

有机电致发光器件及其稳定性问题*

周翔 侯晓远

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室,上海 200433)

摘要 有机发光二极管(OLEDs)即将实用化,但其稳定性仍是急需解决的关键问题.文章简要综述了OLEDs及其稳定性问题,着重从OLEDs的失效过程、水汽和氧气、电极材料及其界面对OLEDs稳定性的影响、有机材料本身的稳定性等方面讨论了OLEDs的稳定性.

关键词 有机发光二极管,稳定性

ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES AND THEIR STABILITY

Zhou Xiang Hou Xiaoyuan

(Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Organic light-emitting diodes(OLEDs) are ready for commercialization. However their stability is still a key issue. A brief review is given of OLEDS and their stability, focusing mainly on the degradation process, effects of water and oxygen, inter-reactions between electrodes and organic materials, and the thermal stability of the organic materials.

Key words organic light-emitting diodes, stability

1 引言

电致发光(EL)是指发光材料在电场作用下,将电能直接转化为光能的一种发光现象. EL器件在信息显示等方面有广泛的应用.

众所周知,主要由Ⅲ-Ⅴ族半导体材料制成的无机半导体发光二极管,具有结构坚固、驱动电压低、使用寿命长、全色、高效、可靠等优点,然而其造价昂贵.其他显示器,如阴极射线管、等离子体显示器和荧光显示管,若用在一些便携设备中,则体积过大,耗能过多.目前所使用的液晶显示器,由于其视角小,且需背照明,因此它的应用也受到很大局限^[1].

有机薄膜电致发光器件(OTFELDs)兼具许多优点:高效率、高亮度、宽视角、低功耗、自发光、驱动电压低、响应速度快、全色、易制成超薄大面积,能满足当今信息时代对显示设备提

出的更高性能和更大信息容量的要求.最吸引人之处是其优良的性能价格比.另外,有机发光材料以其固有的多样性为材料选择提供了宽广的范围,通过对有机分子结构的设计、组装和剪裁,能够获得满足不同的需要的材料^[1-3].

OTFELDs由上下两个电极和夹在其间的具有半导体性质的有机薄膜构成,其中一个电极是透明的.当有直流电压加于两电极时,电子和空穴分别由功函数较小的阴极和功函数较大的阳极注入有机薄膜,在电场的作用下电子和空穴在有机半导体材料中相向迁移并形成激子,最终激子复合发光,明亮均匀的可见光穿过透明的电极发射出来.有机EL器件属载流子注入型发光器件,所以又称有机发光二极管(OLEDs)^[1-3]. OLEDS的基本结构如图1所

* 国家自然科学基金资助项目

1998-09-07收到初稿,1998-10-20修回

示,用作空穴注入的阳极一般为透明的氧化铟锡(ITO)导电玻璃.用作电子注入的背电极(阴极)一般为Mg Ag(10 1)合金、Ca和Al等具有较低功函数的金属.有机层可为单层或多层有机薄膜组成,薄膜可以通过热蒸发、旋涂、化学自组装或其他成膜方法制备,膜厚由几个原子单层到大约200nm.对于某些固体薄膜的荧光量子效率较高而载流子迁移能力不足的有机发光材料,可从器件的结构入手,增加一层或两层载流子迁移能力优良的由其他有机材料制成的薄膜,以提高OLEDs的发光亮度和效率.另外,对于多层结构的OLEDs,其发光区域远离电极,可以有效地避免电极对EL的淬灭作用^[1,2].

