

有机发光器件(OLED)中的界面研究

许并社^{1,2}, 高志翔^{1,4}, 王 华^{1,2}, 郝玉英^{1,3}

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

(2. 太原理工大学新材料工程技术研究中心, 山西 太原 030024)

(3. 太原理工大学物理与光电工程学院, 山西 太原 030024)

(4. 山西大同大学物理与电子科学学院, 山西 大同 037009)



许并社

摘 要: 有机电致发光器件由于其成本低、重量轻、低阈值电压、高亮度、无需背光源而自身发光、宽视角并易于加工等优点成为现代平板显示的研究热点。经过了二十余年的发展, OLED 的器件性能得到大幅度改善。然而, 距离实用化还有一定差距, 如发光效率低以及器件寿命短等问题, 成为制约其推广应用的技术瓶颈。OLED 的器件性能在很大程度上由其器件中的界面结构所决定。简要介绍 OLED 中的界面研究进展, 围绕金属/有机界面、有机/有机界面、阳极/有机界面以及层内部材料界面展开叙述, 讨论界面结构与 OLED 器件性能之间的关系, 并以多种技术手段和方法研究 OLED 界面分子结构、能带结构、激发态特性及反应等获得的主要结果, 在此基础上预测 OLED 界面研究的发展趋势。

关键词: 有机发光器件; 界面; 磷光材料; 发光效率

中图分类号: TN383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2013)01-0056-07

Organic Light Emitting Device (OLED) Interface Research

XU Bingshe^{1,2}, GAO Zhixiang^{1,4}, WANG Hua^{1,2}, HAO Yuying^{1,3}

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Research Center of Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(3. The College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(4. School of Physical Science and Electronics, Shanxi Datong University, Datong 037009, China)

Abstract: Organic light emitting device (OLED) have been modern flat-panel display research hotspot due to its low cost, lightweight, low threshold voltage, high brightness, no back light source and luminous, wide viewing angle and mechanical flexibility. After 20 years of development, device performance of organic light emitting device (OLED) has been greatly improved. However, OLED can't be utilized widely for its rather poor performance, such as low luminous efficiency and short life-time. Device performance of OLED is influenced largely by the device interface structure. In the present paper, we focused on research progress of metal / organic interface, the organic / organic interface anode / organic interface and the layer of internal material interface in OLED, discussed the relationship between the interface structures and OLED device performance, and the recent research results by a variety of analytical techniques and methods about the interfacial issues of OLED, such as interfacial molecular structure, energy band, characteristics of excited state and reaction. Finally, OLED interface research trends were mentioned.

Key words: organic light emitting devices; interface; phosphorescent; luminous efficiency

1 前 言

有机发光器件(Organic Light Emitting Device, OLED)

收稿日期: 2012-05-24

基金项目: 国家自然科学基金(21071108, 60976018, 21101111); 教育部长江学者与创新团队发展计划项目(IRT0972); 国家国际合作专项资助(2012DFR50460); 山西省自然科学基金(2010021023-2)

第一作者及通信作者: 许并社, 男, 1955年生, 教授

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.01.07

作为一种新型的平板显示器, 具有驱动电压低、响应速度快、视角大、轻薄美观及可以任意弯曲等特点, 展现出广阔的应用前景。随着 OLED 技术的发展, OLED 的性能逐步提高, 实用化的 OLED 已经研发出来^[1]。但 OLED 仍然存在发光效率较低以及器件寿命较短的问题, 成为制约其推广应用的技术瓶颈, 如何提高 OLED 发光效率和延长器件使用寿命成为目前 OLED 研究热点^[2-4]。已有研究表明: OLED 的器件性能不仅取决于 OLED 所使用材料的性能, 而且在很大程度上取决于 OLED 界面的物理与化学性质, 而器件性能又是由

OLED 界面结构(如界面的化学结构、晶体结构、相结构、原子结构与电子结构等等)所决定的。OLED 中材料界面承担着物质与能量传输的作用,如原子、载流子以及激子的传输,直接影响 OLED 的器件性能^[5]。在 OLED 中,界面区域内载流子陷阱密度较大,一方面阻碍了载流子的注入,另一方面形成无辐射复合中心,导致器件发光效率降低。此外,由于光反射或衍射等光物理行为,器件发射的光会被界面所吸收,这也是导致其发光效率较低一个主要原因^[6]。OLED 界面具有较高界面能,在界面区域内的材料易与环境中的水和氧发生化学反应,形成荧光淬灭中心,这将导致 OLED 器件寿命的缩短等^[7]。由此可见,开展 OLED 中的界面研究,有助于提高发光效率和延长器件使用寿命。

