



Alq₃ 光学特性研究的综合实验设计

杨 凤, 王春霞, 于晓艳, 李 静, 阳 萌, 郭 勇

(四川大学 化学学院, 成都 610064)

摘要: 该文结合三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃)研究和应用情况, 综合实验利用不同的测试技术对 Alq₃ 的光致发光性能和电致发光性能进行了研究。首先, 对比溶液状态和薄膜状态的 Alq₃ 的光致发光性能的异同点; 其次, 通过制备多层结构的发光二极管器件, 探讨了 Alq₃ 的电致发光性能。借助综合实验平台将研究方法和科研成果转化为实验教学内容, 学生不仅可全面地了解有机发光材料的发光机理和发光性能, 同时可熟练掌握薄膜器件制备技术、光致发光性能和电致发光性能的测试技术。

关键词: 光致发光; 电致发光; 光电性能; 综合实验设计; 实验教学

中图分类号: 06-33; G642.423

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20190112

Comprehensive Experimental Design on the Optical Properties of Alq₃

YANG Feng, WANG Chunxia, YU Xiaoyan, LI Jing, YANG Meng, GUO Yong

(College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Based on the research and application of Alq₃, the comprehensive experiment adopted different testing technologies to study the photoluminescence and electroluminescence of Alq₃. Firstly, we compared the photoluminescence properties of Alq₃ in solution and thin film state. Secondly, we built the LED devices with multi-layer structure and explored the electroluminescence characteristics of Alq₃. The proposed comprehensive experiment transforms research methods and results into experimental teaching content. As such, students can fully understand the luminescent mechanism and properties of organic luminescent materials, while mastering the techniques of making thin film devices and the corresponding testing technology of photoelectric properties.

Key words: photoluminescence; electroluminescence; photoelectric properties; comprehensive experimental design; experimental teaching

随着有机电致发光技术的发展, 具有电子传输性能的发光材料在有机电致发光领域备受关注。就有机发光二极管(OLED)而言, OLED 不仅在发光性能方面有着显著的优点, 而且在制备工艺方面具有显著的优势, 这些都使得有机电致发光器件在新型显示、固态照明、激光和传感器等应用领域大放异彩^[1-2]。因此, 针对有机光发材料的光致发光性能和电致发光性能的研究显得尤为重要。然而, 在化学学科的实验教学体系中, 对光学材料的光致发光性能和电致发光性能做系统研究的相关实验教学资源十分有限^[3]。

根据高年级本科生基础知识储备情况, 将发光材料的光致发光性能和电致发光性能相关研究技术和方法引入实验教学是非常有必要的。以创新型人才和产业技术型人才培养为目标的本科实

验教学越来越重视本领域的综合实验课程建设^[4-5]。基于四川大学化学学院综合训练平台开设本综合实验, 此实验内容是化学、物理、材料等学科的相互交叉和渗透, 涉及分析化学、有机电子学、材料物理, 半导体器件以及光电子技术等领域知识。通过本综合实验, 学生可以了解相关领域的基本研究和应用情况, 同时还可以了解研究光学材料相关性能的基本技术和测试方法。此外, 通过本综合实验, 学生掌握薄膜制备工艺, 以及相关光电性能测试技术。

1 综合实验的设计依据

有机发光材料在外界条件激发下发出可见光区的荧光, 且具有较高的荧光效率, 常被用作有效的光致发光材料, 当材料具有较好的载流子传输

收稿日期: 2019-03-15; 修回日期: 2019-11-07

基金项目: 四川大学创新训练项目(C2019106257); 四川省科技计划立项项目(18YYJC1638); 四川大学实验技术立项项目(SCU201038)。

作者简介: 杨凤(1986-), 女, 博士, 实验师, 主要从事光电材料、器件以及相关仪器维护、管理和实验教学研究。

性能时才有望成为电致发光材料。三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)作为具有代表性的有机小分子,其具有热稳定性好($\geq 250^\circ\text{C}$)、荧光效率高、电子传输能力高,且易于真空热蒸发制备均匀细致的非晶薄膜等优点,是较理想的有机发光材料和电子传输材料^[6]。 Alq_3 薄膜或者溶液在紫外光照射下可发出明亮的绿光,同时 Alq_3 的发光二极管器件具有较好的整流特性,且外加正向电压时,亦可发出明亮的绿光^[7]。因此,对于 Alq_3 的应用研究主要集中在光致发光与电致发光等方面。

