

中华博士 园地

这是本刊特为海内外正在就读和学成立业的博士、博士后青年学者们开辟的一片科普园地. 深学浅著是一门德识、慧学、素质修养的学问. 你们的新知识、新调研、新观察、新目光、新展望, 能够用尽可能深入浅出、通俗流畅的语言, 汇报给祖国人民、家乡父老子弟乡亲们吗? 中华博士园地, 乃耕耘忠孝之地, 科教兴国、民族昌盛之地. 要用慈母听得懂的语言, 写出你们的心声!

中图法分类号: TN873.3-1 文章编号: 1006-8961(2000)10-0877-05

有机电致发光研究进展

吴哲夫 黄达谔

(浙江大学信息与电子工程学系, 杭州 310027)

0 概述

在计算机图象图形学领域中常涉及到图象图形的显示问题, 特别是超薄显示问题. 这不仅涉及到超薄显示材料, 也涉及到电致发光薄膜技术. 本文就是这一领域研究现状的概要介绍.

信息显示是信息产业的核心技术之一, 而信息显示技术及显示器件多种多样, 其中, 有机电致发光显示器件由于响应速度快, 适合于全彩色的动态图象显示, 同时驱动电压低, 能与数字图象 VLSI 技术兼容, 也便于实现动态图象的显示驱动, 并且聚合物

材料可以通过低成本的工艺做成柔性的大面积平板显示, 所以它是实现未来超薄型可卷壁挂式彩色电视的关键技术, 现被公认为是继液晶显示 LCD、等离子显示 PBD 后的新一代图形图象显示器件. 有机电致发光的研究起步于 60 年代, Pope 首次在蒽单晶上实现了电致发光^[1], 但由于当时需要在大于 100V 的驱动电压下才能观察到明显的发光现象, 且量子效率也很低, 还由于受各种条件的制约, 未能很好地解决成膜质量差和电荷注入效率低等问题, 所以有机电致发光的发展一直处于停滞不前的状态. 直到 1987 年, Tang 和 VanSlyke 采用 8-羟基喹啉铝络合物(Alq_3) 作为发光层, 分别用 ITO 电极和 Mg: Ag 电极作为阳极和阴极, 制成了高亮度 ($> 1000cd/m^2$), 高效率 (1.5 lm/W) 的绿光有机电致发光薄膜器件^[2], 其驱动电压降到了 10V 以下, 从而取得了有机电致薄膜发光器件研究史上划时代的进展. 由于他们的工作, 又引起了人们对有机电致发光研究的再度关注. 1990 年, Burroughes 等人用聚对苯乙烯 (PPV) 制备的聚合物薄膜电致发光器件



吴哲夫 浙江大学信息与电子工程学系物理电子与光电子博士研究生. 主要从事有机电致发光器件和光纤传感等方面的研究.

得到了量子效率为 0.05% 的蓝绿光输出^[3], 其驱动电压小于 14V. 由于聚合物材料的制作工艺、稳定性以及化学修饰性都比有机小分子更为优越, 所以聚合物 PPV 以及 PPV 衍生物材料的研究进一步地推动了有机电致发光薄膜的研究, 使之成为新的研究热点^[4~7]. 其中, Braun 等用 PPV 的衍生物制成了量子效率为 1% 的绿色和橙色光输出^[8], 其驱动电压约为 3V. 这些工作都极大推进了有机薄膜电致发光器件的发展, 从而使得有机电致发光的研究在世界范围内广泛地开展起来^[9~12].

与无机材料的电致发光相比, 有机薄膜具有许多不可比拟的优越性, 主要表面在下列 3 方面: 第一, 有机材料可以获得在可见光谱范围内的全色发光, 特别是无机材料难以获得的蓝光^[13]; 第二, 可以直接用十几伏甚至几伏的直流低压驱动, 可以和集成电路直接相匹配; 第三, 有机电致发光器件的制作工艺简单, 可以低成本制成超薄平板显示器件, 因此易于产业化. 可见, 由于有机电致发光技术将有可能是制作下一代超薄平板显示的主要技术, 引起了人们对有机发光材料和器件研究的极大兴趣, 在 1992 年, 有机电致发光薄膜技术被评为该年度化学领域的十大成果之一, 1995 年, 日本通过的“科学技术基本法”已明确规定将有机电致发光器件列为研究重点项目之一, 并提出将其应用到超薄大平板显示器件以及计算机领域, 预计可实现数十亿美元的市场规模; 国内的吉林大学、中国科学院长春物理所、中国科学院长春应用化学所、北京大学、北方交通大学、浙江大学等单位也开展了这方面的研究, 并已经取得了一定的成果, 国家自然科学基金委员会已经将其作为一个专题进行了重点资助.

