

有机无机复合电致发光的研究进展*

黄琳琳,牛连斌,关云霞,孔春阳,胡先权,任岳,贾许望

(重庆师范大学 物理学与电子工程学院 光学工程重点实验室,重庆 400047)

摘要:为了获得更好的发光器件,将有机材料与无机材料制成复合体,取长补短,使其在平板显示技术中具有极大的应用前景。本文在简述有机与无机电致发光原理的基础上,介绍了有机-无机复合器件的研究进展,重点阐述在具有不同结构的有机-无机异质结器件中无机材料所起的作用。通过对无机界面修饰层修饰电极、基于II-VI族半导体材料有机无机复合电致发光等方面的综合探讨,总结出有机-无机复合器件的优势,能得到更好的I-V特性曲线和更高的发光效率,对器件内部场强起调节作用并且改善两种载流子的平衡注入,为今后在制作有机-无机复合器件方面做更深入的研究提供参考。

关键词:有机-无机复合;电致发光;碰撞激发;载流子迁移率

中图分类号:O432.1+2

文献标识码:A

文章编号:1672-6693(2010)04-0057-04

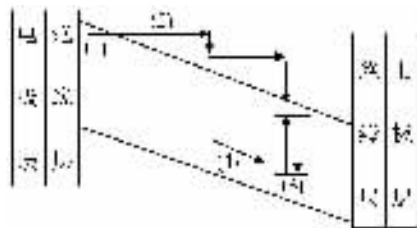
随着科学技术的高速发展,人们对平板显示技术的需求愈来愈高。平板显示技术无论在产业领域还是民用领域,都具有重大意义。目前,以液晶显示技术为主流的平板显示技术,虽然已经非常成熟,但是,其自身还存在些难以克服的缺点,如:非主动发光、响应时间慢、视角小、不能抗震、耐温性能较差等。全世界的科研工作者一直在努力追求性能更优的平板显示技术以替代液晶显示技术。有机电致发光器件作为新一代的平板显示技术应运而生并跃入人们的视野。它具有发光颜色丰富、制备工艺简单、驱动电压低、响应速度快的特点,具有极其广泛的应用前景。因此,有机电致发光器件成为平板显示器信息显示领域和科学研究产品开发的热点之一。为了克服有机材料的载流子迁移率低、器件工作寿命短等缺点,采用有机/无机复合电致发光器件的研究也受到了很大的关注。本论文通过比较有机电致发光与无机电致发光原理,对有机无机复合后的功能进行综述。

1 无机及有机电致发光原理

1.1 无机电致发光原理

图1为无机薄膜电致发光器件的发光过程示意图,无机薄膜电致发光器件是由两个高介电常数的

绝缘层对称地夹在发光体两侧间,这里绝缘层起到了限制电流的作用。两个绝缘层分别与电极相连,其中一个电极是透明的,便于透光。Chen^[1]等人提出薄膜电致发光的高场激发模型,认为其机理是被高场加速了的过热电子直接碰撞激发发光中心,使发光中心从基态被激发到高能态而发光。无机电致发光过程大致分为以下4个步骤,在交流驱动电压下,下面4个基本过程重复进行:1)加电压后,能带发生倾斜。在电场作用下,载流子从绝缘层/发光层界面处的局域态中隧穿进入发光层。2)这些电子在发光层的高场(10^6 V/cm)中加速成为过热电子。电子输运过程决定了电子所获得的能量,是整个电致发光过程的关键。它的实质是电子被电场加速与各种散射机制散射相互制约的过程。3)过热电子碰撞激发发光中心,发光中心去激发实现发光。4)载流子在另一侧的界面上再次被束缚在局域态中^[2]。



(1)界面发射 (2)电子输运 (3)发光中心 (4)碰撞激发
图1 薄膜电致发光过程

* 收稿日期 2009-10-09 修回日期 2009-11-11

资助项目:国家自然科学基金(No. 60806047);重庆市自然科学基金(No. CSTC2009BB2237);重庆市教委科学技术研究项目(No. KJ080816);重庆师范大学自然科学基金(No. 07XLB015 p8XLS12)

