

# 國立交通大學

## 照明與能源光電研究所

### 碩士論文



高效率磷光敏化  
固態紅外光電化學元件

Highly Efficient Phosphorescent Sensitized Fluorescent Solid-State  
Near-Infrared Light-Emitting Electrochemical Cells

研究生：何育哲

指導教授：蘇海清 助理教授

中華民國一百零一年六月

高效率磷光敏化固態紅外光電化學元件

**Highly Efficient Phosphorescent Sensitized Fluorescent Solid-State  
Near-Infrared Light-Emitting Electrochemical Cells**

研究生：何育哲

Student : Yu-Che Ho

指導教授：蘇海清

Advisor : Hai-Ching Su



Lighting and Energy Photonics

June 2012

Tainan, Taiwan, Republic of China

中華民國一百零一年六月

# 高效率磷光敏化固態紅外光電化學元件

學生：何育哲

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

有機發光二極體(Organic light-emitting devices, OLEDs)因為擁有低驅動電壓需求、可撓性、元件重量輕等優點，於紅外光領域中逐漸受人注目，其優勢在光通訊、偵測、生醫等應用方面擁被視為有相當的潛力發展。但是傳統 OLEDs 複雜的多層結構以及低功函數金屬電極需求卻成為其發展的不利因素。

因此紅外光有機發光電化學元件(Light-emitting electrochemical cells, LECs)提供一種新型態的改良概念，除含有傳統 OLEDs 的優點之外，LECs 更擁有單層結構的特色以及可使用在空氣穩定的金屬作為電極的優點。但目前不論是以共軛高分子或者離子性過渡金屬錯合物作為發光材料的紅外光有機發光電化學元件，都面對效率普遍低落的狀況。

本論文發表三種磷光敏化主客體摻雜固態有機發光電化學元件，並探討其元件特性。

吾人採用溶液製程製作單層結構元件，分別採用銦錫氧化物與銀為陽極及陰極，在發光層內則應用主客體摻雜系統，以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，添加有機鹽類  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6)^-$ ，並分別搭配 DTTCl、IR-780、IR-895 三種螢光雷射染料以低濃度作為客體材料提供主要發光。

並藉由實驗分別對三種摻雜客體製作之元件，進行主客體摻雜濃度的探討、以及操作電壓對元件特性的探究，其中包含對元件的發光頻譜光色、電流密度、元件亮度以及效率的影響。同時證實主客體之間能障造成的載子捕捉機制主導部分發光機制，以及最後考量以上結果，得到元件各條件的最佳參數，此時 DTTCl、IR-780、IR-895 三種雷射染料作為客體材料的

有機發光電化學元件，得到波長 810 nm、820 nm 與 990 nm 紅外光，並且在紅外光色純淨的要求之下，分別達到 1.24 % (7.84 mW/W)、0.54 % (3.33 mW/W)、0.21 % (1.18 mW/W) 的外部量子效率與能源效率。最終本論文製作之元件最高外部量子效率達紅外光有機發光電化學元件自發展以來文獻紀錄十六餘倍的效率提升，證實藉由磷光敏化主客體摻雜系統能有效提升紅外光有機發光電化學元件效率。





# Highly Efficient Phosphorescent Sensitized Fluorescent Solid-State Near-Infrared Light-Emitting Electrochemical Cells

Student: Yu-Che Ho

Advisor: Prof. Hai-Ching Su

Institute of Lighting and Energy Photonics  
National Chiao-Tung University

## ABSTRACT

Organic light-emitting devices (OLEDs) have attracted attention in the infrared technology due to several advantages such as low power consumption, flexible substrates, and light weight. Those superiorities make it be regarded as having potential applications in telecommunications, displays and bio-imaging. Yet traditional OLEDs typically require sophisticated multilayer structures and low-work-function cathodes to optimize device efficiencies which tune into the encumbrances of development.

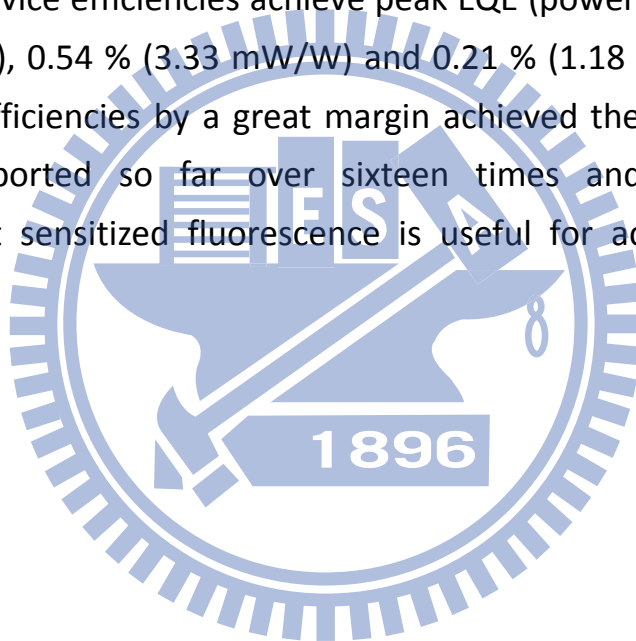
Hence, solid-state NIR light-emitting electrochemical cells (LECs) provide a concept of improving. LECs not only possess the advantages of OLEDs, but generally require only a single emissive layer, which can be easily processed from solutions, and can conveniently use air-stable electrodes. However, nowadays infrared LECs devices based on conjugate polymers or transition metal complexes exhibit low device efficiencies.

In this work, three different phosphorescent sensitized fluorescent solid-state near-infrared light-emitting electrochemical cells have been fabricated and discussed.

We fabricated those single-layered infrared LECs with the use of solution process. Those LECs take Indium tin oxide substrates as anode and Ag as cathode. The emission layer deposited between electrodes utilizing 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, organic salt  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6)^-$ , and

three different ionic fluorescent infrared laser dye DTTCl, IR-780 and IR-895 as the guest.

Through our experimental study, bias-voltage and guest-concentration dependence on characteristics, such as electroluminescence (EL), spectrum current density and device efficiency are discussed. Furthermore, it confirms that direct carrier trapping due to the large energy offsets between the energy levels of the host and the guest molecules plays an important role in emitting mechanism. Based on the analysis above, we received the optimal parameter for each device. Therefore the EL spectra of three laser dye DTTCl, IR-780 and IR-895 reveal center at c.a. 810 nm, 820 nm and 990 nm, respectively. In addition, the device efficiencies achieve peak EQE (power efficiency) up to 1.24 % (7.84 mW/W), 0.54 % (3.33 mW/W) and 0.21 % (1.18 mW/W), respectively. Those device efficiencies by a great margin achieved the highest for NIR LECs have been reported so far over sixteen times and thus confirm that phosphorescent sensitized fluorescence is useful for achieving efficient NIR LECs.



## 致謝

首先我要感謝我的指導教授蘇海清老師，給予的不只研究上的方向指引、發展空間以及指導，更悉心於培養我們研究精神甚至是待人處事等核心能力的提升，不論是在學業或者生活方面都不吝給予切中肯綮且受用的建議，更訓練實驗室成員擁有良好的積極態度自主規劃並完成工作任務、進度推進的能力，親近踏實與嚴謹的學術研究風格，令我在在交通大學光電學院的兩年碩士研究中受益匪淺。

同時也要感謝 FDL 實驗室的夥伴們，讓我的研究順利完成，十分感謝廖志騰學長、何健成學長、沈宇駿與李直蔚學長在研究上的指導與引領，毫無保留地從基礎製程到量測與實驗分析甚至是實驗精神等等的指導，更是實驗室建構初期的成員使讓我們後進能擁有優良的研究與實驗環境；感謝在一同研究的楊中凱同學、伍弘寶同學、蘇宜瑩同學，不只感謝在學業以及研究上的一同討論所得到的收穫，更感謝我們的默契使實驗室擁有和絡氣氛和極高研究效率，以及王亭瑋、張元佩與劉柏村學弟妹們在實驗以及生活上的陪伴，讓兩年的研究所生涯都因此變得充實與充滿回憶；另外也要感謝臺灣大學汪根懽教授實驗室提供實驗材料。