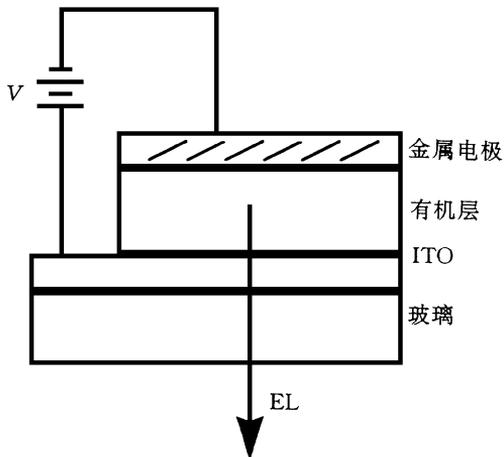


图1 OLEDs的基本结构

理想的有机EL材料应该具备以下特点:高量子效率的荧光特性、良好的载流子传输特性、优良的成膜特性、物理性质和化学性质较稳定.当然,不同有机EL材料满足以上要求的程度各不相同,各有其优缺点.有机EL材料按照其化合物分子结构可以分为两大类:有机小分子和共轭高聚物.目前,用有机小分子材料制备的EL器件在效率、亮度及寿命方面有优势;而用共轭高聚物材料制备的EL器件在制作工艺和热稳定性方面有较大优势.8-羟基喹啉铝[tris(8-hydroxy-quinoline)aluminum, Alq]和聚对苯乙炔[poly(phenylene vinylene), PPV]分别是这两类材料中最为典型的代表,用它们

及其衍生物制备的有机EL器件各项性能指标均为同类器件之首.图2所示为它们的分子结构^[1].

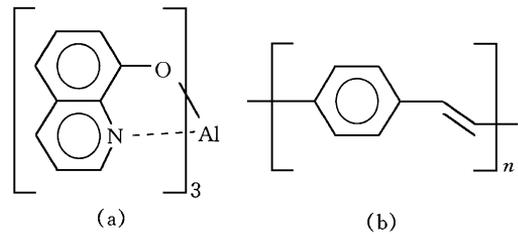


图2 有机EL材料的分子结构
(a) Alq; (b) PPV

总之,有机EL器件以其优异的特性成为当前信息显示领域一个最热门的科技热点.但是,仍需要在新材料、新结构和发光机理方面不断探索.尤其值得重视的是,有机EL器件有其致命的弱点——器件容易失效.由于激烈的竞争,国内外的大学和研究机构争相改进工艺条件,提高器件的工作寿命并且将技术机密以专利的形式保护起来.虽然近年来,有机EL器件已达到低信息容量显示的实用水平,并且已经有相应的产品,但是,有机EL器件的失效机理还是没有被完全清楚地理解.国外不少研究小组采用各种分析手段研究有机EL器件的失效原因,提出许多失效模型,由于各研究小组的观察结果局限于自身的器件制备条件和分析方法,说法并不很一致.国内,吉林大学、上海科技大学、中国科学院长春物理研究所、天津理工学院等单位,率先进行了有机EL器件的研究,清华大学、北京大学、北方交通大学、复旦大学等单位也相继开展了这方面的工作.

2 有机EL器件的研究进展

1963年,Pope等人在蒽单晶片的两侧加上直流电压(>100V),首次观察到了有机化合物的EL现象^[4].随后,人们采用了真空蒸镀法制成了蒽的有机薄膜EL器件.但是,上述早期研究未能解决驱动电压高、电荷注入效率低、成膜质量差等问题.

1987年,Tang等人^[2]首次采用一种固体物理

荧光效率很高,并且能用真空蒸镀法制成均匀致密的高质量薄膜的有机配合物——Alq 作为发光材料,制成有机 EL 器件,取得了有机 EL 研究史上划时代的进展.此外,为了提高电荷的注入效率,他们还引入了一种空穴迁移率很高的有机材料芳香二胺类化合物(diamine),作为空穴传输层,这样制成的双层有机 EL 器件具有低驱动电压(10V 左右)、高亮度($1000\text{cd}/\text{m}^2$)、高效低耗($1.5\text{l}/\text{W}$)等优良性能.从此,有机电致发光的研究成为世界性的研究热点之一.

1990 年,英国剑桥大学的 Burroughes 等人^[3]发现导电高分子材料 PPV 具有良好的 EL 性能.这个发现将有机 EL 材料的研究开发推广到大分子聚合物领域.由于聚合物材料的热稳定性、柔韧性和机械加工性能都比有机小分子材料优越,并且器件的制作工艺更加简单,因而聚合物正逐渐成为有机 EL 领域新的研究热点.

