



中科院长春光机所
CIOMP

有机光电子器件的原理、 结构设计及其应用

李文连 编著



科学出版社

有机光电子器件的原理、 结构设计及其应用

李文连 编著

科学出版社

北京

0994600

内 容 简 介

本书针对国际、国内有机光电子器件,尤其是有机电致发光、有机光伏器件、有机光探测器件及其相关的科学和技术问题进行了讨论。特别对有关器件的工作原理、结构设计及其与应用有关的技术问题进行了系统的描述。

本书是近些年来有机光电子学领域发展概况的回顾及未来发展的展望。主要读者是发光学、照明技术、太阳能电池和光探测器等相关领域的研究人员、研究生以及其他感兴趣的技术和管理人员,特别适合近年来正在产业化的 AMOLED(有源 OLED)和 OLED 固态照明技术人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

有机光电子器件的原理、结构设计及其应用/李文连编著. —北京:科学出版社,2012

ISBN 978-7-03-035509-6

I. ①有… II. ①李… III. ①光电器件-研究 IV. ①TN15

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 212173 号

责任编辑:孙伯元 刘宝莉 / 责任校对:邹慧卿
责任印制:张 倩 / 封面设计:陈 敬

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>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年8月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2012年8月第一次印刷 印张:11 3/4

字数:227 000

定价:60.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

本书针对有机电子学中两个重要领域：有机发光二极管（OLED）和有机太阳能电池新的发展。作者李文连研究员先后出版了《有机发光材料、器件及平板显示技术——一种新型光电子技术》（科学出版社，2002年）和《有机/无机光电功能材料及其应用》（科学出版社，2005年）。本书在一定程度上是这两本书内容的延续。

当前，国际上有源 OLED（AMOLED）显示屏和 OLED 固态照明正步入产业化，前者已经大批量生产，国内也在如火如荼地进行研发，预计不久 AMOLED 显示技术就会在我国实现量产，与 OLED 显示相关的有机太阳能电池的实验室性能参数水平已达到应用水准。预计有机电子学中有有机半导体太阳能电池产品很快就会面世。此外，本书还介绍了 OLED 等相关科学和技术的最新进展。

第 1 章概述了与应用相关的几种 OLED 实现彩色显示的技术原理和方法以及相关的照明技术原理、材料要求和器件结构，对于从事 OLED 显示和照明的技术人员掌握新一代光电子技术将起到重要的作用。

第 2 章描述了非传统 OLED 的发光——有机/有机界面态发光。众所周知，OLED 是由多个有机功能层构成，其光发射也主要来自光发射层，但同时也常常出现光发射层以外的电致发光（EL）现象，即两个有机层或分子间相互作用产生的电荷转移复合物即激基复合物 EL 发射。这种现象是人们所不希望的，因为这样会使光发射层的 EL 性能降低。但是，本章介绍了如何避免这个发射的负面影响，还提出了如何利用激基复合物发射获得白光以及如何提高纯激基复合物本身发射的器件结构设计等问题。

第 3 章论述了有机太阳能电池的工作原理、器件设计和材料等。从有机小分子太阳能电池主要特性参数入手，着重讨论了电极修饰层工作原理和材料的选择对于 PV 性能的影响，三重态（磷光）材料 PV 太阳能电池的优点以及叠层 PV 电池工作原理和结构设计等。

第 4 章讨论了 PV 器件中给受体界面激发态——电荷转移激子形成、工作机制以及在 PV 太阳能电池工作中的作用。这部分工作对于 PV 器件工作机制的深入理解至关重要，也会为高性能 PV 太阳能器件给出理论的指导。

第 5 章是基于 PV 特性的有机光探测器的研究介绍。由于光探测器对于航天和航空等军事应用的重要性，无机光探测器研究十分火热。而且由于无机光探测

器制作工艺复杂和成本高的不足，人们对于有机光探测器给予了很大关注。本章介绍了各响应波段的光探测器：深紫外（太阳盲紫外）、紫外（可见盲区紫外）、可见、红外以及全波段光响应光探测器等。针对这些光波段响应的不同应用领域，论述了国际上各种光探测器的工作原理和工作参数等。