最重要的是要感謝父母與家人的持續支持，不論在我遇到任何挫折都不求回報地給予鼓勵，並在求學過程中充分地支持我的需求，才能有今天的研究成果。

於此再次誠摯感謝。

# 目錄

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| 中文摘要.....                        | i   |
| 英文摘要.....                        | iii |
| 致謝.....                          | v   |
| 目錄.....                          | vi  |
| 表目錄.....                         | ix  |
| 圖目錄.....                         | x   |
| 第一章 序論.....                      | 1   |
| 1-1 導言.....                      | 1   |
| 1-2 有機發光元件發展簡介.....              | 2   |
| 1-3 有機發光電化學元件發展簡介.....           | 5   |
| 1-4 離子性過渡金屬錯合物有機發光電化學元件簡介.....   | 6   |
| 1-5 有機紅外光元件文獻回顧.....             | 9   |
| 1-6 紅外光有機發光電化學元件文獻回顧.....        | 16  |
| 第二章 理論基礎.....                    | 26  |
| 2-1 有機材料的光吸收與放射機制.....           | 26  |
| 2-1-1 非輻射過程.....                 | 26  |
| 2-1-2 輻射過程.....                  | 27  |
| 2-2 有機發光材料的電激發光機制.....           | 29  |
| 2-3 電激主客體摻雜系統發光機制.....           | 30  |
| 2-3-1 能量轉移(energy transfer)..... | 30  |
| 2-4 有機發光電化學元件結構.....             | 37  |
| 2-5 有機發光元件電流機制.....              | 38  |
| 2-5-1 空間電荷限制電流.....              | 38  |
| 2-6 有機發光電化學元件發光原理.....           | 39  |

|         |                              |    |
|---------|------------------------------|----|
| 2-6-1   | 電化學架構(Electrochemical model) | 40 |
| 2-6-2   | 電動力學架構(Electrodynamic model) | 42 |
| 2-7     | 有機發光元件的效率                    | 43 |
| 2-8     | 發光元件亮度與效率計量                  | 44 |
| 2-8-1   | 發光元件亮度表示                     | 44 |
| 2-8-2   | 元件發光功率量測                     | 45 |
| 2-8-3   | 發光元件光通量效率                    | 46 |
| 2-8-4   | 發光元件外部量子效率                   | 46 |
| 2-8-5   | 發光元件能量效率                     | 47 |
| 第三章     | 實驗構想與製程步驟及儀器簡介               | 48 |
| 3-1     | 研究動機與實驗構想                    | 48 |
| 3-2     | 製程設備簡介                       | 50 |
| 3-3     | 元件製作流程                       | 52 |
| 3-4     | 量測系統建構與量測步驟                  | 55 |
| 3-4-1   | 量測系統建構                       | 55 |
| 3-4-2   | 元件量測步驟                       | 57 |
| 3-4-2-1 | 元件電激發光頻譜量測                   | 57 |
| 3-4-2-2 | 元件電性與效率量測                    | 58 |
| 3-4-2-3 | 元件光物理特性量測                    | 59 |
| 3-5     | 實驗材料介紹                       | 60 |
| 第四章     | 結果分析與討論                      | 67 |
| 4-1     | 實驗一：                         | 67 |
| 4-1-1   | 實驗設計                         | 67 |
| 4-1-2   | 結果分析與討論                      | 69 |
| 4-1-2-1 | 溶液光激發光頻譜討論                   | 69 |
| 4-1-2-2 | 固態元件光激發光頻譜討論                 | 70 |
| 4-1-2-3 | 元件電激發光頻譜分析                   | 71 |

|         |                       |     |
|---------|-----------------------|-----|
| 4-1-2-4 | 元件電激發光電性與效率之探討分析..... | 76  |
| 4-2     | 實驗二：.....             | 84  |
| 4-2-1   | 實驗設計.....             | 84  |
| 4-2-2   | 結果分析與討論.....          | 86  |
| 4-2-2-1 | 溶液光激發光頻譜討論.....       | 86  |
| 4-2-2-2 | 固態元件光激發光頻譜討論.....     | 87  |
| 4-2-2-3 | 元件電激發光頻譜分析.....       | 88  |
| 4-2-2-4 | 元件電激發光電性與效率之探討分析..... | 92  |
| 4-3     | 實驗三：.....             | 98  |
| 4-3-1   | 實驗設計.....             | 98  |
| 4-3-2   | 結果分析與討論.....          | 100 |
| 4-3-2-1 | 光激發光頻譜討論.....         | 100 |
| 4-3-2-2 | 元件電激發光頻譜分析.....       | 101 |
| 4-3-2-3 | 元件電激發光電性與效率之探討分析..... | 106 |
| 第五章     | 結論.....               | 112 |
|         | 參考文獻.....             | 113 |



## 表目錄

|     |                          |     |
|-----|--------------------------|-----|
| 表 1 | 摻雜 DTTCI 元件特性量測結果.....   | 72  |
| 表 2 | 摻雜 IR-780 元件特性量測結果 ..... | 92  |
| 表 3 | 摻雜 IR-895 元件特性量測結果 ..... | 101 |



## 圖目錄

|      |   |    |
|------|---|----|
| 圖 1  | 有機發光二極體之元件結構與發光機制示意圖 .....  | 3  |
| 圖 2  | 多層結構之有機發光二極體(OLEDs)以及有機發光電化學元件(LECs)之結構比較.....  | 5  |
| 圖 3  | 第一個 iTMC LEC 使用的材料結構 [9].....   | 6  |
| 圖 4  | $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ 結構 [11].....   | 7  |
| 圖 5  | $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ 結構 [16].....                         | 8  |
| 圖 6  | (a) $\text{H}_2\text{Pc}$ 結構[19] .....  | 9  |
| 圖 7  | $\text{Er}(\text{acac})_3(\text{phen})$ 結構 [20].....  | 10 |
| 圖 8  | $\text{Yb}(\text{TPP})\text{acac}$ 與 $\text{Er}(\text{TPP})\text{acac}$ 結構 [21].....                                    | 10 |
| 圖 9  | (a) $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{bath}$ 結構，(b) 以及其元件結構 [22] .....  | 11 |
| 圖 10 | $\text{PPyrPyrPV}$ 結構 [24].....   | 11 |
| 圖 11 | (a) $\text{Pt}(\text{tpbp})$ 結構，(b) 以及其元件結構 [25].....   | 12 |
| 圖 12 | $\text{BEDOT-BBT}$ 結構 [26] [27].....  | 13 |
| 圖 13 | (a) Wang 使用之發光材料結構 [28]，(b) 及其於 2009 年發表之元件能階結構[29] .....   | 13 |
| 圖 14 | (a) 4,9-Bis[4-(N,N-diphenylamino)phenyl]-6,7-diphenyl[1,2,5 ]thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline，(b) 及其元件能階結構(Compd 2) [30].. | 14 |
| 圖 15 | (a) Os 錯合物之材料結構，(b)及其元件結構與能階結構(材料 1) [31]   | 15 |
| 圖 16 | Waiyue Ng 研究中，產生紅外光色之兩元件其電激發光頻譜(紅外光材料為 polymer 5a,5f) [32] .....  | 16 |
| 圖 17 | LDS821 之材料結構 [33] [34].....   | 17 |
| 圖 18 | Suzuki 於 2000 年發表之元件其電激發光頻譜 [33].....   | 17 |
| 圖 19 | Maltsev 於 2002 年發表之元件其電激發光頻譜 [35].....  | 18 |
| 圖 20 | Suzuki 於 2000 年發表使用 IR1051 之元件其電激發光頻譜 [34] .....  | 18 |
| 圖 21 | IR1051 之材料結構 [39].....  | 19 |
| 圖 22 | Hosseini 於 2005 年發表之元件其電激發光頻譜 [36].....   | 19 |
| 圖 23 | $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{tpy-CO}_2\text{Et})](\text{PF}_6)_2$ 之小分子材料結構 [37].....                                   | 20 |
| 圖 24 | Bolink 於 2005 年發表之元件其電激發光頻譜 [37].....   | 20 |
| 圖 25 | Wang 於 2006 年發表之元件其外部量子效率 [38].....   | 21 |