OLED 的界面是指器件中两物质之间通过库仑力、范德华力或化学键合等构成的接触面、层与层的分界面,不是一个简单的几何面,而是具有几个到几十个,乃至过百个原子厚度的区域,广泛存在于各功能层之间以及各功能层所用的材料中。如图 1 所示,依据界面两侧材料的组成,可以将界面分为:金属/有机界面、有机/有机界面、阳极/有机界面以及层内材料界面^[8-13]。这些界面态的形成会影响到载流子的有效注入、迁移,激子的形成与复合,发光区域的位置,复合效率,器件的稳定性和使用寿命等,OLED 界面对器件的效率和长期工作稳定性有着重要的影响。本文将针对上述 4 种界面介绍一下 OLED 界面的研究进展。

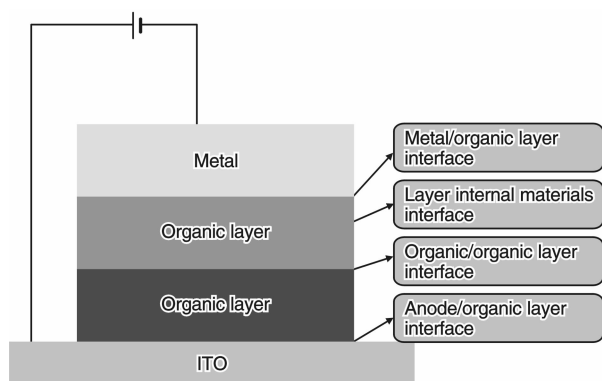


图 1 OLED 的界面结构

Fig. 1 Interface structure of OLED

2 OLED 中界面的研究现状

2.1 金属/有机界面研究

为了提高 OLED 的发光效率,要求电子和空穴的传输平衡,因此通常在 OLED 中的发光层与阴极间添加电子传输层(Electron Transportation Layer, ETL),其所使

用材料为具有大的电子亲和势和高的电子迁移率的电子传输材料,如 Alq_3 ^[14], PBD ^[15], DPVBi ^[16], Beq_2 ^[17], TPBi ^[18], TAZ ^[19]等,上述材料一般具有大的共轭平面,有优良的接受电子的能力和较高的电子传输速率。Sala-neck 等^[20]结合 XPS 对金属沉积到电子传输材料上及其器件的系统研究表明,化学反应和金属扩散很容易在许多界面发生,使得数据的分析变得相当复杂。

为了提高电子的注入,OLED 一般都选择低功函数的金属作为阴极,如 Ag, Mg, Al, Li, Cs, Ca, Ba, In 和 Sr 等^[21-23]。Stossel 等^[24]研究了不同功函数的金属阴极对以 Alq_3 为发光层的 OLED 的影响,研究结果表明:由于低功函数金属的化学性质活泼,在空气中很容易被氧化,不利于器件的稳定性。因而,常把低功函数的金属和高功函数的而且化学性质比较稳定的金属一起蒸发形成合金阴极,如 Mg:Ag (10:1) ^[25], Li: Al(0.6% Li) 合金阴极等^[25],其优点在于不仅可以提高器件的量子效率和稳定性,而且惰性金属还可以弥补单一金属薄膜的诸多缺陷,提高金属多晶薄膜的稳定性。此外,碱金属复合物也经常与 Al 组成阴极,如 Li_2O , Cs_2CO_3 等,当其厚度为 0.3 ~ 1.0 nm 时,器件的工作电压降低,发光效率也得到增大,这是由于碱金属复合物在蒸镀过程中发生分解,在发光层与 Al 界面生产 Li_2O 和 Cs_2O ,有效降低阴极功函数并改善电子注入,从而有利于提高其发光效率,如图 2 所示^[26]。且相比热蒸镀的 Al:Li 合金电极器件具有更好的重复性,因为碱金属化合物热蒸镀厚度较容易控制。

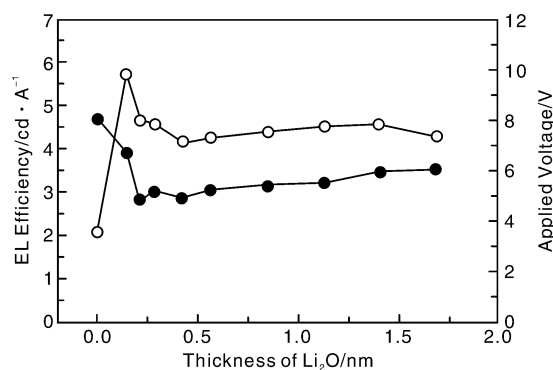


图 2 器件亮度 300 cd/m^2 时发光效率和开启电压与 Li_2O 功能层厚度曲线

Fig. 2 EL efficiency and turn-on voltage characteristics as a function of the thickness of lithium oxide (Li_2O) at 300 cd/m^2

2.2 有机/有机界面研究

1988 年,日本的 Adachi^[27]采用空穴传输层(HTL)/发光层(EML)/电子传输层(ETL)三层器件结构,形成双异质结,获得了更高亮度和长寿命的蓝光器件。此