由于作者水平和经验有限，再加上时间的仓促，书中难免存在不足之处，承请诸位提出批评指正。

目 录

前言

第 1 章 OLED 显示及其固态照明	1
1.1 OLED 的发展	1
1.2 OLED 基本原理和基本特点	2
1.2.1 OLED 基本原理	2
1.2.2 OLED 基本特点	4
1.3 OLED 显示技术	5
1.3.1 OLED 显示技术市场预测	5
1.3.2 OLED 显示技术分类	6
1.3.3 两种 OLED 显示驱动方式	7
1.3.4 荧光和磷光 OLED 显示	8
1.3.5 OLED 显示的例子	11
1.4 OLED 固态照明技术	14
1.4.1 照明灯的发展	14
1.4.2 常用照明术语	16
1.4.3 OLED 照明的基本原理	17
1.4.4 OLED 照明灯的特点	19
1.4.5 OLED 照明灯尚存在的问题	19
1.4.6 主要生产设备和相应的工艺	20
1.4.7 用于 OLED 的主要发光材料	20
1.4.8 WOLED 器件的主要器件结构	20
1.4.9 各种 OLED 灯的应用样品例子	31
1.5 OLED 技术的最新进展	33
1.5.1 AMOLED 显示	33
1.5.2 各种 WOLED 器件的结构分类	36
1.5.3 新的阳极 ITO 修饰方法导致的功函数的大幅度提高	39
1.6 本章的结语	41
1.6.1 AMOLED 显示是 OLED 显示的大方向	41
1.6.2 OLED 照明	41
1.6.3 OLED 与 LED 是互补关系	42
1.6.4 OLED 技术会带动目前正在研究的有机光伏的发展	42
参考文献	42

第 2 章 有机界面激基复合物/激发二聚体及其在 OLED 器件中的应用	45
2.1 概论	45
2.1.1 激基复合物研究背景	45
2.1.2 OLED 器件的活性界面	46
2.1.3 本章主要讨论的内容	47
2.2 激基复合物的产生	47
2.2.1 多个有机层构成的活性界面	47
2.2.2 构成活性界面的给体和受体分子 LUMO 能量差与激基复合物形成	48
2.3 通过消除界面激基复合物发射来提高 OLED 的 EL 性能	50
2.3.1 用具有比 D 材料较高 IP 的空穴传输材料插入 D 和 A 层之间以便消除激基复合物发射	50
2.3.2 稀土配合物掺杂的 OLED 的激基复合物发射的消除	55
2.3.3 采用混合层结构来消除激基复合物发射对主体 EL 发射的干扰	57
2.3.4 在 EL 器件中从激基复合物向 Eu-配合物中 Eu^{3+} 离子的能量传递	59
2.4 激基复合物发射的应用	62
2.4.1 激基复合物发射被用作调节 PL 和 EL 光谱的一个成分	62
2.4.2 激基复合物和激发二聚体的发射带作为白光 OLED 的一个成分	67
2.4.3 三重态激基复合物和激发二聚体的发射特性	77
2.5 纯激基复合物 EL 效率的获得和提高纯激基复合物 EL 效率的方法	80
2.5.1 用弱 PL 材料制得的高效纯激基复合物发射 OLED	80
2.5.2 增强激基复合物型器件 EL 强度的策略	83
2.5.3 纯激基复合物 EL 的控制因素	83
2.5.4 激基复合物形成机制	84
参考文献	86
第 3 章 有机 PV 太阳能电池工作原理及其器件设计	94
3.1 太阳能光伏电池	94
3.1.1 几个主要无机 PV 电池的工作原理	96
3.1.2 硅系太阳能电池	97
3.2 有机 PV 电池的组成和基本工作原理	99
3.2.1 有机光伏的基本过程	99
3.2.2 有机 PV 电池的基本参数	101
3.3 有机 PV 电池的主要结构	103
3.3.1 含有电极缓冲层的 PV 电池	105
3.3.2 阳极缓冲层	105
3.3.3 阴极缓冲层	109
3.4 基于磷光材料的 PV 电池	112