|      |  |    |
|------|--|----|
| 圖 26 | S0447 之材料結構 [39].....  | 21 |
| 圖 27 | Suzuki 於 2006 年發表使用 S0447 之元件其電激發光頻譜 [34] .....  | 22 |
| 圖 28 | ADS830AT 之材料結構 [40] [41] .....   | 22 |
| 圖 29 | Wang 與 Ma 於 2006 年發表使用 S0447 之元件其電激發光頻譜 [40] [41] .....  | 23 |
| 圖 30 | 具有紅外光成色之小分子鈦錯合物結構 [42].....  | 23 |
| 圖 31 | Wang 與 Ma 於 2008 年發表使用小分子鈦錯合物之元件其電激發光頻譜 [42] .....   | 24 |
| 圖 32 | (a) [Ru(tpy)(trz)][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> 及 [Ru(tpy-CO <sub>2</sub> Et) (trz)][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> 之材料結構 [43] | 24 |
| 圖 33 | Bolink 於 2009 年發表之元件其電激發光頻譜(空心方形點) [43] .....  | 25 |
| 圖 34 | Jablonski 能量路徑示意圖.....   | 28 |
| 圖 35 | 電子、電洞再結合所產生的激發態.....   | 29 |
| 圖 36 | 重疊頻譜積分 $J(\lambda)$ 。.....   | 31 |
| 圖 37 | Förster 能量轉移示意圖.....   | 32 |
| 圖 38 | Dexter 能量轉移示意圖.....  | 34 |
| 圖 39 | Dexter 能量轉移三重態—三重態湮滅示意圖.....   | 34 |
| 圖 40 | Baldo 團隊於 2000 年發表之磷光敏化螢光元件結構與能量傳遞路線示意圖 (實線為 Förster 能量傳遞、虛線為 Dexter 能量傳遞, X 記號為能量損失的路徑[50])。.....                               | 35 |
| 圖 41 | Frenkel-exciton 的能階示意圖.....  | 36 |
| 圖 42 | 有機發光電化學元件各層結構圖.....  | 37 |
| 圖 43 | 有機元件空間電荷限制電流示意圖.....   | 38 |
| 圖 44 | 注入電荷限制電流示意圖, (a)熱注入(b)穿隧注入.....  | 39 |
| 圖 45 | 兩種架構的電位變化示意圖 [56].....   | 39 |
| 圖 46 | 電化學架構以及電場示意圖 [58].....   | 41 |
| 圖 47 | 有機電化學元件光學顯微影像 [59].....  | 41 |
| 圖 48 | 電動力學架構以及電場示意圖 [58].....  | 42 |
| 圖 49 | 元件之移頻電子顯微鏡(frequency-shift electric force microscopy, FSEFM)掃描圖[58].....   | 43 |
| 圖 50 | 有機發光元件理論外部量子效率示意圖.....   | 43 |
| 圖 51 | 蒸鍍用金屬遮罩.....   | 54 |
| 圖 52 | 元件量測平台整體儀器架構圖.....   | 56 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 圖 53 | 元件表面電極位置圖.....  | 57 |
| 圖 54 | 元件量測時探針與金線接觸陰陽極示意圖.....   | 58 |
| 圖 55 | PEDOT:PSS 分子結構.....   | 61 |
| 圖 56 | $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$ 元件的(a)亮度及電流密度 (b)外部量子效率及能源效率[60]..... | 62 |
| 圖 57 | $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$ 分子結構[60].....                         | 63 |
| 圖 58 | $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6)^-$ 分子結構.....  | 63 |
| 圖 59 | DTTCI 分子結構.....   | 64 |
| 圖 60 | IR-780 分子結構.....  | 64 |
| 圖 61 | IR-895 分子結構.....  | 65 |
| 圖 62 | 元件結構示意圖.....  | 68 |
| 圖 63 | 在溶液中材料光激發光頻譜.....   | 69 |
| 圖 64 | 摻雜 DTTCI 固態元件光激發光頻譜.....  | 71 |
| 圖 65 | $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$ 與 DTTCI 的能階比較.....                    | 73 |
| 圖 66 | (a)1.0 wt.% (b)1.2 wt.% 摻雜濃度下電激發光頻譜對偏壓的比較.....  | 74 |
| 圖 67 | (a)2.4 V (b)2.5 V 偏壓下電激發光元件對摻雜濃度的頻譜比較.....  | 75 |
| 圖 68 | (a)1.0 wt.% (b)1.2 wt.% 摻雜濃度下元件亮度與電流密度.....   | 76 |
| 圖 69 | 比較(a)2.4 V (b)2.5 V 偏壓下元件亮度與電流密度.....   | 78 |
| 圖 70 | 各摻雜濃度在不同偏壓下的電流密度最大值.....  | 79 |
| 圖 71 | (a)1.0 wt.% (b)1.2 wt.% 摻雜濃度下元件外部量子效率與能源效率.....   | 80 |
| 圖 72 | 比較(a)2.4 V (b)2.5 V 偏壓下元件外部量子效率與能源效率.....   | 81 |
| 圖 73 | 各偏壓隨摻雜濃度改變的外部量子效率.....  | 82 |
| 圖 74 | 在溶液中材料光激發光頻譜.....   | 86 |
| 圖 75 | 摻雜 IR-780 固態元件光激發光頻譜.....   | 87 |
| 圖 76 | (a)0.6 (b)0.8 (c)1.0 wt.% 摻雜濃度下電激發光頻譜對偏壓的比較.....  | 89 |
| 圖 77 | $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$ 與 IR-780 的能階比較.....                   | 90 |
| 圖 78 | (a)2.5 V (b)2.6 V 偏壓下電激發光頻譜對摻雜濃度的比較.....  | 91 |
| 圖 79 | (a) 0.6 wt.% (b) 0.8 wt.% (c) 1.0 wt.% 摻雜濃度下不同偏壓的元件亮度與電流密度.....                                 | 93 |
| 圖 80 | (a) 0.6 wt.% (b) 0.8 wt.% (c) 1.0 wt.% 摻雜濃度下不同偏壓的元件外部量子效率與能源效率.....                             | 94 |
| 圖 81 | 比較(a) 2.5 V (b) 2.6 V 偏壓下，不同摻雜濃度的元件外部量子效率與能   |    |

|   |     |
|---|-----|
| 源效率 .....   | 96  |
| 圖 82 各偏壓隨摻雜濃度改變的外部量子效率.....   | 97  |
| 圖 83 在溶液中材料光激發光頻譜.....  | 100 |
| 圖 84 (a) 2.5 V (b) 2.6 V (c) 2.7 V 偏壓下元件對摻雜濃度的頻譜比較.....   | 103 |
| 圖 85 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$ 與 IR-895 的能階比較.....                  | 104 |
| 圖 86 (a)1.0 與(b)1.2 wt.%摻雜濃度下電激發光頻譜對各偏壓比較.....  | 105 |
| 圖 87 (a) 1.0 wt.% (b) 1.2 wt.% (c) 1.4 wt.% (d) 1.6 wt.% (e) 2.0 wt.%摻雜濃度<br>下不同偏壓的元件亮度與電流密度.....   | 107 |
| 圖 88 (a) 1.0 wt.% (b) 1.2 wt.% (c) 1.4 wt.% (d) 1.6 wt.% (e) 2.0 wt.%摻雜濃度<br>下不同偏壓的外部量子效率與能源效率..... | 109 |
| 圖 89 1.0 wt.%與 1.2 wt.%摻雜濃度在 2.5 V 固定偏壓下的 (a)外部量子效率<br>與 (b)能源效率 .....                              | 110 |



# 第一章 序論

## 1-1 導言

近來有機發光元件(organic light-emitting devices)的技術發展多元性以及速度之快，可見已投入消費性電子器材、電腦與通訊的廣泛應用之中，雖相對於其他顯示與照明技術尚屬年輕，但毋庸置疑地，相關科技發展局勢說明了有機發光元件為繼發光二極體(Light-Emitting Diode, LED)漸成為下一世代的平面顯示與照明等技術主流。

其中，在學術研究領域裡，小分子有機發光電化學元件(light emitting electrochemical cell, LEC)，則因為在製程上可使用溶液旋轉塗佈方式、不須在真空的環境之下成膜、且元件僅需單層結構的發光原理、以及可使用對水氧穩定的金屬電極等特點，再再意味著元件的低操作電壓、與製程步驟的高度簡化、設備成本、元件封裝等製程成本降低的優勢，是相當具有吸引力的。

有機發光元件領域在可見光範圍之外，例如近紅外光波段之研究發展，則是因為有機發光元件在紅外光的頻譜範圍能有效率地吸收與發光，成為相當具有潛力的領域。

紅外光發光波段的應用已行之有年，包括光通訊、遙控裝置與無線傳輸領域，以及光電生醫科技領域鑑識與醫學成像造影等應用。尤以光電生醫科技對於近紅外光發光元件的科技具有高度的需求，因光學理論上波長越長的光穿透深度將越深，但水分子又對於光波長 1400 nm 至 2600 nm 有強大的吸收能力，因此近紅外光波段相當適合作為生物體組織探測；且因部分生醫鑑識或成像造影器材在使用上有一次性的需求，因此具備有成本優勢以及低電源需求的近紅外光發光元件，譬如有機發光電化學元件，在未來於此方面的應用將相當具有前瞻性。