针对 Alq_3 的光致发光性能的研究中,科研工作者研究主要集中在 Alq_3 的光学性能、高分子薄膜中荧光特性、光学微腔结构对其光学性能的影响等^[8-10]。针对 Alq_3 在半导体器件中的应用研究,科研工作者除了研究 Alq_3 的电致发光性能^[7],还研究了 Alq_3 的电子迁移率特性以及掺杂 Alq_3 的空穴和电子的行为^[11-15]。基于 Alq_3 性质与应用研究,设计了本综合实验,对比 Alq_3 材料在不同状态下发光光谱的差异。通过本实验使学生了解 Alq_3 光致发光特性和电致发光特性,并掌握薄膜器件制备的工艺和相关测试技术。

2 综合实验设计

2.1 实验目的

1)学习光学材料光致发光和电致发光的基本过程及其发光原理;

2)熟知发光二极管结构设计原则、制作工艺,了解高真空薄膜机、发光二极管测试仪的基本结构、工作原理,熟练掌握发光二极管制备、器件封装和性能测试技术;

3)学习荧光仪的结构和工作原理,熟练掌握荧光仪。

2.2 实验原理

有机材料发光过程作为重要的光物理过程被广泛的研究与应用。材料发光是指材料吸收某种形式的能量而形成激子(处于激发态的分子),再以电磁辐射的形式回到基态的过程^[1]。单线态激子的电磁辐射过程产生荧光,三线态激子的电磁辐射过程产生磷光现象。使材料受到激发而形成激子的形式主要有以下3种情况:

- 1)光致发光是材料吸收电磁辐射导致的发光;
- 2)电致发光是通过电场作用而使材料产生的发光;
- 3)阴极发光是材料吸收高能电子的能量而

导致的发光。

其中,光致激发是分子吸收光形成激发态分子的过程。当光的能量大于分子的能隙时,一个光子可被一个分子吸收,使分子由基态转变为激发态,分子中的一个电子由HOMO跃迁至LUMO或者更高能级,分子内形成相互束缚的电子-空穴对-激子;电致激发是在有机材料薄膜的两端施加电压,当正负极功函数分别与有机材料的HOMO和LUMO能级匹配时,空穴和电子会分别由两电极注入形成阳离子极化子和阴离子极化子。在电场的作用下,极化子相向运输并可能相遇。阳离子极化子俘获邻近分子中的电子或者阴离子极化子俘获邻近分子中的空穴从而形成相互束缚的空穴-电子对,从而形成由电场注入的中性激子。

综合实验分别采用不同的方法测定 Alq_3 的光致发光性能和电致发光性能。其中, Alq_3 的发光分子的分子结构如图1(a)所示。首先,制备两种结构薄膜:一种是有机发光二极管,即在图形化的ITO玻璃上依次真空蒸镀不同的注入材料、传输材料、发光层和电极等。OLED器件结构为ITO/MoO₃(5 nm)/NPB(60 nm)/ Alq_3 (70 nm)/Bphen(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(70 nm),如图1(b)所示;另外一种是在石英基底上直接真空蒸镀一定厚度的发光材料,形成光致发光薄膜,薄膜结构如图1(c)所示。然后,分别采用溶液法和薄膜法测定三羟基喹啉铝的光致发光特性,其中包括光致发光光谱、绝对量子产率及其发光光谱对应的色度。随后,制备发光二极管器件,并研究 Alq_3 的电致发光特性和器件的光电性能,综合实验内容如图2所示。

