W,黄色和深红色磷光器件的外量子效果也都超过理论极限值20%。

第6章同样通过邻位、对位和间位的不同连接方式,介绍三个基于给体9,9'-螺芴单元和受体2,5-二苯基-1,3,4-噻二唑单元的双极传输主体材料。大体积、刚性结构的螺芴单元的引入大大改善了材料的热稳定性。

第7章通过介绍8个以三氮唑为核心,周围以不同方式连接的三苯胺取代的衍生物,重点研究材料结构与各种物理性能的关系。

第8章为总结和展望,总结了本书的主要成果及创新点,并对有机电致磷光主体材料的研究进行了展望。

本书的内容偏重有机电致发光主体材料领域,可供从事有机电致发光及其它有机电子研究的高年级本科生、研究生及其它研究人员参考。

本书的出版离不开恩师武汉大学秦金贵教授和杨楚罗教授的悉心指导,母校武汉大学化学与分子科学学院各位老师、现工作单位南京工业大学黄维校长的支持,以及知识产权出版社彭英喜编辑的大力帮助,在此表示感谢。

陶友田

2014年12月于南京

目 录

第1章 绪论	1
1.1 有机电致发光	1
1.1.1 有机电致发光的历史与现状	1
1.1.2 有机电致发光的基本原理	3
1.1.3 有机电致发光的器件结构	4
1.1.4 有机电致发光的基本性能参数	5
1.2 有机电致磷光	7
1.2.1 电极和界面材料	7
1.2.2 空穴传输材料	7
1.2.3 电子传输材料	9
1.2.4 磷光客体材料	11
1.2.5 电致磷光发光机理	12
1.3 有机电致磷光主体材料研究进展	13
1.3.1 主体材料的设计要求	14
1.3.2 空穴型主体材料	15
1.3.3 电子型主体材料	23
1.3.4 双极传输主体材料	27
1.3.5 全C—H主体材料	39
1.4 本章参考文献	42
第2章 具有简单结构的咔唑/噻二唑双极主体材料的合成、结构及其性能关系	56
2.1 引言	56
2.2 实验部分	58
2.2.1 试剂处理与仪器表征	58
2.2.2 化合物的合成	59

2.2.3 电致发光器件的制备和性能测试	63
2.3 结果与讨论	64
2.3.1 化合物的合成与表征	64
2.3.2 化合物的热学性质	65
2.3.3 化合物的光物理性质	66
2.3.4 化合物的电化学性质	68
2.3.5 理论计算	70
2.3.6 化合物的成膜性质	72
2.3.7 化合物在电致发光器件中的应用	72
2.4 本章小结	81
2.5 本章参考文献	82
第3章 含叔丁基端基的、电化学性质稳定的咔唑/噻二唑双极主体材料的合成与光电性能	88
3.1 引言	88
3.2 实验部分	89
3.2.1 试剂处理与仪器表征	89
3.2.2 化合物的合成	90
3.2.3 电致发光器件的制备和性能测试	91
3.3 结果与讨论	91
3.3.1 合成与表征	91
3.3.2 热学性质	92
3.3.3 光物理性质	93
3.3.4 化合物的电化学性质	94
3.3.5 作为主体材料在电致磷光器件中的应用	95
3.4 本章小结	98
3.5 本章参考文献	99
第4章 含长柔性链的咔唑/噻二唑双极主体材料	102
4.1 引言	102
4.2 实验部分	104
4.2.1 试剂处理与仪器表征	104