3.4.1	三重态材料作为活化层的 PV 电池	112
3.4.2	三重态材料掺杂的有机 PV 电池	114
3.5	基于叠层结构的 PV 电池	119
3.5.1	有机小分子作为子器件的叠型 PV 电池	119
3.5.2	串联中间层的功能	126
3.5.3	叠层结构 PV 电池结构设计	127
3.6	反向有机 PV 太阳能电池	127
	参考文献	130
第 4 章	有机 PV 电池中异质结活性界面的电荷转移态	136
4.1	小分子和聚合物体系光 PV 电池光生激子产生和在 DA 界面的解离	137
4.1.1	小分子体系 PV 电池光生激子的产生和扩散	137
4.1.2	小分子 PV 电池体系异质结的电荷转移态及其与 DA 材料体系的关系	139
4.1.3	混合聚合物体系 PV 电池的光生激子的产生分解和传输	142
4.2	电荷转移态在给受体 PV 电池中作用	143
4.2.1	电荷转移激子与激基复合物的关系	143
4.2.2	CT 态对于光电流的影响	144
4.2.3	CT 态对于开路电压的影响	144
4.2.4	CT 复合物的产生、复合和解离机制及其对 PV 性能的影响	146
	参考文献	148
第 5 章	有机/聚合物光探测器	151
5.1	引言	151
5.1.1	光探测器的各种探测波长	151
5.1.2	光探测器的主要性能参数	153
5.2	光盲/日盲有机紫外光探测器	156
5.3	近红外光探测器	162
5.4	可见光/宽波段光探测器	169
5.4.1	可见光谱敏感的 PD 器件	169
5.4.2	高光谱选择的 PD 器件	173
5.4.3	从紫外、可见到红外波段的多色光谱响应的 PD 器件	174
5.5	结论和展望	176
	参考文献	177