后, 基于载流子传输平衡与界面能级匹配的观点被大家广泛地研究^[28]。空穴阻挡层(HBL)被引入到 ETL/EML 或空穴注入层(HIL)/HTL 异质界面^[29], 能有效地控制空穴在上述异质界面的传输, 其优势在于提高了发光效率而不损害电流, 也不会引起阈值电压的升高。相应地, 电子阻挡层(EBL)也被用于 HTL/EML 或 HIL/HTL 异质界面^[30], 能有效地阻止激子或电子泄漏到 EML, 从而增加电子空穴的复合几率, 最终提高发光效率。

但是, 多层器件结构的引进也带来了一些不利的因素。首先, 在有机/有机界面内由于晶格的不连续性, 缺陷比内部相对多一些, 这些缺陷都会形成非辐射复合中心, 成为载流子传输陷阱, 导致器件性能下降; 其次, 由于有机材料间的最高被占有分子轨道(HOMO)和最低空分子轨道(LUMO)不同, 引起有机/有机界面内的电荷积累, 影响电子与空穴载流子的顺畅流动, 进一步加剧电荷积累, 从而形成空间电荷区, 产生较强的内建电场阻碍电子和空穴的注入及传输, 导致器件阈值电压的升高。此外, 实验已经证实了 OLED 中载流子在界面处大量积累, 而大量的电子和空穴在 ETL 和 HTL 界面处狭窄范围内复合, 产生局部过热, 使得有机发光层因玻璃化而失效; 而且在有机/有机界面间会产生激基复合物, 引起界面发射, 影响 OLED 发光的稳定性。

针对上述问题, 1999 年 Choong^[31]提出了全程均匀互掺法, 其器件结构为 ITO/CuPc/NPB:Alq₃:Mqa/LiF/Al, 其中整个 NPB 层和 Alq₃ 层共掺杂形成的双极性传输层内均匀掺杂 Mqa(按 1:1:0.3% 比例), 其器件寿命超过了 70 000 h, 但该方法须去除未掺杂的 NPB 层和 Alq₃ 层, 增加了电极处激子淬灭的几率, 电子和空穴的迁移率在互掺层中将明显下降, 但是如果注入的空穴和电子能被限制在一个薄层内高效复合形成激子, 就没有必要在整个功能层内都进行掺杂。为此, 马东阁^[32]等人采用了浓度梯度式渐变互掺法, 其器件结构如图 3 所示, 将互掺区分 5 层进行掺杂, 每一层中的 NPB 与 Alq₃ 浓度比不同, 从 10:1 级变为 1:10。

这种拓扑结构模糊了有机/有机界面, 提高了电子与空穴的迁移率; 与此同时, 互掺区内的电子与空穴的跳跃距离增大, 传输变慢, 电子与空穴的复合几率变大。2007 年, Kondakovd 等人^[33]报道了以 CBP 为主体材料, Ir(ppy)₃ 为磷光掺杂剂的有机电致磷光器件同时利用了单线态和三线态激子, 其内量子效率大大提高, 更有效地削弱了有机传输层间的异质结界面效应。

我们课题组以典型有机电致磷光器件 ITO/NPB/CBP:Ir(ppy)₃/BALq/Alq₃/LiF/Al 为研究对象, 在 NPB/

CBP:Ir(ppy)₃ 界面、CBP:Ir(ppy)₃/BALq 界面以及 BALq/Alq₃ 界面处构造凹凸穿插结构。通过各项器件性能测试表明: 在有机电致磷光器件有机层界面间采用凹凸穿插结构, 一方面能够降低载流子陷阱密度, 减少高电流密度下的磷光淬灭中心形成, 另一方面能增加载流子复合界面面积, 从而分散界面三线态激子, 最终降低三线态-三线态激子的淬灭, 同时界面凸起的存在还有利于将部分波导光耦合到器件外。

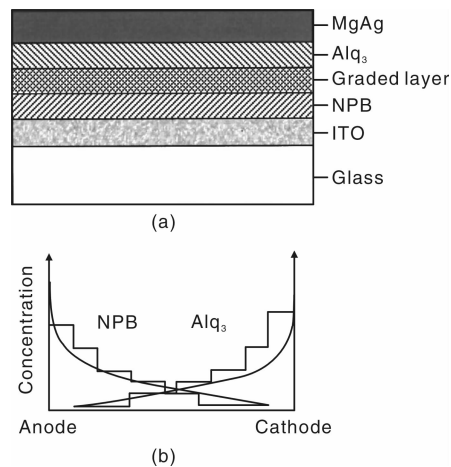


图 3 器件结构示意图(a)与 NPB 与 Alq₃ 浓度级进式渐变互掺示意图(b)

Fig. 3 Schematic diagrams of device structure of graded device (a) and the concentration distribution of NPB and Alq₃ in the graded region (b)