作者简介:黄琳琳,女,硕士研究生,研究方向为有机电致发光器件及其应用,通讯作者:牛连斌,E-mail: niulb03@126.com

1.2 有机电致发光原理

有机电致发光器件为薄膜型器件,结构上由透明的氧化铟锡薄膜即ITO、金属阴极和有机薄膜组成。根据有机发光层制备材料的不同,有机电致发光器件可分为小分子(OLED)和高分子(PLED)两种类型。有机电致发光的发光机理一般认为是在外界电压的驱动下,由阴极注入的电子和阳极注入的空穴在有机物中相遇,并将能量传递给有机发光分子,将电能转换为分子内能,使其受到激发,从基态跃迁到激发态。当受激发分子从激发态回到基态时辐射跃迁而产生发光现象。

通常情况下,有机电致发光器件的电致发光过程基本上可以分为5个步骤:

1) 载流子的注入:在外加电场作用下,电子和空穴分别从阴极和阳极注入到夹在电极之间的有机功能薄膜层。一般情况下,有机半导体的电阻很大,在有机电致发光器件中,采用低功函数金属或合金做阴极,高功函数金属做阳极,所以在加正向偏压时,有机电致发光器件的电极与有机层之间的接触大多满足欧姆接触。满足欧姆接触,电流就不受注入电极的限制,而受有机层内部空间中载流子迁移率控制。

2) 载流子的传输:注入的电子和空穴分别从电子传输层和空穴传输层向发光层迁移。载流子传输性能的好坏取决于有机材料的载流子迁移率。一般有机物的迁移率在 $10^{-4} \sim 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ 。低载流子迁移率不利于载流子的传输。有机材料中载流子输运机理的考虑包括陷阱分布、载流子迁移率的电场关系以及有机电致发光器件载流子双注入情况(即电子从阴极注入,空穴从阳极注入)。

3) 载流子复合形成激子:电子和空穴结合产生激子。激子可以分为单线态激子和三线态激子。当形成激子的电子空穴对中电子自旋方向相反时为单线态激子;当形成的电子空穴对中电子自旋方向相同时为三线态激子。在荧光材料中,只有单线态激子才对发光有贡献。在量子力学中,不同量子态形成的概率与其量子态所占的微观状态成正比。从电极注入的电子与空穴复合形成激子时,形成单线态的微观状态数是一,形成三线态激子的微观状态数是三,限制了其发光效率,其最大量子效率只能是光致发光的25%左右^[3]。但是有机发光材料的光致发光效率一般很高,有些材料甚至接近100%,所以有机电致发光器件的发光效率还存在很大的提高空间。

4) 激子的迁移:激子在电场作用下迁移,将能量传递给发光分子,并激发电子从基态跃迁到激发态。

5) 电致发光:激发态能量通过辐射失活,产生光子,释放能量。

2 有机无机复合条件

虽然有机发光材料与无机发光材料相比,在电致显示方面有很多优点。但目前为止它们仍然不能满足实用化的要求,存在一些迫切需要解决的问题:1)和无机材料相比,有机半导体材料在高场下稳定性差。2)载流子迁移率低,使载流子的注入尤其是电子的注入更加困难些。3)大部分有机材料是空穴传输型的半导体材料,可选用的电子传输型的材料非常有限。这就导致电子和空穴的注入不平衡,使得器件的整体效率很难提高。

对于无机电致发光器件而言,所面临的最大困难是没有足够亮的蓝色发光器件,无法实现全色显示。除此之外,还有器件的驱动电压高、发光效率低等问题。但是,其化学和电学稳定性好、载流子迁移率大,比有机材料高几个数量级的载流子迁移率,而且多半是电子传输型材料。