1 有机电致发光的发光材料

从目前的研究成果来看, 作为有机电致发光器件核心的发光材料可分为以下 3 类:

(1) 小分子有机染料 这类材料具有高的荧光效率, 并且可以通过真空沉积法成膜, 但是成膜后容易结晶, 有时甚至易于其它的有机材料形成激基复合物, 因此这类材料的单独应用比较少.

(2) 金属络合物 其中典型的可以 8-羟基喹啉络合物(Alq_3)^[14, 15] 为代表, 还有现在研究比较多的一些稀土元素 Eu、Tb 的络合物^[16, 17], 这类材料的性质介于无机和有机之间. 它们除可作为 EL 的发光

材料外, 还可作为电子传输材料. 其中稀土金属络合物因具有窄带波长发射(一般只有 10~20nm)、荧光寿命长($10^{-2} \sim 10^{-6}s$)、特征发射等特点而倍受关注, 另外, 金属络合物也和有机小分子一样, 大都通过蒸镀法成膜, 但由于有些因熔点过低, 在热蒸发时易分解, 故只能将它们掺杂到高分子基质中旋涂成膜, 但掺杂常导致相分离.

(3) 有机聚合物材料 典型的以聚对苯乙烯类(PPV)为代表, 这类材料是目前研究最多的电致发光材料, 它们具有如下特点: ①具有良好的加工性能, 可制成大面积薄膜; ②具有良好的电、热稳定性; ③其共轭聚合物电子结构、发光颜色可在合成过程中进行化学调节. 构成这些聚合物的电致发光基团主要有如图 1 所示的 5 种^[18].

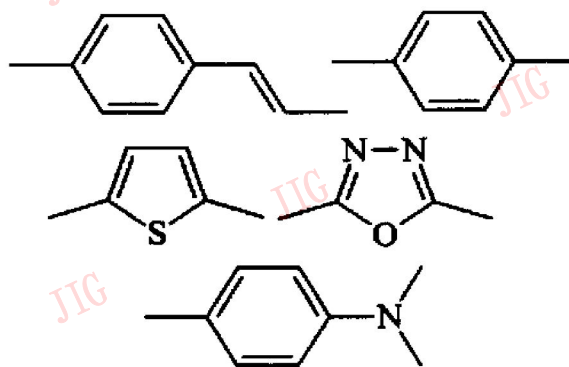


图 1 聚合物中 π 共轭的电致发光基团

由这些基本发光基团组合形成的各种电致发光聚合物, 大致可分为主链共轭型、共轭主链被阻隔型、侧链挂接型、小分子掺杂聚合物型 4 大类(如图 2 所示), 如聚苯撑乙烯类(PPV)的 MEH-PPV^[19]、BEH-PPV^[20] 和 BuEH-PPV^[21], 聚对苯类

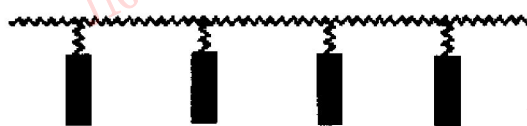
(1) 主链共轭型



(2) 共轭主链被阻隔型



(3) 侧链挂接型



(4) 小分子掺杂聚合物型



图 2 电致发光聚合物的主要类别

(Poly(p-phenylene)) (PPP)^[22]. 另外还有以噻吩环为代表的富电杂环类和以吡啶环为代表的缺电杂环类等.

2 器件结构和制备

电致发光器件的典型的结构是如图 3 所示的“三明治”型, 且最简单的是三层结构, 即有机发光层被夹在上下两个电极层之间. 随着研究的深入, 为了改善电极注入空穴和电子的能力, 以提高发光效率, 往往将器件做成多层结构, 即在发光层 (EML) 的两侧再加入空穴传输层 (HTL) 和电子传输层 (ETL).