綜觀往來有機發光元件領域，包括有機發光電化學元件在紅外光波段的發展，發光效率往往有普遍低落的缺陷，因此效率的突破便成為首要研究項目。



## 1-2 有機發光元件發展簡介

有機發光二極體(organic light emitting diode, OLED)最早的發展可追溯到 1963 年，由 Martin Pope 等人所發表的文獻 [1]，文中揭示出其研究小組使用厚度約於 10  $\mu\text{m}$  至 20  $\mu\text{m}$  的蒽(Anthracene)薄膜夾以兩片銀箔電極通電，發現此晶體可以導通並產生電激發光 (Electroluminescence, EL) 現象發出微弱藍光，但由於操作電壓高達上百伏特與其不理想的發光效率，研究結果在當時並未受到重視。直至美國柯達公司的鄧青雲博士與 Steve Van Slyke 等人於 1987 年 [2]，採用熱蒸鍍技術將有機螢光分子材料構成雙層結構的有機發光二極體，利用多層結構之異質界面(Heterojunction)的能障(Energy Barrier)調控載子的空間分佈，侷限電洞電子複合於電子傳輸層與電洞傳輸層界面附近，並使用低功函數的鎂銀合金以提高電子的注入效率，於 10 V 的驅動電壓，得到 1% 的外部量子效率(每一對電子電洞對能產生之光子數, External Quantum Efficiency, EQE)、1.5 流明/瓦特(lm/w)的能量效率、與 1000 燭光/平方公尺( $\text{cd}/\text{m}^2$ )的亮度之綠光元件。

另外，異於以上使用小分子結構作為發光材料的小分子有機發光二極體(Organic Light Emitting Diodes, OLED)，於 1982 年 Partridge 在聚合物 Poly(vinylcarbazole) (PVK) 中發現電激發光的現象之後 [3]，接著在 90 年代發展出以共軛高分子材料製成的高分子有機發光二極體(polymer light emitting diode, PLED)，1990 年英國劍橋大學 J. H. Burroughes 等人便研究 [4] 將共軛高分子 poly(p-phenylene vinylene) (PPV) 利用旋轉塗佈的方式製成第一個可發光之單層高分子有機發光二極體。自此高分子有機發光二極體因可經由單體的合成來修飾材料特性、以及製程簡易等優點，PLED 與 OLED 一樣也成為學術與工業界的在有機發光領域的發展重點之一。

而第一篇採用主客體發光系統、即為使用異於主體發光光色的材料以特定比例摻入原本主體材料的研究文獻，首見於 1989 年由鄧青雲博士等人的研究中 [5]，說明在發光層材料中，以微量比例之客體材料摻雜於主體材料內，因主客體的光色不同，便可藉摻雜比例的控制，達到調變出光顏色之效果，同時，更因客體的摻雜有效協助內部能量的轉移效率而提高外部量子效率並提升元件壽命。

經過長期的發展，目前使用小分子材料的元件結構主要為多層結構，

雖會因厚度相對增加而使元件的驅動電壓提高，但是同時經由設計過的多層結構便可相對降低驅動電壓與提升元件效率，但以製程面而言多層結構的缺點為製程較為繁複、製程設備也較為昂貴。目前多層結構元件內容可分為：陽極電極、電洞注入層、電洞傳輸層(Hole Transporting Layer, HTL)、發光層、電子傳輸層(Electron Transporting Layer, ETL)、電子注入層、陰極電極。陽極電極的材料一般選用透明導電薄膜，元件的發光能透射而出，常見材料為 ITO、ZnO、AZO 等；電洞注入層則是作為電洞傳輸層的最高已填滿軌域(highest occupied molecular orbital, HOMO)與陽極間緩衝匹配的輔助，以幫助電洞有更好效率注入到有機層內；電洞傳輸層主要是作用於協助電洞傳輸並阻擋電子，其必須為電洞遷移率高且最低未填滿軌域(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)要高於發光層的材料；電子注入層的功用類似於電洞注入層，材料的最低未填滿軌域要與陰極匹配作為緩衝，可幫助電子注入到有機層內；電子傳輸層則是協助電子傳輸並阻擋電洞，其必須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函數的金屬，部分雙面發光的元件也會選擇使用透明電極 [6]。

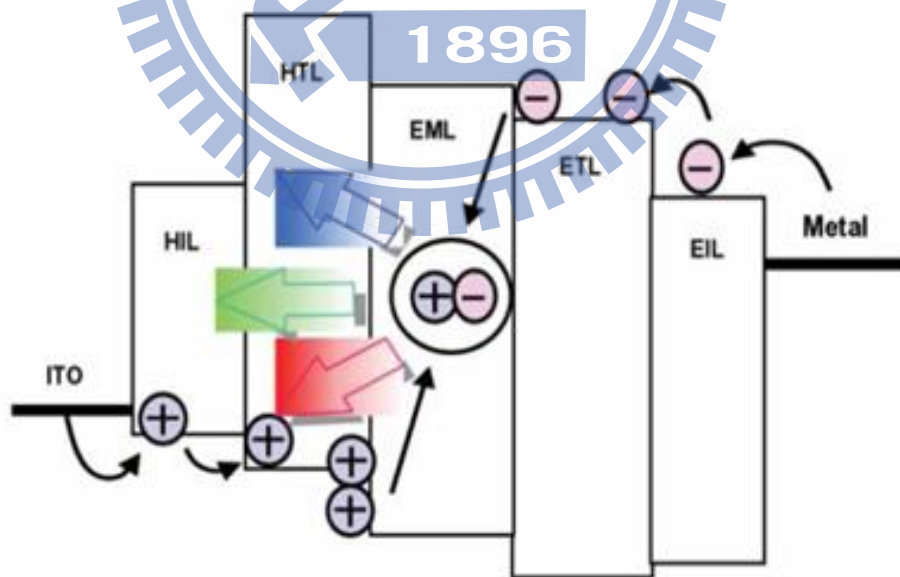


圖 1 有機發光二極體之元件結構與發光機制示意圖

而如圖 1 所示，元件發光是透過外加電壓驅動時，電洞經過電洞注入層、電洞傳輸層的最高已填滿軌域，而電子則經由電子注入層、電子傳輸

層的最低未填滿軌域通過，接者進入具有發光特性的有機材料內再複合形成激發光子(exciton)，此激發態分子回到基態(ground state)時會將能量以光能形式釋放，此即為多層結構之元件發光原理。

使用有機材料作為發光元件的優勢在於，有機材料由於其分子結構的多樣性與可塑性，在適當經由化學結構的設計之下，是可以調變其材料的熱性質、機械性質、發光性質與導電性質等，因此能在材料對於應用上有很大的發展空間。但有機材料在電激發光的應用上卻凸顯出電性上的缺點，電激發光主要是靠注入的電子與電洞再結合發光所致，但因部分的有機材料本身導電性質不佳，所以在固定電場的驅動下卻只有極少量的電流注入，而使電子與電洞的再結合數目就很少，倘若其材料又有偏向於電子或電洞的注入較容易的不對稱特性時，更易造成載子注入不平衡而使再結合效率低靡。但若經由化學結構設計，發展合成出幫助電子/電洞注入、或者光色等不同性質之材料，克服電流量注入和載子平衡等問題，便可使機發光二極體朝向多種功能性發展如效率好的深藍光元件、白光元件、紅外光元件或是壽命長的元件等，這些常是對未來有機發光元件最佳化的貢獻 [7]。



### 1-3 有機發光電化學元件發展簡介

在上節敘述中，傳統多層結構的有機發光元件為了減少電洞與電子的注入能障，就必須考量加入電洞注入層與電子注入層，同時也要受限於電極材料的選擇——必須要與有機材料層的最高已填滿軌域或最低未填滿軌域能匹配的電極材料，陽極需要高功函數、陰極需要低功函數的電極材料。而陰極常用的鈣或鎂銀合金等低功函數金屬卻有容易氧化的缺點，會影響到元件的壽命，且不能忽視的是多層結構的元件會因為元件的厚度而使得元件的阻值增加，產生操作電壓高的問題。

因此於 1995 年 A. J. Heeger 以及 Qibing Pei 等人，首先發表出有機發光電化學元件(light emitting electrochemical cell, LEC)來克服上述傳統有機發光元件的缺點，文內展示出一有效的高分子組成之單一有機層結構發光元件 [8]，其結構為普通的三明治結構(陽極/發光主動層/陰極)，而發光主動層是由 MEH-PPV、聚氧化乙烯(Poly ethylene oxide, PEO)以及  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  混和形成高分子電解質以溶液製程(Solution process)成膜，其中 MEH-PPV 為主要發光材料，PEO 是高分子電解質，作用為提高離子在主動層中的移動率，而  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  的摻雜則作為額外提供的離子以幫助載子傳輸。