与无机薄膜相比,有机薄膜电致发光具有的优势为:制备工艺简单,大部分小分子材料和一部分聚合物可以用真空热蒸发的方法制备发光膜;可溶性的材料也可以通过旋涂等简单方法来制备发光膜;同时发光颜色比较丰富,尤其是可以获得无机器件难以实现的高亮度蓝光。

有机薄膜和无机薄膜各有优点和不足,并且具有相互补偿的特点,又由于有机电致发光和无机电致发光都是高电场下的现象,电场强度也相近。因此,尝试利用二者的优点,将有机材料和无机材料结合起来,制备有机无机复合器件,就能够实现稳定、高效的发光显示器件。

3 研究进展

早在1985年,M. T. Fower^[4]制备了结构为Au/phthalocyanine/n-ZnSe/In的有机无机复合发光二极管,其中有机材料phthalocyanine(酞菁)被认为起到了向无机半导体材料n-ZnSe注入空穴的作用。1992年,S. Z. Fujita^[5]等制备了结构为Au/TDA/GaAs/In的有机无机复合蓝色发光二极管。

3.1 无机界面修饰层修饰电极

无机界面修饰层可以通过增加少数载流子注入

或抑制多数载流子注入的办法使载流子的注入更加平衡,从而提高 OLED 器件的效率和发光强度。从阴极向常用的电子传输材料 Alq_3 中注入电子较难,引起器件中载流子注入不平衡。为了提高器件的注入能力,人们在器件中引入无机材料,如 LiF。Huang^[6]等发现在器件 ITO/CuPc/NPB/ Alq_3 /Al 的电子传输层和 Al 电极之间插入一层薄薄的 LiF 后,器件的注入性能比纯 Al 电极有明显的提高,可以得到更好的 I-V 特性曲线和更高的发光效率,其电致发光性能比使用标准的 Mg/Ag 电极还要好。还有使用 MgF_2 、 Al_2O_3 ^[7]等来改善器件性能,其中以 LiF 效果最好。

加入 LiF 对器件性能产生的影响被认为是诸多因素造成的结果。LiF 具有较小的功函数,它与 Al 组成的层状阴极的功函数比单层 Al 阴极小,从而降低电子的注入势垒,使电子的注入能力增强。LiF 的禁带宽度为 12 eV,是很好的绝缘体。当施加正向电压时, LiF 层上将有明显的压降,在电极和有机层之间产生了电场,帮助电子从电极隧穿注入有机层。在降低工作电压的同时,分担了部分电压,降低了有机发光区上的电场,有效地削弱了电场导致的激子解离作用^[8]。LiF 可能和 Alq_3 发生化学反应,例如使 Alq_3 与 LiF 层的交界处产生能带弯曲,引起电子注入加强^[9],导致器件内少数载流子(电子)与多数载流子(空穴)更加平衡,从而表现出开启电压降低,亮度和电流效率提高。选择合适厚度的 LiF 是很重要的。李传南^[10]等研究发现,当 LiF 采用 0.4 nm 时能达到最佳效果,其性能超过 Mg/Al 合金电极。于文革^[11]等研究发现,在制备器件 ITO/PF/LiF/Al 中, LiF 的最佳厚度为 0.4~0.5 nm,当超过 1 nm 时,器件的传导电流变小而启亮电压明显升高。

3.2 基于 II-VI 族半导体材料有机无机复合电致发光

ZnS、ZnO、ZnSe 等 II-VI 族无机半导体材料具有较大的电子亲和势,同 Al 电极接触形成的势垒较小。它们都是比较稳定的材料,尤其是 ZnSe。它具有直接带系、相对于其它 II-VI 族材料具有更低的声子能、良好的电子传输能力,被认为是实现蓝色发光二极管和蓝色激光二极管的重要材料。ZnSe 能够起电子传输层、发光层和空穴传输层三重作用。ZnSe 作为电子传输层时,能增强有机层界面处场强,导致此界面处能带弯曲,从而会有更多的电子由 ZnSe 层隧穿界面势垒进入有机层。