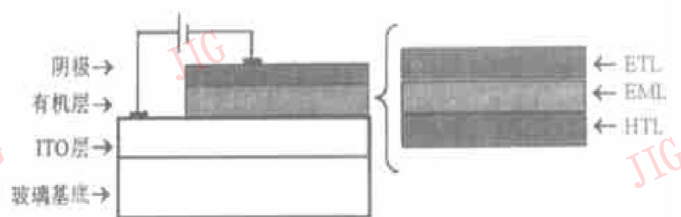


图 3 电致发光器件的结构

阳极一般采用功函数较大的氧化铟锡 ITO 导电玻璃作为良好的空穴注入材料; 而阴极一般采用功函数较小的金属, 如 Al, Mg 或 Ca 等, 使之能有效地向发光层注入电子, 以提高发光亮度和降低驱动电压, 但在考虑金属电极的低功函数性质时, 必须同时兼顾到其化学的稳定性. 阳极 ITO 是透明的, 当器件加上正向偏压时, 在电场的作用下, 空穴和电子在有机发光层中复合发光, 然后通过透明的电极出射.

制备器件时, 选用 ITO 透明导电玻璃作为器件的基片, 一般的方块电阻约为 $20\Omega/\square$. 由于基片的清洁度、平整度以及有机膜层的浸润度对材料的成膜质量影响很大, 即如果表面不清洁, 不仅会增大器件的驱动电压和降低器件的发光效率, 而且会使器件的稳定性和寿命都大大下降, 从而影响器件的总体性能, 因此 ITO 导电玻璃的清洗是非常重要的工艺. So 等比较了超声波处理以及紫外线照射的方法清洗 ITO 玻璃对器件的性能的影响^[23]. Wu 等对用等离子体的方法清洗 ITO 玻璃做了研究, 发现驱动电压从原来的大于 20V, 下降到 10V 以下, 同时量子效率提高了 4 倍, 寿命也提高了 2 倍^[24]. Steuber 等也做了相应的报道^[25].

一般采用旋涂或真空热蒸发的方法将有机发光材料成膜到 ITO 基片上. 对于有机小分子材料或者

是金属络合物材料, 则可采用真空热蒸发的方法来成膜. 其蒸发时真空度一般不低于 $10^{-6}\tau$, 并且可通过控制材料沉积速度和沉积时间, 来达到所需要的膜层厚度; 而对于有机聚合物的材料, 由于聚合物的分子量较大, 内聚能很大, 无法升华成气体, 因此不能像小分子那样, 用真空蒸镀法成膜, 但是聚合物可以采用旋涂、浸涂、LB 膜、浇铸、自组装、溶胶-凝胶法等技术制成大面积薄膜, 这是无机或有机小分子所无法实现的, 其中最常用的是旋涂法制备薄膜. 旋涂法就是将有机材料溶于有机溶剂中, 根据所要求的膜层厚度配成相应的浓度, 并且控制旋涂的速度, 使材料能均匀地覆盖在 ITO 玻璃表面.

作为阴极的金属材料一般也采用真空热蒸发的方法成膜.

3 发光机理和发光效率

有机材料的电致发光属于注入式的复合发光. 其发光机理是由正极和负极产生的空穴和电子在发光材料中复合成激子, 激子的能量转移到发光分子, 使发光分子中的电子被激发到激发态, 而激发态是一个不稳定的状态(如图 4 所示).

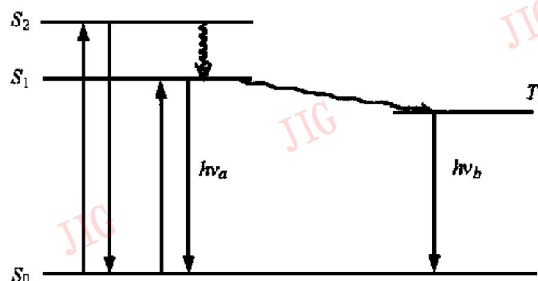


图 4 电致发光材料中的能量传递

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的极限,如果最低能量激发态受激子(处于单重自旋态或多重自旋态的电子-空穴对)的强烈束缚,这一理论极限为对应荧光量子效率的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。电致发光效率计算可以由下式给出^[26,27]:

$$\phi_{el} = \chi \phi_p \eta_i \eta_e$$

式中, ϕ_{el} 是电致发光效率, ϕ_p 是有机材料的光致发光效率, η_i 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, χ 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。Cao Yong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%^[28]。