我们课题组也进行了界面发光研究, 利用 NPB/Zn(4-TfmBTZ)₂ 形成界面激基复合物得到了较纯的白光, 其色坐标值为 (0.31, 0.34), 显色指数为 90.2, 见图 4^[28]。

2.3 阳极/有机界面研究

ITO 是目前 OLED 的首选阳极材料, 它具有优异的可见光透过性和电导率, 但同时又是一个表面特性较难控制的材料, 而且不同的 ITO 表面特性有着不同的功函数, 这对于空穴向有机层的注入和 OLEDs 的性能有很大的影响。目前 ITO 表面处理方法^[34]主要有酸或碱处理、氧等离子体处理、氧气辉光放电、紫外-臭氧辐照处理、化学处理、CHF₃ 等离子体处理、SF₆ 等离子体处理、低能离子束处理等以及这些方法的结合, 上述方法能有效提高 ITO 的功函数, 降低 ITO 与有机层之间的空穴注入势垒, 从而改善 OLED 的器件性能。

利用分子自组装技术对 ITO 进行表面有机功能化, 也将有助于改善 OLED 的器件性能。T J Mark 等人利用阳极界面工程^[35], 在 ITO 电极上先自组装一层含硅的三苯胺空穴传输材料, 如 TTA, TPD-Si₂ 和 TPD-Si₄ 等,

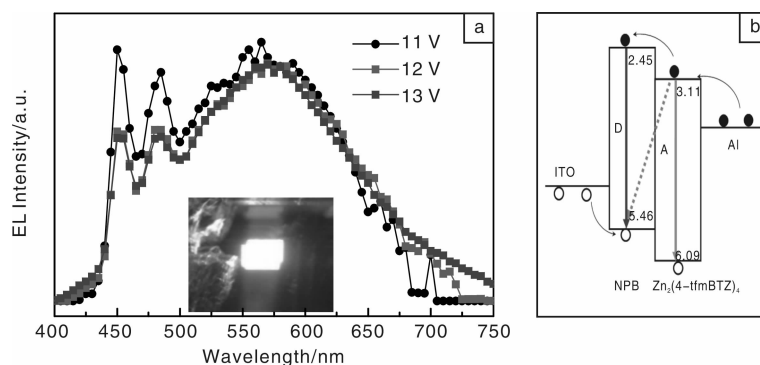


图 4 具有 NPB/ $\text{Zn}_2(4\text{-tfmBTZ})_4$ 界面结构的白光 OLED 的 EL 谱(a)及能级图(b)

Fig. 4 EL spectra (a) and energy level diagram (b) of white light with interface structure of NPB/ $\text{Zn}_2(4\text{-tfmBTZ})_4$

再在其上蒸镀空穴传输材料 TPD 和 NPB, 对照实验为传统器件结构 ITO/CuPc/HTL/Alq₃/Al 的 OLED, 测试结果表明: 传统结构器件经 80℃ 热处理后, TPD 层和 NPB 层都存在明显的结晶, 而经 TTA 自组装后的器件可以获得平整度相当好的 TPD 传输层, 见图 5。由此可

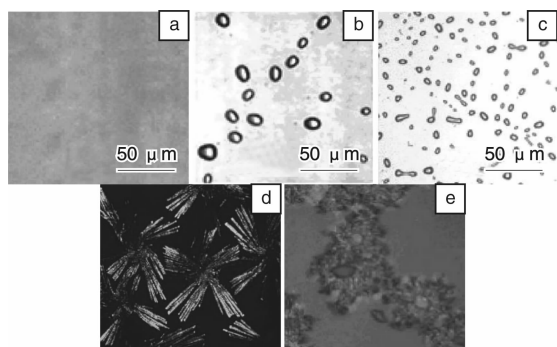


图 5 退火后的气相沉积空穴注入层薄膜(50 nm)形貌: (a) 经过 TAASi₃ 自组装处理的 ITO 基板上加热到 80℃ 恒温 1 h 生长 TPDSi₂ 扫描显微镜图, (b) 没有经过自组装处理的 ITO 基板上加热到 80℃ 恒温 1 h 生长 TPDSi₂, (c) 没有经过自组装处理的 ITO 基板上加热到 120℃ 恒温 1 h 生长 NPB. 旋涂/交联 TAASi₃ 和 TPDSi₂ 层引起类似效果, (d) TPD 层在 80℃ 下退火处理的薄膜形貌, (e) NPB 层在 90℃ 下退火处理的薄膜形貌。(d) 和 (e) 都表明空穴传输层的结晶形貌