于文革^[12]等制备有机无机复合器件 ITO/PVK

(38 nm)/ZnSe(100 nm)/Al 时,研究发现其中 ZnSe 层的缺陷发光是由于过热电子的碰撞激发,其带边发射既有过热电子的直接碰撞又有载流子的注入复合发光。ZnS 作为电子传输层,将阴极与作为发光层的有机层之间较大的电子注入势垒分成两个较小的部分,增加载流子的注入,提高了器件的发光亮度和效率。同时内界面积累的载流子对器件内部场强起调节作用并且起到改善两种载流子平衡注入的作用。李海玲^[13]等利用 ZnO 的纳米颗粒薄膜与聚合物发光材料 MEH-PPV 复合制备了双层结构的发光器件,其电致发光亮度要比单层 MEH-PPV 器件有明显提高,而且启亮电压明显降低。以 ZnO 纳米晶薄膜做的电子传输层起到了很好的载流子传输作用。改变有机聚合物的电致发光性能,是有机电致发光研究的新尝试。ZnS-Mn 是一种重要的无机电致发光材料,可做橙光发光层,利用 PFs(聚芴)为蓝光和绿光发光层,制备了白色有机-无机异质结 ITO/PFs/ZnS-Mn/Al 发光器件^[14]。ZnS-Mn 的作用在于不仅增加了电子数目而且减少了阴极猝灭,ZnS-Mn 层导带中部分电子被加速后直接碰撞发光中心 Mn^{2+} 使其发光,另一部分进入 PFs 层与由正电极注入的空穴复合而发光。

3.3 固态阴极射线发光

固态阴极射线发光是徐叙瑛院士在分层优化薄膜电致发光方案提出和确证之后,又提出了一种崭新概念发光形式。它不同于无机电致发光及有机电致发光,是有机-无机复合器件。在激发机理上固态阴极射线同真空阴极射线的激发是相同的,都是由电子的动能引起的碰撞激发或离化,其根本区别在于它们加速的环境不同,一个是在固体中,一个是在真空中。固态阴极射线发光的激发能量来源是在具有电子加速能力的半导体 SiO_2 作为电子加速层中的加速电子,过热电子能量可以达到 10 eV 以上,热电子碰撞发光材料,使发光材料的基态电子被激发到激发态,激发态的电子经驰豫回到基态而发出光子。固态阴极射线发光相对于普通有机电致发光具有更多优势。过热电子碰撞发光层时类似于高能光子激发发光材料,使一个 HOMO 的电子激发到 LUMO 上,同时在 HOMO 上留下一个自旋相反的空穴,二者自然形成一个单线态激子,而不会形成三线态激子,提高了器件的发光效率。固态阴极射线这种新型的激子发光方式具有普遍性,不仅在有机材料中能观察到,在无机材料作为发光层中也同样能观察到。在

使用有机物作为发光材料时,通过改进阳极的注入效率及阻止电子的逸出概率,可以更加充分地利用进入发光层的电子,进而使发光进一步放大^[15]。

4 结语与展望

电子显示技术是 21 世纪电子工业继微电子和计算机之后的又一次大的发展机遇。电致发光显示器件在光通讯、光信息处理、视频器件等光电子领域所具有的潜在的、巨大的应用前景吸引了许多研究人员从事这一领域的研究^[16]。有机-无机复合体系因其特殊的性质而被广泛用于光电器件中,其未来的发展有赖于科研工作者加大研发力度,克服技术上的致命缺陷,增强学术界与企业界的联系与合作,就一定能电致发光领域形成具有我国特色的研究方向和光电信息产业。

参考文献:

