

國立交通大學

照明與能源光電研究所

碩士論文

高效率紅外光有機發光電化學元件

High-Efficiency Infrared Light-Emitting Electrochemical Cells



研究生：何健成

指導教授：蘇海清 助理教授

中華民國一百年六月

高效率紅外光有機發光電化學元件

High-Efficiency Infrared Light-Emitting Electrochemical Cells

研究生：何健成

Student : Jian-Cheng Ho

指導教授：蘇海清

Advisor : Hai-Ching Su

國立交通大學

照明與能源光電研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Lighting and Energy Photonics

College of Photonics

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

In

Lighting and Energy Photonics

June 2011

Tainan, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年六月

高效率紅外光有機發光電化學元件

學生：何健成

指導教授：蘇海清 助理教授

國立交通大學照明與能源光電研究所碩士班

摘要

紅外光科技被應用於各種領域已有相當長的時間，而製作高效率且低成本的紅外光源一直是重要的課題，其中有機發光電化學元件所具有的低成本優勢及低操作電壓的特性與可製作成可撓元件具有相當大的發展潛力，但目前無論是以共軛高分子為發光材料，或是離子性過渡金屬錯合物為發光材料的紅外光有機發光電化學元件都面對效率不高的問題。

本論文以溶液製程製作出單層結構的紅外光有機發光電化學元件，為研製高效率紅外光有機發光電化學元件，元件的製作使用銦錫氧化物為陽極，鋁為陰極，應用主客體摻雜發光系統，以橘光磷光材料離子性過渡金屬錯合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$ 為主體材料，高效率的紅外光螢光雷射染料 3,3'-Diethyloxatricarbocyanine iodide 為客體材料，並添加了有機鹽類 $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6)^-$ 混合而成的發光層，利用磷光敏化的機制使元件效率提升。

為了得到元件的最大效率及光色飽和，本論文以施加不同的操作電壓 2.4 V 與 2.5 V 對含有不同的客體摻雜濃度的元件 0.5 wt.%、1 wt.% 及 1.5 wt.%，探討操作電壓與客體摻雜濃度對元件的電流密度、效率及發光頻譜特性的影響。最後以客體摻雜濃度 1 wt.% 的元件在 2.4 V 偏壓達成元件外部量子效率 0.82 %、發光強度 $0.58 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、功率效率 5.6 mW/W，電激發光頻譜峰值位於 730 nm，頻譜半高寬 60 nm 高效率且光色純淨的紅外光有機發光電化學元件。

High-Efficiency Infrared Light-Emitting Electrochemical Cells

Student: Jian-Cheng Ho

Advisor: Prof. Hai-Ching Su

Institute of Lighting and Energy Photonics
National Chiao-Tung University

Abstract

The infrared technology has been applied to the fundamental study and practical applications in a number of important sectors for a long time. How to fabricate efficient and low-cost devices is always an important issue. Light-emitting electrochemical cells (LECs) devices show several advantages such as low cost, low bias voltage, and flexibility. But infrared LECs devices based on conjugate polymers or transition metal complexes exhibit low device efficiencies.

In this work, the single-layered infrared LECs devices are fabricated by solution process. The emission layer uses host-guest doping system containing orange emitting phosphorescent ionic transition metal complex $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$ as the host, efficient fluorescent infrared laser dye 3,3'-Diethyloxatricarbocyanine iodide as the guest and organic salt $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6)^-$, utilizing phosphor-sensitization to promote performance of device.

Host-guest LEC devices are fabricated with guest concentrations of 0.5 wt.%, 1 wt.% and 1.5 wt.%. Bias-voltage and guest-concentration dependence on current density, device efficiency and electroluminescence (EL) spectrum are discussed. The LEC devices doped with 1 wt.% guest concentration achieve quantum external quantum efficiency, light output, and power efficiency up to 0.82 % , $0.58 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ and $5.6 \text{ mW}/\text{W}$, respectively. The EL spectrum centers at 730 nm and the FWHM is about 60 nm. Such results show that phosphor-sensitized infrared LECs are potential candidates for efficient infrared light sources.

誌謝

研究所的生活過得很快，身為第一屆的學生，看到實驗室從無到有的感覺真的很不一樣，在這期間很感謝週遭的人對我的幫助，首先，特別感謝我的指導教授蘇海清老師在課業及生活上的指導，老師嚴謹的教學態度與平易近人處世作風，使實驗室的氣氛相當地和樂融融；特別感謝志騰學長，除了給予我們學弟各式各樣的幫助以外，實驗室的雜事都由學長包辦，沒有學長的辛勞，實驗室就沒辦法順利的運作下去；感謝直蔚跟宇駿為實驗室提供了各式各樣的物資，因為你們讓實驗室的每個人都能有愉快的生活；也要感謝學弟妹阿寶、阿凱、Panda、蘇瑩讓我知道自己的不足，能更加的激勵自己，最後要感謝家人給予的支持與鼓勵，讓我能順利地完成研究所的學業。當然要感謝的人太多了，所以還是謝天吧！



目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	v
圖目錄	vi
一. 序論	1
1.1 前言	1
1.2 有機發光元件發展簡介	1
1.3 有機發光電化學電池簡介	4
1.4 離子性過渡金屬錯合物 LEC 簡介	7
1.5 有機紅外光元件文獻回顧	10
1.6 研究動機	14
二. 理論基礎	15
2.1 有機發光元件發光機制	15
2.2 主客體摻雜發光系統	17
2.3 有機發光元件的效率	21
2.4 有機發光元件電流機制	22
2.5 有機發光元件亮度表示	24
三. 實驗流程與設備簡介	25
3.1 實驗設計與構想	25
3.2 製程設備簡介	30
3.3 元件製作流程	31
3.4 量測系統建構	33
四. 結果與討論	34
五. 結論	50
參考文獻	51
附錄一	55

表目錄

表 1 OLED 與 PLED 特性比較-----	3
表 2 元件電性量測結果-----	36



圖目錄

圖 1 有機發光二極體元件多層結構示意圖	2
圖 2 (a)Pei 等人 (b) Slinker 等人 對 LECs 運作機制提出的模型	5
圖 3 第一個 iTMC LEC 使用的材料結構	7
圖 4 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ 結構	8
圖 5 $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ 結構	9
圖 6 H_2Pc 結構	10
圖 7 LDS821 結構	10
圖 8 $\text{Er}(\text{acac})_3(\text{phen})$ 結構	11
圖 9 $\text{Yb}(\text{TPP})\text{acac}$ 與 $\text{Er}(\text{TPP})\text{acac}$ 結構	11
圖 10 PPyrPyrPV 結構	12
圖 11 BEDOT-BBT 結構	12
圖 12 $\text{Pt}(\text{tpbp})$ 結構	13
圖 13 Joblonski 能量路徑示意圖	16
圖 14 Förster 能量傳遞示意圖	18
圖 15 DEXTER 能量傳遞示意圖	19
圖 16 染料敏化系統能量傳輸機制，實線為 Förster 非輻射轉移機制，虛線為 Dexter 非輻射轉換，X 表示能量損失	20
圖 17 有機發光元件理論外部量子效率示意圖	21
圖 18 空間電荷限制電流示意圖	22
圖 19 注入電荷限制電流示意圖	23
圖 20 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6^-)$ 元件的(a)亮度及電流密度 (b)外部量子效率及能源效率	27
圖 21 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6^-)$ 分子結構	27
圖 22 3,3'-Diethyloxatricarbocyanine iodide 分子結構	28
圖 23 $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ 分子結構	28
圖 24 PEDOT:PSS 分子結構	29
圖 25 蒸鍍用金屬遮罩	32
圖 26 元件結構示意圖	32
圖 27 量測系統示意圖	33
圖 28 元件量測示意圖	33
圖 29 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6^-)$ 的發光頻譜與 DOTCI 的吸收發光頻譜	38

圖 30 各摻雜濃度比例的 PL 頻譜-----	39
圖 31 各摻雜濃度比例的量子產率-----	40
圖 32 各摻雜濃度比例的 EL 頻譜(a) 2.4V 偏壓(b) 2.5V 偏壓-----	41
圖 33 DOTCI 摻雜濃度 0.5 %(a)元件的亮度及電流密度(b)元件的外部量子效率與能源效率-----	43
圖 34 DOTCI 摻雜濃度 1 %(a)元件的亮度及電流密度(b)元件的外部量子效率與能源效率-----	45
圖 35 DOTCI 摻雜濃度 1.5 %(a)元件的亮度及電流密度(b)元件的外部量子效率與能源效率-----	47
圖 36 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$ 與 DOTCI 的能階比較-----	49



第一章 序論

1-1 前言

自從有機發光元件(organic light-emitting devices)發表以後，經過長時間的發展，如今已被應用在生活當中，無論是照明或是平面顯示器，都可以看到有機發光元件的產品，除了屬於可見光範圍的應用方面，有機發光元件在不可見光的頻譜範圍，也有相當大的發展潛力，有機發光元件可以在紅外光的頻譜範圍有效率地吸收與發光，這對現在的通訊科技、熱影像偵測、生醫科技，以及太陽能電池的發展都有相當大的用處。

紅外光應用於通訊已經有相當長的時間了，像是各類電器的遙控器，還有 3C 設備的無線通訊技術，紅外線傳輸資料具有較高的保密性，隨著「電子收費時代」的來臨，未來紅外線傳輸應用在保密性的資料傳輸上的機會大增，像是高速公路電子收費與電子錢包等等。

紅外光應用於生物組織成像可以比可見光偵測到更深的深度以及更高的解析度，生物體內各部位的器官組織對於紅外光的吸收與散射程度不同，可藉此來建立器官影像，除此之外也可利用紅外光進行生理狀況的監控，生物體內主要物質如血紅素、水與脂質等，會對不同波長的光有不同的吸收係數，這些物質對近紅外波段的光吸收較小且吸收係數變化也較明顯，因此利用紅外光源，可以進行非侵入量測局部組織的物質濃度，達到監控生理狀況的目的。

1-2 有機發光元件發展簡介

有機材料的電激發光現象是 1963 年 Pope 等人發現的，當時製作的元件齊驅動電壓達 100 伏特以上，直到 1987 年第一個可用低電壓驅動的有機發光二極體(organic light-emitting diodes, OLEDs)由柯達公司的鄧青雲博士等人發表，他們將螢光小分子 Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium (AlQ_3)以真空熱蒸鍍的方式製作成雙層元件，驅動電壓小於 10 伏特，外部量子效率(external quantum efficiency, EQE)達到 1%，此後有機發光元件的研究便蓬勃發展[1]。1990 劍橋大學的 J. H. Burroughes 等人發表了使用有機共軛高分子製作的高分子發光二極體(polymer light-emitting diode, PLEDs)，他們以旋轉塗佈的方式將 poly(p-phenylene vinylene) (PPV)作為

發光材料，製作元件成結構為 indium tin oxide (ITO)/PPV/Al 的單層元件，其 EQE 達 0.05 %，此後 PLED 也成為有機發光元件的重要研究項目[2]。

經過長久的發展，目前使用小分子材料的元件結構主要為多層結構，可分為陽極電極、電洞注入層、電洞傳輸層、發光層、電子傳輸層，電子注入層、陰極電極。陽極電極的材料一般使用透明的導電薄膜，元件的發光由此透射而出，使用材料通常為 ITO；電洞注入層的主要功用是在電洞傳輸層與陽極間作為緩衝，幫助電洞注入到有機層內，選擇要點為材料的最高已填滿軌域能跟陽極的功函數匹配；電洞傳輸層主要的功用是幫助電洞傳輸並阻擋電子，選擇要點為電洞遷移率高且最低未填滿軌域高於發光層的材料；注入的電子與電洞則在發光層形成激子並複合發光；電子注入層的主要功用是在電子傳輸層與陰極間作為緩衝，幫助電子注入到有機層內，選擇要點為材料的最低未填滿軌域能跟陰極的功函數匹配；電子傳輸層主要的功用是幫助電子傳輸並阻擋電洞，選擇要點為電子遷移率高且最高已填滿軌域低於發光層的材料；陰極的材料通常是低功耗函數的金屬，部分雙面發光的元件也會選擇使用透明電極，使用多層結構元件的厚度變厚會使元件驅動電壓增加，但是經過設計的結構可有效降低驅動電壓，且元件效率能大幅提升，多層結構的缺點為製程繁瑣，製程設備昂貴，環境因素對小分子材料的影響較大，因此元件對存放條件比較要求，元件的壽命也容易受到影響，但市面上已有量產商品上市，且也有壽命長達數萬小時的 OLED 元件發表，顯然 OLED 的壽命問題已有克服的方法。

高分子材料的優勢在材料的成膜性佳，可直接使用溶液製程製作，製程簡單且成本低廉，適合製作大面積以及可撓曲的元件，且容易調整化學結構以改變材料特性，抗水氧的能力比小分子有優勢，但因高分子材料的純化較不易，因此對元件壽命會有不良的影響[3]。

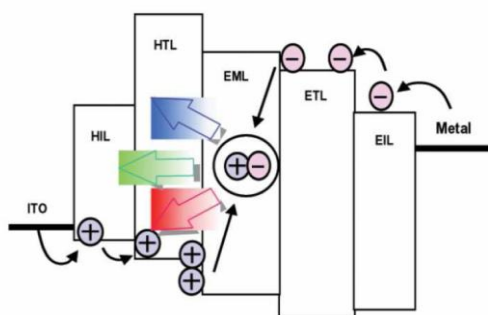
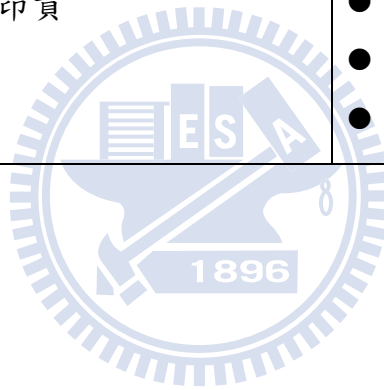


圖 1 有機發光二極體元件多層結構示意圖

以下將 OLED 與 PLED 的各項特性整理成表 1

表 1 OLED 與 PLED 特性比較

	OLED	PLED
材料	分子量數百至數千的發光材料或雷射染料	分子量達數萬以上的有機共軛高分子
成膜方式	真空熱蒸鍍	旋轉塗佈或噴墨
優點	<ul style="list-style-type: none">● 高效率● 材料易純化● 製程穩定● 易圖形化● 壽命較長	<ul style="list-style-type: none">● 製程簡單● 設備成本低● 成膜性佳
缺點	<ul style="list-style-type: none">● 設備昂貴	<ul style="list-style-type: none">● 材料純度較低● 圖形化定位不精準● 壽命較短



1-3 有機發光電化學元件簡介

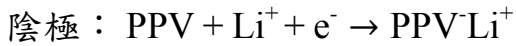
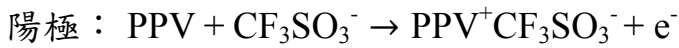
自從美國柯達公司鄧青雲等人及英國劍橋大學J. H. Burroughes等人發表了有機發光二極體及高分子發光二極體後有機材料目前已被廣泛應用於光電元件，諸如有機場效電晶體、有機太陽能電池，以及有機發光二極體，在照明與顯示科技中，有機發光二極體是最受到矚目的技術。傳統(金屬/有機材料/金屬)結構的有機發光二極體以及高分子發光二極體是雙載子元件，電洞與電子分別從陽極與陰極注入到主動層中。為了減少電洞與電子的注入能障，就必須選擇能與有機材料的最高已填滿軌域與最低未填滿軌域匹配的電極材料，陽極需要高功函數的材料，陰極需要低功函數的材料，常用的有鈣或鎂銀合金，這些低功函數金屬有容易氧化的缺點，會影響到元件的壽命，而且一般高分子發光二極體中所使用的共軛高分子載子傳導率不高，且多層結構的元件厚度也會使元件的電阻增加，因此還有操作電壓高的問題，因為以上缺點，Q. Pei等人在1995年時發表了有機發光電化學元件(light-emitting electrochemical cells, LECs)來克服上述的問題，Q. Pei提出的LEC的結構為普通的三明治結構(陽極/發光主動層/陰極)，發光主動層是由 poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV)、聚氧化乙烯(Poly ethylene oxide, PEO)，及LiCF₃SO₃組成，PEO是高分子電解質，作用為提高離子在主動層中的移動率，LiCF₃SO₃的作用為提供額外的離子，元件使用溶液製程(Solution process)成膜，製程簡單不需價格昂貴的製程設備。雖然LEC的元件結構與傳統有機發光二極體一樣，元件的運作機制也類似，不同的地方在於使LEC產生p-i-n接面現象的離子是經由氧化還原反應產生，OLED要達成p-i-n接面的效果需對各層選用適當的材料，p-i-n接面可幫助載子注入，降低驅動電壓，因此LEC對電極的選擇較廣泛，並有操作電壓低的優點[4]。

針對LEC的運作機制Q. Pei做了以下假設

- I. 電極與高分子間有良好的接觸，且在氧化還原反應中不產生變化。
- II. 電解質與共軛高分子能夠均勻混和使主動層有離子傳導的能力。
- III. 作為發光材料的共軛高分子可以形成p型摻雜及n型摻雜。
- IV. 材料有可逆的氧化還原反應。

當施加適當的偏壓於LEC時，陽極附近的共軛高分子被氧化而形成p型摻雜，陰極附近的共軛高分子被還原形成n型摻雜，對離子往兩極靠近以穩定其氧化或還原態。

元件兩極反應式可表示為



隨著反應進行，當p型摻雜與n型摻雜區域形成後，主動層中形成p-i-n界面，電子電洞則在本質區域上複合而發光。元件的p-i-n介面具有動態且可逆的性質，當施加逆向偏壓於元件，元件的p-i-n介面將反向形成，因此LEC具有可順偏及逆偏操作的特性。LEC的元件特性同時展現了共軛高分子的發光特性以及離子摻雜後的高導電性，同時使用高分子電解質的離子導電性，與傳統的有機發光二極體的發光機制類似但不盡相同。

除了Q. Pei等人以外，Slinker等人也對LEC的運作機制提出了另外一種解釋，當LEC受到偏壓，陰離子與陽離子將重新分佈，分別往電極的正極與負極移動，直到抵銷元件中的電場使整個系統達到平衡為止，而電極與電極附近累積的離子之間會形成強大的電場，幫助電子與電洞注入到元件中，再經由擴散至元件中央複合發光。兩種論點最大的不同點在元件中的電場分佈，Q. Pei等人認為在元件中央將會形成一個具有大電場的小區域，Slinker等人認為除了電極附近，元件的中央將會是中性區域[5]。