Fig. 5 Optical micrographs of vapor-deposited HTL film (50 nm) morphology after annealing: (a) TPDSi₂ (80 °C for 1.0 h) on ITO substrates treated with a cured TAASi₃ SAM. (b) TPDSi₂ (80 °C for 1.0 h) on bare ITO. (c) NPB (120 °C for 1.0 h) on bare ITO. Spin-coated/cross-linked TAASi₃ and TPDSi₂ layers induce similar effects. Polarized optical microscopic images of 50 nm. TPD (d) and NPB (e) film morphologies following annealing the structure ITO/CuPc (10 nm)/HTL (50 nm) at 80 °C and 90 °C, respectively. Both images show templated crystallization of the HTL

见, ITO 电极经含硅的三苯胺空穴传输材料自组装后有效改善了空穴传输层的分相和结晶行为。Kato 报道了一种空穴逐步注入的方法^[36], 通过在 ITO 表面依次组装 4 种具有不同还原势的有机分子, 形成一个空穴注入梯度, 使得空穴一步一步很容易注入到有机发光层中, 这种方法不但改善了有机层与 ITO 的粘结性, 而且显著提高了空穴的注入和器件的发光效率, 降低了阈值电压。R H Friend 等^[37]报道了在 PEDOT 与聚合物发光层之间引入一层 10 nm 厚度的半导体聚合物界面层, 聚合物发光器件的效率得到非常显著地改善, TFB 直接在 PEDOT: PSS 上旋涂成膜, 界面层的引入显著阻挡了在 PEDOT: PSS 界面的辐射激子的淬灭, 使器件效率大大提高。

改善 ITO 表面的平整度对改善 OLED 性能非常重要。Shen 等^[38]发现用 Pt 修饰 ITO 电极后, 不但可以改善 ITO 电极的表面平整度, 而且还可以有效改善空穴从 ITO 电极向有机层的注入效率, 使器件的性能得到很大改善, 而且也降低了器件的启亮电压。R H Friend 等^[37]发现二价过渡金属化合物 (TMDCs) 如 MoS₂ 也可以作为空穴注入和传输材料, 他们采用溶液制备了一层有序层状结构的 TMDCs 如 MoS₂ 和 NbSe₂, 并用 AFM, XRD 和小角 XRS 对其进行了表征, 表明 MoS₂ 均匀的覆盖了 ITO 电极表面, 他们用 MoS₂ 和 NbSe₂ 修饰 ITO 电极, 以聚芴 FBT 和 TFB 为发光层材料, 制备了两种器件: ITO/MoS₂/FBT/Ca/Al 和 ITO/NbSe₂/TFB/Ca/Al, 并与器件 ITO/PEDOT: PSS/FTB/Ca/Al 进行了比较, 发现 MoS₂ 和 NbSe₂ 等高功函化合物的存在能有效地降低空穴注入势垒, 改善器件性能。此外, Z H Lu 小组^[39]和 C H Chen 小组^[40]分别采用 C60 和 CuPc 掺杂 NPB 作为空穴注入层掺杂, 提高了器件的效率和稳定性, 这是由于 C60 和 CuPc 掺杂到空穴注入层中能减弱空穴的注入, 有效平衡电子和空穴的注入, 因而器件的性能得到明显

改善。M G Helander 等人^[41]使用经过紫外线照射预处理过的带电负性的卤素氯原子对 ITO 表面进行处理,使得器件外量子效率达到 54%,功率效率达到 240 lm/W,见图 6 和图 7^[41]。

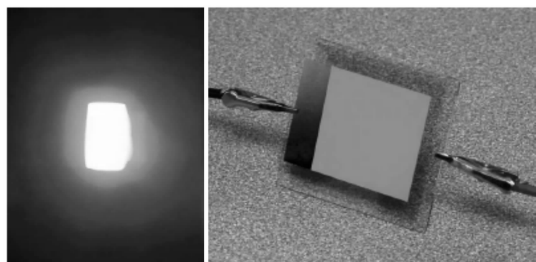


图 6 经氯原子处理后的 ITO 电极制备的 OLED 器件: (a) 亮度为 5 000 cd/m² 的 1 mm × 2 mm 器件图像, (b) 大面积的 50 mm × 50 mm 器件的图像

Fig. 6 OLED with Cl-ITO electrode: (a) photograph of a device (1 mm × 2 mm) operating at a high brightness of 5 000 cd/m² and (b) a large-area prototype device (50 mm × 50 mm)

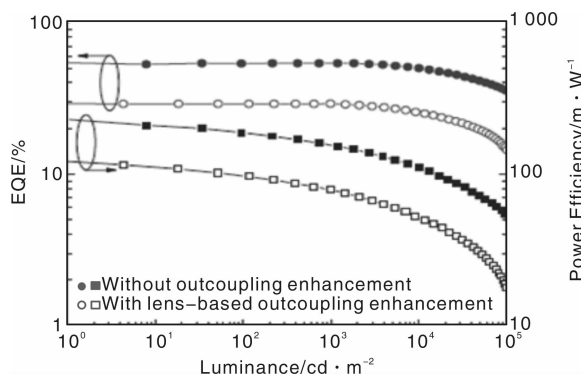


图 7 亮度与外量子效率和功率效率曲线图

Fig. 7 External quantum efficiency and power efficiency as a function of luminance