4.2.2 化合物的合成	105
4.2.3 电致磷光器件的制备和性能测试	107
4.3 结果与讨论	109
4.3.1 化合物的合成与表征	109
4.3.2 化合物的热学性能	109
4.3.3 化合物的光物理性质	110
4.3.4 化合物的电化学性质	112
4.3.5 成膜性质	113
4.3.6 化合物在电致发光器件中的应用	114
4.4 本章小结	117
4.5 本章参考文献	117
第5章 三苯胺/噁二唑类双极主体材料的合成、结构及其性能关系	123
5.1 引言	123
5.2 实验部分	125
5.2.1 试剂处理与仪器表征	125
5.2.2 化合物的合成	126
5.2.3 电致发光器件的制备和性能测试	132
5.3 结果与讨论	133
5.3.1 化合物的合成与表征	133
5.3.2 化合物的热学性质	134
5.3.3 化合物的光物理性质	136
5.3.4 化合物的电化学性质	138
5.3.5 理论计算	141
5.3.6 化合物在电致发光器件中的应用	142
5.4 本章小结	157
5.5 本章参考文献	159
第6章 螺芴/噁二唑类主体材料的合成、结构及其性能关系	166
6.1 引言	166
6.2 实验部分	168
6.2.1 试剂处理与仪器表征	168

6.2.2 化合物的合成	168
6.2.3 电致发光器件的制备和性能测试	172
6.3 结果与讨论	173
6.3.1 化合物的合成与表征	173
6.3.2 化合物的热学性质	173
6.3.3 化合物的光物理性质	174
6.3.4 化合物的电化学性质	177
6.3.5 理论计算	178
6.3.6 化合物在电致发光器件中的应用	179
6.4 本章小结	181
6.5 本章参考文献	181
第7章 三苯胺/三氮唑类双极主体材料的合成、结构与光电性能	187
7.1 引言	187
7.2 实验部分	188
7.2.1 试剂处理与仪器表征	188
7.2.2 化合物的合成	190
7.2.3 电致发光器件的制备和性能测试	195
7.3 结果与讨论	195
7.3.1 合成与表征	195
7.3.2 热学性质	196
7.3.3 光物理性质	197
7.3.4 电化学性质	200
7.3.5 理论计算	201
7.3.6 化合物在电致发光器件中的应用	203
7.4 本章小结	206
7.5 本章参考文献	207
第8章 总结与展望	213
8.1 结论与创新	213
8.2 展望	217
8.3 本章参考文献	218

第1章 绪论

2000年的诺贝尔化学奖授予美国科学家 Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid 和日本科学家 Hideki Shirakawa, 以表彰他们在发现和发展导电聚合物方面所作出的重要贡献^[1-3]。经过多年的发展, 导电聚合物已经成为物理学、化学和材料科学等领域研究的一个热门方向, 且导电聚合物在光电转换、光信息材料、电磁波屏蔽、抗静电材料、有机/聚合物发光二极管、有机/聚合物太阳能电池、电致变色显示器、传感器等领域具有巨大的潜在应用价值^[4]。

有机电致发光是指有机材料在电流或电场的激发作用下产生发光的现象。根据所使用的电致发光材料的不同, 人们将利用有机小分子作为发光材料制成的器件称为有机电致发光器件, 简称 OLED^[5]; 而将利用高分子作为发光材料制成的器件称为高分子电致发光器件, 简称 PLED^[6]。根据发光原理不同, 有机电致发光又可分为荧光和磷光电致发光, 前者是单重态激子的辐射衰减^[7], 后者则是三重态激子的辐射衰减^[8]。在电致发光中, 由电子和空穴的复合而产生的激子不受自旋选律的限制。在理论上, 按统计分布, 形成三重态激子和单重态激子的比例是 3:1, 这也被 Forrest 等在实验中证实^[9]。因此, 来自单重态激子辐射跃迁的荧光只占总输入能量的 25%, 而来自三重态激子辐射衰减的磷光电致发光可以通过系间窜越将单重态转变成三重态, 理论上可以利用全部激子 100% 的能量, 因而具有更大的优越性, 近年来有机电致磷光的发展也证明了这一点。

1.1 有机电致发光

1.1.1 有机电致发光的历史与现状

有机电致发光的研究始于 20 世纪 60 年代。1963 年, 美国纽约大学的 Pope 等第一次发现有机材料单晶蒽的电致发光 (EL) 现象^[10], 但单晶的厚度达