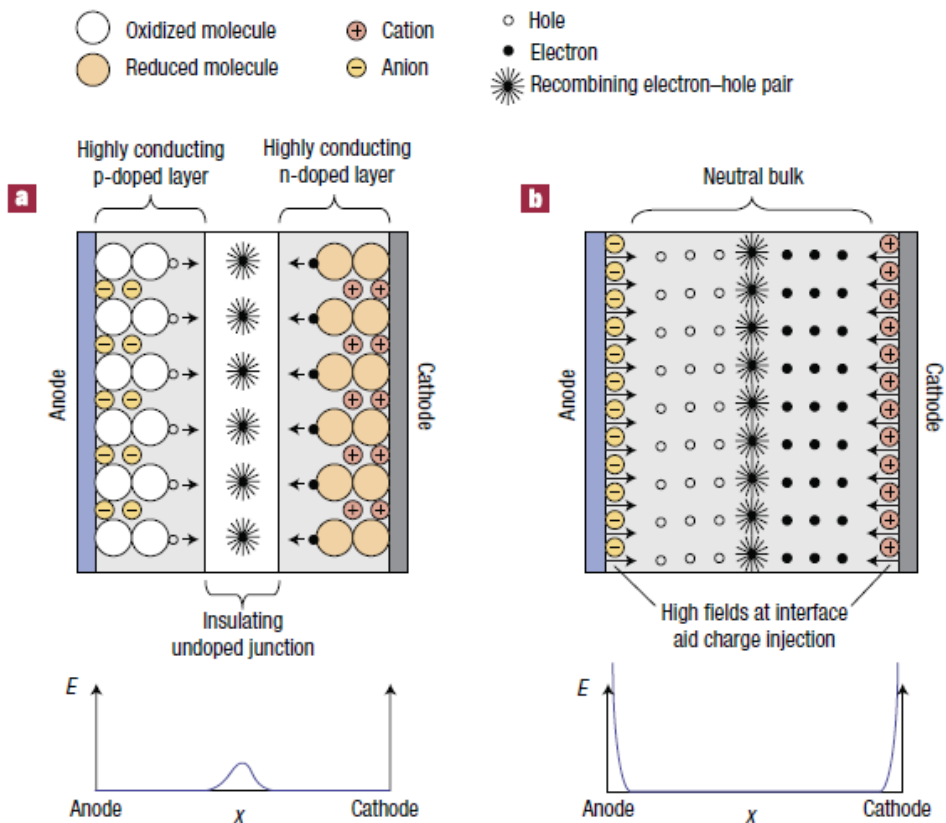


圖 2 (a)Pei 等人 (b) Slinker 等人 對 LECs 運作機制提出的模型[5]

LEC元件有以下特點

1. 高效率

操作時同時生成的p型摻雜區域與n型摻雜區域，能夠平衡載子的數量，讓電洞與電子注入的數量相等，因此能夠提升LEC的效率。

2. 低操作電壓

LEC的操作電壓主要是看發光材料的能障，對元件的厚度較不敏感，低操作電壓還帶來高能源效率的好處。

3. 可使用不易起反應的金屬

一般OLED或PLED為了提升元件效率需要使用低功函數的金屬，為了讓這類金屬保持穩定還需要使用許多複雜的製程，LEC對金屬電極的功函數不要求，因此也能節省製程的成本。

4. 反應速度慢

LEC為了達到最大亮度與最高效率需要等待元件的p型摻雜與n型摻雜形成且穩定，因此反應的時間較長，且不施加偏壓時元件的p-i-n接面會消失，雖然可以添加鹽類加速反應，但速度還是比不上OLED或PLED。

5. 材料相分離

LEC的發光層內發光材料與其他添加物的極性不同，因此容易導致材料相分離，對元件的壽命造成影響。

為了改進反應速度慢材料相分離的缺點，學者們也提出了許多的方法。開發高分子電解質以改善發光材料與電解質的相容性，或是對發光材料做改質，增加對高極性分子可互溶的基團。凍結p-i-n接面以增進LEC的反應速率，此外目前元件壽命與元件的亮度依然有許多改進空間。

1-4離子性過渡金屬錯合物LEC簡介

過渡金屬錯合物在有機光電元件中是相當具有發展潛力的材料，現今已被使用於多種有機光電元件，諸如有機發光二極體(OLED)及有機太陽能電池，過渡金屬錯合物能被如此廣泛的使用，主要的因素在於它的光物理特性以及電特性。其中離子性過渡金屬錯合物(ionic transition metal complexes, iTMCs)，由於其發色與穩定可逆的氧化還原特性，目前也被使用於LEC的研究中。

離子性過渡金屬錯合物是一種新型態可應用於LEC的材料，第一個使用離子性過渡金屬錯合物做為LEC材料的元件，是由E. S. Handy等人在1996年發表使用Ruthenium的錯合物製作的元件，其外部量子效率可達1% [6]。與使用有機共軛高分子作為發光與電解質材料的傳統LEC不同，離子性過渡金屬錯合物有良好的氧化還原特性可延長元件壽命，可僅使用單一材料達成元件的載子注入、電荷傳輸以及載子的複合發光，以單一材料作成元件則不會有高分子LEC因材料特性不同而導致相分離的問題，離子性過渡金屬錯合物有更良好的熱穩定性、電荷傳輸能力、快速的反應速率，多樣化的發光頻譜，以及接近100%的量子產率，使得元件的發光效率極佳，也可以溶液的方式直接旋轉塗佈製作成元件，這些優點使得離子性過渡金屬錯合物近幾年備受矚目。

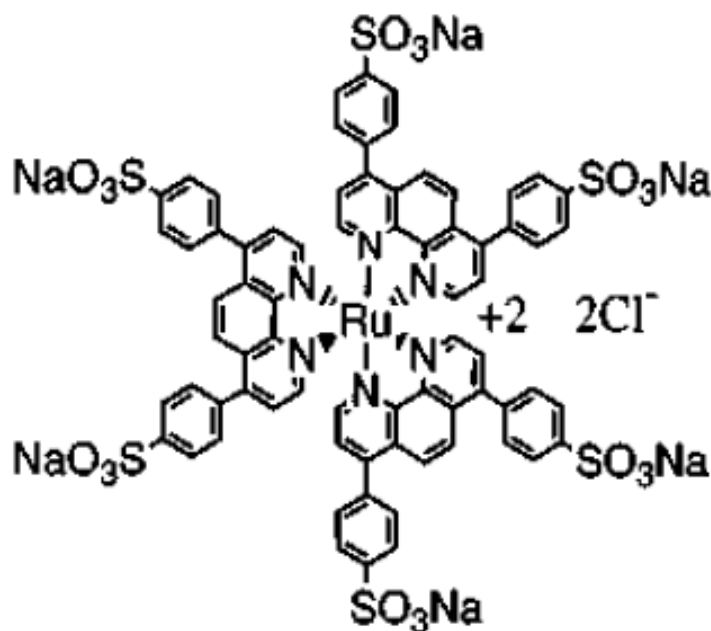


圖 3 第一個 iTMC LEC 使用的材料結構[6]

離子性過渡金屬錯合物可用單層結構元件達到高效率的要求是被廣泛使用的主要原因，離子性過渡金屬錯合物為磷光系統的材料，在理論效率表現上比螢光系統的材料高，除了磷光系統的優勢外，還可以使用一些方法來提高離子性過渡金屬錯合物的效率。在發光層中混入一些高分子，諸如 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 或是 poly(carbonate) (PC) 可以使分子間的距離增加，減少自我猝熄(self-quenching)的機率。使用 Iridium、Osmium 以及其他第三列過渡金屬的錯合物也可以提高元件的效率，因為 ligand-field splitting energy 增加，抑制了電子電洞對在非輻射的路徑複合。離子性過渡金屬錯合物使用也常被使用於主客體摻雜發光系統，作為高效率的主體材料。目前效率最高的離子性過渡金屬錯合物元件是由 Zhang 等人使用 $[\text{Cu}(\text{dnbp})(\text{DPEphos})]^+(\text{BF}_4^-)$ 達到 16 % 的外部量子效率，(dnbp) 是 2,9-di-n-butyl-1,10-phenanthroline，DPEphos 是 bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]-ether。

作為照明與顯示用途的材料，可調整的光色是離子性過渡金屬錯合物的一大特色，隨著研究的進展，離子性過渡金屬錯合物的光色也越來越多樣化，早期被廣泛使用的 Ru 與 Os 錯合物是發光頻譜位於橘紅光的材料，Ir 錯合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ ，ppy 是 2-phenylpyridine，dtb-bpy 是 4,4'-di-tert-butylbipyridine，被發現能夠發出黃光的頻譜後，Ir 被認為是比 Ru 更有光色發展性的材料。由於 Iridium(III) 錯合物的 π^* 軌域是位於配位基，因此可經由計算來調整 Iridium(III) 錯合物的發光頻譜，隨後離子性過渡金屬錯合物光色調整的研究就集中在中心過渡金屬材料以及配位基的置換。

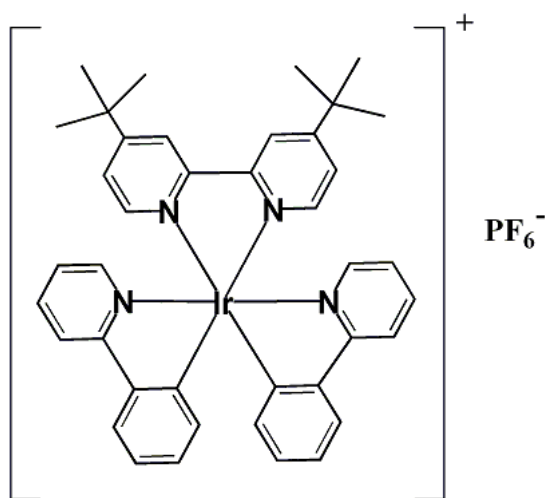


圖 4 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ 結構[7]

Ng等人發表了一系列的terpyridyl (tpy)與Ru的錯合物可以發出頻譜位於650 nm的深紅光材料以及頻譜位於750–800 nm的近紅外光材料。Bolink等人也發表了基於Ru的深紅光材料 $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{tpy}-\text{CO}_2\text{Et})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ ，以及近紅外光的材料 $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{trz})][\text{PF}_6^-]_2$ 與 $[\text{Ru}(\text{tpy}-\text{CO}_2\text{Et})(\text{trz})][\text{PF}_6^-]_2$ ，trz是aryl-substituted 2-phenyl-4,6-dipyridin-2-yl-1,3,5-triazine，材料中的酯類取代基被發現可以顯著的增加外部量子效率，第一個綠光iTMC元件是使用Iridium錯合物 $[\text{Ir}(\text{F-mppy})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ ，F-mppy是2-(4-fluorophenyl)-5-methylpyridine，因為ppy基團上的氟取代基造成的中介效應(mesomeric effects)與強烈的誘導效應(inductive effects)，而造成發光頻譜的藍位移，用這種材料製作出的元件可發出542 nm的發光頻譜及1.8 %的外部量子效率。使用了大量的氟取代基後，Lowry等人用 $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ ，dF(CF₃)ppy是2-(2,4-difluorophenyl)-5-trifluoromethylpyridine，製作出了發光頻譜在500 nm的藍綠光元件[8]。

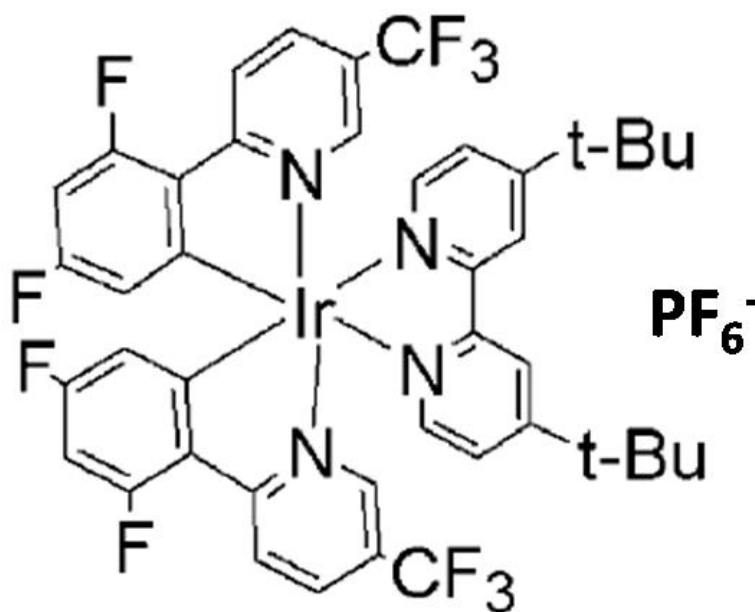


圖 5 $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ 結構[9]

1-5有機紅外光元件文獻回顧

過去使用有機發光材料達成紅外光發光頻譜有幾種方法，使用稀土(鏷系)金屬錯合物、添加奈米晶體、有機染料分子、過渡金屬錯合物、低能隙的小分子與高分子材料[10]。

第一個有機紅外光OLEDs是Fujii等人在1996年發表[11]，他們使用小分子phthalocyanine (H_2Pc)作為材料，元件結構為ITO/ H_2Pc /Mg:In，元件的發光頻譜有兩個峰值分別在480 nm及800 nm。

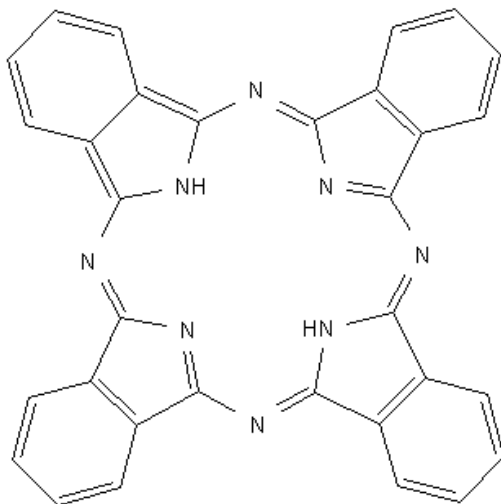
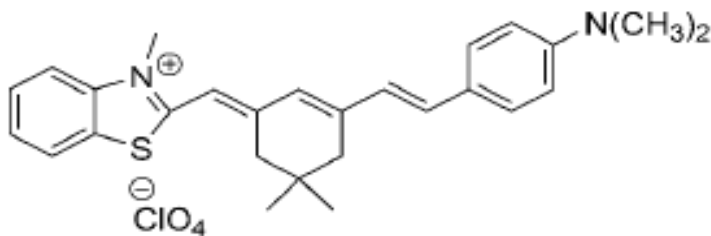


圖 6 H_2Pc 結構[11]

Suzuki在2000年時發表了使用雷射染料作為發光材料的有機紅外光元件[12]，它將LDS821摻入poly(vinyl carbazole) (PVK)與phenylbiphenyl oxadiazole (PBD)，元件的發光頻譜峰值在800 nm，元件的特性為原本外部量子效率為0.015%，但LDS為離子性的材料，Suzuki以固定電流 0.1 mA/cm^2 的方式操作元件一段時間後，元件的外部量子效率可提升至1%，此時操作電壓約為20 V。



LDS821
 $\lambda_{em} = 800 \text{ nm}$

圖 7 LDS821 結構[12]

R. G. Sun 等人在2000年時發表[13]，他們利用稀土金屬Erbium的錯合物 tris(acetylacetonato)(1,10-Phenanthroline)erbium ($\text{Er}(\text{acac})_3(\text{phen})$) 摻入PVK，製作出了發光頻譜峰值在1540 nm的單層元件，元件結構為ITO/PVK: $\text{Er}(\text{acac})_3(\text{phen})$ /Al:Li/Ag，此後有一系列的稀土金屬錯合物的紅外光元件發表。

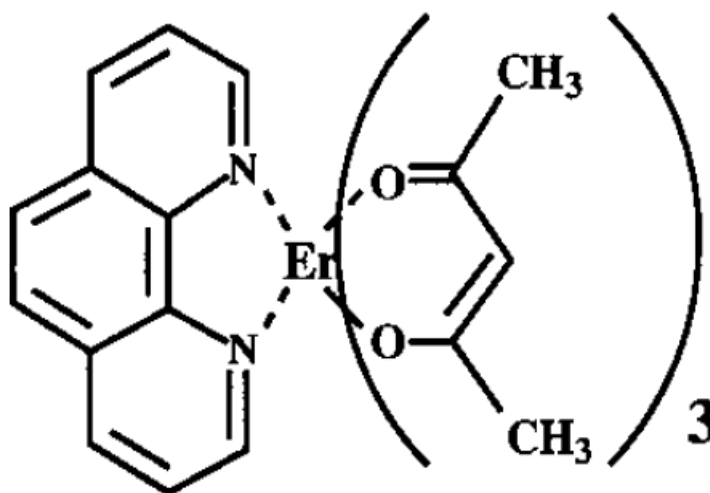


圖 8 $\text{Er}(\text{acac})_3(\text{phen})$ 結構[13]

2001年Harrison等人也發表了利用 $\text{Yb}(\text{TPP})\text{acac}$ 與 $\text{Er}(\text{TPP})\text{acac}$ 製作的有機紅外光元件[14]，TPP是5,10,15,20-tetraphenylporphyrin，以MEH-PPV及 oligoethylene oxidized-grafted conjugated poly(*p*-phenylene) (PPP-OR11)作為host，其中 $\text{Yb}(\text{TPP})\text{acac}$ 的元件發光波長為977 nm， $\text{Er}(\text{TPP})\text{acac}$ 的元件發光頻譜峰值為1560 nm。

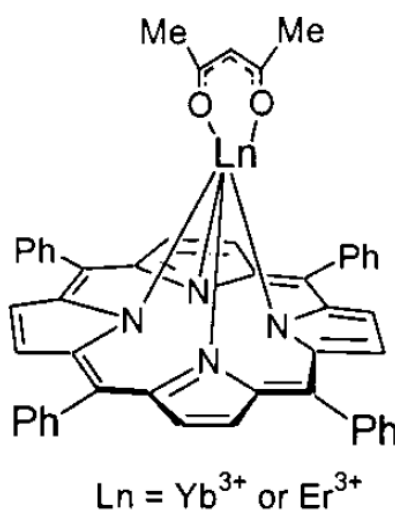


圖 9 $\text{Yb}(\text{TPP})\text{acac}$ 與 $\text{Er}(\text{TPP})\text{acac}$ 結構[14]