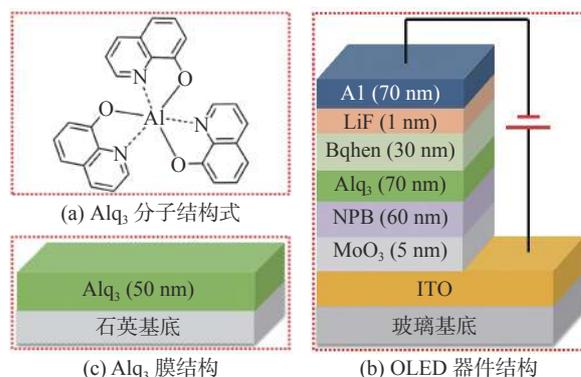


图1 薄膜结构与发光分子的结构式

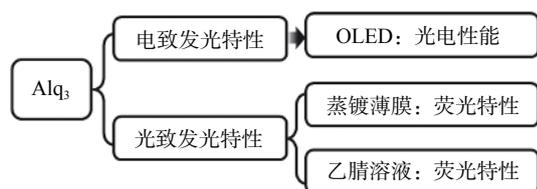


图2 综合实验内容

就发光二极管结构而言, MoO₃ 为阳极修饰材料可作为空穴注入层, N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NBP)作为空穴传输材料, 三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃)即为发光材料, 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(Bphen)作为电子传输材料, LiF 是电子注材料。

2.3 仪器和试剂

2.3.1 仪器

荧光仪(HORIBA, FluoroMax-4)、超声清洗仪(宁波新芝生物科技股份有限公司, SB-120D)、高真空薄膜机(沈阳科诚真空技术有限公司)、等离子体清洗机(Diener, Femto)、发光二极管测试仪(北京奥博迪光电技术有限公司, OEL2000)、万用表。

2.3.2 试剂和耗材

三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃)、N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NBP)、4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(Bphen)、LiF、Al(3 mm×3 mm, 99.999%)、乙腈、乙醇、异丙醇、超纯水。根据实验需要定制图形化 ITO 玻璃和掩膜板, 器件的发光面积为 3 mm×3 mm。定制的石英基片(1 mm×2 mm)。

2.4 实验内容

2.4.1 薄膜器件制备

发光二极管薄膜器件制备流程如图 3 所示。本综合实验中的二极管薄膜器件和 Alq₃ 薄膜制备过程将按照如下方法制备:

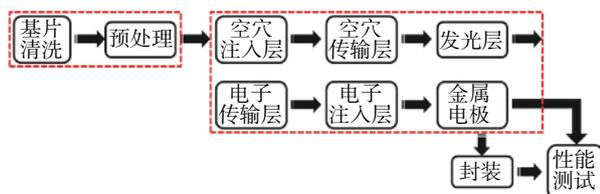


图3 薄膜器件制备流程图

1) 基片清洗

利用光学玻璃清洗液对图形化的 ITO 玻璃进行清洗, 其基本清洗方法如下。

① 碱液清洗: 首先在 70℃ 的含 5% 碱性洗涤剂的去离子水中超声 10 min, 去除表面的污染物。

② 去离子水加热超声清洗两次: 60℃ 的去离

子水中超声 10 min 两次, 去除表面的洗涤剂。

③ 去离子水煮沸超声一次: 沸腾的去离子水中煮 5 min, 并超声 10 min。

④ 去离子水常温超声两次: 在常温的去离子水中超声 10 min, 清洗两次, 去除表面残留的洗涤剂, 此时基片应透明且不挂任何水珠, 否则重新进行以上清洗步骤。

⑤ 高温干燥: 将清洗完的 ITO 基片在烘箱中烘烤 2 h, 直致基片完全烘干。

⑥ 最后, 清洗好的 ITO 玻璃, 在等离子体清洗机中, 等离子体处理 10 min。其等离子体处理条件为: 功率为 90%, 以高纯氧气为工艺气体, 腔室压力为 3~4 Pa。

石英基片分别用高纯水、异丙醇、乙醇、高纯水超声处理 15 min。除尘枪除去表面残留的液体, 干燥处理, 待干燥后备用。

2) 基片转移

将处理好的 ITO 玻璃和石英基片转移至高真空薄膜机, 放入样品托中, 准备真空镀膜, 形成薄膜器件。

3) 真空镀膜过程控制

根据薄膜结构来编辑真空蒸镀过程程序, 其材料蒸镀条件如表 1 所示。

表1 材料蒸镀条件

材料	蒸镀速率/nm·s ⁻¹	目标厚度/nm	温度	功率	真空度/Pa
MoO ₃	0.02	5	350℃		4×10 ⁻⁴
NBP	0.10	60	182℃		4×10 ⁻⁴
Alq ₃	0.10	70	155℃		4×10 ⁻⁴
Bphen	0.10	30	110℃		4×10 ⁻⁴
LiF	0.01	1		8%	3.5×10 ⁻⁴
Al	0.11	70		40%	3.5×10 ⁻⁴