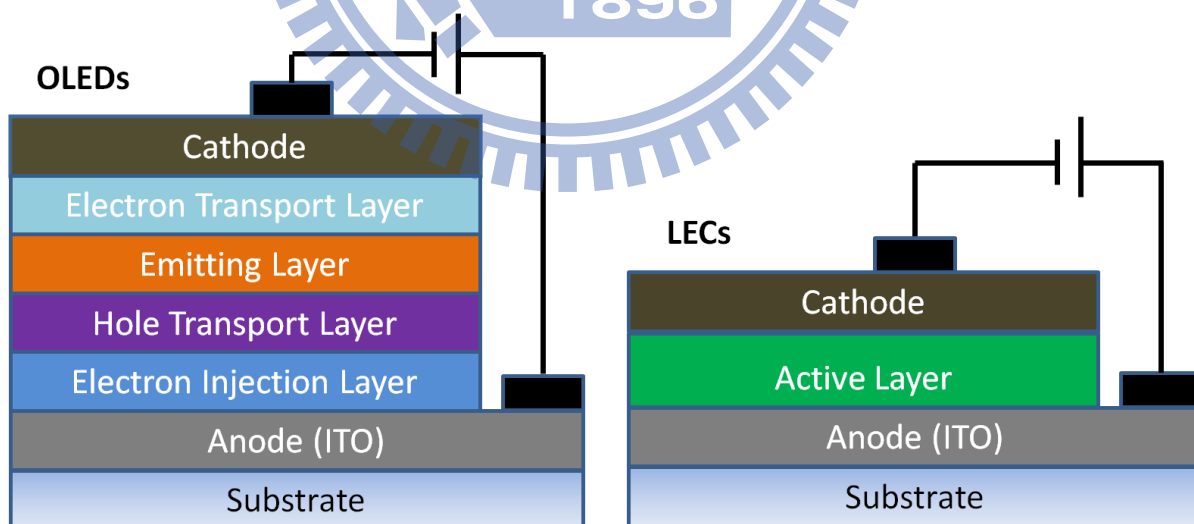


圖 2 多層結構之有機發光二極體(OLEDs)以及有機發光電化學元件(LECs)之結構比較

LEC 製程程序簡單、且不須價格昂貴的製程設備，在元件特性方面，



雖元件結構相似於傳統有機發光二極體，相異的是，LEC 產生 p-i-n 接面現象的離子是經由氧化還原反應產生，而 OLED 要達成 p-i-n 接面的效果則需對各層選用適當的材料，因此相較起 OLED，LEC 對電極的選擇較廣泛，因此可使用在一般空氣下穩定的金屬做為電極，且因 p-i-n 接面可幫助載子注入，並有操作電壓低的優點，以及驅動元件的方式可以是逆偏、順偏甚至交流電。

## 1-4 離子性過渡金屬錯合物有機發光電化學元件簡介

過渡金屬錯合物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，是相當具有廣泛應用性的材料，其中離子性過渡金屬錯合物(ionic transition metal complexes, iTMCs)，由於其發光光色與穩定可逆的氧化還原特性，目前也被使用於LECs的研究中。

首先是使用離子性過渡金屬錯合物做為有機發光電化學元件材料的文獻，出於1996年由E. S. Handy等人發表使用鈦(Ruthenium, Ru)的陽離子過渡金屬錯合物(Cation Transition Metal Complex, CTMC)為發光層製作的元件，其外部效率可達到1% [9]。

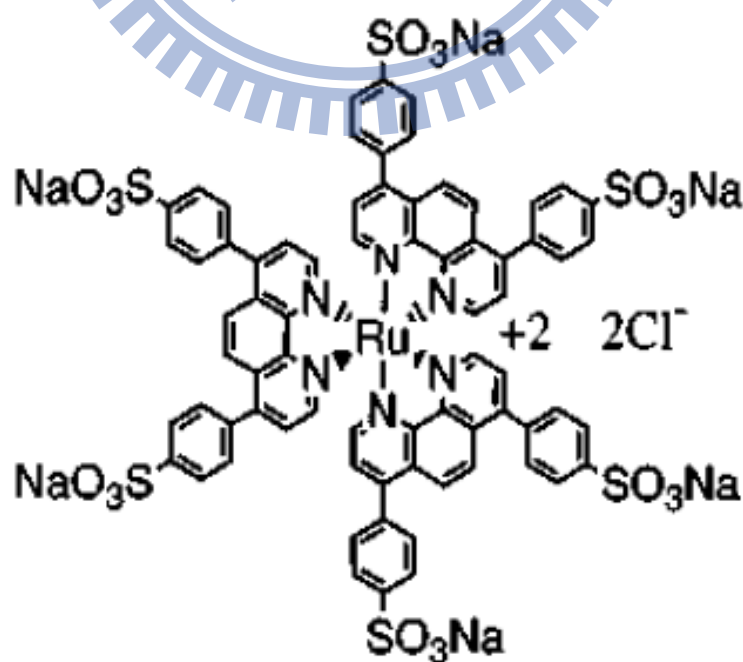


圖 3 第一個 iTMC LEC 使用的材料結構 [9]

相較於使用有機共軛高分子作為發光層材料的LEC，利用鈦為基底之低分子量陽離子過渡金屬錯合物，因為材料有良好的氧化還原特性可延長元件壽命，以及能以單一材料便能達到元件的載子注入和電荷傳輸以及載子的複合發光等功能，也因使用單一材料構成而免去考量高分子LEC因材料特性不同而導致相分離等問題，更因為離子性過渡金屬錯合物擁有更良好的熱穩定性、電荷傳輸能力、快速的反應速率等特性，加上離子性過渡金屬錯合物為磷光系統的材料，在理論上因可利用三重態的能量，使其效率比螢光系統的材料高，接近100%的內部量子產率(internal quantum efficiency)，以及多樣的發光頻譜，使得離子性過渡金屬錯合物成為LEC近年來的發展重點之一。由Zhang等人於2006年發表之文章，使用 $[\text{Cu}(\text{dnbp})(\text{DPEphos})]^+(\text{BF}_4^-)$ （其中(dnbp)為2,9-di-n-butyl-1,10-phenanthroline，DPEphos則為bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]-ether）達到16%的外部量子效率，為目前效率最高的離子性過渡金屬錯合物元件 [10]。

離子性過渡金屬錯合物隨著研究的進展，所合成出的錯合物所發出的光色也越來越多樣化，早期被廣泛使用的鈦與銱(Osmium, Os)錯合物為發光頻譜位於橘紅色光之材料，而在銱(Iridium, Ir)錯合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ （其中ppy是2-phenylpyridine，dtb-bpy為4,4'-di-tert-butylbipyridine）被合成出並發現能夠放出黃光的頻譜後 [11]，銱錯合物即被認為是比鈦錯合物更具有光色發展性的材料。

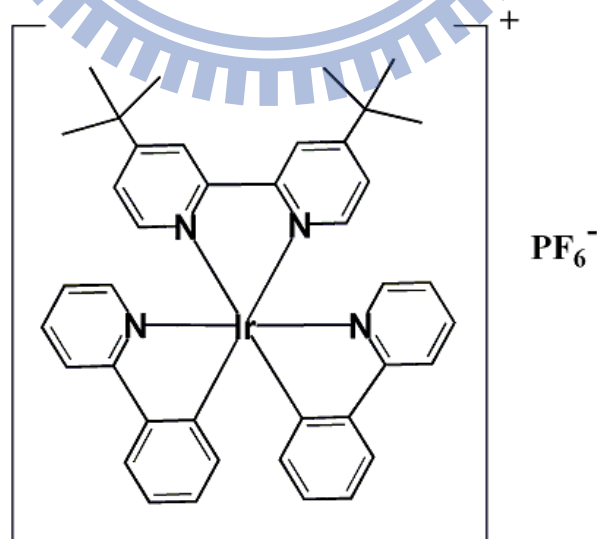


圖 4  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$  結構 [11]

Ng等人發表了一系列鈣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 [12]。Bolink等人也發表了基於鈣的深紅光材料 $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{tpy}-\text{CO}_2\text{Et})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ ，以及近紅外光的材料 $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{trz})][\text{PF}_6^-]_2$ 與 $[\text{Ru}(\text{tpy}-\text{CO}_2\text{Et})(\text{trz})][\text{PF}_6^-]_2$ （其中 trz 為 aryl-substituted 2-phenyl-4,6-dipyridin-2-yl-1,3,5-triazine），而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 [13] [14]。而第一個綠光iTMC元件則使用鈱為核心的錯合物 $[\text{Ir}(\text{F-mppy})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ （其中 F-mppy 是 2-(2,4,6-trifluorophenyl)-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)造成發光頻譜的藍位移，而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 [15]。更進一步地使用了大量的氟取代基後，Lowry等人使用 $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ （其中dF(CF<sub>3</sub>)ppy是2-(2,4-difluorophenyl)-5-trifluoromethylpyridine，製作出的元件發光頻譜為500 nm的藍綠光 [16] [17]。