- [1] Chen Y S ,Krupka D C. Limitation imposed by field clamping on the efficiency of high-field ac electroluminescence in thin-films[J]. J Appl Phys ,1972 ,43(10) :4089-4092.
- [2] 于文革. 中国科学院长春物理所博士论文集 Z] .2004.
- [3] 滕枫,侯延冰,印寿根,等. 有机电致发光材料及其应用 [M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [4] Fowerler M T ,Petty M C ,Roberts G G. Forward bias electroluminescence from phthalocyanine langmuir-blodgett film/ZnSeS MIS diodes[J]. J Mol Electron ,1985 ,(10) 93-95.
- [5] Fujita S Z ,Yoshieb T ,Kohama K. Carrier injection characteristics in diamine/ZnSe organic-inorganic thin-film heterostruc-

- tures for blue electroluminescence[J]. Jpn J Appl Phys ,1993 ,32(10) :1691-1695.
- [6] Wakimoto T ,Awami S K Tech Dig Int Symp. Inorganic and organic electroluminescence[M]. Tokyo :Hamamatsu ,1994 :77.
- [7] Li F ,Tang H ,Anderegg J ,et al. Fabrication and electroluminescence of double-layered organic light-emitting diodes with the Al₂O₃/Al cathode[J]. Appl Phys Lett ,1997 ,70(10) :1233-1235.
- [8] 黄春辉,李富友,黄维. 有机电致发光材料与器件导论 [M]. 上海:复旦大学出版社,2005 :92.
- [9] Choong V E ,Shi S ,Curless J. Bipolar transport organic light emitting diodes with enhanced reliability by LiF doping[J]. Appl Phys Lett 2000 ,76(10) :958-960.
- [10] 李传南,肖步文,侯晶莹,等. 利用 LiF/Al 作为电极的有机电致发光器件[J]. 光子学报,2001 ,30(1) :86-89.
- [11] 于文革. 中国科学院长春物理所博士论文集 Z] .2004 :31.
- [12] 于文革,徐征,曲崇. 有机-无机异质结电致发光器件发光机理的研究 [J]. 液晶与显示,2004 ,19(3) :186-190.
- [13] 李海玲,王永生. MEH-PPV/ZnO 纳米晶无机有机复合电致发光器件的研究 [J]. 光谱学与光谱分析,2004 ,24(10) :1172-1175.
- [14] 于文革,徐征,滕枫,等. 基于有机-无机异质结的白色电致发光器件[J]. 光电子·激光,2004 ,15(11) :1279-1282.
- [15] 黄春辉,李富友,黄维. 有机电致发光材料与器件导论 [M]. 上海:复旦大学出版社,2005 :236.
- [16] 杨兴,胡建明,戴特力. 光纤光栅传感器的原理及应用研究 [J]. 重庆师范大学学报(自然科学版),2009 ,26(4) :101-105.

Research Progress of Organic and Inorganic Composite Electroluminescence

HUANG Lin-lin , NIU Lian-bin , GUAN Yun-xia , KONG Chun-yang , HU Xian-quan ,
REN Yue , JIA Xu-wang

(Key Lab of Optical Engineering , College of Physics and Information Technology ,
Chongqing Normal University , Chongqing 400047 , China)

Abstract : At present , OLEDs (organic light emitting devices) have acquired brilliant achievement in the research into photo-electricity field. Based on the OLEDs , organic lasers and organic thin-film transistor developed by scientists reseaching in recent years can be widely used in integrated optics , optical communications. But organic photoelectric materials face a series of issues , such as low electron injection efficiency , poor stability and short life of the device. In order to obtain better light-emitting devices , organic materials and inorganic materials complex in the use of each other's strengths to make up for the weaknesses of one side , they have great application prospects in the flat panel display technology. The country scientists focus on different structures of organic-inorganic heterojunction devices after reseaching currently. After briefly introducing the organic and non-light-emitting principle , this paper introduces research progresses of organic-inorganic composite device , especially setting forth the inorganic materials in the role of the organic and inorganic compound device , and finally deals with the future prospects for development.

Key words : organic-inorganic hybrid ; electroluminescence ; collision excitation ; carrier mobility

(责任编辑 欧红叶)