根据各个薄膜结构不同, 在蒸镀过程中, 需要调整挡板和掩膜板的位置。其中, 蒸镀完有机层后, 利用机械手将掩膜板更换为金属掩膜板, 继续蒸镀金属材料。

必须注意石英基片只蒸镀一层 Alq₃, 且厚度为 50 nm。当蒸镀 Alq₃ 时, 需要利用机械手打开石英基片对应的挡板, 且当厚度达到 50 nm 时, 关闭相应的挡板。

4) 二极管薄膜器件(OLED)封装

本综合实验中, 为了避免氧气、水分以及灰尘等物质对发光二极管薄膜器件光电性能的影响, 利用自动封装仪对 OLED 器件进行封装。自

动封装过程分为：吐胶、吸附、放置和紫外光固化 4 个过程，OLED 封装的基本方法如下。

① 打开工作气源，以及吐胶流量计和气缸控制流量计。

② 打开自动封装仪的电源，使用控制手柄，点击“MODE”，将操作模式切换至“AUTO”，点击“CH”输入自动封装主程序的序号，点击“ENT”，即为采用自动封装模式，对 OLED 器件进行封装。其中，封装面积为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ ，紫外灯固化时间为 30 s。

③ 点击“START”，自动封装开始。

④ 封装完毕后，关闭自动封装仪的电源，关闭流量计，以及工作气源。

2.4.2 性能测试

1) 光致发光特性测试

配置 Alq_3 乙腈溶液，调节溶液浓度，使其在 380 nm 处紫外吸收小于 0.05。利用荧光仪测试 Alq_3 乙腈溶液和 Alq_3 薄膜的荧光激发光谱和发射光谱，同时测定两种状态下， Alq_3 的荧光量子产率和荧光光谱对应的色度。

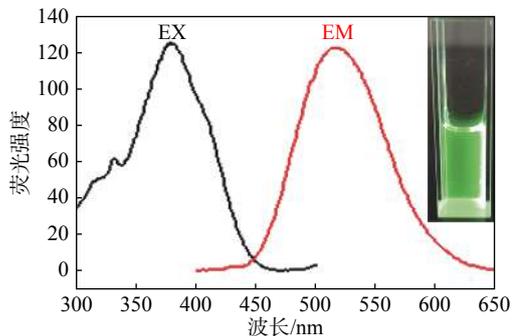
2) 电致发光特性测试

利用光谱测量仪测量发光二极管薄膜器件的电致发光光谱和色度等性能参数。利用发光二极管测试仪测量发光二极管薄膜光电特性。其中发光二极管测试仪的参数设定如下：发光二极管薄膜器件的发光面积为 $3\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ ，电压范围为 0~12 V，步长为 50 mV，数据采集间隔为 1 s。点击开始即可获得器件的光电性能数据，其中包括电压值、电流值、亮度、外部量子效率等数据。

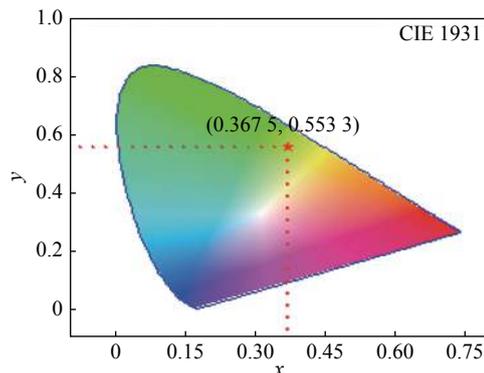
3 结果与讨论

Alq_3 具有良好的光致发光特性，即在紫外光的照射下可以发出明亮的绿色荧光。为了比较不同状态下 Alq_3 材料的发光特性，分别考察了 Alq_3 乙腈溶液和薄膜的光致发光特性。

首先，考察 Alq_3 乙腈溶液的荧光特性，经测定其溶液的绝对量子产率为 10.86，最佳激发峰位于 $\sim 380\text{ nm}$ ，荧光发射峰位于 $\sim 517\text{ nm}$ ，CIE 坐标为 (0.367 5, 0.553 3)，对应于可见光区的绿光，如图 4 所示。 Alq_3 膜 (50 nm) 的绝对量子产率为 31.82，最佳激发峰位于 $\sim 375\text{ nm}$ ，荧光发射峰位于 $\sim 520\text{ nm}$ ，CIE 坐标为 (0.339 0, 0.567 7)，也对应于可见光区的绿光，如图 5 所示。