但是对于阳极/有机界面的研究还有许多问题存在着争议,比如有人认为引入自组装层和绝缘缓冲层后,器件性能的提高归结于空穴注入的增强和电极/有机界面的粘结性增强,有人则认为应归于绝缘层阻挡了空穴的注入,平衡了器件中电子和空穴的电流,使得器件性能得到提高。

2.4 层内部材料界面

OLED 的层内部材料界面具有较高界面能,界面区域内的材料容易与环境中的水和氧发生化学反应生成副产物,形成荧光猝灭中心,导致 OLED 的器件寿命较短,因为通过器件封装不能完全避免水与氧对 OLED 的侵蚀,经过长时间积累也将导致 OLED 的老化。解决这个问题的关键在于如何有效避免水和氧对 OLED 的侵蚀。然而,这个研究领域尚处于起步阶段,相关研究报

道较少。OLED 中的材料界面的研究仅借助光谱、电子能谱及光电性能曲线等宏观性质测试方法。围绕该目标,笔者所在实验室开展了上述研究,通过对 OLED 发光材料界面的改性,实现了大幅度延长器件寿命的目标,该工作还在进行中。

3 结 语

人们利用 UPS, XPS, STM, AFM 等多种分析技术和方法对界面工程的研究取得了显著进展, OLED 中的金属/有机界面、有机/有机界面、阳极/有机界面和层内部材料界面对载流子注入传输特性和器件性能有着至关重要的作用^[42]。有机材料电子能级测量为设计和优化 OLED,但是界面发生的一些反应是器件性能劣化的重要影响因素。由于有机材料的载流子迁移率非常低,影响有机发光器件的电学性能因素特别复杂,另外有机材料选择范围宽,结构性能迥异,因此有机材料的电荷运输机理较难确定,这一理论问题的解决对设计和优化 OLED 的器件结构及分子结构具有指导意义。自组装技术、纳米粒子和凹凸结构的引入为 OLED 的研究提供了新的设计思想和方法。随着对界面性能的优化以及对纳米形态活性材料控制能力的发展,通过在刚性和柔性衬底上加工工艺(如溅射、旋涂、冲压和印刷)的改进,使得界面能级与衬底相匹配,更有效地控制载流子的注入/输运与复合(激子的形成),OLED 的器件性能得到了提高。因此,界面效应研究对发展 OLED 将充分显示出其研究价值。

参考文献 References

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic Electroluminescent Diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 1987(51): 913-915.
- [2] Song M H, Kabra D, Wenger B, et al. Optically-Pumped Lasing in Hybrid Organic-Inorganic Light-Emitting Diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009(19): 2 130-2 132.
- [3] Huang J, Qiao X F, Xia Y J, et al. A Dithienylbenzothiadiazole Pure Red Molecular Emitter with Electron Transport and Exciton Self-Confinement for Nondoped Organic Red-Light-Emitting Diodes [J]. *Advanced Materials*, 2008(20): 4 172-4 175.
- [4] Han L L, Yang D F, Li W L, et al. Intramolecular Energy Transfer between the Triplet of Ancillary Ligand and the Metal to Ligand Charge Transfer State Existed in Heterocyclometalated Iridium (III) Complexes Source [J]. *Applied Physics Letters*, 2009(94): 163 303.
- [5] Andrade B D. Lighting: White Phosphorescent OLEDs Offer Efficient Answer [J]. *Nature Photonics*, 2007(1): 33-36.
- [6] Loy D E, Koene B E, Thompson M E. Thermally Stable Hole-Transporting Materials Based Upon a Fluorene Core [J]. *Advanced*