2002年Tessler等人[15]發表了使用InAs粒子添加入MEH-PPV的有機紅外光元件，元件的發光頻譜峰值為1300 nm，外部量子效率可達0.5 %。

除了小分子的有機紅外光元件，也有利用高分子可調變最高填滿軌域與最低未填滿軌域的特性發表的有機紅外光元件，Barry C.Thompson等人在2005年[16]以5,8-dibromo-2,3-diphenylpyrido[3,4-b]pyrazine作為受體單體，2,5-divinyl-1,4-bis(*n*-hexadecyloxy)benzene作為施體單體，合成出的共聚物PPyrPyrPV製作成元件可發出波長為800 nm的紅外光。

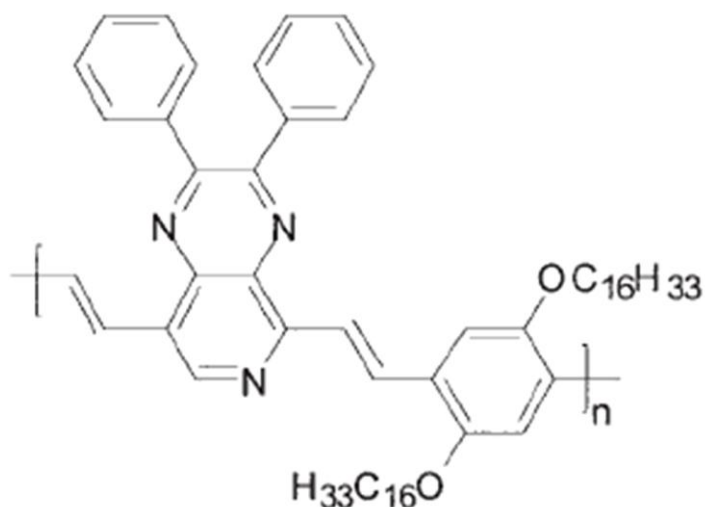


圖 10 PPyrPyrPV 結構[16]

2008年Yang等人[17]也合成出有施體-受體-施體結構的紅外光發光材料4,8-bis(2,3-dihydrothieno-[3,4-*b*][1,4]dioxin-5-yl)benzo[1,2-*c*;4,5-*c'*]bis[1,2,5] thiadiazole (BEDOT-BBT)，發光波長為805 nm，摻入Alq₃，並以bis[*N*-(1-naphthyl)-*N*-phenyl-amino]-biphenyl (α -NPD)作為電洞傳輸層，以bathocuproine (BCP)作為電子傳輸層之多層元件，外部量子效率可達0.5 %。

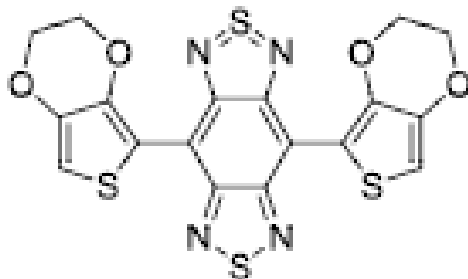


圖 11 BEDOT-BBT 結構[17]

早期的過渡金屬錯合物都有外部量子效率過低的問題，但Yiru Sun等人在2007年發表了利用多層結構優化的紅外光有機元件[18]，發光波長為765 nm，外部量子效率高達6.3%，他們用Pt(II)-tetraphenyltetraenzoporphyrin (Pt(tpbp))摻入Alq₃作為發光層，NPD作為電洞傳輸層，Alq₃作為激子阻擋層，元件結構為ITO/ NPD/ Alq₃+6 wt% [Pt(tpbp)] / Alq₃ / LiF/Al。此後又進一步優化元件結構，以BCP作為激子阻擋層及電子傳輸層，發光波長為772 nm，外部量子效率提升至8.5%。

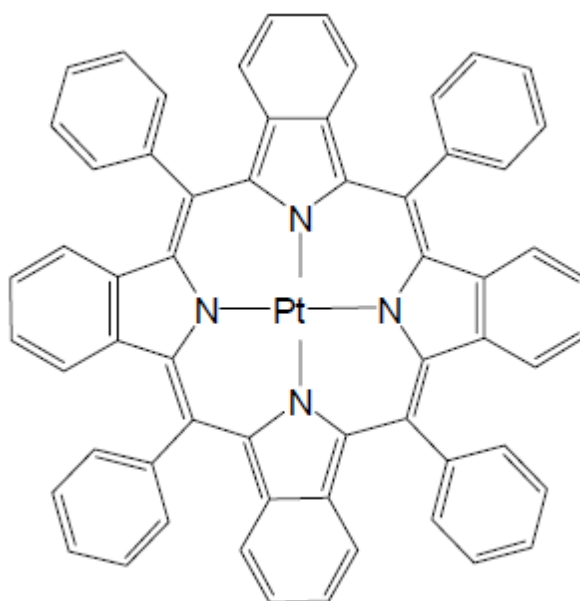


圖 12 Pt(tpbp)結構

在LECs的文獻中最早發表的紅外光元件材料是1999年Ng等人用Ru及tpy合成出的一系列高分子錯合物，發光頻譜範圍可從750nm至800nm，外部量子效率可達0.1% [19]。

Hosseini等人在2005年發表以[Os(phen)₃](PF₆)₂為客體，phen是1,10-phenanthroline，[Ru(bpy)₃](PF₆)₂為主體的主客體發光系統LECs[20]，元件的發光頻譜峰值為710 nm，操作電壓在3V時外部量子效率可達0.75%，為目前最發表最高效率之紅外光LEC元件。

Bolink等人在2005年發表以[Ru(tpy)(tpy-CO₂Et)](PF₆)₂為發光材料的LECs，元件的發光頻譜峰值為705 nm[21]。在2009年發表[Ru(tpy)(trz)](PF₆)₂及[Ru(tpy-CO₂Et)(trz)](PF₆)₂等材料[22]，發光頻譜峰值分別為717 nm及725 nm。

1-6 研究動機

紅外光發光元件無論在學術界或是商業界都有相當大的發展潛力，舉凡通信、偵測、生醫等方面，紅外光技術都有相當重要的應用，為了提供高效率的紅外光元件，發展紅外光發光的材料與優化紅外光元件也有越來越多的研究在進行，有機發光電化學元件擁有低成本、低操作電壓以及可製成可撓元件等優點，在紅外光發光元件中具有相當大的潛力，目前應用在有機發光電化學元件的紅外光有機發光材料，大多都是以 Ru 為主的離子性過渡金屬錯合物，但這類材料大部分都有發光效率不高的問題存在，因此希望以其他的方式製作出高效率且低成本的有機發光電化學元件。



第二章 理論基礎

2-1 有機發光元件發光機制

當發光材料的分子接收到外界的能量刺激，諸如輻射或是電場影響，而使位於基態(ground state)的電子被激發至較高能量的激發態(excited state)能階，位於激發態能階的電子會經由各種路徑衰退回基態。激發態電子衰退會基態的能量傳遞路徑可分為輻射型式與非輻射形式。

非輻射型式的能量傳遞：

(1) 振動鬆弛(vibration relaxation)

即由於分子間的碰撞，使處於振動激發態分子在同一能階內以熱能量交換形式由高振動能階至低振動能階間的躍遷，發生的時間約為 10^{-12} 秒。

(2) 內部轉換(internal conversion)

發生於具有相同多重態的能階與能階中的轉換，電子由高能階轉移至低能階的非輻射躍遷過程，當兩個能階非常接近而能階中的振動能階有重疊時，電子可經由此路徑躍遷到另外一個能階。

(3) 外部轉換(external conversion)

受激發的分子與鄰近的未激發的分子或溶劑分子交互作用，使能量以熱能量的方式散逸。

(4) 系統間跨越(intersystem crossing)

是指不同多重態間的非輻射躍遷，同時伴隨著受激發電子的自旋狀態改變，系統間跨越易發生在含有分子量較大原子的分子中，若有重原子在分子中，可利用重原子的自旋軌域耦合(spin-orbital coupling)作用使單分子的單重態與三重態混合，加強系統間跨越的效果。

輻射型式的能量傳遞：

(1) 螢光輻射(fluorescence radiation)

分子受到能量激發後，電子躍遷至單重態的激發態上，處於激發態上的電子經由各種路徑回到的第一單重激發態(S_1)的最低振動能階，再躍遷至基態(S_0)的各振動能階上，以放光的形式釋出能量，此種能量散逸型式所發出的光稱為螢光，螢光發生前後都會有震動鬆弛的過程，因此螢光發射能量會比分子受激發的能量低，螢光發生時間約在 10^{-5} ~ 10^{-8} 秒之間。

(2) 磷光輻射(phosphorescence radiation)

受激發的電子可能經由系統間跨越，自單重激發態躍遷至三重激發態上，電子經由第一三重激發態(T_1) 的最低振動能階，躍遷至基態(S_0)，以放光的形式釋出能量，此種能量散逸型式所發出的光稱為磷光，三重激發態躍遷至基態的過程中，會在基態產生自旋方向相同的電子對，違反了「鮑利不相容原理」(Pauli Exclusion Principle)，因此位於三重激發態的電子無法順利回到基態，使得電子停留在三重激發態的時間較長，發生時間約在 10^{-4} 秒至數分鐘或數小時不等。而電子停留在三重激發態的時間裡，分子可能藉由非輻射型式的能量傳遞來散逸能量，因此在常溫下很難觀察到磷光。

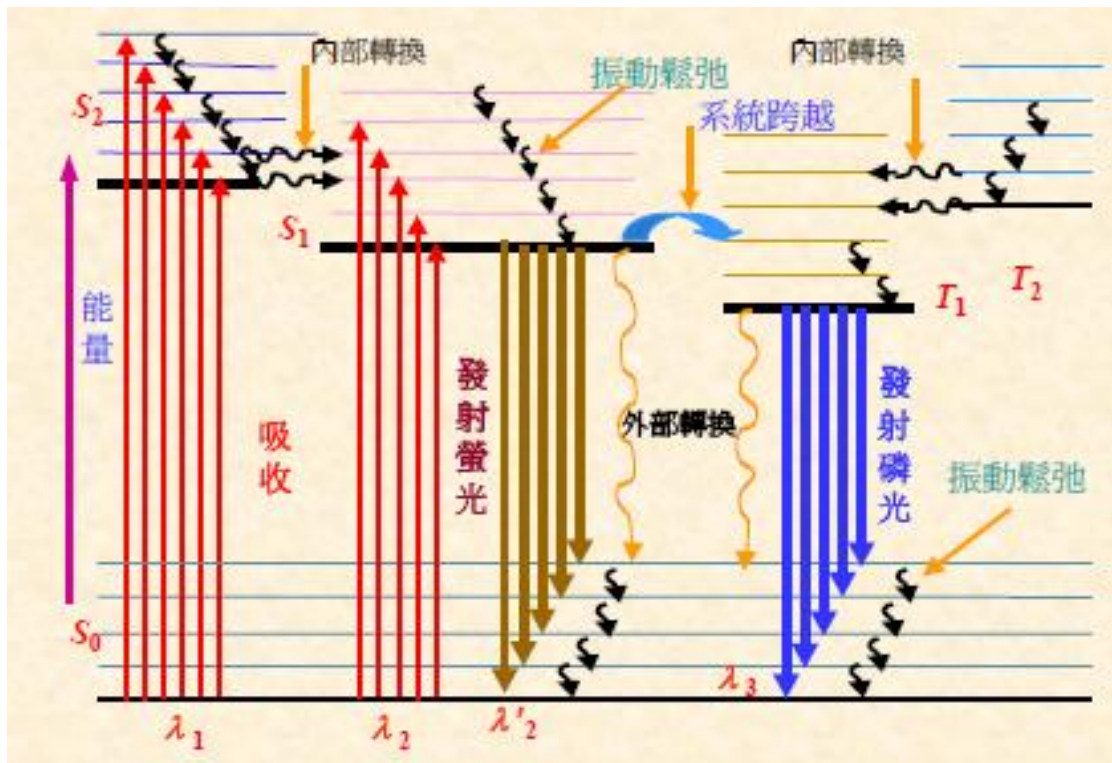


圖 13 Joblonski 能量路徑示意圖

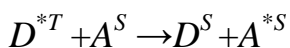
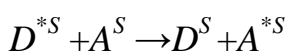
2-2 主客體摻雜發光系統

1989年，鄧青雲博士等人提出主-客體摻雜發光系統(guest-host doped emitter system)，以少量摻雜的方式將具有高效率的客體發光材料摻雜於主體發光材料中，藉由主體與客體間能量傳遞的方式，激發客體材料使之放光。經由主客體摻雜發光系統，可用不同的客體材料調節出各種光色且大幅提升元件之發光效率。

主、客體材料之間的能量傳遞方式，主要有Förster energy transfer及 Dexter energy transfer兩種方式，或是利用客體材料本身進行載子捕捉(carrier trapping)。

(1) Förster energy transfer

Förster energy transfer 也被稱為共振能量傳遞(resonance energy transfer, RET)，是主體材料經由強烈的庫倫靜電力傳遞能量給客體材料所造成的非輻射能量轉移機制，作用的距離約為數十至100 Å，當主體材料提供給客體材料的激發能量，可以使得客體材料由基態躍遷至激發態，則客體材料電子回到基態時須遵守泡立不相容原理，所以能量傳遞可由主體材料的單重或三重激發態，轉移到客體材料的單重激發態。



影響Förster energy transfer效率的主要因素有：

- 主體與客體之間的距離。
- 主體發光頻譜與客體吸收頻譜之間的重疊。
- 主體發光的偶極矩與客體吸收的偶極矩之間的相對方向。

Förster energy transfer的效率與主客體之間距離的6次方成反比，可表示為

$$E = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{R_0}\right)^6}$$

r 為主客體之間的距離， R_0 定義為 Förster distance，當主客體間的距離等於 R_0 ，則Förster energy transfer的效率有百分之五十， R_0 的大小與主體發光頻譜與客體吸收頻譜之間的重疊相關， R_0 可表示為

$$R_0^6 = \frac{9000Q_0(\ln 10)\kappa^2J}{128\pi^5n^4N_A}$$

$$J = \int f_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda$$

Q_0 ：主體的量子產率

κ ：位相因子(orientation factor)

$$\kappa = \cos \theta_{DA} - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A$$

θ_{DA} ：主體客體之間躍遷偶極矩的夾角。

θ_D ：主體躍遷偶極矩與r的夾角。

θ_A ：客體躍遷偶極矩與r的夾角。

ϵ_A ：客體的莫爾吸光係數(Extinction Coefficient)。

N_A ：亞佛加厥常數。

n：溶液的折射率。

f_D ：主體的發光頻譜。

由上式可知，一個有大Förster distance的系統必須具備以下條件

- 主體發光頻譜與客體的吸收頻譜有極佳的重疊度。
- 主體的量子產率要大。
- 在頻譜重疊區域內客體的莫爾吸收係數要大。

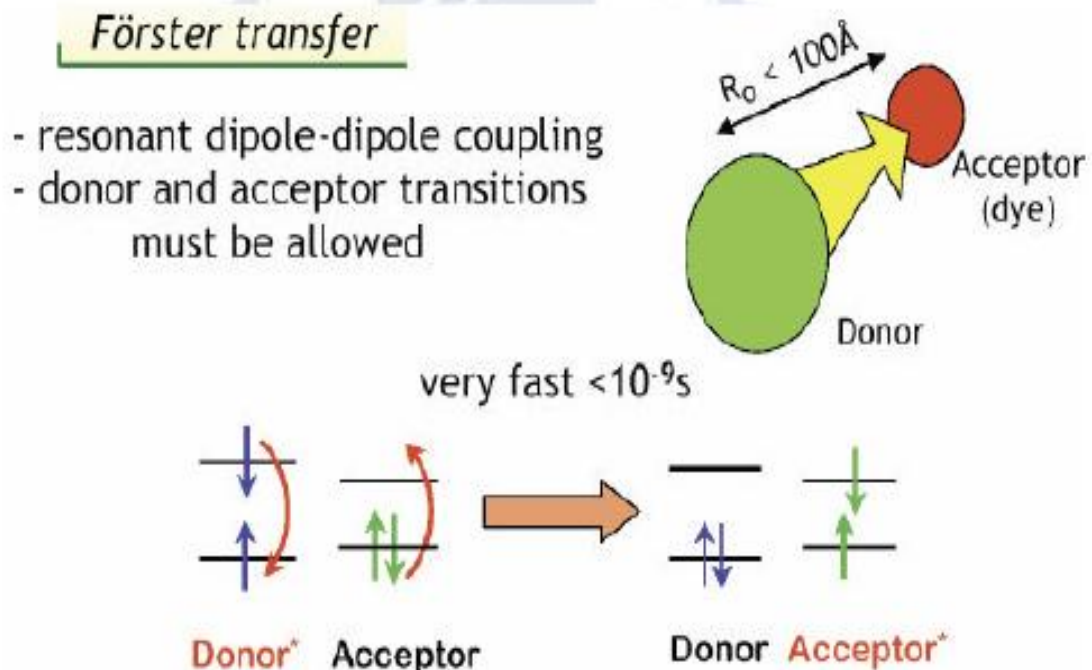


圖 14 Förster 能量傳遞示意圖

(2) Dexter energy transfer

Dexter energy transfer 是主客體材料間經由電子交換方式來傳遞能量，此能量傳遞方式，主體材料與客體材料的電子軌域需重疊，因此只能發生在相當短的距離，適合作用的分子距離為10~15 Å。電子轉移時須遵守Wigner-Witmer 選擇律，也就是兩者的電子自旋參數在轉移過程前後是保持固定的，因此電子交換只能發生在單重態對單重態或是三重態對三重態。