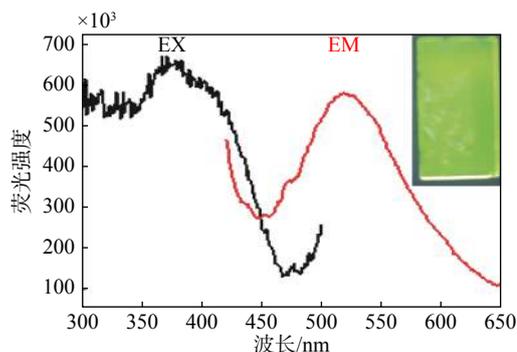


(a) 光致发光的激发光谱和发射光谱

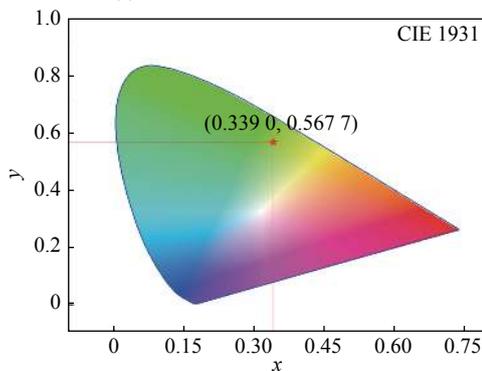


(b) CIE 色坐标图

图 4 Alq_3 乙腈溶液的光致发光特性



(a) 光致发光的激发光谱和发射光谱



(b) CIE 色坐标图

图 5 Alq_3 膜的光致发光特性

以上结果表明， Alq_3 溶液和薄膜的荧光发射光谱基本相同，且都为绿色宽带发射，但是两者的激发峰和荧光量子产率有所差别。 Alq_3 薄膜的

荧光量子产率明显高于 Alq₃ 溶液的荧光量子产率, Alq₃ 薄膜的激发峰发生蓝移, 且明显变宽。Alq₃ 不同状态时, 激发光谱和荧光量子产率不同, 说明 Alq₃ 的吸收特性和发射特性与周围环境有关。薄膜状态下的激发峰较溶液的激发峰有所加宽, 是因为在溶液中发光分子之间的范德华力被减弱。而薄膜中发光分子间范德华力相对较强, 激发态以及基态形成准连续能带, 所以激发峰变宽^[16]。

在 10 V 正向直流电压下 Alq₃ 可发出明亮的绿光, 测定器件的电致发光峰位于~534 nm, 对应的 CIE 色坐标为(0.348 8, 0.552 4), 其电致发光特性如图 6 所示。结果表明, 在 10 V 正向直流电压下, 电极注入的电子和空穴在发光层复合, 并产生激子使 Alq₃ 产生发光现象。与光致发光光谱相比, 电致发光峰位发生明显的红移。