第 1 章 OLED 显示及其固态照明

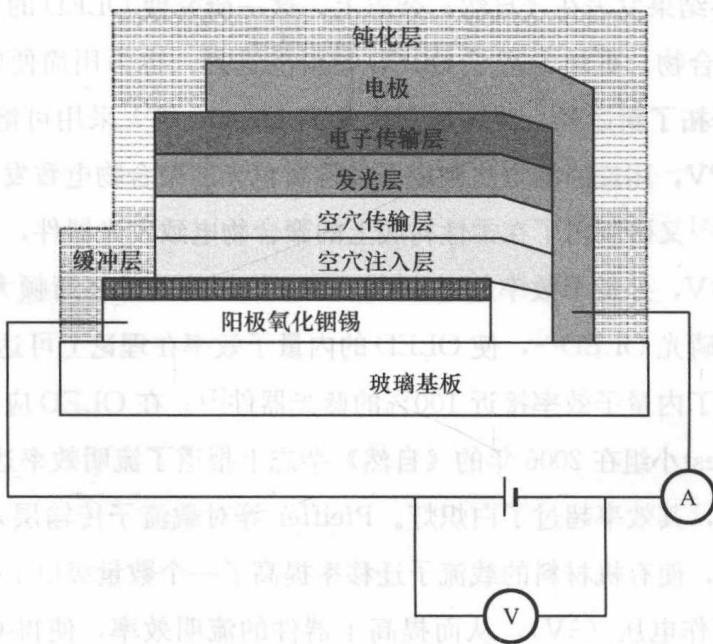
1.1 OLED 的发展

1987 年, 美国柯达公司的 Tang 等获得了亮度大于 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 、效率超过 $1.5\text{lm}/\text{W}$ 、驱动电压小于 10V 的有机发光二极管 (organic light emitting diode, OLED) 发光器件^[1]。这一研究成果被认为是 OLED 研究的第一个里程碑, 极大地激发了人们对 OLED 的研究热情, OLED 的研究也因此得到了高速的发展。1988 年, 日本九州大学的 Adachi 等^[2]提出了三明治式多层结构的 OLED 模型, 在发光层与正负电极之间分别引入了空穴传输层和电子传输层, 进一步提高了器件的性能, 大大地丰富了有机材料和电极材料的选择范围。1990 年, 英国剑桥大学的 Burroughes 等^[3]研制出了聚合物电致发光 (electro luminescence, EL) 器件并将结果发表在《自然》杂志上。这一研究使 OLED 的对象从有机小分子扩展到聚合物, 更加丰富了 OLED 材料的选择, 也为用简便的方法制备大面积 OLED 开拓了新途径。美国加州大学的 Heeger 等^[4]采用可溶性的 PPV 衍生物 MEH-PPV, 用旋涂的方法制成了发橙黄色光的聚合物电致发光器件。此后 Gustafsson 等^[5]又研制出了在柔性衬底上的聚合物电致发光器件, 器件的阈值电压降低为 $2\sim 3\text{V}$, 外量子效率超过 1% 。1998 年, 美国普林斯顿大学的 Forrest 小组研发出了磷光 OLED^[6], 使 OLED 的内量子效率在理论上可达 100% , 2001 年他们又报道了内量子效率接近 100% 的蓝光器件^[7]。在 OLED 应用于白光照明的方面, Forrest 小组在 2006 年的《自然》杂志上报道了流明效率达到 $37.6\text{lm}/\text{W}$ 的白光器件^[8], 其效率超过了白炽灯。Pfeiffer 等对载流子传输层采用 P 型或 N 型掺杂的方法, 使有机材料的载流子迁移率提高了一个数量级以上^[9], 大幅降低了 OLED 的工作电压 (3V), 从而提高了器件的流明效率, 使得 OLED 照明更加趋于实用化。总之, OLED 技术在短短二十年间得到了突飞猛进的发展, 目前已达到了实用阶段, 形成了产业。

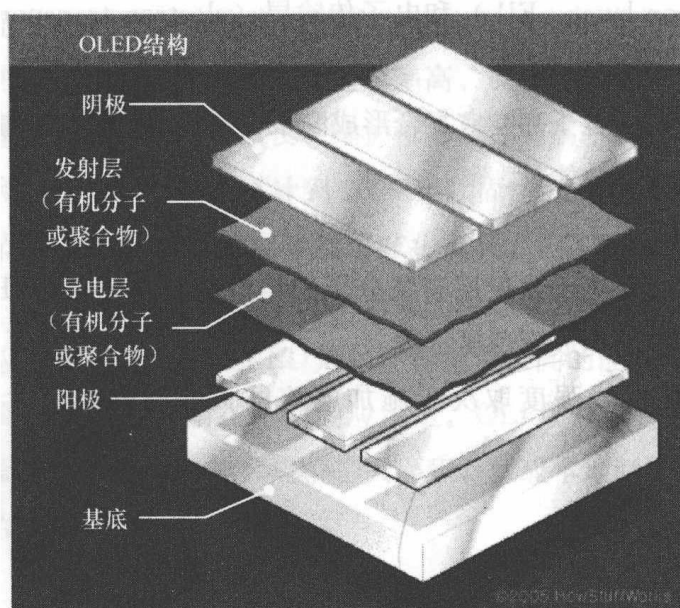
1.2 OLED 基本原理和基本特点

1.2.1 OLED 基本原理

OLED 器件的基本结构如图 1.1 所示，一层或者多层有机薄膜沉积在两个电极之间。当两个电极之间施加电场的时候，电子由低功函数的阴极、空穴和高功函数的阳极分别注入并传输到有机发光材料中。电子和空穴在电场的驱动下迁移，最终相遇在发光层形成了发光的激发态——激子。接下来激子在有机层中扩散并衰减而发光。简单来说，基本结构为基底（透明塑料、玻璃或金属箔）——该层是用来支撑整个 OLED 的；有机层——该层由有机物分子或有机聚合物构成；导电层——该层由有机塑料分子构成，这些分子传输由阳极而来的空穴，可采用聚苯胺作为 OLED 的导电聚合物；发射层——该层由有机塑料分子（不同于导电层）构成，这些分子传输从阴极而来的电子，发光过程在这一层进行。典型的 OLED 器件的发光机理示意图如图 1.2 所示。