1996 年,柯达(Kodak)公司的 Tang 和同事们制备的器件,在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流驱动下,初始亮度达到 $1400\text{cd}/\text{m}^2$,寿命超过 7500h.这个结果将有机 EL 的研究推向一个前所未有的高度.根据这个结果,若器件初始亮度为 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 的话,寿命估计可达 50000h,这是因为器件的寿命和工作电流基本成反比^[1].

1996 年 5 月,在美国加州圣地亚哥举行的信息显示会议上,日本的先锋(Pioneer)公司展出绿色有机 EL 显示器样机,该样机具有 16000 个像素(pixels)和大于 5000h 的寿命,日本的 Idemitsu Kosan 公司也展出了长寿命有机 EL 彩色显示器样机.

1997 年,剑桥显示技术(CDT)中心的 Carter 和他的同事们报道了用改良 PPV 制备的器件,在 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流驱动下,初始亮度为 $10\text{cd}/\text{m}^2$,效率约为 $0.01\text{l}/\text{W}$,在室温条件下寿命超过 7000h,在 80 °C 条件下寿命也大于 1100h.1998 年 4 月,剑桥显示技术(CDT)中心制备的高聚物 EL 器件,在 3.4V 的电压驱动下,初始亮度可达 $100\text{cd}/\text{m}^2$,效率约为

$8.6\text{l}/\text{W}$.

基于加州大学圣塔芭芭拉分校(University of California Santa Barbara)的 Uniax 公司和基于剑桥大学卡文迪什实验室(Cavendish Laboratory, University of Cambridge)的 CDT 公司致力于有机聚合物器件的研究和开发,CDT 公司和爱普生(Seiko - Epson)公司已联手开发大屏幕彩色塑料电视显示屏,准备在 1998 年底推出产品.CDT 公司和飞利浦(Philips)公司联手开发的低信息容量显示器已用于移动电话、CD 机、收音机、电子钟等便携电子设备及液晶显示器的背景照明.

目前,有机小分子和共轭高聚物薄膜电致发光器件的研究均已经取得了突破性的进展,相关的各项性能指标都达到并超过了无机 LEDs.目前研究的重点为器件寿命、稳定性以及失效机理,再进一步的研究就是继续降低有机 EL 器件的功耗.

3 有机 EL 器件的稳定性问题

有机 EL 器件的寿命定义为器件发光亮度降到其初始亮度一半时器件的连续工作时间.上述器件寿命报道大多是室温条件下的结果,而且基本排除了氧气和水分的影响.若温度上升到 60—80 °C 的话,器件的平均寿命可能降低 1—2 个数量级.另外,不同实际应用对器件寿命提出的要求也不尽相同,环境往往对器件的性能影响很大,潮湿会加速器件的失效.因此,观察有机 EL 器件的失效过程及原因,研究失效的规律和机理,对器件稳定性的改善和提高,具有重要的指导作用.

有机 EL 器件处于工作状态时,最明显的失效现象就是发光区出现“暗斑”(nonemissive black spots)现象,随着工作时间的增加或工作电流的增加,这种暗斑不断扩大并相互连成一片,最终布满整个发光区域,导致器件完全失效.这一失效现象严重影响了器件的工作寿命.许多研究小组针对该现象做了大量工作,这使我们对其原因有了越来越清楚的了解.但是该

现象涉及有机 EL 器件的诸多方面,以致于人们对造成该现象的最主要原因有不同的看法.因此,有机 EL 器件的失效机理尚在深入研究之中.下面仅对有机 EL 器件失效的几个主要方面作简要回顾.当然这些方面并不是孤立的,而是互相联系、互相影响的.