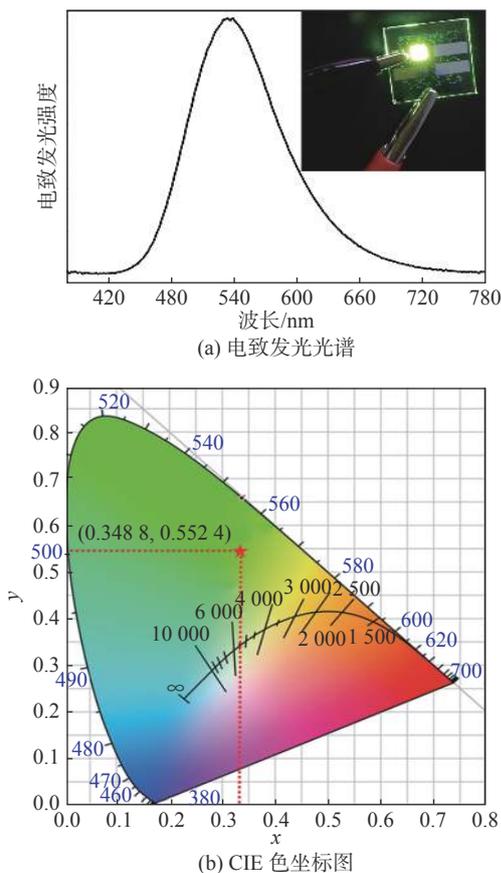


图 6 Alq₃ 电致发光特性

最后, 研究了 Alq₃ 薄膜器件的光电性能, 其结果如图 7 所示。薄膜器件上加直流电压时电流密度随电压的变化如图 7(a)所示。由此图可知, 加正向电压时(ITO 作为阳极, Al 电极作为阴极)铝电极向发光层注入电子, ITO 层注入空穴, 随着电压的增大, 电流密度先是缓慢地上升, 随后

其上升的速度逐渐加快。图 7(b)是器件在正向外加电压下的亮度随电压的变化曲线, 电压在 4.5 V 时即可看到开始有发光现象, 并且随着电压的增加, 其发光亮度逐渐增加。当在 11 V 电压下, 器件的电流密度约为 3 852 A/m², 其最大亮度可达到 13 112 cd/cm²。薄膜器件的电流效率-电流密度特性曲线如图 7(c)所示。

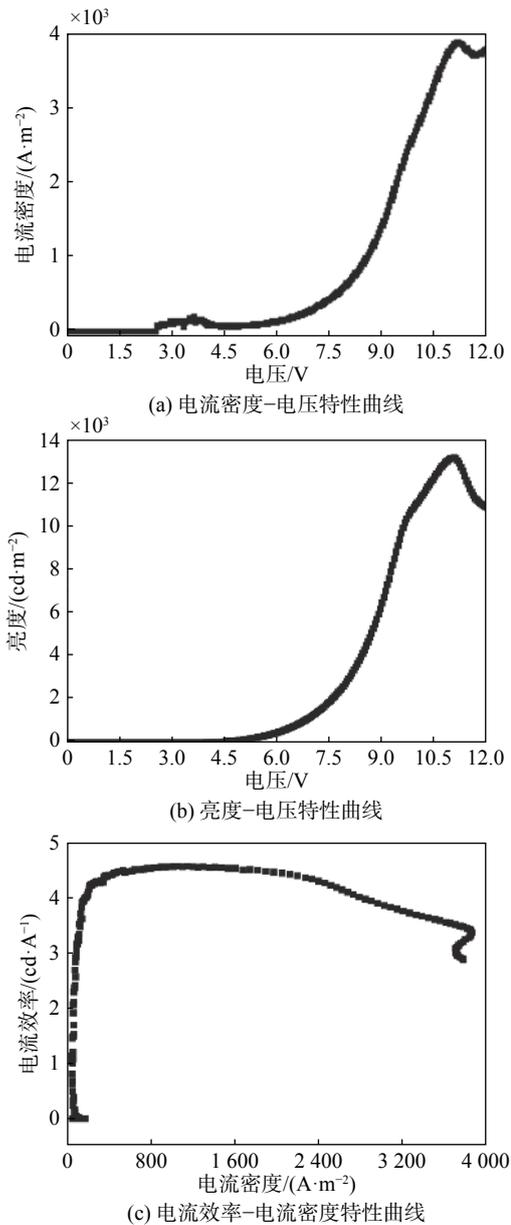


图 7 Alq₃ 薄膜器件的光电特性曲线

Alq₃ 的光致发光过程和电致发光过程具有不同的载流子注入机制, 但是其具有相同的载流子复合机制, 光和电都可使 Alq₃ 发射出肉眼可见的绿光。可能是器件结构、材料的状态等因素的影响, 最终导致光致发光光谱和电致发光光谱的峰位有所不同, 其中电致发光光谱发生了明显的红移。