(a) OLED 结构图



(b) 简单结构图

图 1.1 OLED 器件结构示意图

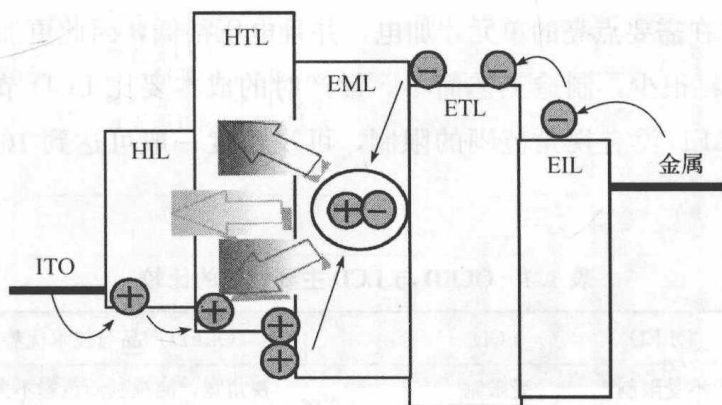


图 1.2 OLED 器件的基本发光过程

OLED 基本工作过程如图 1.2 所示，具体表述如下：

(1) 空穴从阳极氧化铟锡 (indium tin oxide, ITO) 一侧注入，经由空穴注入层 (hole injection layer, HIL) 和空穴传输层 (hole transport layer, HTL) 进入发射层 (emitting layer, EML)；电子从阴极一侧注入，经由电子注入层

(electron injection layer, EIL) 和电子传输层 (electron transport layer, ETL) 进入发射层。

(2) 在发射层, 电子和空穴复合形成激子, 激子最后辐射衰减, 这一过程电子会以光子的形式释放能量。

(3) OLED 发光。

(4) 光的颜色取决于发射层有机分子的类型。在同一片 OLED 上放置几种有机薄膜, 这样就能构成彩色显示器。

(5) EL 的亮度或强度取决于施加电流的大小。电流越大, 光的亮度就越高。

1.2.2 OLED 基本特点

1. OLED 显示方面

与液晶显示 (liquid crystal display, LCD) 技术相比, OLED 技术有如下优点: 第一, OLED 可以自身发光, 而 LCD 则不是, 所以 OLED 比 LCD 要亮得多, 另外 OLED 对比度更高, 色彩效果更加丰富; 第二, LCD 需要背景灯光点亮, 而 OLED 在需要点亮的单元才加电, 并且电压很低, 因此更加节能; 第三, OLED 所需材料很少, 制造工艺简单, 量产时的成本要比 LCD 节省 20% 的费用; 第四, OLED 没有视角范围的限制, 可视角度一般可达到 160° , 如表 1.1 所示。

表 1.1 OLED 与 LCD 主要性能的比较

性能	OLED	LCD	OLED 产品与技术优势
视角宽度	不受限制	受限制	视角宽, 侧视画面色彩不失真
响应时间	10^{-6} s	10^{-3} s	更适合播放动态图像, 无拖尾现象
发光方式	主动发光	被动发光	无需背光源, 器件更薄, 对比度更高, 色彩更鲜艳
温度范围	$-40\sim 80^\circ\text{C}$	$-20\sim 60^\circ\text{C}$	高低温性能优越, 适应严寒等特殊环境
工艺过程	简单	复杂	制作成本更低, 性价比更高

2. OLED 固体照明

目前实用的固态光源, 除白光 LED 灯外, 又出现一种高效节能的平面分布

式 OLED 灯。它们不同于玻璃泡壳内抽真空或充气的白炽灯与荧光灯，因为它们发光时不发热。这种固态光源的优点是效率高、能耗低、工作电压低而且比较安全、没有灯丝断裂因而耐用寿命长、维护价格低、有高质量的光输出而且仅有少量的紫外光和红外光辐射等。预计到 2020 年，固态光源比现有照明技术产生的同样光输出节省能源 50%，这意味着可减少能耗，产生更少的空气和水污染以及碳的排放。OLED 作为显示器应用的研究已经开展多年，近来又开发出它在照明灯方面的应用研究。无机的 LED 灯虽然能提供很高的能效和特别长的寿命，但制造成本太高，从而被限制在特殊的应用上。OLED 灯与 LED 点光源不同，它是很薄的平面分布式光源，能大规模、大面积、低成本地制造，因而成为新概念光源，可以在新的领域开发应用。