3.1 有机 EL 器件的失效过程

Tang^[2]早在 1987 年里程碑的工作中提到有机 EL 器件失效现象,他发现在氩气氛中恒定电流 ($5\text{mA}/\text{cm}^2$, 初始亮度为 $50\text{cd}/\text{m}^2$) 的工作条件下,器件亮度在最初较短的工作时间内有相当快的衰减 (10h 降低 30%), 然后以非常慢的速率衰减,器件连续工作 100h 后,亮度降至初始的一半.同时,器件的驱动电压从 6V 逐渐增加到 14V,发光区伴随着形成非发光的暗斑,当时把这个现象归结为电极接触的失效. Do 等人^[5]采用多种原位、实时的分析手段,对 OLEDs 工作失效过程进行了全面、细致的观察和研究.发现器件工作时产生的热引起气体膨胀,使有机层形成裂缝并氧化 Al 电极.证实暗斑是气体膨胀鼓起 Al 电极而形成的半球形气泡.他们还观察到 TPD 无定形薄膜在室温下空气中存放会导致薄膜结晶的现象.我们^[6]对 OLEDs 失效的全过程进行了显微动态观察,发现器件工作时,有机层/金属界面会形成气泡,并且监测了气泡破裂所放出的气体成分.

3.2 水汽、氧对器件稳定性的影响

OLEDs 一般使用功函数较低的金属如 Mg, Ca 作为阴极材料,这些金属特别容易被水 (H_2O) 和氧 (O_2) 氧化. OLEDs 在水汽中存放后,在光学显微镜下可观察到器件金属电极表面鼓起的气泡,这是水引起的电极剥离^[1]. Aziz 等人^[7]报道了使用 Alq 作发光材料、Mg/Ag 合金作阴极的 OLEDs 在大气下的失效现象,研究表明,大部分暗斑是由于在 Alq/Mg/Ag 界面生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 并伴随局部 Alq 的失效.另一种暗斑是阴极金属鼓起的气泡,主要是由于器件吸收水分导致 Mg/Ag 金属对发生电化学反应和水的电解放气引起的.他们还发现对于 OLEDs,水汽会引起 Alq 无定形薄膜结晶失效

并使阴极剥离导致暗斑形成.一些研究小组研究了共轭高聚物,主要是 PPV 及其衍生物的光氧化导致的发光效率降低、淬灭、漂白现象.发现 MEH-PPV 在 O_2 和可见光同时作用下,氧加到聚合物链上形成羰基基团导致荧光淬灭.刘星元等人^[8]发现在存放时间相同的情况下,器件在空气中的老化速度明显高于真空中的情况. Burrows 等人^[9]仔细研究了 OLEDs 封装技术及其效果,结果表明,封装器件的寿命比未封装器件的寿命高两个数量级,可见有效的封装能提高器件寿命.

3.3 电极材料及其界面对器件稳定性的影响

金属电极和有机材料的相互作用及形成的界面是很复杂的. Burrows 等人^[9]的研究结果表明,有机材料和金属电极间界面很不平整,当器件工作时,形成不均匀的电场,导致某些点电流过大、短路成为“热点”,氧化金属电极引起失效,形成暗斑. McElvain 等人^[10]认为,ITO 衬底的缺陷和成膜过程中引进的大颗粒,使有机材料薄膜和金属阴极的界面处形成针孔,造成短路.如图 3 所示.

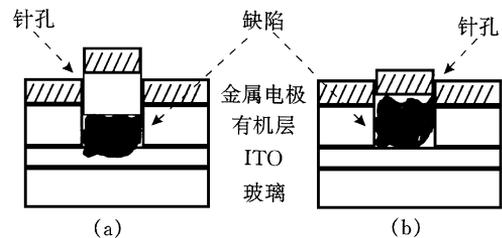


图 3 形成暗斑的原因

(a) 衬底表面缺陷; (b) 薄膜制备过程引进的缺陷

一些研究小组专门研究了金属与有机薄膜的相互作用机理. Probst 等人^[11]通过光电子能谱研究金属 Ca 和 Ga 沉积在 Alq 薄膜表面的行为,结果表明, Ca 和 Alq 薄膜表面强烈反应形成的界面层阻挡进一步反应和扩散;而 Ga 在 Alq 薄膜表面扩散成岛并向 Alq 薄膜体内扩散. Choong 等人^[12]仔细研究了 Ca 和 Alq 的相互作用.他们发现,沉积在 Alq 薄膜表面的 Ca 金属原子会导致在界面禁带中引入电子态而使 Alq 的 PL 淬灭,而 Ca 的适当氧化会消除这些电子态并恢复 Alq 的 PL.