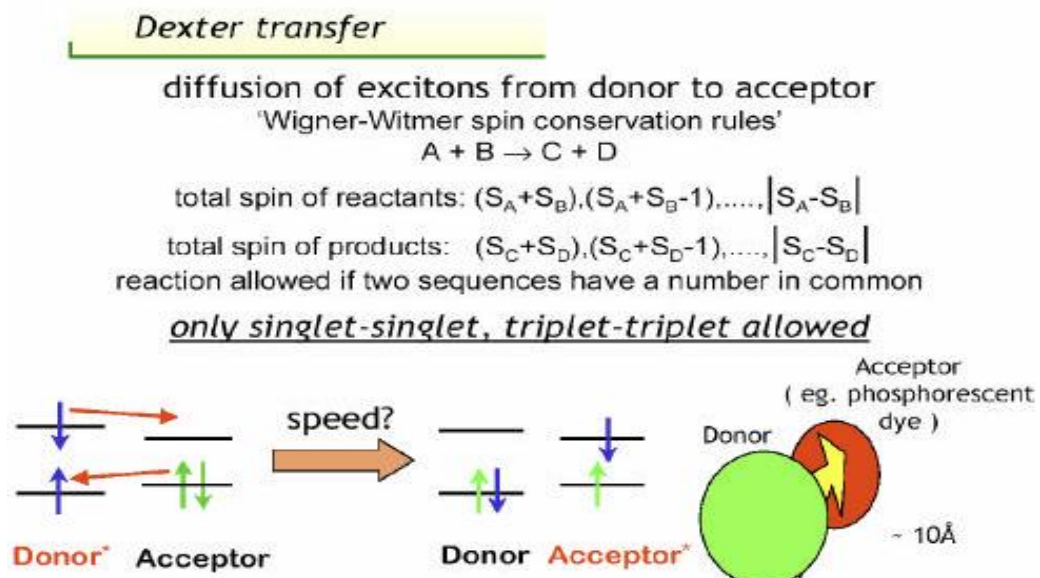
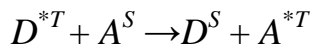
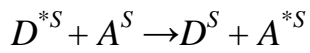


圖 15 DEXTER 能量傳遞示意圖

(3) 載子捕捉(carrier trapping)

激發的能量除了經由主體材料轉移到客體材料的方式外，也可以經由載子捕捉的方式來激發客體材料，就是電子與電洞直接在客體材料上再結合形成Frenkel 形式的激子(Frenkel 激子是指電子電洞對是在同一個分子內)，進而激發客體材料來放光。此機制會發生在客體材料摻雜在能隙較大的主體材料中，且客體材料的最高填滿軌域(highest-occupied molecular orbital, HOMO)與最低未填滿軌域(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能階被包在主體材料的HOMO/LUMO 能階內。當主體材料的能隙過大時，電子與電洞不易注入到主體材料，而容易直接注入到客體材料上進行再結合使得客體材料放光。如果客體材料的 HOMO 或 LUMO 能階只有其中一個包含在主體材料的HOMO/LUMO 能階內，則需瞭解客體材料

Frenkel 激子是不是處於較低的能態，如果是則會傾向於形成客體材料激發子來放光，如果不是則會形成主客體材料間的電子電洞對而不利放光。

通常能量傳遞與載子捕捉這兩種機制是同時存在的，只是依照情況的不同，某一機制會成為主要的發光機制，一般來說，在高摻雜濃度或是低電流密度下，載子捕捉會是主要的發光機制。

由於螢光元件天生具有75%激子能量將損失的缺點，基於以上能量傳遞的觀念，便有科學家開發出使用搭配磷光以及螢光材料來最佳化螢光元件的效率，可使螢光元件的內部效率接近100%，突破螢光元件的限制。圖16為Baldo等人在2000年時發表於NATURE期刊上的結構，使用主體材料 CBP 搭配 Ir(ppy)₃ 作為磷光敏化劑 (Phosphorescent Sensitizer)，再搭配螢光材料 DCM2為主要發光材料。當主體材料受到能量激發時，受激發的電子可能躍遷至單重激發態與三重激發態上，其中單重激發態上的電子可藉由Förster能量傳遞分別轉移到磷光發光客體以及螢光發光客體的單重激發態，而三重激發態上的電子藉由Dexter能量傳遞到磷光敏化劑的三重激發態上，磷光敏化劑的單重激發態上的電子另外會經由系統間跨越轉移到三重激發態後，最終再藉由Förster能量傳遞快速的進入到 DCM2 螢光發光客體，使得元件整體產生效率較高的螢光發光機制，達到提升螢光元件的外部量子效率的目的[23]。

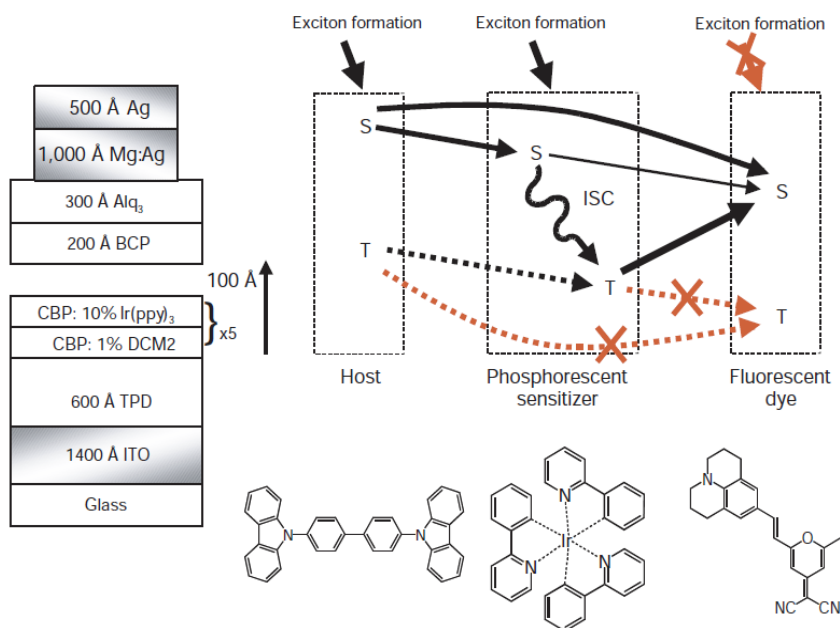


圖16 實線為 Förster 非輻射轉移機制，虛線為 Dexter 非輻射轉換，X表示能量損失[23]。

2-3 有機發光元件的效率

有機發光元件的外部量子效率指的是每對電子電動對所能產生的光子數，有機發光元件的外部量子效率可由以下式子表示

$$\eta_{eqe} = \alpha \times \gamma \times \eta_{ex} \times \varphi_{pl}$$

α : $\alpha = \frac{1}{2n^2}$, n 是反射率，這個係數代表元件正向出光的效率，一般 ITO

玻璃的出光效率約 20%，若扣除掉這項係數則為元件的內部量子效率。

γ : 載子復合的機率，在電子電洞注入平衡的情況下可假設為 100%。

η_{ex} : 激子產生的效率，激發態有分單重激發態與三重激發態，螢光發光為單重態的激子復合，激子能量有四分之三消耗在三重態上，因此螢光的理論值為 25%，而磷光發光為三重態的激子復合，因此理論值為 75%。

φ_{pl} : 材料的量子產率。

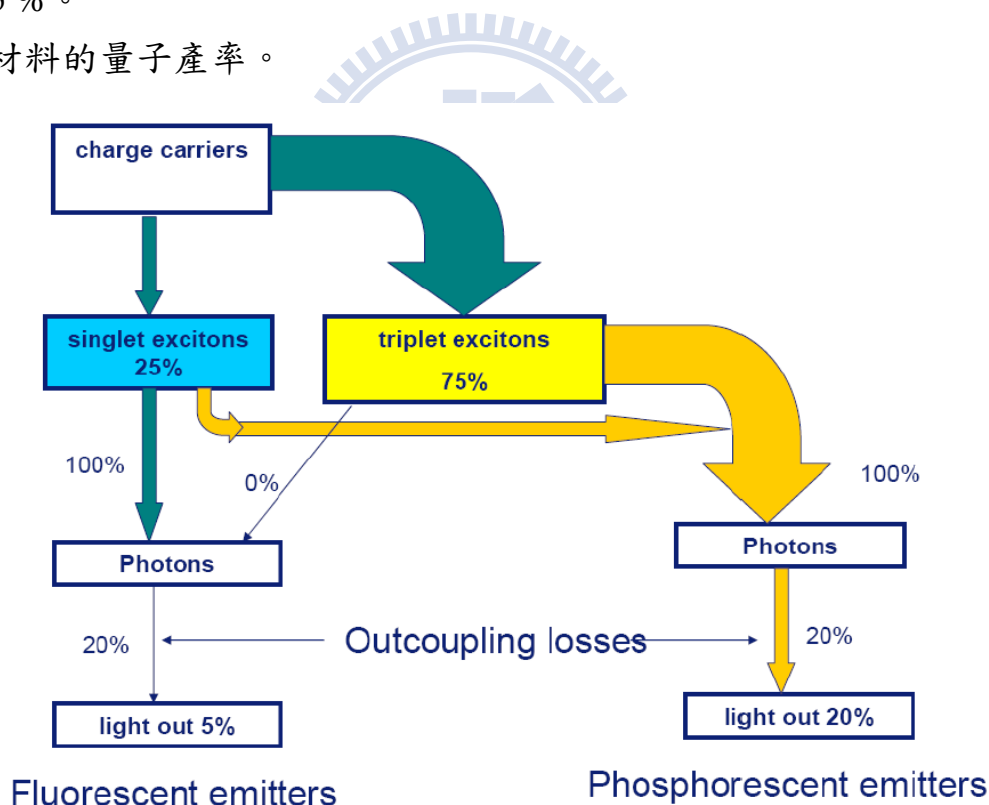


圖17 有機發光元件理論外部量子效率示意圖

利用主客體摻雜發光系統，在主體為磷光材料且客體也為磷光材料的全磷光系統中，受激發電子的利用率可接近 100%，因此使內部量子效率可達到接近 100%。

2-4 有機發光元件電流機制

有機發光元件的發光效率不僅取決於材料的發光機制，另一方面更由元件電流的注入條件所決定。一般而言，在有機發光元件電流的限制分為空間電荷限制電流(Space Charge Limited Current, SCLC)以及注入電荷限制電流(Injection Charge Limited Current, ICLC)。

2-4-1 空間電荷限制電流：

在無機半導體中，空間電荷可能來自p-n接面上自由載子中和後所留下的正負離子。不過本質材料的有機半導體沒有p-n接面，所以沒有類似空乏區的空間電荷。其空間電荷來自於注入載子因為漂移率低無法快速傳輸結合或是傳導至另一電極而累積於金屬電極與有機材料的界面上，當自由電荷累積過多時可能會擴散回到電極。

SCLC容易發生在以下條件：

1. 低載子注入能障。
2. 電極和半導體接面為歐姆接面(ohmic contact)。
3. 電極提供大量載子並填滿所有缺陷能階(trap)。
4. 載子在半導體材料中的移動率很低。

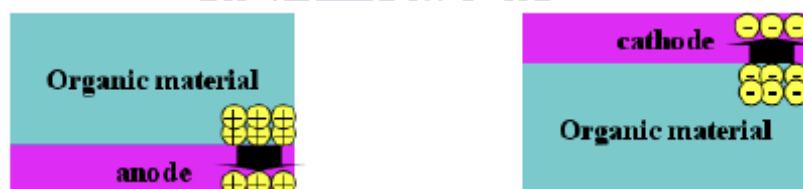


圖 18 空間電荷限制電流示意圖

2-4-2 注入電荷限制電流：

注入電荷限制電流形成的原因是電極與有機材料間的能障所造成的，元件的注入電荷被電極與有機材料的接面特性影響，元件的最大電流也因此被限制，因此稱為注入電荷限制電流，注入電荷限制電流又可分為熱注入與穿隧注入，熱注入是因為載子接收到足夠的能量而跨越了能障注入到有機層內，穿隧注入則是載子因為外加偏壓造成的電場，使有機層與電極接面的能帶彎曲，能障的寬度因此變薄，載子直接穿透能障注入到有機層內。

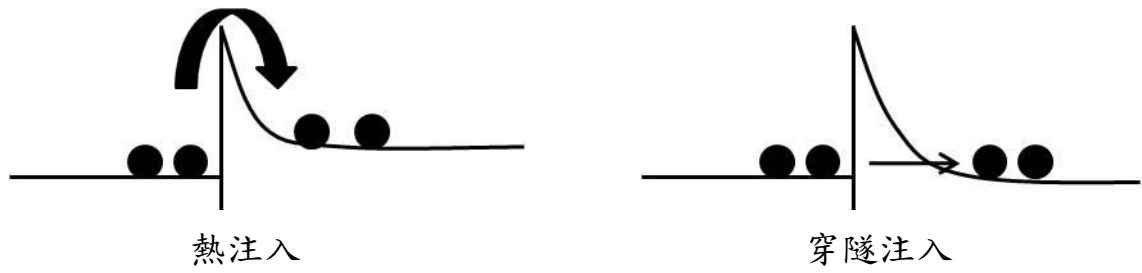


圖 19 注入電荷限制電流示意圖

當有機層與電極的接面能障非常小時，元件最大電流將由空間電荷限制電流所決定；當接面能障非常大時，元件最大電流將由注入電荷限制電流所決定。



2-5 有機發光元件亮度表示

光通量：

光通量是一種表示光的強度的單位，單位為流明(lm)，光通量體現的是人眼感受到的光強度。對大量具有正常視力的觀察者所做的實驗表明，在較明亮環境中人的視覺對波長為 555nm 左右的綠色光最敏感，這種人眼對不同波長頻譜靈敏度不同的性質可以由函數 $V(\lambda)$ 表示。光通量就是用來表示透過人眼所感知到的光強度的物理量。光通量的物理表示式為：

$$\Phi = K \int_0^{\infty} \frac{d\Phi(\lambda)}{d\lambda} \times V(\lambda) d\lambda$$

$\Phi(\lambda)$ 為輻射通量。

$V(\lambda)$ 為人眼光感靈敏度的頻譜。

K 為人眼感知靈敏度的係數，數值為 683，單位為 lm/W。

光強度：

光強度用於表示光源給定方向上單位立體角內發光強弱程度的物理量，定義為每單位立體角所發出的光通量，國際單位為燭光(cd)。

亮度：

亮度是表示人對發光體或被照射物體表面的發光或反射光強度實際感受的物理量，定義為單位面積單位立體角內所發出的光通量，國際單位為尼特(nit= cd/m^2)

第三章 實驗流程及設備簡介

3-1 實驗設計與構想

目前紅外光在通訊、偵測、生物及醫學等領域都有其重要的研究及應用。在通訊方面，紅外光應用於訊號傳輸已經有相當長的時間了，像是各類電器的遙控器，還有 3C 設備的無線通訊技術。在偵測系統方面，紅外光也有夜視及成像等應用。在生物及醫學方面，因為生物組織對紅外光的吸收與散射程度不同，可用來進行非侵入性地監控生物體內的成分。現在應用到紅外光的研究相當多樣化，因此研發高效率兼具低成本的紅外光發光元件也是相當重要的工作。

目前有機紅外光元件的發展現況，以多層元件結構製作的紅外光有機發光二極體元件的外部量子效率普遍大約在百分之三左右，雖然發光效率相對較高，但製程步驟繁瑣與設備昂貴使製作成本相對單層元件結構要高出許多。使用離子性過渡金屬錯合物的紅外光元件方面，在深紅光至紅外光頻譜的材料則以 Ru 的錯合物為主，雖然是磷光材料但普遍量子產率不高，因此直接以 Ru 離子性錯合物為發光材料的紅外光 LECs 元件，其外部量子效率極低，為了達到低製作成本又能維持一定的效率的訴求，本實驗則嘗試製作單層元件結構並搭配主客體摻雜發光系統來降低元件製作成本及維持元件效率。

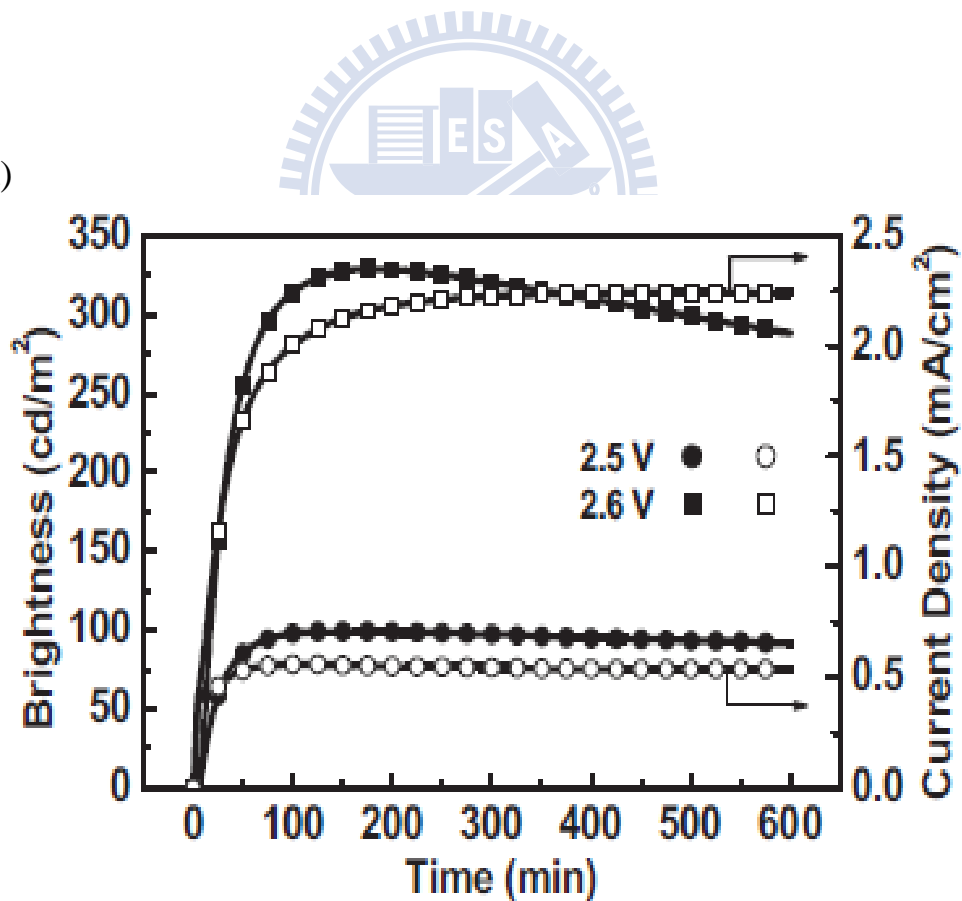
在發光材料的選擇方面，選擇紅外光材料時，考慮到目前紅外光離子性過渡金屬錯合物的效率過低的情形，因此就先排除直接使用紅外光離子性過渡金屬錯合物作為主要發光材料。為了材料取得的方便性與材料的穩定性，便決定以市售常用的紅外光雷射染料為發光材料，紅外光雷射染料也常被應用在有機太陽能電池的研究中，在有機太陽能電池中紅外光雷射染料的主要作用為吸收紅外光或紫外光波段的頻譜，使太陽能電池的吸收頻譜能盡量擴展，根據這些研究可以推論雷射染料應該能在有機材料中穩定地工作，最後選擇了 3,3'-Diethyloxatricarbocyanine iodide (DOTCI) 為發光材料，選擇 DOTCI 為發光材料的主要原因是它有高達 49% 的量子產率，莫爾吸收係數也相當高，能有效吸收激發的能量。主體材料則決定了元件的基本特性，因此對主體材料的需求是希望其效率高，載子平衡，且主體材料的發光頻譜與 DOTCI 的吸收頻譜能夠盡量重疊，在現有可取得的材