20 μm , 驱动电压高达 400V, 因此未能引起广泛的研究兴趣。1982 年, Vincett 等^[11]用真空蒸发的方法把蒽单晶制备成 50nm 的薄膜, 在较低的直流驱动电压下 (30V) 实现了明亮的发光, 但是采用的材料都是难以获得的有机单晶, 很难实现大面积和低电压的发光, 器件效率也很低。直到 1987 年, 美国 Eastman Kodak 公司的 C.W.Tang 和 VanSlyke 等^[5]采用真空蒸镀技术, 用三苯胺衍生物 TPD 做空穴传输层, 8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 做电子传输和发光层, 制备出了低电压 (约 10V)、高亮度 (1000 cd/m^2)、高效率 (1.5 lm/W) 的双层机电致发光器件, 是有机发光二极管新的里程碑, 从而又重新引起了人们对有机薄膜电致发光器件的研究兴趣。1990 年剑桥的 Friend 等^[6]报道了基于导电聚合物低电压驱动的 PLED, 揭开了高分子平板显示的新领域。1992 年, Heeger 等^[12]发明了以塑料作为衬底的柔性高分子显示器件, 将机电致发光最迷人的一面展现在人们面前。1997 年, Forrest 等^[8]发现磷光电致发光现象, 突破了机电致发光材料内量子效率低于 25% 的限制, 使 OLED 的研究进入新的阶段。

机电致发光是近 20 年来研究得最多的一种显示技术, 被业界公认为可能替代液晶的、未来最有希望的平板显示技术之一。与液晶相比, 机电致发光器件具有超薄、自发光、视角宽、响应快、发光效率高、温度适应性好、生产工艺简单、驱动电压低、能耗低、成本低等特点, 其发光层由几十纳米的有机分子薄膜构成, 显示器件的厚度也只有几毫米。

目前全球已有上百家科研机构、公司从事 OLED 的研究开发和产业化工作, 其中包括许多著名的大公司, 如 Sony、Philips、Pioneer、NEC、Kodak、Sanyo、Samsung、LG、Intel、Motorola 等公司。在 OLED 的产业化方面, 日本先锋公司在 1997 年就率先推出了 OLED 车载显示器, 建立了世界上第一条 OLED 生产线。2001 年日本 Sony 公司和韩国 Samsung 公司相继推出 13 英寸和 8.4 英寸全彩色有源驱动 OLED 显示屏样品 (图 1-1)。2005 年 11 月 6 日, 我国第一条 OLED 大规模生产线在江苏昆山开始兴建, 该生产线的技术成果来自于清华大学和北京维信诺科技有限公司。此举标志着我国在新型平板显示领域取得了重大自主科技创新和产业化成果。此外, 彩虹公司国内首条 4.5 代 AMOLED 生产线已于 2010 年 11 月 8 日开工建设。OLED 产业已形成了一定的规模, 今后 5~10 年将会是发展的关键时期。

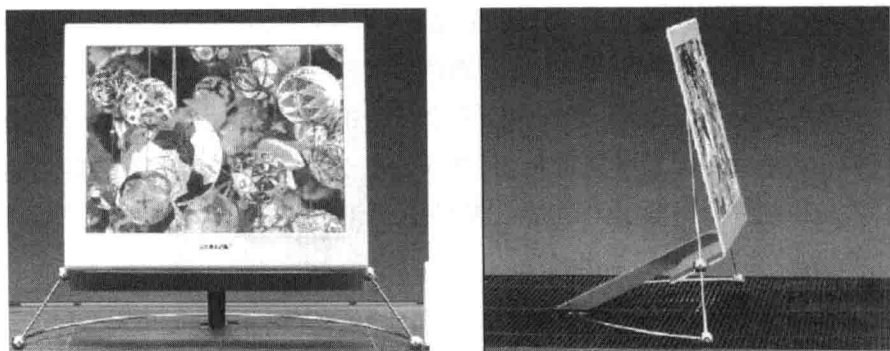


图1-1 Sony公司推出的13英寸有机薄膜显示器

除了在显示方面的优势外,有机电致发光在固体照明领域的应用前景更为突出。目前,许多国家将有机固体照明列入重点扶植项目。例如,美国能源部投入了专项资金用于资助公司[如通用电子(GE)和联合显示公司(UDC)]以及各大科研院所(如美国国家实验室和大学)开展OLED固体照明的研究^[13]。欧洲的“欧洲照明计划”也投入大量资金用于支持白光OLED的研究,主要以德国的德累斯顿大学、Osram公司以及荷兰的Philips公司等为主要依托单位展开研发工作(图1-2)。