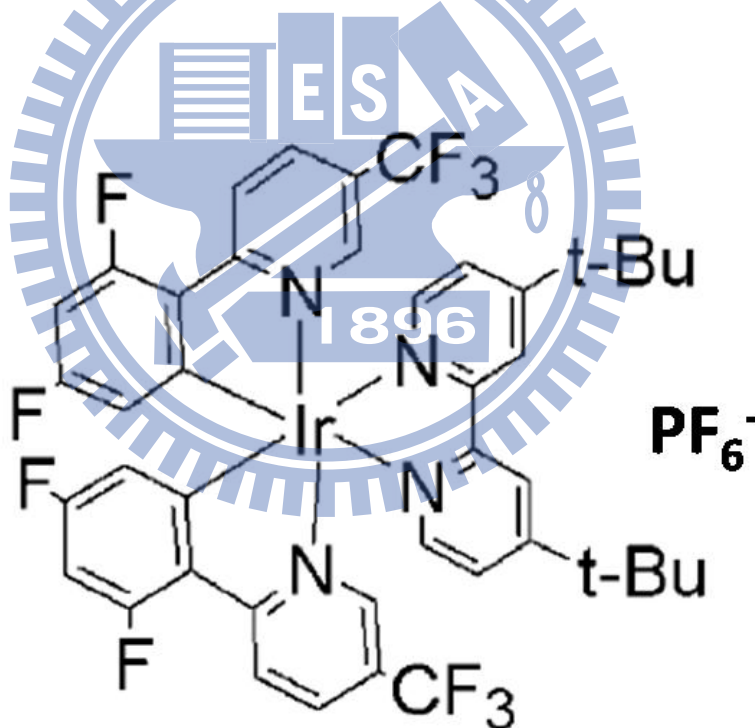


圖 5  $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ 結構 [16]

## 1-5 有機紅外光元件文獻回顧

有機發光材料在紅外光發光頻譜波段的發展裡，常見的是使用稀土(鐳系, Lanthanum, Ln)金屬錯合物、添加奈米晶體、或使用有機染料分子、過渡金屬錯合物、以及低能隙的小分子與高分子材料等 [18]。

首先由 Fujii 等人於 1996 年發表第一個紅外光 OLEDs [19]，使用小分子 phthalocyanine ( $H_2Pc$ ) 作為紅外光發光材料，元件以 ITO/ $H_2Pc$ /Mg:In 的結構製作，材料結構如下圖，元件產生出的發光頻譜有兩個峰值分別為 480 nm 的藍光以及 800 nm 的近紅外光，元件雖並非具有純度之紅外光色，但為第一個將放光峰值延伸至紅外光波段之紅外光有機發光二極體。

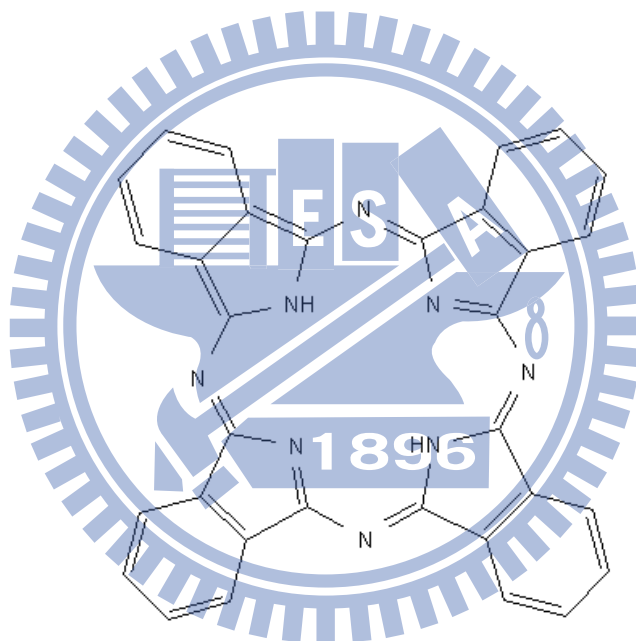


圖 6 (a)  $H_2Pc$  結構[19]

而首先使用稀土金屬鉕(Erbium, Er)錯合物作為發光材料的有機紅外光元件則隨後發表於 2000 年，R. G. Sun 等人 [20] 利用錯合物 tris(acetylacetonato)(1,10-Phenanthroline)erbium ( $Er(acac)_3(phen)$ ) 摻入 poly(vinyl carbazole)(PVK) 中，元件結構為 ITO/PVK: $Er(acac)_3(phen)$ /Al:Li/Ag，錯合物結構如圖 7 所示，所製作出元件的發光頻譜峰值落於 1540 nm，此後開始便有一系列的稀土金屬錯合物的紅外光元件陸續發表。

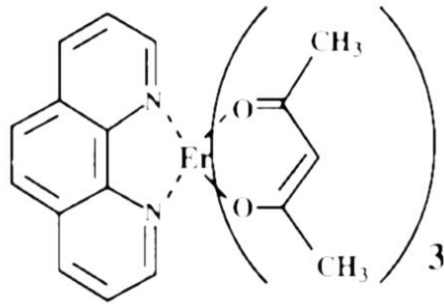


圖 7  $\text{Er}(\text{acac})_3(\text{phen})$  結構 [20]

接著在 2001 年 Harrison 等人，也發表了利用  $\text{Yb}(\text{TPP})\text{acac}$  與  $\text{Er}(\text{TPP})\text{acac}$  (其中 TPP 為 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin) 製作的有機紅外光元件 [21]，輔以 MEH-PPV 及 oligoethylene oxidized-grafted conjugated poly(*p*-phenylene) (PPP-OR11) 作為主體，研究結果表示使用  $\text{Yb}(\text{TPP})\text{acac}$  之元件的發光頻譜峰值落於 977 nm，而使用  $\text{Er}(\text{TPP})\text{acac}$  材料的元件發光頻譜峰值則在 1560 nm。

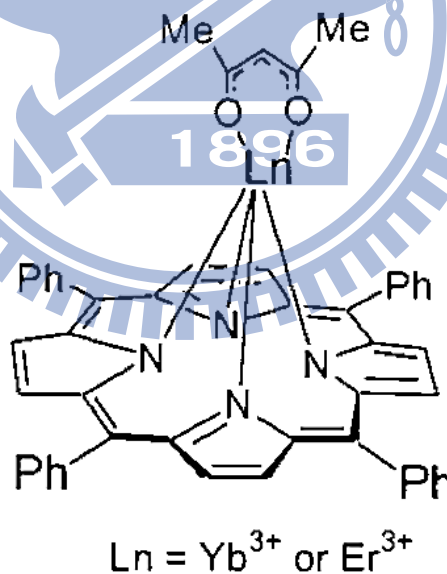


圖 8  $\text{Yb}(\text{TPP})\text{acac}$  與  $\text{Er}(\text{TPP})\text{acac}$  結構 [21]

Shozo 團隊則同樣於 2001 年 [22]，發表一系列鐳系金屬錯合物之發光元件，使用 tris(dibenzoylmethanato)-(monobathophenanthroline)lanthanide(III) ( $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{bath}$ ，其中 Ln: Nd, Yb, Er, Gd, Eu)，元件結構則為 ITO/TPD/



$\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{bath} / \text{BCP} / \text{Mg:Ag}(10:1) / \text{Ag}$ ，除 Eu 錯合物放出可見光色外， $\text{Nd}(\text{DBM})_3\text{bath}$ 、 $\text{Yb}(\text{DBM})_3\text{bath}$  以及  $\text{Er}(\text{DBM})_3\text{bath}$  各分別得到頻譜發光峰值位於 1070 nm 以及 985 nm 與 1540 nm 之紅外光。

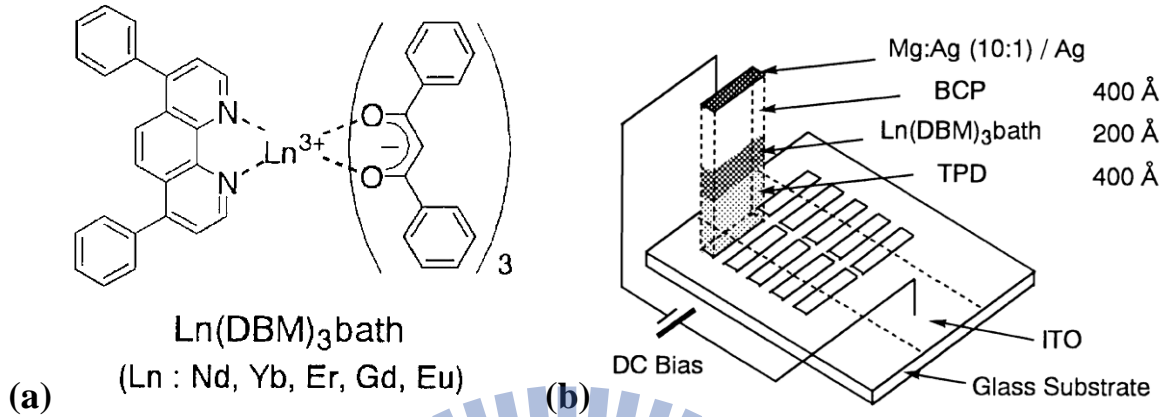


圖 9 (a)  $\text{Ln}(\text{DBM})_3\text{bath}$  結構，(b) 以及其元件結構 [22]