1.3 OLED 显示技术

1.3.1 OLED 显示技术市场预测

OLED 显示技术市场预测如图 1.3 所示。

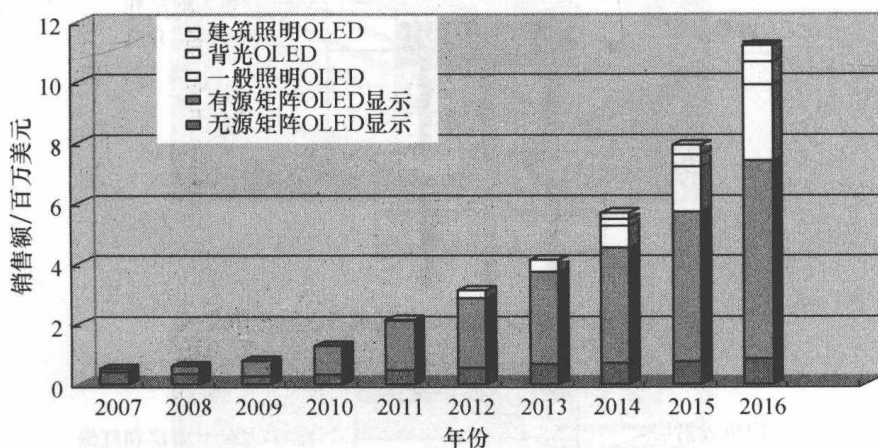
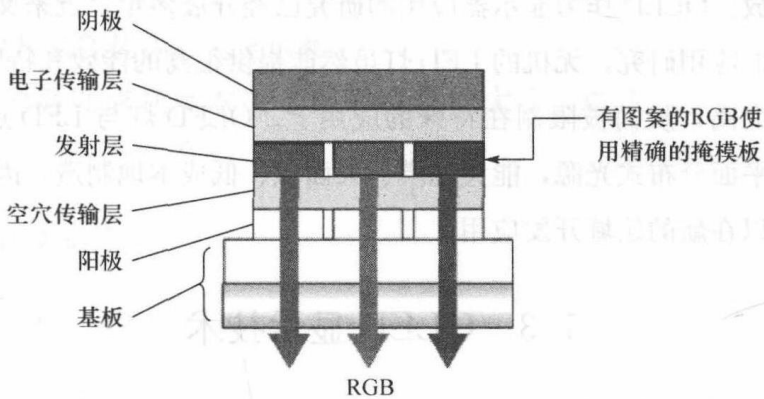


图 1.3 2007~2016 年全球 OLED 面板销售额预测

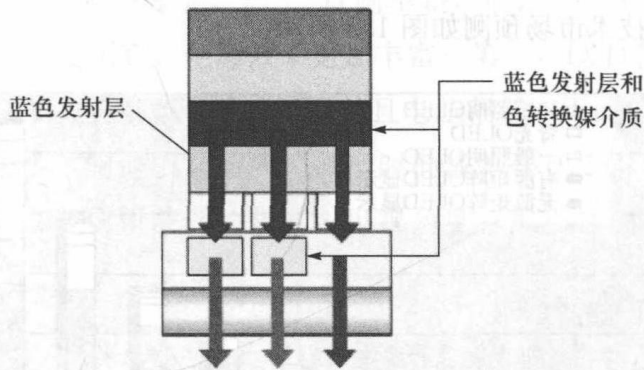
由图 1.3 可以看出，有源矩阵 OLED (AMOLED) 市场发展非常迅猛，据悉北京已经有韩国三星的 AMOLED 手机出售。我国企业应该对这个市场给以高度重视，积极推进 AMOLED 显示技术。预计不久的将来，各种 AMOLED 显示产品会进入家庭，在物联网时代，新的显示技术将会给人们带来美好的生活。