料中，選擇了 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$ ，作為磷光敏化系統中的磷光來源材料。而 LECs 元件還有反應時間過長的缺點，為了加速元件的反應時間，還需要添加其他的離子性材料，提供額外的離子，幫助建立主動層中的 P 型摻雜區域及 N 型摻雜區域，因此選用了 $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6)^-$ 。為了確保元件的成膜性，使用 PEDOT:PSS 幫助元件成膜，以下將對這些材料做簡單的介紹。

(1) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$

臺灣大學汪根權教授實驗室提供，為一高效率橘紅光磷光材料，發光頻譜位於 593 nm，成膜元件的量子產率達到 32%，材料上具有螺旋結構的 4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene (dasb) 基團可有效地達到空間阻隔的效果，防止材料的自我猝熄，製作成元件之外部量子效率可達 7.1%，能源效率可達 22.6 lmW^{-1} [24]。

a)



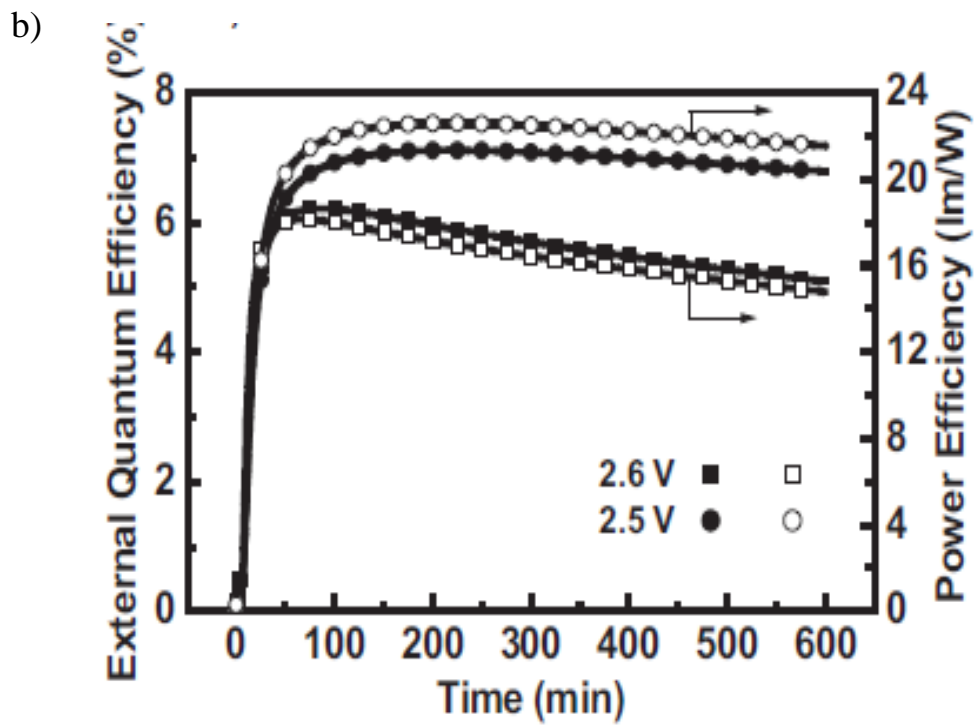


圖 20 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$ 元件的(a)亮度及電流密度 (b)外部量子效率及能源效率[24]

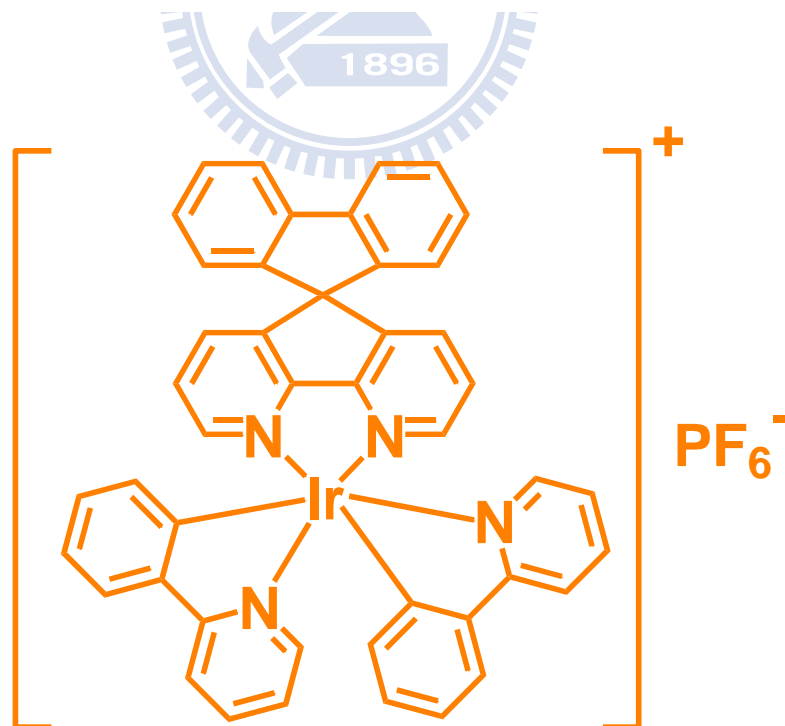


圖21 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$ 分子結構[24]

(2) 3,3'-Diethyloxatricarbocyanine iodide

分子結構式如下圖，發光頻譜為近紅外光的雷射染料，吸收頻譜峰值約為 685 nm，發光頻譜峰值約為 720 nm，在甲醇中測量之光激發光量子產率達 0.49。

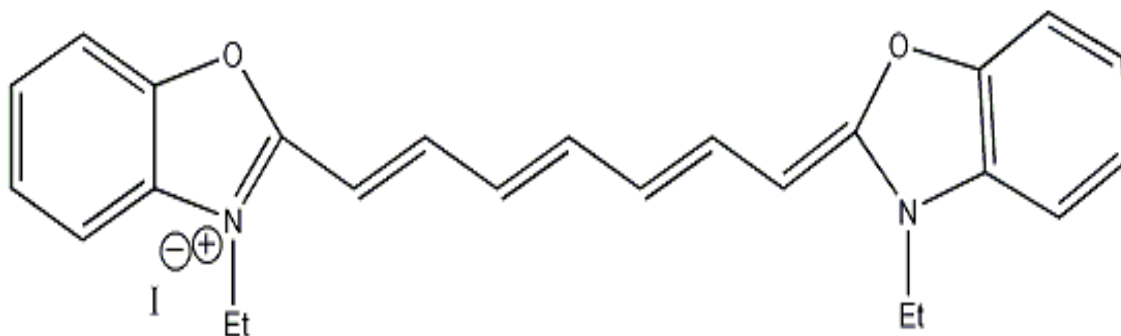


圖 22 3,3'-Diethyloxatricarbocyanine iodide 分子結構

(3) 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMIM⁺(PF₆)⁻)

常溫下為液態的有機鹽類，一般通稱為離子液體(Ion Liquid)，在元件中的主要作用為提供額外的可移動離子，使主動層內的 P 型摻雜區域與 N 型摻雜區域能夠更快速形成，縮短元件的反應時間，提升元件的電流密度與最大亮度[25]。

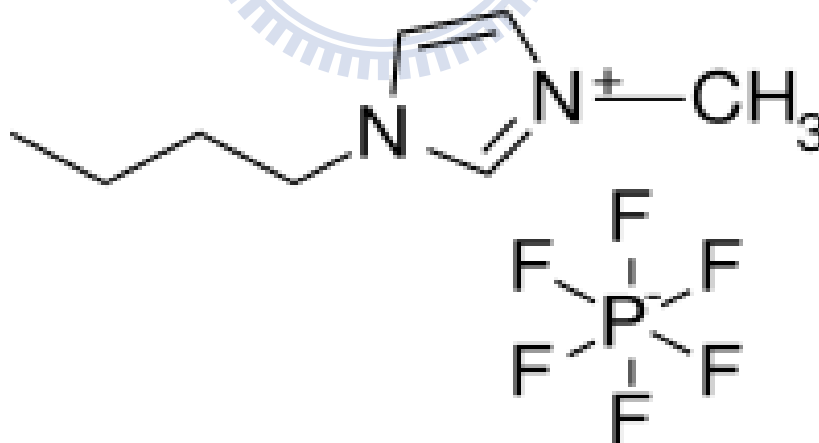


圖 23 BMIM⁺(PF₆)⁻分子結構

(4) PEDOT:PSS

一種導電高分子，同時具有高導電度與高透光性。對於電洞的注入以及對主動層成膜有顯著的幫助。

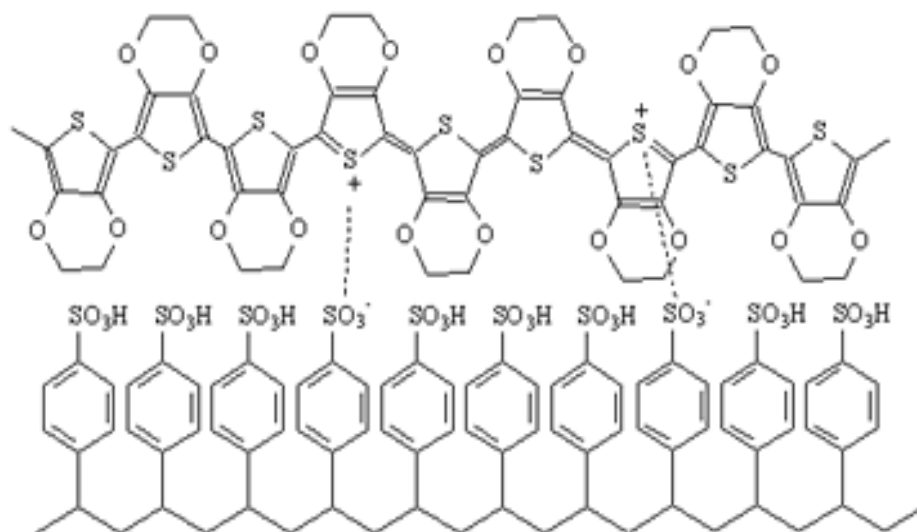


圖 24 PEDOT:PSS 分子結構

使用主客體摻雜發光系統的困難之處，在於如何找到主體發光材料與客體發光材料之間的最佳摻雜濃度比例，使元件的發光頻譜達到要求，並產生最高的發光效率，當客體發光材料摻雜濃度不足時，主體發光材料的與客體發光材料間能量傳遞不完全，客體發光材料無法完全吸收主體發光材料的能量，在發光頻譜上主體殘留的強度將無法忽略，當客體摻雜濃度過高時，客體材料又容易受到自我猝熄的影響，而無法達到最高的發光效率，本實驗將針對主客體材料不同的濃度比例進行測試，並期望能得到主客體材料之間最佳的摻雜濃度比例，因為元件頻譜為紅外光，因此在一般可見光元件的量測，其中以人眼可感知的頻譜為基礎的測試如亮度 (Brightness, cd/m^2)、能源效率 (Power Efficiency, lm/W)、電流效率 (Current Efficiency, cd/A) 等，將無法有效地表現出紅外光元件的性能，因此在本實驗當中，這些量測將元件亮度替換為元件單位面積所發出的功率 ($\mu\text{W/cm}^2$) (元件發光功率/每單位面積)，能源效率也替換為提供元件每瓦電能使元件發光的功率 (mW/W) (元件發光功率/每瓦電能)，作為元件性能的指標[26]，元件功率的計算方式在附錄一中說明。

3-2 製程設備簡介

(1) 超音波震洗槽

超音波震洗槽的清潔原理，在於利用超音波振動清水，使微細的真空氣泡在水裡產生，當真空氣泡爆破時釋放了儲存在氣泡裡面的能量，釋放溫度約攝氏 5000 度以及超過 10,000 磅吋的壓力將物件表面的油脂或污垢帶走。

(2) 紫外光臭氧清洗機

以紫外光激發氧氣形成臭氧，再以臭氧對於 ITO 玻璃表面加以清潔並改質，UV-Ozone 清洗後的基板因為表面親水性提高，可使旋轉塗佈的溶液能更均勻的分布於基板表面。

(3) 旋轉塗佈機

旋轉載台的軸心提供適當真空度讓上方基板能穩固地吸附，當旋轉載台帶動基板旋轉後，塗佈在基板上之溶液將因離心力而往基板外圍擴散，最後形成一厚度均勻之薄膜，薄膜厚度與溶液的黏滯係數、機器的旋轉速度及時間有關。

(4) 真空蒸鍍機

由蒸鍍腔體(Evaporator Chamber)，及一組用以提供蒸鍍所需之真空度的真空系統所組成的，真空系統包含有各級真空泵、閥門及壓力計。在蒸鍍室內，固態的沉積材料，稱為蒸鍍源(Source)，被放置在一隻由耐高溫導電材料所製成的坩堝內，且這個由導電材料所組成的坩堝，與外界的直流電源相接。當適當的電流通往坩堝之後，藉著坩堝因電阻效應所產生的熱，置於坩堝內的蒸鍍源將被加熱，直到接近蒸鍍源的熔點附近。這時，原本處於固態的蒸鍍源的蒸發能力將非常強，利用這些被蒸發出來的蒸鍍源原子，我們可以在離蒸鍍源上方不遠處的元件表面上，進行蒸鍍源薄膜的沉積，這種設計的坩堝，通常是以鎢、鉬、或鈿所製成的，而蒸鍍源則大多使用熔點較低的材料。本實驗室真空蒸鍍系統的第一級泵為機械泵(mechanical pump)，壓力範圍在一大氣壓至 10^{-3} torr，第二級泵為擴散泵(Diffusion pump)，是利用高分子量高速運動之蒸氣分子，經由碰撞把動量轉移給待抽氣體，賦予被抽氣體單一方面的動量，並將之排往較高壓力之區域，壓力範圍在 10^{-3} torr至 10^{-9} torr。

3-3 元件製作流程



以下將詳細介紹各步驟

(1) ITO 玻璃裁切

將 ITO 玻璃裁切成邊長兩公分的正方形。

(2) ITO 玻璃清洗

- I. 以介面活性劑沾溼棉花棒與基板，用乾淨棉花棒仔細且小心刷去 ITO 玻璃兩面上的污漬與水痕，刷完再用介面活性劑重複以上動作直至肉眼看不見任何污染存在。
- II. 準備好五個乾淨之震洗壺，並裝入介面活性劑、去離子水、電子級丙酮兩壺和甲醇，且確保溶液量在清洗期間 ITO 玻璃可以完全浸泡於其中。
- III. 將刷洗完畢的 ITO 玻璃傾斜放置於裝好介面活性劑的震洗壺裡，且確保 ITO 面朝下，將震洗壺置於震洗槽內震洗十分鐘，結束後依序如同上述方法放入裝好去離子水和電子級丙酮的震洗壺，也依序置於震洗槽內震洗十分鐘；在震洗同時，將另一瓶裝有電子級丙酮的震洗壺和裝有甲醇的震洗壺一同至於加熱平台上，且加熱至兩震洗壺皆處於沸騰狀態。
- IV. 將依序經過三次不同溶液震洗完的 ITO 玻璃夾起，置入裝有已煮沸的電子級丙酮震洗壺裡，同樣 ITO 面朝下並持續煮沸二十分鐘。
- V. 將經過丙酮煮沸完成的 ITO 玻璃小心夾至裝有已煮沸的甲醇震洗壺裡，同樣 ITO 面朝下並持續煮沸二十分鐘。
- VI. 將 ITO 玻璃慢慢從煮沸的甲醇中夾起，夾起的速度要比基板上殘留甲醇蒸發的速度還要慢，保持這個速度夾起之基板上就可確保無任何甲醇或溶液痕跡殘留。
- VII. 夾起之基板迅速置於紫外光臭氧(UV-Ozone)清洗機上，照射三十分鐘。

(3) PEDOT:PSS 成膜

將調配好的 PEDOT:PSS 溶液先經過尼龍濾頭過濾，用旋轉塗佈的方式，將 PEDOT:PSS 均勻塗滿整個 ITO 面，以每分鐘四千轉的速度，

持續一分鐘，將 PEDOT:PSS 塗佈於經過上述步驟清潔完成的 ITO 玻璃之上，成膜後再以加熱平台以攝氏一百五十度的溫度退火三十分鐘，去除殘餘溶劑。

(4) 主動層成膜

將調配好的主動層材料的溶液以旋轉塗佈的方式，以每分鐘三千轉的速度，持續一分鐘，塗佈於元件的 PEDOT:PSS 層之上，成膜後再以加熱平台以攝氏六十度的溫度退火六小時，去除殘餘溶劑。

(5) 蒸鍍陰極金屬

實驗室設計的遮罩可在裁切好的玻璃上一次蒸鍍最多 64 個電極，每個電極的部分都算是一個獨立元件，每個電極的大小為 1 mm^2 ，將成膜後的元件置於蒸鍍電極的遮罩上，置入蒸鍍機中，先抽真空，真空系統運作分成兩步，先以機械泵粗抽真空至壓力 $1 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ ，再以擴散泵細抽至壓力 $6 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ，真空度達到要求後開始蒸鍍，蒸鍍時先預鍍五秒讓蒸鍍源表面的雜質先揮發出來避免破壞元件，五秒後打開擋板蒸鍍十秒。