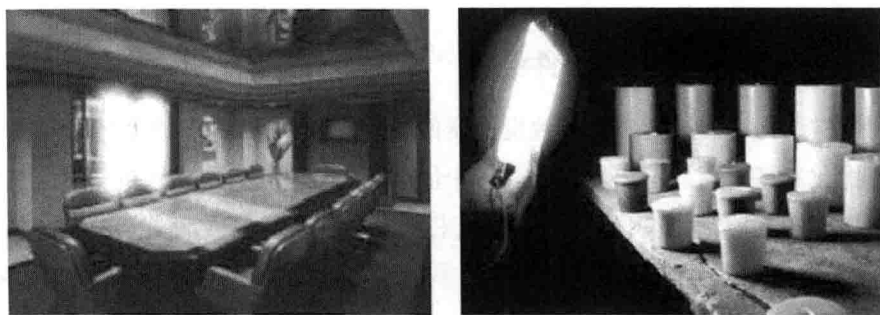


图1-2 有机发光二极管作为固态平板照明光源展示

1.1.2 有机电致发光的基本原理

目前对于有机电致发光的发光机理研究还没有形成完善的理论体系。一般采用无机半导体器件的理论来解释有机电致发光器件所发生的现象,如图1-3所示。在外界电压的驱动下,由阴极注入的电子和由阳极注入的空穴分别向带相反电荷的电极迁移,然后在发光的有机物层中相遇,复合形成激子,激子释放

能量并传递给有机发光分子,使其受到激发,从基态跃迁至激发态,当受激分子从激发态返回到基态时发生辐射跃迁而产生发光的现象。

有机电致发光的过程可分为以下五个步骤:载流子的注入(电子和空穴分别从阴极和阳极注入),载流子的传输(注入的电子和空穴在有机/聚合物层内传输),载流子的复合与激子的形成(迁移的电子和空穴相遇复合形成激子),激子的迁移,激子发生辐射衰减而发光。

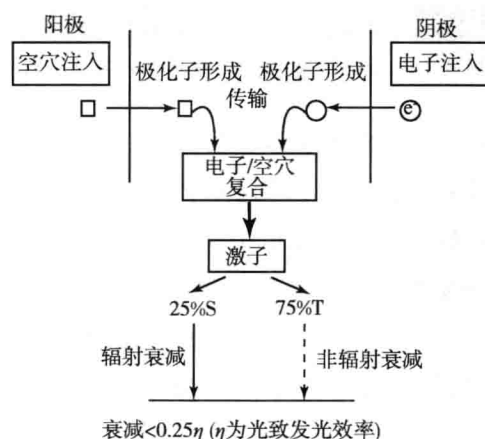


图 1-3 有机电致发光的基本原理^[14]

1.1.3 有机电致发光的器件结构

器件结构直接影响有机电致发光器件的效率和寿命,合理地设计器件结构,对于优化制备工艺、提高器件的性能是十分重要的。有机电致发光器件一般采用夹层式的三明治结构,即发光层的有机薄膜夹在两电极之间。OLED有多种结构形式,单层器件是最基本、最简单的发光器件,如图 1-4(a)所示。目前单层器件主要用于聚合物电致发光和测量有机材料的电学和光学性质。有机电致发光通常都采用多层结构^[15],其优势在于能有效解决载流子的注入、传输和复合问题。例如,在阳极和空穴传输层(HTL)之间插入空穴注入层(HIL)、在阴极和电子传输层(ETL)之间插入电子注入层(EIL)可以减小载流子注入势垒,降低器件的工作电压,而在发光层(EML)和 ETL 之间插入空穴阻挡层(HBL)、在 EML 和 HTL 之间插入电子阻挡层(EBL)可以促进激子复合,提高器件的效率。除以上几种器件结构外,常用的还包括带有掺杂层^[16]、层叠式^[17]结构的器件