1.3.2 OLED 显示技术分类

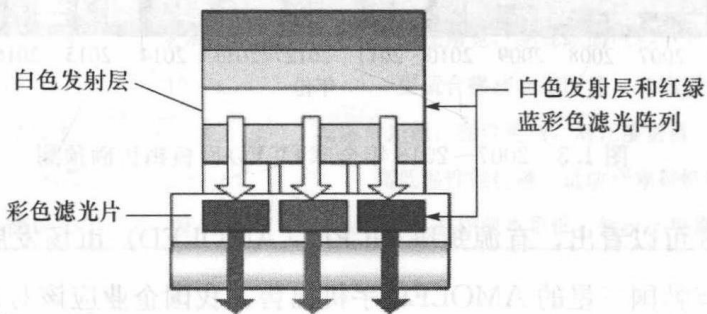
图 1.4 给出实现 OLED 彩色显示的三种方案。可以看出，第一方案实现红绿蓝 (RGB) 时需要金属掩模板，直接制作出 RGB 像素，再由它们实现彩色显示，制作需要高精度的掩模板，目前实现大面积的基板会有很大难度；第二、第



(a) 红绿蓝像素方式



(b) 基于蓝光EL发射加色转换膜的彩色显示方式



(c) 基于白光EL发射加色转换膜的彩色显示方式

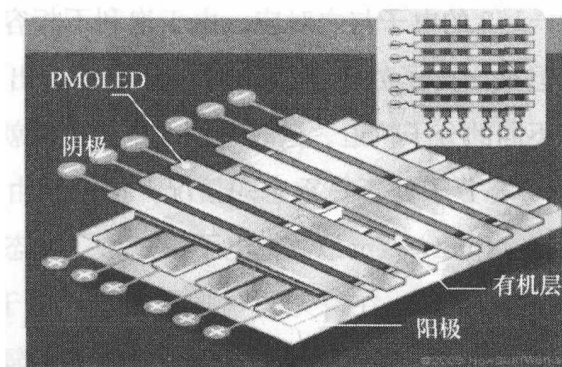
图 1.4 三种 OLED 彩色显示技术原理

三方案都不需要掩模板。可见基于蓝光 OLED 显示和白光 OLED 的 OLED 显示与红绿蓝方式 OLED 显示技术的差异；第二、第三方案都需要彩色光转换薄膜或加彩色滤光片 (color filter, CF)，后两者不需要高精度掩模板技术，但是光转换薄膜或 CF 都会损失 EL 出射光，而且对它们的材料性能要求也很苛刻。最后发光强度会受到影响，制作成本可能会降低，显示效果除了依赖 EL 外还要依赖彩色光转换薄膜或彩色滤光片。目前国际上通常使用的仍然是第一种方案。

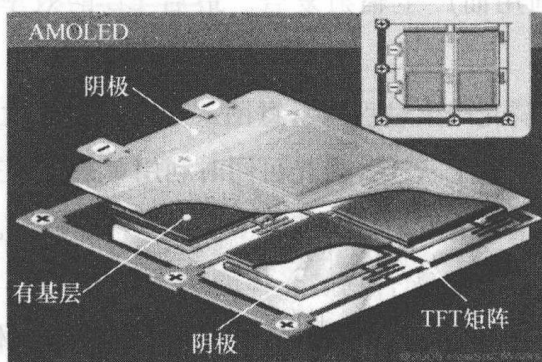
1.3.3 两种 OLED 显示驱动方式

从驱动方式来看，又将 OLED 显示分为有源和无源矩阵（又称主动和被动）OLED 显示技术，它们的英文表示分别为 AMOLED 和 PMOLED 显示（AM: active matrix, PM: passive matrix）。