4 课程安排

本综合实验课程时长为 16 学时，课程内容主

要分为三大模块逐步开展，其中包括基础理论讲授、技能培训和实验部分。各个部分的实验教学内容、教学目的等如表 2 所示。

表 2 课程安排表

课程模块	课堂内容	教学目的	学时
基础理论讲授		了解有机发光材料的发展及其研究现状，学习薄膜制备工艺及其相关的制备技术和测试技术	4
技能培训	高真空薄膜机	学习高真空薄膜机的基本结构、工作原理，熟练掌握蒸镀工艺	4
	发光二极管测试仪	学习发光二极管测试仪的基本结构、工作原理、熟练掌握发光二极管测试仪的测试技术	
实验部分	荧光仪	了解荧光仪的基本结构、工作原理、熟练掌握荧光仪的测试技术，其中包括荧光光谱、薄膜和溶液状态下材料的绝对量子产率的测定方法等	4
	制备发光材料薄膜	根据实验设计，制备发光材料薄膜	
	制备发光二极管	根据实验设计，制备发光二极管薄膜器件	
	性能测试	测试发光材料薄膜和溶液的光致发光特性 测试发光二极管薄膜的电致发光特性	4

5 结束语

综合实验设计从薄膜器件制备出发，研究发光材料的光致发光性能和电致发光性能，同时对发光材料的状态对其光致发光性能的影响。首先，本综合实验制备了单层发光材料薄膜和多层薄膜结构的发光二极管，分别考察了材料的光致发光性能和电致发光性能。此外，为了充分了解材料的状态对其光致发光性能的影响，还考察了溶液状态下的光致发光性能。因此，综合实验内容不仅涉及光致发光性能的测试，而且涉及电致发光器件的制备和电致发光性能的测试。综合实验内容不但加深了学生对本领域基础知识的理解，同时拓展了专业知识，激发学生的学习兴趣，为学生进一步学习深造或者工作打下基础。

参考文献

- [1] 黄维, 密保秀, 高志强. 有机电子学[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [2] 陈金鑫, 黄孝文. OLED梦幻显示——材料与器件[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2011.
- [3] 张小文, 陈国华, 马传国. 有机电致发光器件制备与表征综合型实验设计及教学示范[J]. 实验科学与技术, 2018, 16(4): 52–55.
- [4] 周莹, 谢娟, 张骞, 等. 新能源材料与器件专业实验课程设置探讨[J]. 实验技术与管理, 2014(4): 183–185.
- [5] 朱国斌, 赵亮, 袁海泉, 等. 基于能量转换与存储的新能源材料与器件专业实验课程设置[J]. 实验技术与管理, 2015(2): 204–207.
- [6] ZHANG J, FRENKING G. Quantum chemical analysis of the chemical bonds in tris(8-hydroxyquinolinato) aluminum as a key emitting material for OLED[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108(46): 10296–10301.
- [7] YANG X, FENG X, XIN J, et al. Highly efficient crystalline organic light-emitting diodes[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(33): 8879–8884.
- [8] SOKOLIK I, PRIESTLEY R, WALSER A D, et al. Bimolecular reactions of singlet excitons in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum[J]. Applied Physics Letters, 1996, 69(27): 4168–4170.
- [9] 黄新邦, 李润华, 王惠, 等. 8-羟基喹啉铝高分子复合物薄膜的瞬态荧光特性与机理[J]. 光学期刊, 2000(9): 1283–1286.
- [10] 邹永德, 黄新邦, 林位株. 8-羟基喹啉铝高分子薄膜的荧光特性[J]. 物理化学学报, 1999, 15(4): 375–380.
- [11] 骆杨, 段羽, 陈平, 等. 利用空间电荷限制电流方法确定三(8-羟基喹啉)铝的电子迁移率特性初步研究[J]. 物理学报, 2012, 61(14): 147801.
- [12] 袁桃利, 王秀峰, 牟强, 等. 基于Alq₃掺杂Bphen电子传输层的有机发光二极管[J]. 发光学报, 2017(8): 1069–1075.
- [13] SHANG Z, LIU D, WANG T, et al. Enhanced hole-injection property in an OLED with a self-assembled monolayer of hole-transporting TPD on thin Au as the anode[J]. Transactions of Tianjin University, 2018, 24(6): 580–586.
- [14] SHARMA R K, KATIYAR M, RAO I V K, et al. Effect of the electric field during annealing of organic light emitting diodes for improving its on/off ratio[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(4): 2747–2755.
- [15] KNOX J E, HALLS M D, HRATCHIAN H P, et al. Chemical failure modes of Alq₃-based OLEDs: Alq₃ hydrolysis[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006, 8(12): 1371–1377.
- [16] 刘祖刚, 蒋雪茵, 张志林, 等. 有机薄膜的光致发光和电致发光[J]. 发光学报, 1992, 13(1): 64–68.