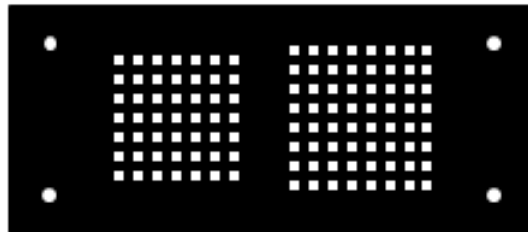


圖 25 蒸鍍用金屬遮罩

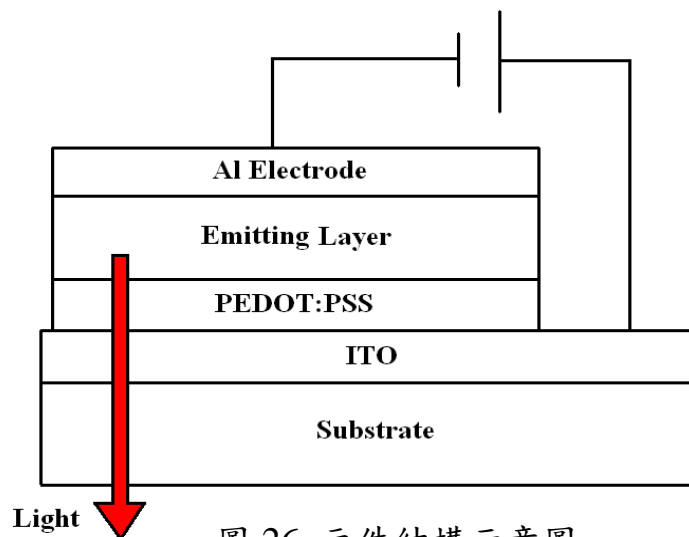


圖 26 元件結構示意圖

3-4 量測系統建構

量測系統所使用到的電性量測儀器為安捷倫科技有限公司所提供的 4155C，光學量測儀器為 Ocean Optics 所提供的 USB2000+。如圖所示 4155C 的 CH1 及 CH2 接上探針作為陰極及陽極量測元件的電壓電流特性，CH3 接上光電二極體量測元件的光電流。USB2000+以光纖量測元件的發光頻譜，其中安裝光電二極體及光纖頭的平台是實驗室自行設計，量測平台放置在氮氣環境中，整個量測過程都在氮氣環境中完成，而 4155C、USB2000+以及後續的元件效率計算等工作皆以電腦控制。

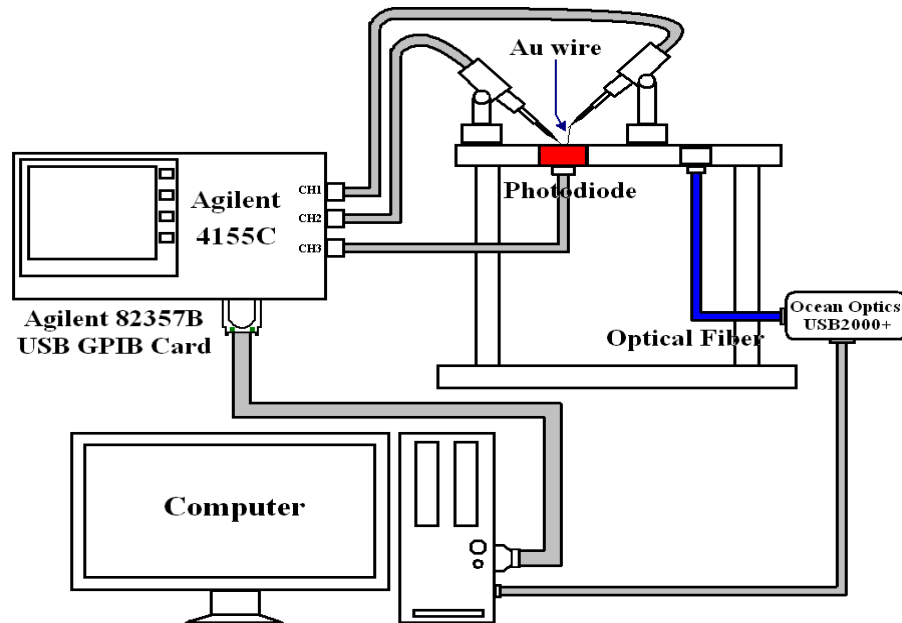


圖 27 量測系統示意圖

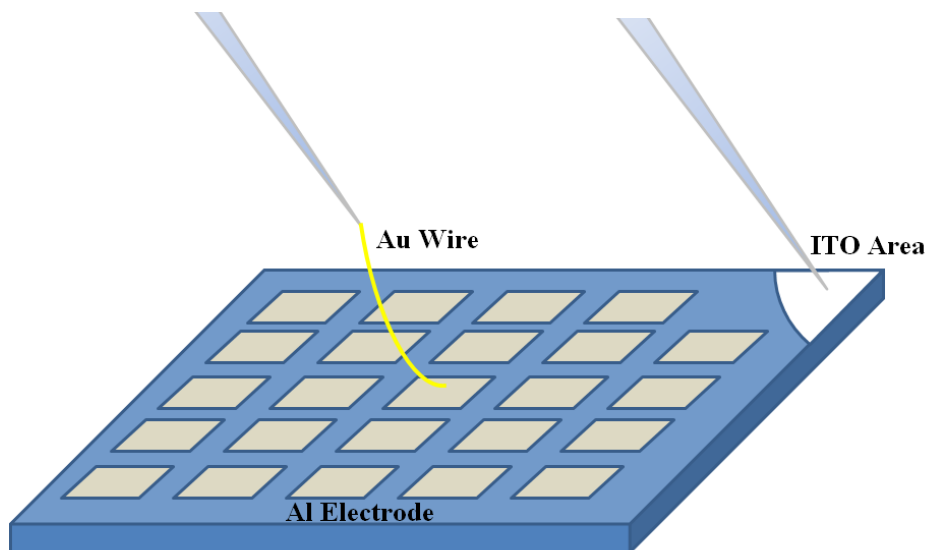


圖 28 元件量測示意圖

第四章 結果與討論

改變DOTCI摻雜濃度的影響

※材料配置

發光層：

溶劑CH₃CN

- [Ir(ppy)₂(dasb)]⁺(PF₆)⁻:DOTCI= 79.5 : 0.5 wt. %
- [Ir(ppy)₂(dasb)]⁺(PF₆)⁻:DOTCI= 79 : 1 wt. %
- [Ir(ppy)₂(dasb)]⁺(PF₆)⁻:DOTCI= 78.5 : 1.5 wt. %

不同客體摻雜濃度的元件中皆含有BMIM⁺(PF₆)⁻ 20 wt. %

電洞注入層：

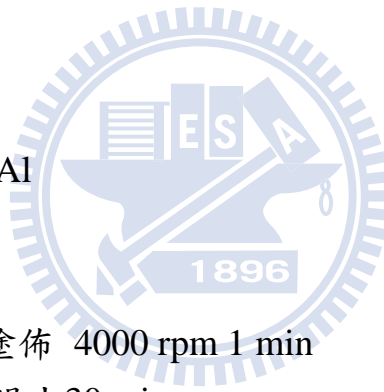
PEDOT:PSS

※元件結構

ITO/PEDOT:PSS/EML/Al

※製程條件

- PEDOT:PSS 旋轉塗佈 4000 rpm 1 min
- PEDOT:PSS 150°C 退火30 min
- EML旋轉塗佈3000 rpm 1 min
- EML在手套箱中60 °C 退火6 hr



討論：

圖 29 為主體材料的發光頻譜還有客體材料的吸收與發光頻譜，主體材料的發光頻譜峰值位於 600 nm 附近，而 DOTCI 的吸收頻譜峰值大約在 680 nm，雖然主體發光頻譜的峰值並非處於 DOTCI 的吸收峰值，但經過計算主客體間的 Förster distance，此主體與 DOTCI 之間的 Förster distance 大約為 5 nm，對 Förster 能量轉移算是相當有效率的距離，主要是靠著 DOTCI 的高莫爾吸收係數來達到高效率的能量傳遞。

圖 30 為各摻雜濃度元件的光激發光頻譜，從元件的光激發光頻譜可以看出，就算 DOTCI 摻雜的濃度不高，也能有效的吸收大部分的主體發光，而 DOTCI 濃度 1 % 與 1.5 % 的頻譜可說是完全一致，猜測可能原因為 DOTCI 1 % 的濃度已達到最佳的濃度比例讓主客體間的能量傳遞為最有效率的狀態，因此再提高摻雜濃度對元件的能量傳遞並沒有幫助，這點也可以從元件的量子產率得到證實，從圖 31 元件的量子產率可看出，DOTCI 摻雜濃度越高，元件的量子產率呈現下降的趨勢，DOTCI 0.5 % 摻雜濃度的元件量子產率為 23 %，DOTCI 1 % 摻雜濃度的元件量子產率為 11 %，DOTCI 1.5 % 摻雜濃度的元件量子產率為 10 %，皆低於主體的量子產率，很明顯元件的發光從主體轉移到 DOTCI 為主要發光材料，而成膜元件的量子產率也低於 DOTCI 在溶劑中的量子產率，主要的原因是 DOTCI 在固態下有強烈地自我猝熄的現象，此外材料在固態薄膜的頻譜與溶解在溶劑中的頻譜相比有明顯的紅位移。

與光激發光頻譜相同，由圖 32 可知電激發光頻譜也會隨著 DOTCI 的摻雜濃度而變化，元件在偏壓 2.4 V 電激發光頻譜峰值約在 730 nm，半高寬大約 60 nm，DOTCI 摻雜濃度 1 % 與 1.5 % 的頻譜很相似，僅在受到主體影響範圍的頻譜有些微不同，而 DOTCI 摻雜濃度 0.5 % 的元件，元件頻譜有明顯藍位移的現象，主要是受到主體光色殘留的影響，DOTCI 摻雜濃度太低，無法有效地吸收主體傳遞的能量。元件偏壓 2.5 V 時，頻譜隨 DOTCI 摻雜濃度變化的狀況更加明顯，摻雜濃度越低主體的發光越強烈，電激發光頻譜呈現出與光激發光頻譜相同的趨勢，在高驅動電壓的情況下，載子注入的數量更多，激子直接產生在主體材料上並再複合的機率變大；而在低驅動電壓的情況下，載子容易被能隙較低的客體捕捉使激子容易產生在客體上，因此在高驅動電壓下主體光色殘留的現象較明顯。

將元件的壽命定義為元件的亮度從最高衰減至一半時間，影響元件壽

命的因素可能是電極或有機材料在高電流密度下有不可逆的化學反應而產生劣化，導致元件亮度降低，從圖33-35的電性量測結果可以發現各摻雜濃度的元件壽命經外插推估都可以超過10小時，元件的穩定性主要是因為主體材料優良的特性，而摻雜了DOTCI可抑制電流密度，更進一步延長了元件的壽命。

由表2元件的電性量測結果可以發現，當DOTCI的摻雜濃度增加，元件的外部量子效率有呈現下降的趨勢，推測可能的原因是因為DOTCI的最高已填滿軌域與主體材料的最高已填滿軌域之間的能障過大，從圖36可看出此能障達0.99 eV，使得電洞在DOTCI上的載子捕捉(carrier trapping)效果明顯，影響了電洞在主動層中的移動率，因此造成載子不平衡的現象。

表 2 元件電性量測結果

Bias voltage (V)	Doping concentration (wt.%)	Current density _{max} (mA/cm ²)	EQE _{max} (%)	Light output _{max} (μW/cm ²)	Power efficiency _{max} (mW/W)
2.4	0.5	0.05	1.39	1.24	10.2
	1	0.04	0.82	0.58	5.65
	1.5	0.03	0.5	0.3	3.45
2.5	0.5	0.23	2.29	9.5	17.3
	1	0.15	0.93	2.42	6.43
	1.5	0.18	0.66	2.13	4.68

元件的光激發光量子產率在DOTCI各摻雜濃度(0.5 %, 1 %, 1.5 %)分別為(0.22, 0.11, 0.1)左右，以ITO玻璃出光效率20 %，且載子平衡下激子再結合機率100 %，激子利用率100 %的理想狀態下，估計元件的理論外部量子效率應該可以達到接近主客體皆為磷光的全磷光系統外部量子效率(4.4

%, 2.2 %, 2 %), 但實際上元件的外部量子效率卻低於全磷光系統的理论外部量子效率, 影響的因素除了載子不平衡, 還有DOTCI為螢光材料, 在磷光敏化機制中, 磷光主體材料上三重激發態的能量可經由Förster能量轉移到客體材料的單重激發態, 但也會經由Dexter能量轉移到客體材料的三重激發態, 若客體為螢光材料, 則經由此路徑的能量傳遞會因為客體材料無法發出磷光而喪失, 激子的利用率就無法達到100 %, 當客體材料摻雜濃度越高, 分子間距離縮短使得Dexter能量轉移的機率增加, 因此摻雜濃度越高的元件效率受到影響的情形也越嚴重。直接產生或被捕捉在DOTCI上的激子也有發生在三重激發態上的可能性, 這些因素都會導致元件的效率無法接近全磷光系統的理论效率, 但是元件的外部量子效率已經超越了主客體皆為螢光的全螢光系統外部量子效率(1.1 %, 0.55%, 0.5%), 這也證實磷光敏化系統確實可以提升螢光元件的外部量子效率。