2002 年，Tessler 等人 [23]發表了在主動發光層中，以 InAs 粒子添加入 MEH-PPV 所製作之有機紅外光元件，結論顯示元件發光頻譜峰值為 1300 nm 之紅外光，外部量子效率最高為 0.5 %。

Barry C.Thompson 等人於 2005 年則發表 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 [24]，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，發表其有機紅外光元件產生頻譜峰值位於 800 nm 的近紅外光。

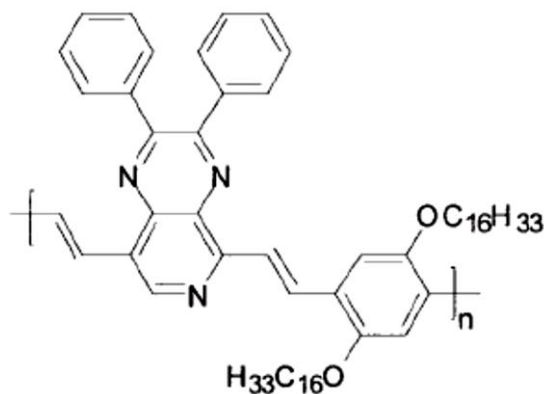


圖 10 PPyrPyrPV 結構 [24]

效率問題往往是紅外光頻段有機發光元件之一大課題，為了處理在這之前的過渡金屬錯合物都遭遇到外部量子效率過低的問題，於是在 2007 年，Yiru Sun 等人發表了利用多層結構優化紅外光有機元件 [25]，使用 Pt(II)-tetraphenyltetrabenzoporphyrin (Pt(TPBP)) 摻入 Alq<sub>3</sub> 中作為發光層，bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]-biphenyl (NPD) 作為電洞傳輸層，以及 Alq<sub>3</sub> 作為激子阻擋層，以 ITO/NPD/Alq<sub>3</sub>: 4 wt% [Pt(TPBP)]/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al 為元件結構，發光波長為 765 nm，外部量子效率高達 6.3%。接著其團隊研究以 bathocuproine (BCP) 替換原 NPD 做為激子阻擋層及電子傳輸層，元件發光波長為 772 nm 之近紅外光，雖發光頻譜波長並不長，僅落於近外光與即可見光之邊界，且殘留部分可見光，紅外光色純度並不高，但其外部量子效率躍升至 8.5%。

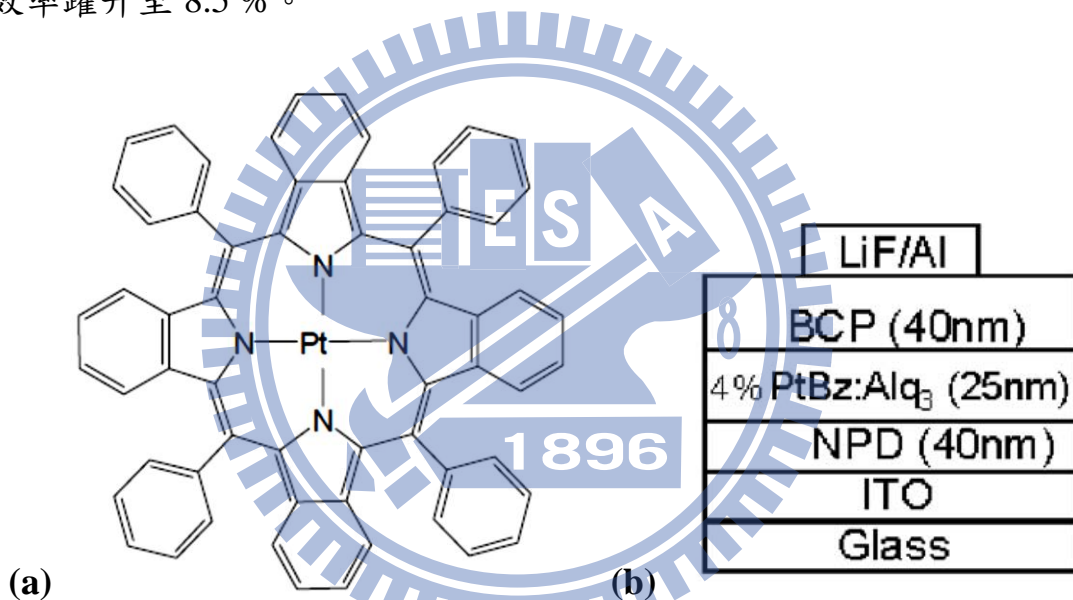


圖 11 (a) Pt(tpbp)結構，(b) 以及其元件結構 [25]

2008 年，Yang 等人 [26] [27] 也合成出具有施體-受體-施體 (doner-accepter-doner, D-A-D) 結構的 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) 有機紅外光發光材料，摻入 Alq<sub>3</sub> 中，以  $\alpha$ -NPD 作為電洞傳輸層，以及 BCP 作為電子傳輸層之 ITO/ $\alpha$ -NPD/Alq<sub>3</sub>: BEDOT-BBT/BCP/LiF/Ag 多層元件，其發光波長為 815 nm，外部量子效率則達到 0.51%。

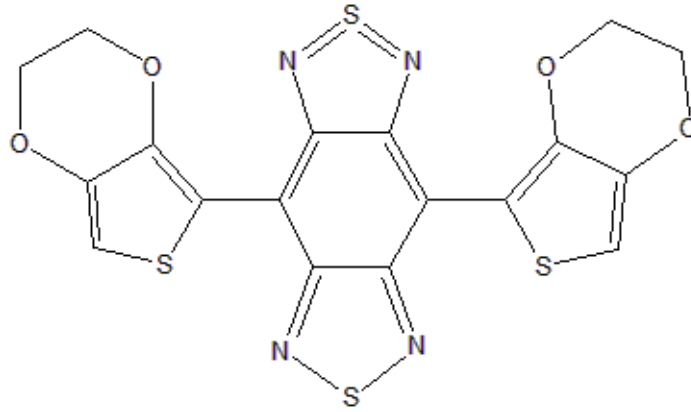


圖 12 BEDOT-BBT 結構 [26] [27]

同年，Wang 等人同樣使用施體—受體—施體系統之發光材料 [28]，材料結構如下圖所示，以 ITO /MoO<sub>3</sub>/ NPB/ emitter / N-arylbenzimidazole (TPBi)/ LiF/ Al 為元件結構，外部量子效率 0.05 %，具有發光波長峰值位於 1085 nm 之紅外光。Wang 等人接著於 2009 年發表改用以 NPD 做為電子傳輸層以及電子阻擋層 [29]，ITO/ MoO<sub>3</sub>/ NPD/ emitter/ BCP/ Alq<sub>3</sub>/ LiF/ Al 為結構的元件，波長為 1080 nm，將此材料製成之紅外光元件效率提升至 0.73 %。

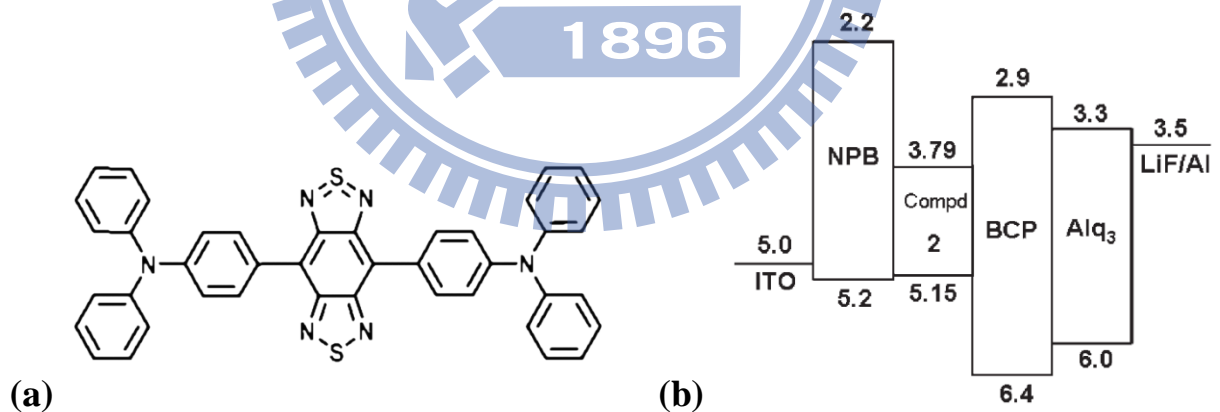


圖 13 (a) Wang 使用之發光材料結構 [28]，(b) 及其於 2009 年發表之元件能階結構[29]