等。掺杂层的引入不但能提高器件的发光亮度、发光效率以及改变发光颜色,还有助于提高器件的寿命。而层叠式结构可以组合 RGB 三基色器件,实现全色显示。

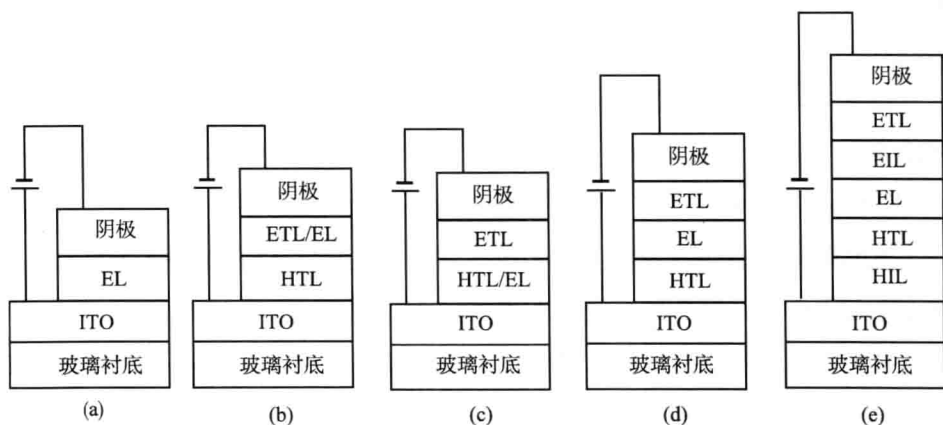


图1-4 常见有机电致发光器件的结构示意图,(a)单层;(b)~(e)多层

HTL—空穴传输层;HIL—空穴注入层;EL—发光层;ETL—电子传输层;

EIL—电子注入层;ITO—导电玻璃

1.1.4 有机电致发光的基本性能参数

一般来讲,有机电致发光材料及其器件性能可从发光性能和电学性能两个方面进行评价。发光性能主要包括器件的发射光谱、发光亮度、发光效率、发光色度和寿命等;电学性能主要包括电流和电压的关系、发光亮度和电压及电流的关系,以及器件的稳定性、工作寿命等。

①发射光谱:又可分为荧光光谱和磷光,表示在所发射的荧光或者磷光中各波长组分的相对强度随波长的分布。在有机电致发光领域中,发射光谱通常有两种:光致发光(PL)光谱和电致发光(EL)光谱。

②发光亮度:是衡量发光物质的表面明亮程度的光技术量。发光亮度的单位是 cd/m^2 ,表示单位面积上的发光强度。发光亮度的测量一般使用亮度计或能量计。对于普通的显示器,亮度达到 $200\text{cd}/\text{m}^2$ 就已经足够了,而在2000年,最亮的有机电致发光器件的亮度已经达到了 $140000\text{cd}/\text{m}^2$ [18]。

③发光效率:器件的发光效率可以用量子效率、功率效率和流明效率三种表示方法。

量子效率是指输出的光子数与注入的电子和空穴对数之比。量子效率可分为内量子效率 η_{int} 和外量子效率 η_{ext} 。内量子效率 η_{int} 是在器件中产生的所有光子的总数与注入的电子/空穴对数之比。外量子效率 η_{ext} 是指在某一个方向上有机电致发光器件发射出来的光子数与注入的电子/空穴对的数量之比。

功率效率 η_p 又称为能量效率,其单位一般为lm/W,是器件前方发射出来的光功率 L_p 与在任意某个驱动电压 V 下驱动有机发光器件的总电功率之比,即 $\eta_p = L_p / (I_{\text{OLED}} V)$,对于照明应用,要求功率效率达到100lm/W。