图 1.5 (a) 和 (b) 分别表示 PMOLED 和 AMOLED 显示器的原理结构，



(a) PMOLED



(b) AMOLED

图 1.5 显示器的原理结构

可以看出 PMOLED 仅仅由导电 ITO 玻璃（阳极）、阴极和它们中间夹着的有机发光层构成，而 AMOLED 是在 PMOLED 之下垫上一层薄膜晶体管（thin film transistor, TFT）。对于 AMOLED，目前主要采用低温多晶硅（low temperature poly silicon, LTPS）作为薄膜晶体管 AMOLED 的基板生产。而 LCD 显示采用的 a-TFT（amorphous TFT）基板由于低的载流子迁移率无法用于 AMOLED 的基板。由于 LTPS 基板尺寸的限制，人们又在开展更高性能 TFT 技术研发，如微晶硅（ μ -C-TFT）和香港科技大学研究组的金属诱导 TFT 基板等都已取得了很好的成果。

1.3.4 荧光和磷光 OLED 显示

荧光和磷光又可称为单重态（singlet）和三重态（triplet）发光，即当分子的净自旋为 0（ $S=0$ ）时分子处于单重态，也就是对于每一个自旋为 $1/2$ 的电子，都有一个自旋为 $-1/2$ 的电子与之对应。由于泡利不相容原理，大多数分子的基态都是单重态。但是当分子处于激发态时，分子中会出现不成对的两个电子，它们分别占据着不同的分子轨道。这时这两个电子可能就会出现彼此自旋平行的情况，也就是 $S=1$ ，分子处于三重态的情况。把电子由单重激发态向基态跃迁发出的光叫做荧光（fluorescence），把电子由三重激发态跃迁回基态发出的光称为磷光（phosphorescence）。在磷光配合物材料中，由于含有重金属原子，强的自旋轨道耦合使单重态和三重态混合，把来自三重态的辐射弛豫由禁戒变为允许。磷光发射的应用原则上可以获得 100% 的内量子效率，这是因为单重态和三重态激子同时被利用而产生辐射复合。最后 EL 的效率和亮度都被大大提高了。

图 1.6 为荧光和磷光产生过程的示意图。注意在磷光发射时图 1.6 的 S_1 激发态不会再向基态产生电子跃迁，磷光可同时利用单重态和三重态能量，但不是同时利用单重态和三重态的发射，请读者不要把这两点搞混。为了更详细理解磷光产生机制，图 1.7 给出 Ir-配合物磷光体的磷光产生过程，在磷光配合物中的配体被激发，发射态产生于配体中心的激子和金属到配体电荷转移（metal ligand charge transfer, MLCT）的激子混合，由于 MLCT 与重金属原子发生交叠，MLCT 态具有更高的单重态和三重态，强的自旋轨道耦合使得系间穿越和

内部转换速度相当快，磷光发射主要来自³MLCT 激发态。图 1.7 更明确地给出了 Ir-配合物磷光体的磷光产生于三重态³MLCT 到达基态的跃迁。

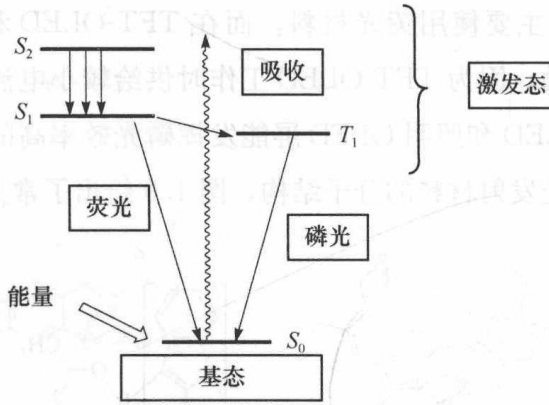
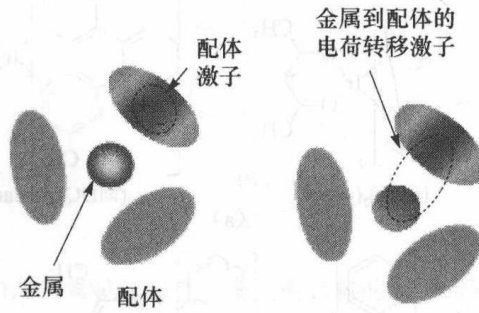


图 1.6 荧光和磷光产生过程的示意图



(a) 磷光配合物激发示意图



(b) 金属配合物磷光体的能级图

图 1.7 磷光产生的过程