- Functional Materials*, 2002(12): 245–248.
- [7] Sebastian R, Frank L, Schwartz G, *et al.* White Organic Light-Emitting Diodes with Fluorescent Tube Efficiency [J]. *Nature*, 2009(459): 234–236.
- [8] Liao L S, Slusarek W K, Hatwar T K, *et al.* Tandem Organic Light-Emitting Diode Using Hexaazatriphenylene Hexacarbonitrile in the Intermediate Connector [J]. *Advanced Materials*, 2008(20): 324–327.
- [9] Chan M Y, Lai S L, Lau K M, *et al.* Influences of Connecting Unit Architecture on the Performance of Tandem Organic Light-Emitting Devices [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007(17): 2 509–2 511.
- [10] Wang F X, Qiao X F, Ma D G, *et al.* The Role of Molybdenum Oxide as Anode Interfacial Modification in the Improvement of Efficiency and Stability in Organic Light-Emitting Diodes [J]. *Organic Electronics*, 2008(9): 985–989.
- [11] Ill I G, Makinen A J, Kafafi Z H, *et al.* Distinguishing between Interface Dipoles and Band Bending at Metal/Tris-(8-Hydroxyquinoline) Aluminum Interfaces [J]. *Applied Physics Letters*, 2000(12): 1 825–1 827.
- [12] Eki K, Hayashi N, Oji H, *et al.* Electronic Structure of Organic/Metal Interfaces [J]. *Thin Solid Films*, 2001(12): 298–303.
- [13] Li F, Tang H, Eregg J, *et al.* Fabrication and Electroluminescence of Double-Layered Organic Light-Emitting Diodes with the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ Cathode [J]. *Applied Physics Letters*, 1997(10): 1 233–1 235.
- [14] Spreitzer H, Becker H, Kluge E, *et al.* Soluble Phenyl-Substituted PPVs-New Materials for Highly Efficient Polymer LEDs [J]. *Advanced Materials*, 1998(10): 1 340–1 343.
- [15] Nishida J N, Murai S, Fujiwara E, *et al.* Preparation, Characterization, and FET Properties of Novel Dicyanopyrazinoquinoline Derivatives [J]. *Organic Letters*, 2004(6): 2 007–2 010.
- [16] Liu Y, Yu G, Zhu D. Synthesis and Characterization of New Poly (Cya-Noterephthalylidene) s for Light-Emitting Diodes [J]. *Synthetic Metals*, 2001(122): 401–408.
- [17] Schwartz G, Pfeiffer M, Reineke S, *et al.* Harvesting Triplet Excitons from Fluorescent Blue Emitters in White Organic Light-Emitting Diodes [J]. *Advanced Materials*, 2007(19): 3 672–3 676.
- [18] Nakayama T, Hiyama K, Furukawa, *et al.* Development of Phosphorescent White OLED With Extremely High Power Efficiency and Long Lifetime [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2007, 38(1): 1 018–1 021.
- [19] Hughes G, Bryce M R. Electron-Transporting Materials for Organic Electroluminescent and Electrophosphorescent Devices [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005(15): 94–98.
- [20] Hirose Y, Kahn A, Aristov V, *et al.* Chemistry Diffusion and Electronic Properties of a Metal/Organic Semiconductor Contact: In/Perylenetetracarboxylic Dianhydride [J]. *Applied Physics Letters*, 1996(68): 217–219.
- [21] Chan M Y, Lai S L, Fung M K, *et al.* Efficient CsF/Yb/Ag Cathodes for Organic Light-Emitting Devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2003(82): 1 784–1 786.
- [22] Braun D, Heeger A J, Visible Light Emission from Semiconducting Polymer Diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 1991(58): 1 982–1 984.
- [23] Nakamura A, Tada T, Mizukami M, *et al.* Efficient Electrophosphorescent Polymer Light-Emitting Devices Using a Cs/Al Cathode [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84: 130–132.
- [24] Stossel M, Staudigel J, Steuber F, *et al.* Impact of the Cathode Metal Work Function on the Performance of Vacuum-Deposited Organic Light Emitting Devices [J]. *Applied Physics A*, 1999(68): 387–390.
- [25] Haskai E I, Curioni A, Seidler P F, *et al.* Lithium-Aluminum Contacts for Organic Light-Emitting Devices [J]. *Applied Physics Letters*, 1997(71): 1 151–1 153.
- [26] Ganzorig C, Suga K, Fujihira M. Alkali Metal Acetates as Effective Electron Injection Layers for Organic Electroluminescent Devices [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2001(85): 140–143.
- [27] Adachi C, Tokito S, Tsutsui T, *et al.* Organic Electroluminescent Device with a Three-Layer Structure [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1988(27): L713–L71.
- [28] Hao Yuying, Meng Weixin, Xu Huixia, *et al.* White Organic Light-Emitting Diodes Based on a Novel Zn Complex with High CRI Combining Emission from Excitons and Interface-Formed Electrophores [J]. *Organic Electronics*, 2011(12): 136–142.
- [29] Huang F, Niu Y H, Zhang Y, *et al.* Neutral Surfactant as Electron-Injection Material for High-Efficiency Polymer Light-Emitting Diodes [J]. *Advanced Materials*, 2007(19): 2 010–2 014.
- [30] Huang F, Zhang Y, Liu M S, *et al.* Electron-Rich Alcohol-Soluble Neutral Conjugated Polymers as Highly Efficient Electron-Injecting Materials for Polymer Light-Emitting Diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009(19): 2 457–2 466.
- [31] Choong V E, Shi S, Curless J, *et al.* Organic Light-Emitting Diodes with a Bipolar Transport layer [J]. *Applied Physics Letters*, 1999(75): 172–174.
- [32] Ma D G, Lee C S, Lee S T, *et al.* Improved Efficiency by a Graded Emissive Region in Organic Light-Emitting Diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(19): 3 641–3 643.
- [33] Kondakov D Y, Lenhart W C, Nichols W F. Operational Degradation of Organic Light-Emitting Diodes: Mechanism and Identification of Chemical Products [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101: 024 512.
- [34] Hung L S. *Organic Electroluminescent Device with a Non-Conductive Fluorocarbon Polymer Layer*; US, 6208077 [P]. 2001–03–27.