流明效率 η_L 也叫光度效率或者电流效率,用它对有机发光器件的发光效率作定量分析更为方便直观,它的定义是 $\eta_L = AL / I_{\text{OLED}}$ 。

其中, A 是器件的有效发光面积, m^2 ; L 是发光亮度, cd/m^2 ; I_{OLED} 是发光亮度为 L 时的工作电流。流明效率的单位为 cd/A 。

器件的电致发光效率是评价器件性能优劣的最重要的一个参数,提高器件的发光效率对电致发光研究有重要的实用意义。

④发光色度:色度是对颜色进行客观描述和测量的定量技术规范。1931年,国际照明委员会(CIE)建立了标准色度系统,该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)或者色品坐标(x, y, z)来确定颜色。其中, x 和红色有关, y 和绿色有关, z 和蓝色有关, $x+y+z=1$ 。通常用 x, y 两个色品就可标注颜色。

⑤发光寿命:器件的寿命可定义为发光亮度降低到初始亮度的50%时所需的时间。对于投入市场的OLED,要求在 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 的初始亮度下,连续操作使用寿命达到10000h以上。

⑥电流-电压($I-V$)曲线:是指在有机电致发光器件中,电流随电压变化的曲线,它反映了器件的电学性质,一般而言, $I-V$ 曲线具有整流特性,只在正向偏压下有电流通过,在低电压时电流增加缓慢,当达到一定的电压时,电流急剧增加。

⑦亮度-电压($I-V$)曲线:表现的是有机电致发光器件的光电性质,它与器件的电流-电压关系曲线比较相似。可以利用亮度-电压曲线来定义器件的启亮电压(一般为亮度达 $1\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电压)。

1.2 有机电致磷光

实验和理论结果均表明单重态和三重态激子的比例是1:3,在电致磷光中,磷光重金属材料的系间窜跃(ISC)使其能利用全部激子的能量,因此有机电致磷光能获得理论上100%的内量子效率,是荧光器件的4倍。由于磷光材料较长的寿命(微秒级),为了获得高的发光效率,通常都将磷光客体材料以一定的比例掺杂在合适的有机主体中,以减少磷光材料的三重态-三重态湮灭和浓度淬灭等引起器件性能衰减的因素。本节将介绍有机电致磷光器件中的主要材料:电极材料、界面材料(电子和空穴注入材料)、传输层材料和发光层客体材料。在1.3节中将详细介绍有机电致磷光主体材料,尤其是双极传输主体材料的研究进展。

1.2.1 电极和界面材料

有机电致发光器件的电极材料多是采用低功函的金属为阴极,高功函的透明氧化铟锡混合物(ITO)为阳极。常用的阴极材料有Mg:Ag(质量比为10:1)合金(功函数 $\Phi=3.2\text{eV}$)、金属铝($\Phi=4.28\text{eV}$)等。另外,还可以在ITO电极与空穴传输层之间加入一层可以降低界面势垒的材料,称为空穴注入材料,常用的空穴注入材料有CuPc^[19]、PEDOT:PSS^[20]和MoO₃^[21]等。而Hung等^[22]最早在器件ITO/CuPc/NPB/Alq₃/Al的阴极和电子传输层之间引入一层很薄的LiF绝缘层作为界面材料,发现器件的电子注入性能得到很大的提高,器件的效率也有明显的改善,此后,LiF作为电子注入材料与Al联合使用,作为器件阴极层被广泛应用于有机电致发光和有机太阳能电池中。

1.2.2 空穴传输材料

一般来说,空穴传输材料中包含电子给体单元,如三苯胺、二苯胺和咔唑等。作为有机电致磷光器件的空穴传输材料,一般要求其具有良好的空穴迁移率、较高的玻璃化温度 T_g 以利于真空蒸镀时形成稳定、平滑、均一的薄膜、合适的HOMO能级以保证空穴从阳极ITO注入时获得较低的空穴注入势垒,合适的LUMO能级以阻挡电子从发光层注入,以及较高的三线态能级以将三线态激子限制在发光层内。图1-5列出了电致磷光器件中一些最常用的空穴传输材料的分子结构。