为了改善有机材料和金属阴极间的界面, Hung 等人^[13]制备了具有双层阴极结构的 OLEDs, 该器件的双层阴极为 Al/LiF 或 Al/MgO, 在有机材料和金属阴极间界面插入超薄的 LiF 层或 MgO 层后, 明显提高了阴极的电子注入效率和器件的效率. Tang^[14]等人制备了具有 Al/Al₂O₃ 结构的蓝光 OLEDs, 通过优化 Al₂O₃ 层的厚度, 可明显改善器件的效率, 降低器件的驱动电压, 提高电子的注入效率.

ITO 导电玻璃由于其高的电导率和高可见光透过率, 被广泛地用作 OLEDs 的阳极. 这样, ITO 表面的性质如形貌和化学组分会直接影响 OLEDs 的性能, 有时粗糙的 ITO 表面会引起器件不稳定的电学性能, 造成短路, 加速器件的失效. 我们在实验中, 通过表面形貌观察和俄歇能谱分析, 发现器件处于工作状态时, In 在 ITO 表面偏析形成 In 岛, 导致局部击穿以及使周围 Al 电极剥离, 是 OLEDs 形成暗斑的重要原因之一. Chao 等人^[15]也发现在聚合物器件工作时的高电场作用下, ITO 会发生自分解反应, 在表面形成火山状失效形成暗斑.

Uniax 公司的研究小组在 ITO 阳极和发光聚合物的界面加入导电的聚合物 PANI, 用于改善空穴注入, 阻挡 ITO 电极的氧和 In 扩散, 覆盖 ITO 电极表面的颗粒、缺陷及不均匀处, 取得了明显的效果. 使用了 PANI 过渡层的器件, 不仅能明显提高效率, 而且电学性能更加稳定, 短路现象减少, 寿命增加. 另外, 采用各种手段对 ITO 电极本身进行改良也有明显的效果. 利用氧等离子体或 HNO₃ 和 HCl 的混合水溶液处理 ITO 电极表面, 可改善其空穴注入效率和界面的电接触, 使器件的发光效率、亮度、稳定性显著提高.

3.4 有机材料本身的稳定性

OLEDs 的优异特性是由有机材料的优点决定的, 但有机材料也存在热稳定性差和纯度低的缺点. 有机材料热稳定性较差, 因此 OLEDs 工作时产生的焦耳热、较高的环境温度也显著影响 OLEDs 的寿命. 对于使用 TPD 作为空穴传输材料的 OLEDs, 当工作环境温度上

升到大约 70 °C 时, 器件的发光亮度急剧下降, 可见其热稳定性由 TPD 的玻璃转换温度 ($T_g = 60$ °C) 决定^[16].

在无机 LEDs 中, 材料一般是越纯越好. 有机 LEDs 总的来说也是这样, 因此材料的制备和提纯事实上是很重要的. 但是 LEDs 对无机材料和有机材料的纯度的要求是不同的. 前者是绝对有序的晶体, 任何缺陷都会影响其效率和寿命, 后者是无定形的分子晶体, 化学掺杂根据不同的效应可以是有益或有害的. 有机小分子一般来讲容易获得较高的纯度, 而聚合物相对纯度较低. 当然, 有效的掺杂能给有机材料提供更为广阔应用范围.