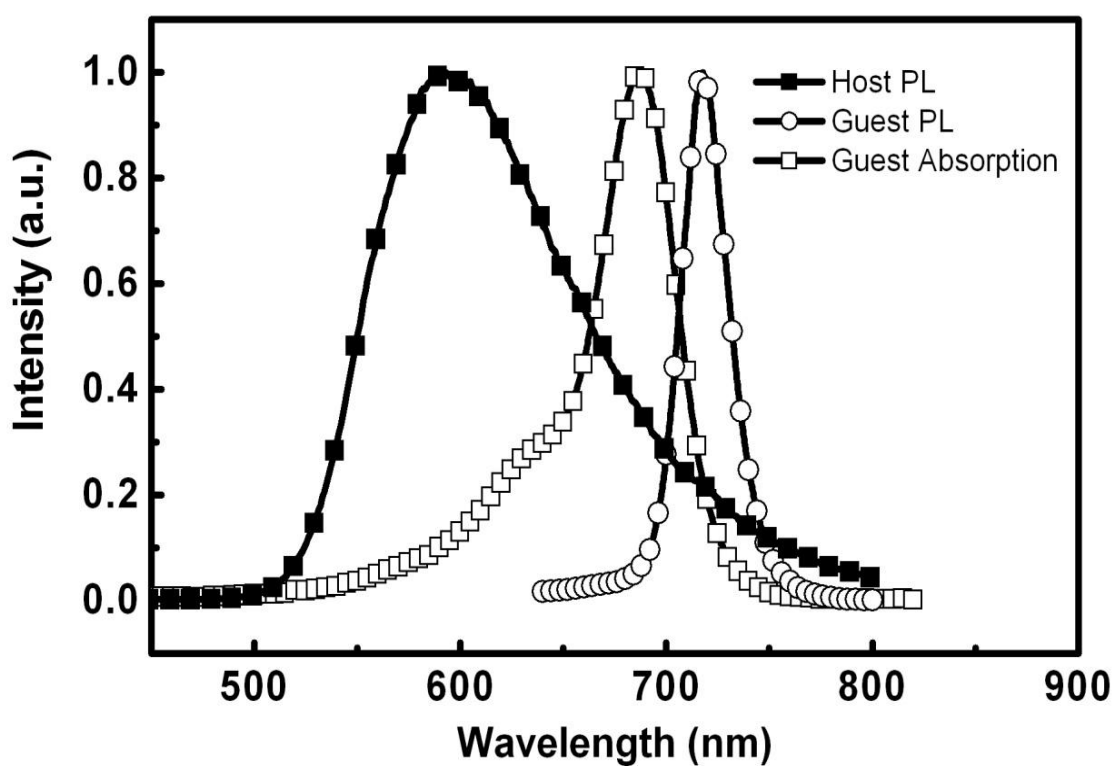


圖 29 [Ir(ppy)₂(dasb)]⁺(PF₆)⁻的發光頻譜與 DOTCI 的吸收發光頻譜

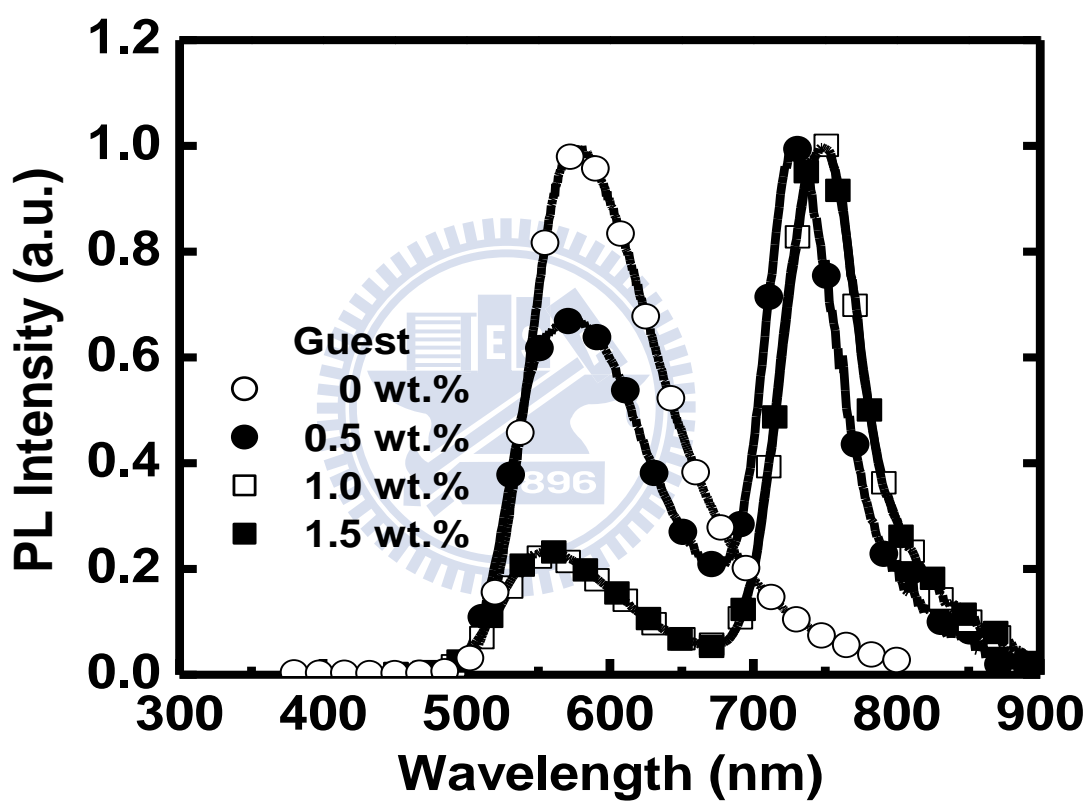


圖 30 各摻雜濃度比例的 PL 頻譜

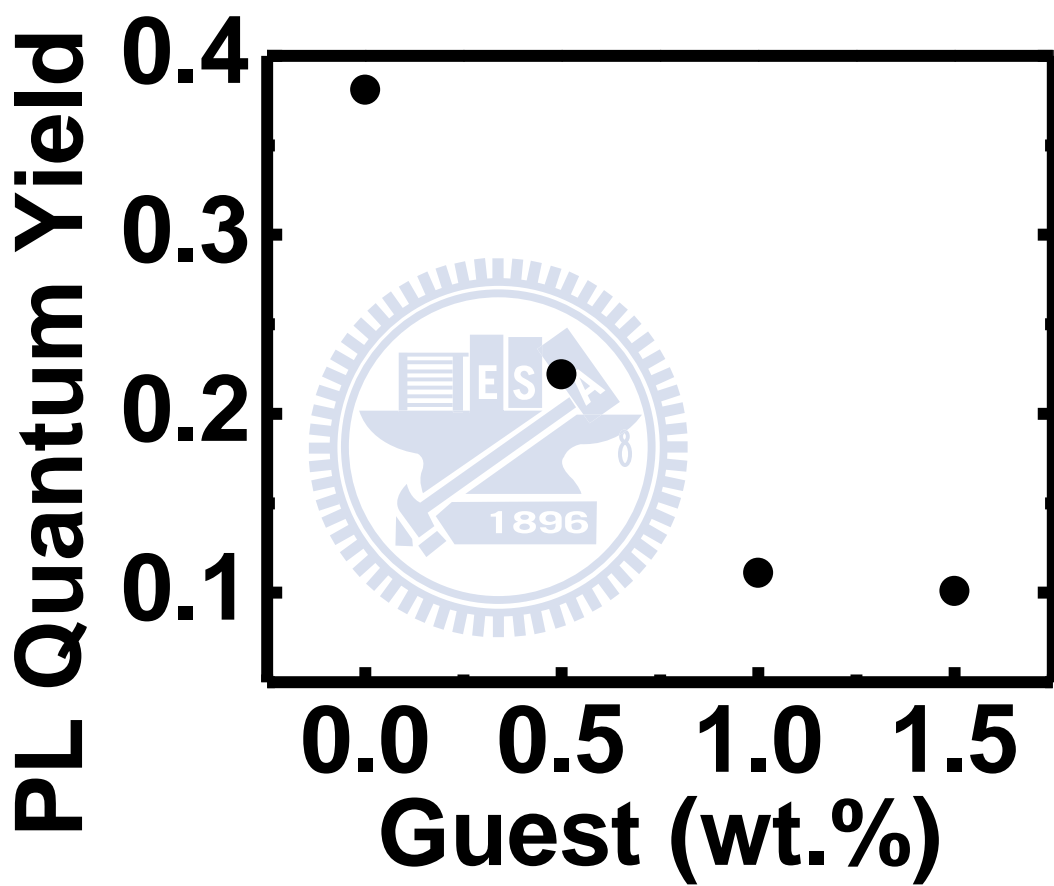
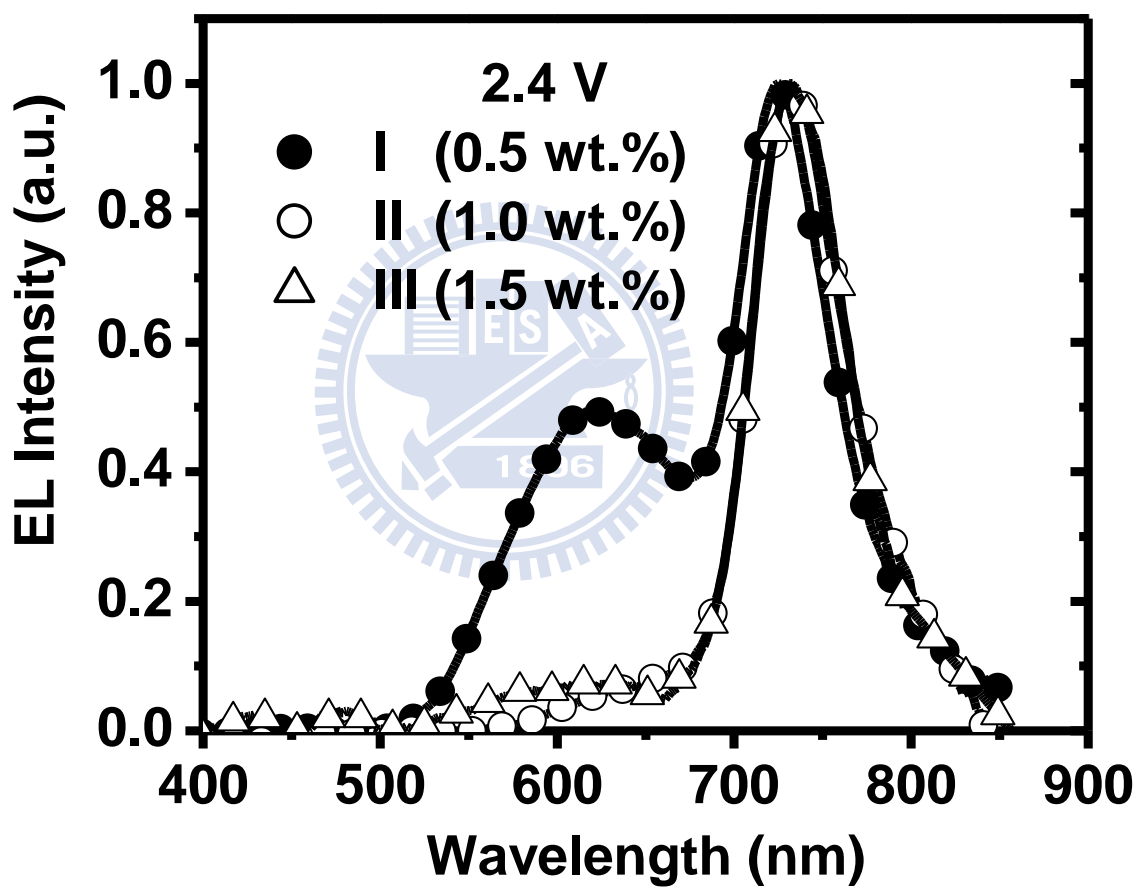


圖 31 各摻雜濃度比例的量子產率

(a)



(b)

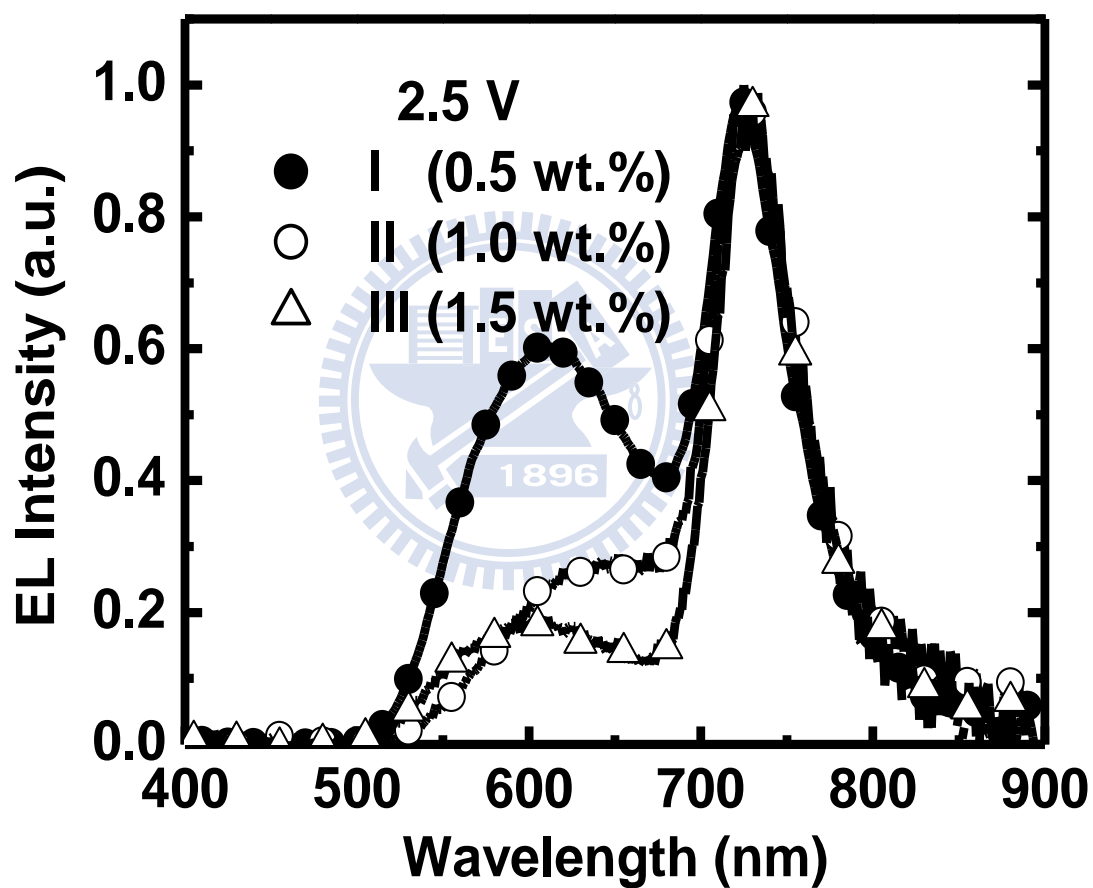
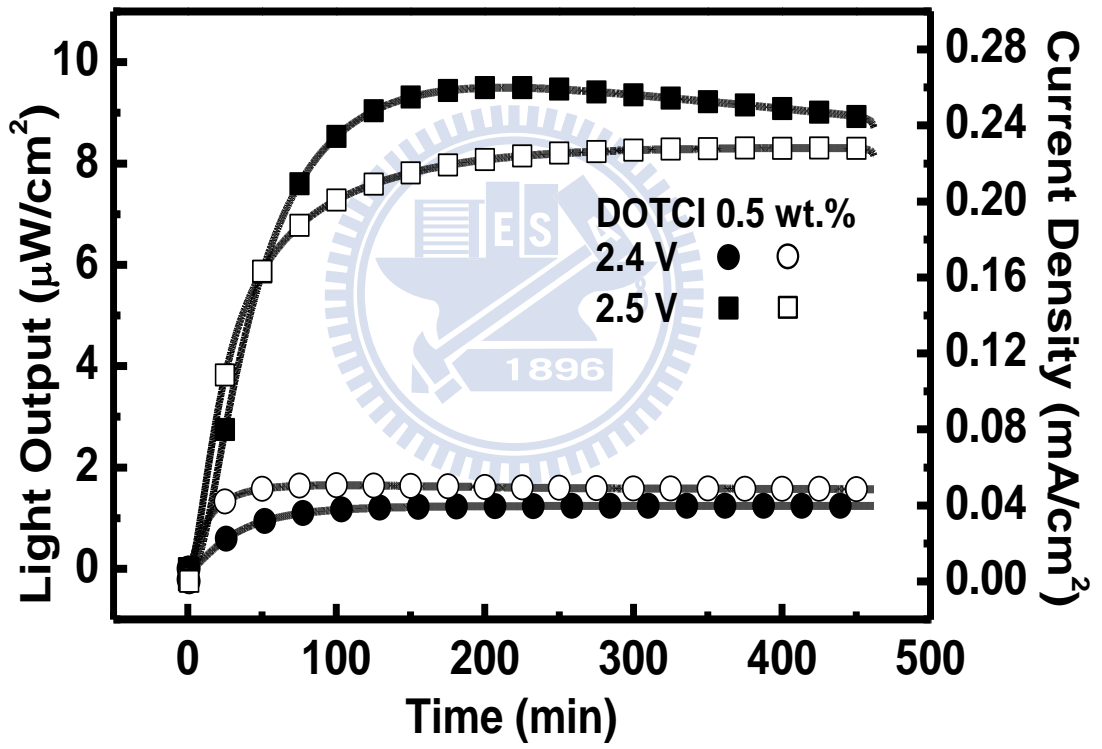


圖 32 各摻雜濃度比例的 EL 頻譜(a) 2.4V 偏壓(b) 2.5V 偏壓

(a)



(b)

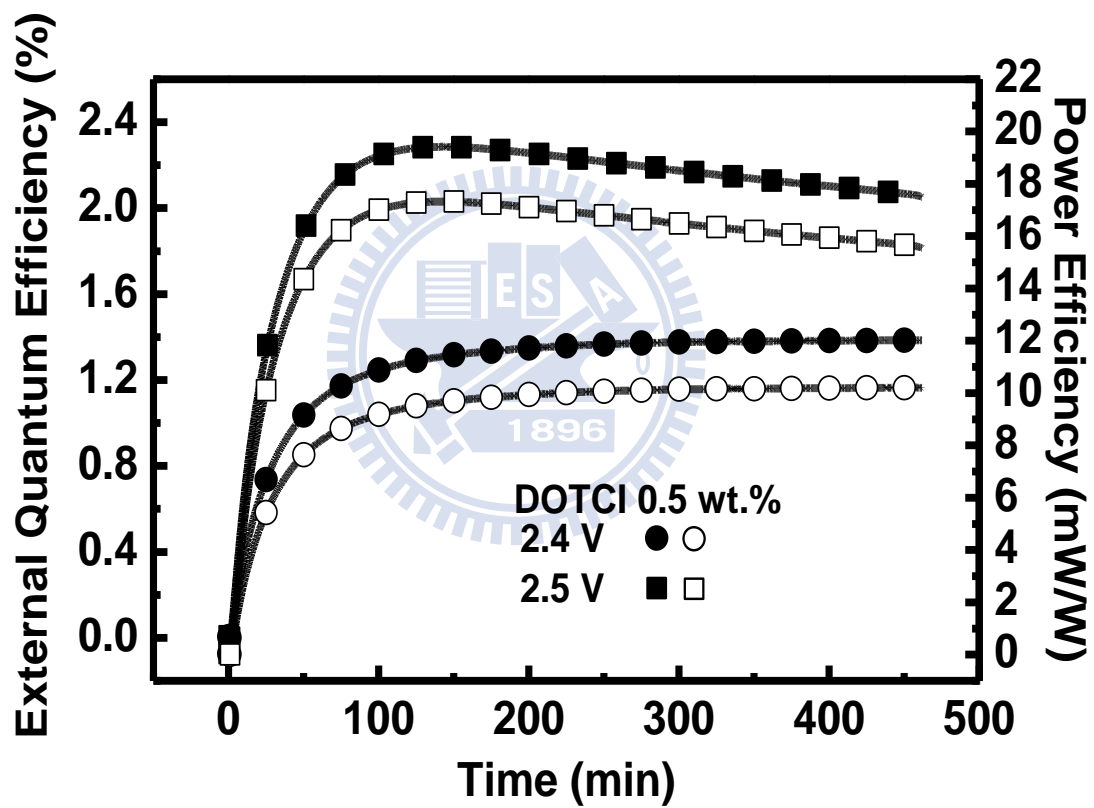
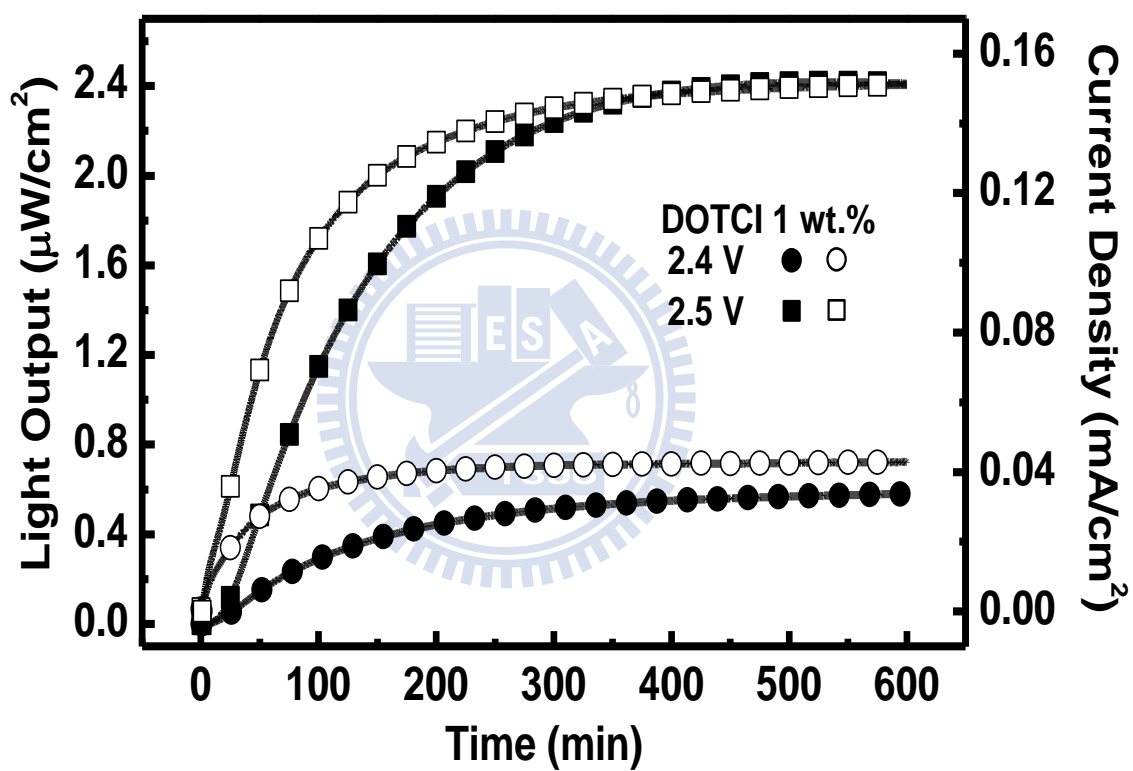


圖 33 DOTCI 摻雜濃度 0.5 % (a) 元件的亮度及電流密度 (b) 元件的外部量子效率與能源效率

(a)



(b)