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%^[29]。

4 存在的问题和发展方向

有机电致发光器件是一个涉及物理学、化学、材料和电子学等多学科的研究领域,经过了几十年的研究发展已经取得了巨大的成就,但是在大批量实用化的道路上仍然存在着以下几个问题:①器件的发光效率仍然偏低;②器件的使用寿命太短;③器件的稳定性也急待提高;④发光机理的研究仍未透彻。

就目前情况来说,以有机小分子材料做成的电致发光器件已经实用化,产品主要集中在小屏幕显示方面,如荷兰的Philips公司已经建造了一条有机电致发光器的生产线,主要用于生产手机和其它手提电子设备的背光显示,而以有机聚合物材料为主的发光器件已在进行实用化的研究,市场前景广阔。

由此可见,近年来有机电致发光技术研究工作主要集中在以下几个方面:

(1) 进行新的有机材料的设计,提高其荧光发光效率^[30,31],这是使器件实用化、应用多样化的前提条件,也是今后有机电致发光器件的主要发展方向。

(2) 提高器件的寿命和稳定性,如Choong等采用双极子结构将器件的可靠性提高了6倍,预计发光寿命可以达到70 000小时^[32];Sakamoto等报道了一种高稳定的器件在常态下连续工作1 000h后,仍能保持原来85%的光能量连续输出^[33]。

(3) 白光发光,Kido等已经用ITO/TPD/Tb(III)/Eu(III)ALQ₃/Mg:Ag机制制备了波长分别在410~420nm、545nm和615nm处的混合白光器件^[34];Hosokawa等取得了发光效率为6lm/W的RGB三色有机电致显示,并且响应速度可以小于600ns^[35]。

有机电致发光器件的主要应用在于平板型大屏幕显示。虽然传统的阴极射线管技术已经非常成熟,而且等离子体(PDP)平板显示也已实用化,但是具有高的蓝光稳定性、高效率、高亮度、低驱动电压的有机电致发光显示器仍是下一代发展的方向。世界上很多研究机构和公司都相继投入了大量的人力和物力进行有机电致发光方面的研究。剑桥显示公司(CDT)、美国UNIAX公司和目标TDK等公司都走到了研究的前列,并且都先后有成熟的产品推出。相信在不久的将来,由有机电致发光器件做成的超薄型大屏幕彩色电视将进入到人们的日常生活中,有机电致显示技术将有望代替传统的阴极射线管和液晶显示技术。

致 谢 本研究得到国家自然科学基金(29974025)的资助。

参 考 文 献

- 1 Pope M, Kallmann H P, Magnante P *et al.* Electroluminescence in organic crystals. *J. Chem. Phys.*, 1963, 38(8): 2042~ 2043.
- 2 Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12): 913~ 915.
- 3 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 1990, 347(6293): 539~ 541.
- 4 Cacialli F, Marks R N, Friend R H. Electrical and luminescent properties of double-layer oligomeric/polymeric light-emitting diodes. *Synth. Met.*, 1996, 76(1-3): 145~ 148.
- 5 Jiang Xuezhong, Liu Yunqi, Song Xinqi. Multilayer organic light-emitting diodes. *Solid State Communications*, 1996, 99(3): 183~ 187.
- 6 Eichen Y, Nakhmanovich G, Gorelik V. Tuning the