4 结语

我们简要地介绍并讨论了 OLEDs 及其稳定性问题. OLEDs 以其优异的特性成为当前信息显示领域中一个最热门的科技热点, 它在今后的信息显示领域中将有广泛的应用. 要使 OLEDs 走向实用化, 其稳定性是急需解决的关键问题. OLEDs 性能不稳定主要是因为外界环境的影响、电极材料和有机材料稳定性较差以及电极与有机薄膜在界面处的相互作用. 尤其值得重视的是电极与有机薄膜的界面对器件寿命影响极大. 采用多种表面和界面分析手段进行电极与有机薄膜界面性能的研究, 选用理想的电极材料和有机材料, 可有效地防止外界环境的影响, 从而大大提高器件寿命, 促进 OLEDs 尽早实用化.

参 考 文 献

- [1] Sheats J R, Antoniadis H, Hueschen M *et al.* Science, 1996, 273: 884—888
- [2] Tang C W, Van Slyke S A. Appl. Phys. Lett. 1987, 51: 913—915
- [3] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R *et al.* Nature, 1990, 347: 539—541
- [4] Pope M, Kallmann H P, Magnante P *et al.* J. Chem. Phys., 1963, 38: 2042—2043
- [5] Do L M, Han E M, Niidome Y *et al.* J. Appl. Phys., 1994, 76: 5118—5121

- [6] 何钧,廖良生,周翔等. 发光学报,1998,19:169—172
- [7] Aziz H,Popobic Z,Xu G *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1998,72:2642—2644
- [8] 刘星元,李文连,虞家琪等. 发光学报,1997,18:51—58
- [9] Burrows P E,Bulovic V,Forrest S R *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1994,65:2922—2924
- [10] McElvain J,Antoniadis H,Hueschen M R *et al.* J. Appl. Phys. ,1996,80:6002—6007
- [11] Probst M,Haight R. Appl. Phys. Lett. 1997,70:1420—1422
- [12] Choong V E,Tang C W,Gao Y *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1997,71:1005—1007
- [13] Hung L S,Tang C W,Mason M G *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1997,70:152—154
- [14] Tang H,Li F,Shinar J *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1997,71:2560—2562
- [15] Chao C L,Chuang K R,Chen S A. Appl. Phys. Lett. ,1996,69:2894—2896
- [16] Tokito S,Tanaka H,Noda K *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1997,70:1929—1931

紫外拉曼散射及其应用 *

许存义 左健

(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室 合肥 230026)

摘要 介绍了紫外拉曼散射,尤其是紫外共振拉曼散射的突出优点,并举例说明了该项技术在生物大分子结构研究、环境痕量污染物(如多环芳香碳氢化合物)的检测和 CVD 金刚石薄膜质量鉴定中的应用。

关键词 紫外激光,共振拉曼散射

ULTRAVIOLET RAMAN SPECTROSCOPY AND ITS APPLICATIONS

Xu Cunyi Zuo Jian

(Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Heifei 230026)

Abstract Ultraviolet (UV) Raman scattering, especially UV resonant Raman scattering is an important area of spectroscopic analysis. Applications to research on the structure of biological macromolecules, the detection of traces of environmental pollutants such as polycyclic aromatic hydrocarbons, and the quality assessment of diamond films are illustrated.

Key words UV laser, resonant Raman scattering

早在 1928 年,印度科学家拉曼(C. V. Raman)就发现了拉曼效应。但是,直到 70 年代,由于采用了激光作光源,克服了拉曼散射光太弱的缺点,拉曼技术才兴旺起来,并成为物质结构分析的重要方法。可是,对于可见光谱区常规拉曼散射来说,经常会遇到被分析物质本身及所含杂质较强的荧光淹没散射信号的问题,或者痕量稀薄样品的微弱信号难以检测的问题。于是人们便采用共振拉曼散射方法来提高散射

光强度。人所共知,对于一般常规拉曼散射而言,其激发光频率是远离被分析物质的电子吸收带的[图 1(a)],拉曼散射光一般较弱。所谓共振拉曼散射,是指激发光频率落到被分析物质的电子吸收带内[图 1(b)]。这时样品分子中的电子便发生共振跃迁,引起感生偶极矩的巨

* 国家自然科学基金资助项目

1998 - 05 - 11 收到初稿,1998 - 06 - 29 修回