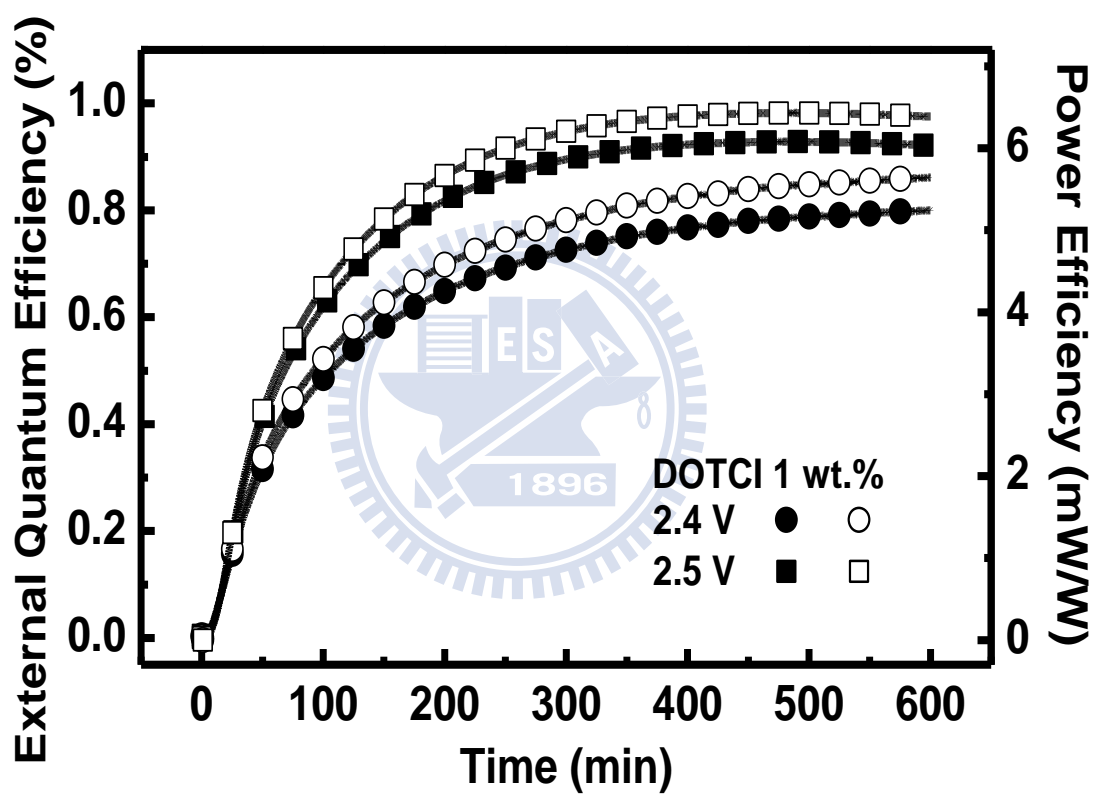
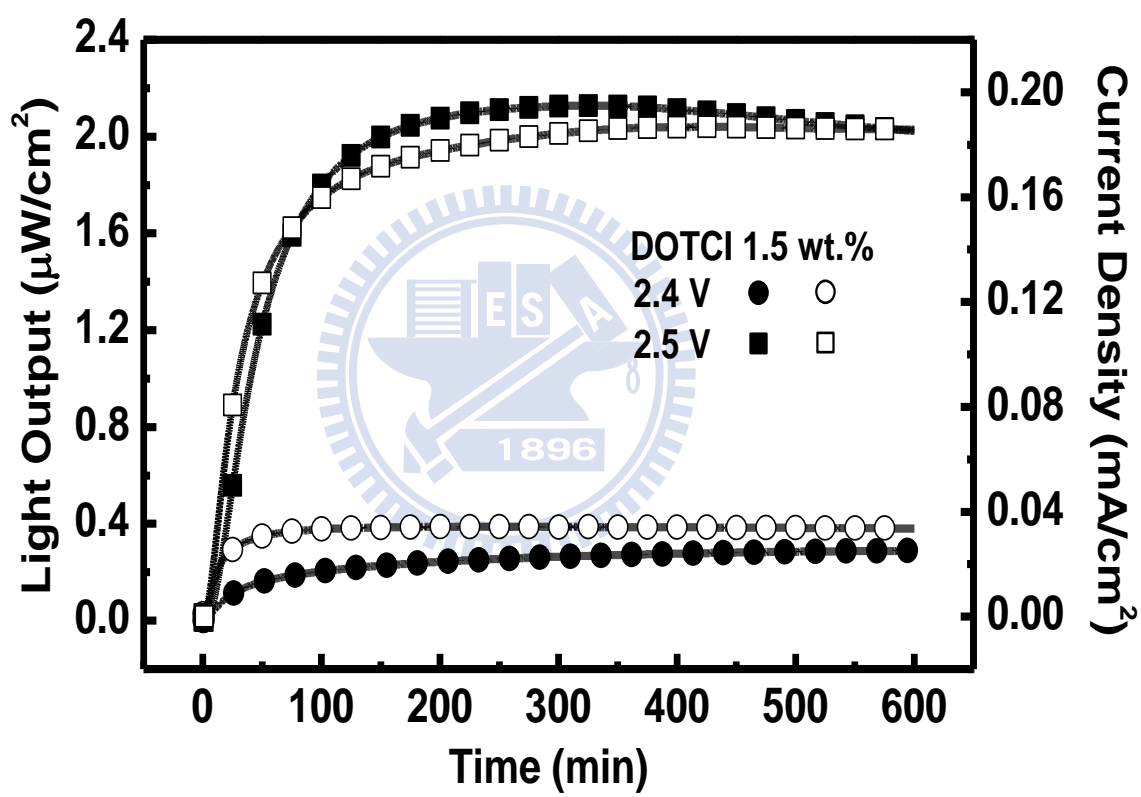


圖 34 DOTCI 摻雜濃度 1 % (a) 元件的亮度及電流密度 (b) 元件的外部量子效率與能源效率

(a)



(b)

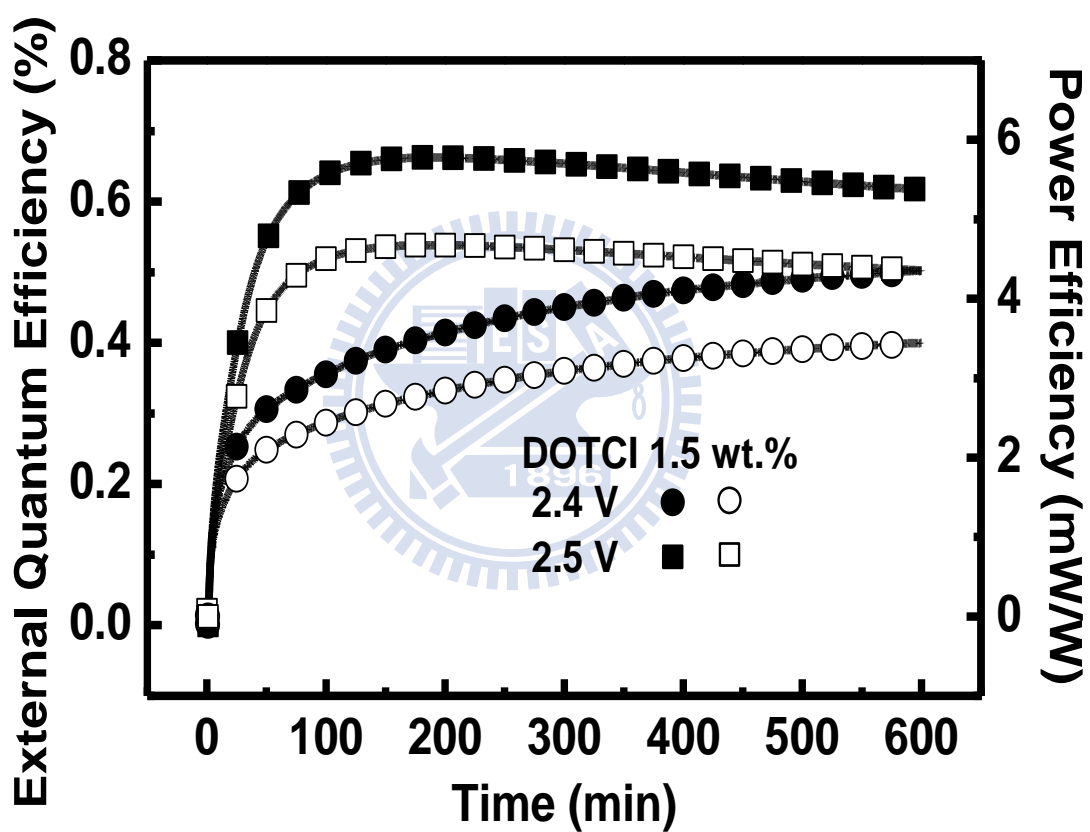


圖 35 DOTCI 摻雜濃度 1.5 % (a) 元件的亮度及電流密度 (b) 元件的外部量子效率與能源效率

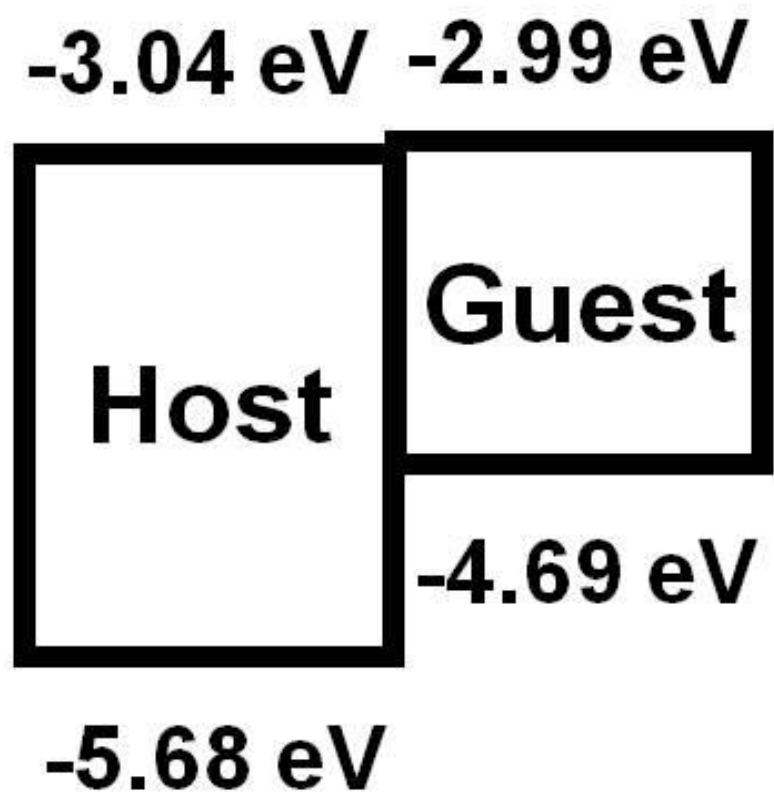


圖 36 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$ 與 DOTCI 的能階比較

第五章 結論

本論文有以下幾點結論

1. 用離子性過渡金屬錯合物及雷射染料為材料應用主客體摻雜發光系統，並以溶液製程成膜，成功製作出外部量子效率 0.82 %、發光強度 $0.58 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、能源效率 5.6 mW/W 的高效率紅外光 LECs，已超越目前發表最高效率之紅外光 LEC 元件。
2. 元件的發光頻譜在 730 nm，半高寬 60 nm，為光色純淨的紅外光螢光元件。
3. 元件的高效率主要來自主體材料優異的特性及客體材料的高量子產率，並可得知應用磷光敏化機制可達成高效率的螢光元件。
4. 通過摻雜不同濃度的 DOTCI 可以觀察到，DOTCI 摻雜濃度越高元件電流密度也越低，外部量子效率也越低，並可證明載子補捉對元件特性的影響。
5. 在不同的偏壓條件下，應用主客體摻雜發光系統的元件，電激發光頻譜會發生變化。



參 考 文 獻

- [1] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, "Organic Electroluminescent Diodes", Applied Physics Letters, 51, 913, July 1987
- [2] J. H. Burroughes, et al., "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", Nature, 347, 539, October 1990
- [3] 陳金鑫, 黃孝文, 有機電激發光材料與元件, 五南出版社, 台灣, 2005
- [4] Q. Pai, et al., "Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells", Science, 269, 1086, August 1995
- [5] J. C. DeMello, "What's in a name?", Nature Materials, 6, 796, November 2007
- [6] E. S. Handy, et al., "Thin film light emitting devices from an electroluminescent ruthenium complex", Applied Physics Letters, 69, 1686, September 1996
- [7] J. D. Slinker, et al., "Efficient Yellow Electroluminescence from a Single Layer of a Cyclometalated Iridium Complex", Journal of the American Chemical Society, 126, 2763, February 2004
- [8] J. D. Slinker, et al., "Electroluminescent devices from ionic transition metal complexes", Journal of Materials Chemistry, 17, 2976, June 2007
- [9] M. S. Lowry, et al., "Single-Layer Electroluminescent Devices and Photoinduced Hydrogen Production from an Ionic Iridium(III) Complex", Chemistry of Materials, 17, 5712, October 2005
- [10] G. Qian, Z. Y. Wang, "Near-Infrared Organic Compounds and Emerging Applications", Chemistry-An Asian Journal, 5, 1006, 2010
- [11] Fujii, et al., "Two-Band Electroluminescent Emission in Organic Electroluminescent Diode with Phthalocyanine Film", Japanese Journal of Applied Physics, 35, 37, January 1996
- [12] H. Suzuki, "Self-enhancement in the electroluminescence of a near-infrared ionic dye", Applied Physics Letters, 76, 1543, March 2000
- [13] R. G. Sun, et al., "1.54 μm infrared photoluminescence and electroluminescence from an erbium organic compound", Journal Of Applied

Physics, 87, 7589, May 2000

[14] B. S. Harrison, et al., "Near-infrared electroluminescence from conjugated polymer/lanthanide porphyrin blends", Applied Physics Letters, 79, 3770, December 2001

[15] Tessler, et al., "Efficient Near-Infrared Polymer Nanocrystal Light-Emitting Diodes", Science, 295, 1506, February 2002

[16] B. C. Thompson, et al., "Donor–Acceptor Copolymers for Red- and Near-Infrared-Emitting Polymer Light-Emitting Diodes", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 43, 1417, April 2005

[17] Y. Yang, et al., "Near infrared organic light-emitting devices based on donor-acceptor-donor oligomers", Applied Physics Letters, 93, 163305, October 2008

[18] Y. Sun, et al., "Photophysics of Pt-porphyrin electrophosphorescent devices emitting in the near infrared", Applied Physics Letters, 90, 213053, May 2007

[19] W. Y. Ng, et al., "Electronic and Light-Emitting Properties of Some Polyimides Based on Bis(2,2':6',2''-terpyridine) Ruthenium(II) Complex", Chemistry of Materials, 11, 1165, March 1999

[20] A. R. Hosseini, et al., "Addition of a Phosphorescent Dopant in Electroluminescent Devices from Ionic Transition Metal Complexes", Chemistry of Materials, 17, 6114, October 2005

[21] H. J. Bolink, et al., "Observation of Electroluminescence at Room Temperature from a Ruthenium(II) Bis-Terpyridine Complex and Its Use for Preparing Light-Emitting Electrochemical Cells", Inorganic Chemistry, 44, 5966, July 2005

[22] H. J. Bolink, et al., "Deep-Red-Emitting Electrochemical Cells Based on Heteroleptic Bis-chelated Ruthenium(II) Complexes", Inorganic Chemistry, 48, 3907, March 2009

[23] M. A. Baldo, et al., "High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer", Nature, 403, 750, February 2000

[24] H. C. Su, et al., "Highly Efficient Orange and Green Solid-State Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Cationic Ir^{III} Complexes with Enhanced Steric Hindrance", Advanced Functional Materials, 17, 1019, April

2007

- [25] R. D. Costa, et al., "Improving the Turn-On Time of Light-Emitting Electro-chemical Cells without Sacrificing their Stability", Chemistry of Materials, 22, 1288, January 2010
- [26] T. C. Lee, et al., "Rational Design of Charge-Neutral, Near-Infrared-Emitting Osmium(II) Complexes and OLED Fabrication", Advanced Functional Materials, 19, 2639, August 2009
- [27] H.C. Su, et al., "Solid-state light-emitting electrochemical cells employing phosphorsensitized fluorescence", Journal of Materials Chemistry, 20, 5521, June 2010
- [28] M. T. Sharbati, F. Panahi, Alireza Gharavi, "Near- Infrared Organic Light-Emitting Diodes Based on Donor-pi-Acceptor Oligomers", IEEE Photonics Technology Letters, 22, 1695, November 2010
- [29] X. Peng, et al., "A nonfluorescent, broad-range quencher dye for Förster resonance energy transfer assays", Analytical Biochemistry, 388, 220, February 2009
- [30] H. Suzuki, et al., "Polymethine Dyes as Novel Efficient Infrared Electroluminescence Materials", Molecular Crystals and Liquid Crystals, 444, 51, February 2006
- [31] S. Wang, et al., "Near-Infrared Electrochromic and Electroluminescent Polymers Containing Pendant Ruthenium Complex Groups", Macromolecules, 39, 7502, March 2006
- [32] J. Slinker, et al., "Solid-state electroluminescent devices based on transition metal complexes", Chemical Communications, 2392, July 2003
- [33] E. Holder, et al., "New Trends in the Use of Transition Metal-Ligand Complexes for Applications in Electroluminescent Devices", Advanced Materials, 17, 1109, May 2005
- [34] R. J. Curry, W. P. Gillin, "1.54 μm electroluminescence from erbium(III) tris(8-hydroxyquinoline)(ErQ)-based organic light-emitting diodes", Applied Physics Letters, 75, 1380, September 1999
- [35] Y. Kawamura, et al., "Near-infrared Electroluminescence from Ytterbium(III) Complex", Chemistry Letters, 3, 281, 2000

[36] T. Kobayashi, M. Djiango, W. J. Blau, "Near-infrared electroluminescence and stimulated emission from semiconducting non- conjugated polymer thin films", Journal Of Applied Physics, 107, 023103, January 2010



元件發光功率量測

由於一般元件在量測發光強度所使用到的單位(cd, lm)無法有效反應出不可見光元件的效能，因此在本實驗的紅外光元件的亮度量測改為量測元件發出的功率，量測的方法為利用光電二極體量測得到元件的光電流再加以換算為元件的發光功率。光電二極體的量測光電流原理為，利用入射光的能量激發光電二極體產生電子電洞對而產生電流，表示的式子如下：

$$I_{ph} = C \int S(\lambda) R(\lambda) d\lambda$$

I_{ph} 為光電流。

$S(\lambda)$ 為元件發出的電激發光頻譜，乘上適當的係數就能代表元件發出波長所攜帶的能量，單位為 W/nm。

$R(\lambda)$ 為光電二極體對波長的頻率響應，單位為 A/W。

C 為一個係數。

發光功率所使用的式子為：

$$P = C \int S(\lambda) d\lambda$$

P 為元件發出的功率。

利用量測得到的元件的光電流及電激發光頻譜可得到係數 C，得到係數 C 後就可計算元件發出的功率，計算是以數學軟體 MATLAB 輔助完成。