- electroluminescence and photoluminescence of PPV derivatives by protonation-deprotonation processes., SPIE, 1997, 3148: 345~ 351.
- 7 Damlin P, Ostergard T, Ivaska A. Light-emitting diodes of poly (p-phenylene vinylene) films electrochemically polymerized by cyclic voltammetry on ITO. *Synth. Met.*, 1999, 102 (1-3): 947~ 948.
- 8 Braun D, Heeger A J. Electroluminescence from light-emitting diodes fabricated from conducting polymers. *Thin Solid Films*, 1992, 216(1): 96~ 98.
- 9 Weaver M S, Bradley D D C. Organic electroluminescence devices fabricated with chemical vapour deposited polyazomethine films. *Synth. Met.*, 1996, 83(1): 61~ 66.
- 10 Ueda H, Kitahora T, Furukawa K. Organic electroluminescent devices using distyryl compound. *Synth. Met.*, 1997, 91(1-3): 257~ 258.
- 11 Bao Z, Rogers J A, Dodabalapur A. Polymer light emitting diodes: new materials and devices. *Opt. Mater.*, 1999, 12(2-3): 177~ 182.
- 12 Hung L S, Tang C W. Interface engineering in preparation of organic surface-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(21): 3209~ 3211.
- 13 Junji Kido, Kenichi Hongawa, Katsuro Okyama. Bright blue electroluminescence from poly (N-vinylcarbazole). *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63(19): 2627~ 2629.
- 14 Papadimitrakopoulos F, Zhang X M. Environmental stability of aluminum tris(8-hydroxyquinoline) (Alq₃) and its implications in light emitting devices. *Synth. Met.*, 1997, 85 (1-3): 1221~ 1224.
- 15 Do-Hoon Hwang, Kang-Hoon Choi, Lee-Mi Do. Two color emission from PPV-PTV copolymer and Alq₃ hetero-structure EL device. *Synth. Met.*, 1999, 102(1-3): 1218~ 1219.
- 16 Masahiro Uekawa, Yasuo Miyamoto, Hitoshi Ikeda. Synthesis and properties of europium complexes with B-diketone ligands for organic electroluminescent devices. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1998, 71(9): 2253~ 2258.
- 17 Michael D, McGehee, Troy Bergstedt *et al.* Narrow band width luminescence from blends with energy transfer from semiconducting conjugated polymers to europium complexes. *Adv. Mater.*, 1999, 11(16): 1349~ 1354.
- 18 Greiner A. Design and synthesis of polymers for light-emitting diodes. *Polymers for Advanced Technologies*, 1998, 9 (7): 371~ 389.
- 19 Hagler T W, Pakbaz K, Voss K F. Enhanced order and electron delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene. *Phys. Rev. B*, 1991, 44(16): 8652~ 8666.
- 20 Gettinger C L, Heeger A J. A photoluminescence study of poly (phenylene vinylene) derivatives: the effect of intrinsic persistence length. *J. Chem. Phys.*, 1994, 101(2): 1673~ 1678.
- 21 Schwartz B J, Hide F, Andersson M R. Ultrafast studies of stimulated emission and gain in solid films of conjugated polymers. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 265(3-5): 327~ 333.
- 22 Grimsdale A C, Cacialli F, Gruener J. Novel poly (arylene vinylene) carrying donor and acceptor substituents. *Synth. Met.*, 1996, 76(1-3): 165~ 167.
- 23 So S K, Choi W K, Cheng C H. Surface preparation and characterization of indium tin oxide substrates for organic electroluminescent devices. *Appl. Phys. A*, 1999, 68: 447~ 450.
- 24 Wu C C, Wu C I, Sturm J C. 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.*, 1997, 70(11): 1348~ 1350.
- 25 Steuber F, Staudigel J. Reduced operating voltage of organic electroluminescent devices by plasma treatment of the indium tin oxide anode. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(23): 3558~ 3560.
- 26 Tsutsui I, Saito S. Organic multilayer-dye electroluminescent diodes— is there any difference with polymer LED? (Kluwer Academic, Dordrecht, 1993)
- 27 Rothberg L J, Lovinger A J. Status of and prospects of organic electroluminescence. *J. Mater. Res.* 1996, 11: 3174~ 3187.
- 28 Yong Cao, Parker Lan D, Gang Yu. Improved quantum efficiency for electroluminescence in semiconduction polymers. *Nature*, 1999, 397(4): 414~ 417.
- 29 Blado M A, O'brien D F, You Y. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, 1998, 395(10): 151~ 154.
- 30 Winkler B, Meghdadi F, Tasch S *et al.* New transport layers for highly efficient organic electroluminescence devices. *Synth. Met.*, 1999, 102(1-3): 1083~ 1084.
- 31 Gigli G, Barbarella G, Favaretto L. High-efficiency oligothiophene-based light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(4): 439~ 441.
- 32 Vi-En Choong, Song Shi, Curless *et al.* Organic light-emitting diodes with a bipolar transport layer. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(2): 172~ 174.
- 33 Sakamoto G, Adachi C, Koyama T. Significant improvement of device durability in organic light-emitting diodes by doping both hole transport and emitter layers with rubrene molecules. *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75(6): 766~ 768.
- 34 Kido J, Ikeda W, Kimura M. White-light-emitting organic electroluminescent device using lanthanide complexes. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, 35(3B): L394~ 396.
- 35 Hosokawa C, Eida M, Matsuura M. Organic Multi-color electroluminescence display with fine pixels. *Synth. Met.*, 1997, 91(1-3): 3~ 7.