- [35] Veinot J G, Marks T J. Toward the Ideal Organic Light-Emitting Diode. The Versatility and Utility of Interfacial Tailoring by Cross-Linked Siloxane Interlayers[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2005(38): 632–643.
- [36] Kato S. Designing Interfaces That Function to Facilitate Charge Injection in Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005(127): 11 538–11 539.
- [37] Kim J S, Friend R H, Burroughes J H. Spin-Cast Thin Semiconducting Polymer Interlayer for Improving Device Efficiency of Polymer Light-Emitting Diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2005(87): 023 506–023 509.
- [38] Shen Y L, Jacobs D B, Malliaras G G, et al. Modification of Indium Tin Oxide for Improved Hole Injection in Organic Light Emitting Diodes[J]. *Advanced Materials*, 2001(13): 1 234–1 238.
- [39] Yuan Y, Grozea D, Lu Z H. Fullerene-Doped Hole Transport Molecular Films for Organic Light-Emitting Diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2005(86): 143 509–143 511.
- [40] Liao C H, Lee M T, Tsai C H, et al. Highly Efficient Blue Organic Light-Emitting Devices Incorporating a Composite Hole Transport Layer[J]. *Applied Physics Letters*, 2005(86): 203 507–203 510.
- [41] Helander M G, Wang Z B, Qiu J, et al. Fluorinated Indium Tin Oxide Electrodes with High Work Function for Organic Device Compatibility[J]. *Science*, 2011(332): 944–947.
- [42] Hong Ma, Hin-Lap Yip, Fei Huang, et al. Interface Engineering for Organic Electronics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010(20): 1 371–1 388.

日本首次实现激光操纵磁悬浮石墨烯运动

最近,日本青山学院大学在一项研究中,首次实现了用激光操纵磁悬浮石墨烯运动,通过改变石墨烯的温度,能改变它的悬浮高度,控制运动方向并让它旋转,而且演示了阳光也能让石墨烯旋转。这一成果对研究光驱动人类运输工具有重要意义,并有望带来一种新型光能转换系统。相关论文发表在最近出版的《美国化学协会期刊》上。

磁悬浮已证明对从火车到青蛙各种物体都有效,但至今还没有一款磁悬浮的制动器,将外部能量转化为动能。研究人员解释说,产生磁悬浮是由于物体具有反磁性,会排斥磁场。所有物质都有不同程度的反磁性,通常情况下反磁性很弱,无法让物体浮起来。只有当物体反磁性的强度超过其顺磁性(被磁场吸引),合磁力为斥力且斥力大于重力时,才可能浮起。而石墨烯就是反磁性最强的材料之一。

反磁物体的悬浮高度取决于外加磁场和材料本身的反磁性,悬浮位置则可通过改变外加磁场来事先控制。迄今为止,用外部刺激如温度、光、声音等因素改变材料反磁性,从而控制磁悬浮物体的运动,还没人能做到。

“该研究最重要的一点是实现了实时运动控制技术,首次无需接触而推动一个悬浮着的反磁物体。”论文合著者、青山学院大学教授安倍次郎(音译)介绍说,“由于该技术简单而且基本,预计它能用于日常生活的许多领域,比如运输系统、娱乐活动、光照制动器以及光能转换系统等。”

实验中,研究人员演示了用激光控制温度,使一小片磁盘状的石墨烯悬浮在一块钕铁硼(NdFeB)永磁铁的上方。石墨烯的悬空高度会随着温度升高而下降,反之亦然。研究人员解释说,改变温度会改变石墨烯的磁化率,或它被外加磁场磁化的程度。在原子尺度,是激光的光热效应增加了石墨烯中热激电子的数量,热激电子越多,石墨烯的反磁性就越弱,从而悬浮的高度就越低。

把激光瞄准石墨烯盘片中心可以控制高度,瞄准边缘能让它运动和旋转。因为改变温度分布会改变磁化率分布,使石墨烯在磁场中受到的斥力不均衡,从而沿着与光束运动相同的方向运动。他们设计的旋转装置放在阳光下也会旋转,转速超过 200 转/分钟。这对开发光驱动涡轮非常有用。

研究人员预测,放大这种激光控制磁悬浮运动的能力,有望推动磁悬浮制动器、光热太阳能转换系统的发展,还可用于低成本的环保发电系统、新型光驱运输系统等领域。

(来源:科技日报)