Wang 於 2009 年使用材料 4,9-Bis[4-(N,N-diphenylamino)phenyl]-6,7-diphenyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline [30]，同樣為施體—受體—施體結構，並以 ITO/ MoO<sub>3</sub>/ NPB/ Alq<sub>3</sub>: emitter/ BCP/ Alq<sub>3</sub>/ LiF/ Al 的元件，發出位於 752 nm 之近紅外光放光以及 1.12% 的外部量子效率。



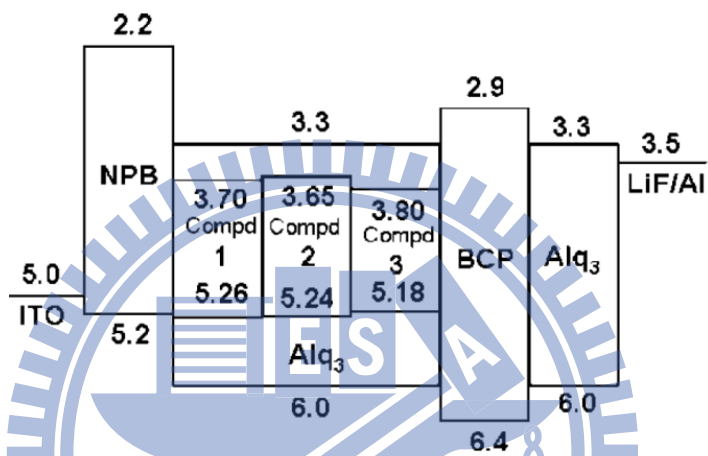
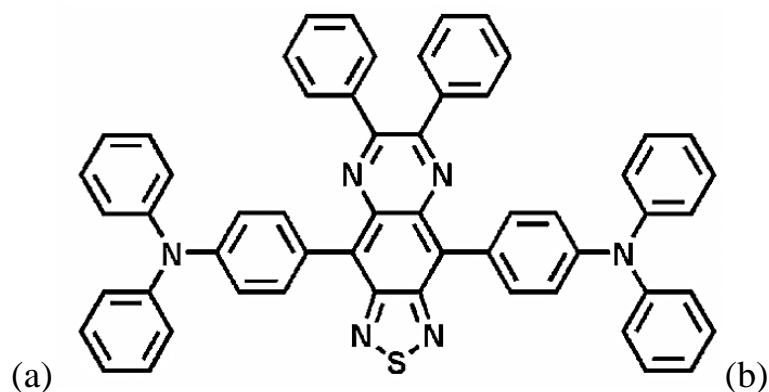


圖 14 (a) 4,9-Bis[4-(N,N-diphenylamino)phenyl]-6,7-diphenyl[1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline, (b) 及其元件能階結構(Compd 2) [30]

臺灣大學的吳忠幟教授等人則於 2009 年 [31] 研究以 Os 錯合物，結構如下圖，利用材料的激發態形式為金屬-配位基電荷轉移(metal-to-ligand charge transfer, MLCT)的形式使其螢光放光紅移並提高效率，將材料以 6 wt% 摻入 Alq<sub>3</sub>，3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butylphenyl)-1,2,4-triazole (TAZ) 做為電子傳輸層，元件結構為 ITO/ a-NPD / Alq<sub>3</sub>: 6 wt% [Os(II) complexes] / TAZ / LiF/ Al，達到光色頻譜為 814 nm，在具有純度之紅外光的條件之下，達到 1.5 % 之效率。

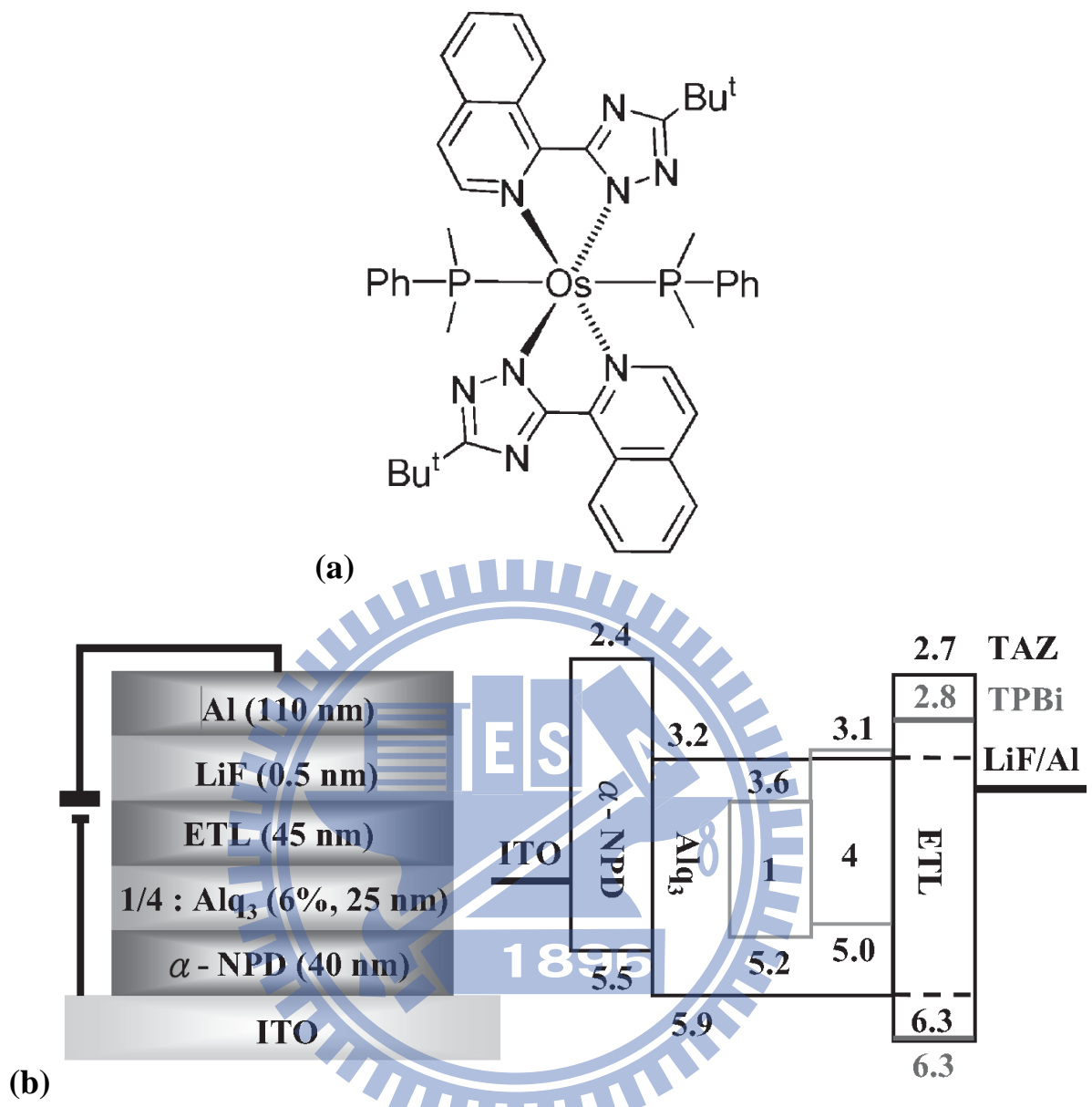


圖 15 (a) Os 錯合物之材料結構, (b) 及其元件結構與能階結構(材料 1) [31]

## 1-6 紅外光有機發光電化學元件文獻回顧

發展出有機發光電化學元件的1995年之後，於1999年，Waiyue Ng等人 [32]首先針對深紅光、近紅外光的發光頻譜波段研究，採用Ru錯合物Bis[4'-(4-aminophenyl)-2,2':6',2''-terpyridyl]ruthenium(II) Hexafluorophosphate、以及不同的dianhydride聚合成一系列之高分子錯合物。而其中有兩種高分子錯合物材料，其元件產生之電激發光頻譜除了於670 nm左右有最高峰值，亦分別在750 nm至800 nm之間產生第二高之頻譜峰值，得到0.1 %的外部量子效率，但要注意的是這裡多數的發光是位於可見光的部分、且可見光區域峰形的半高寬 (full width at half maximum, FWHM) 即包含近200 nm，光色純度並不高。

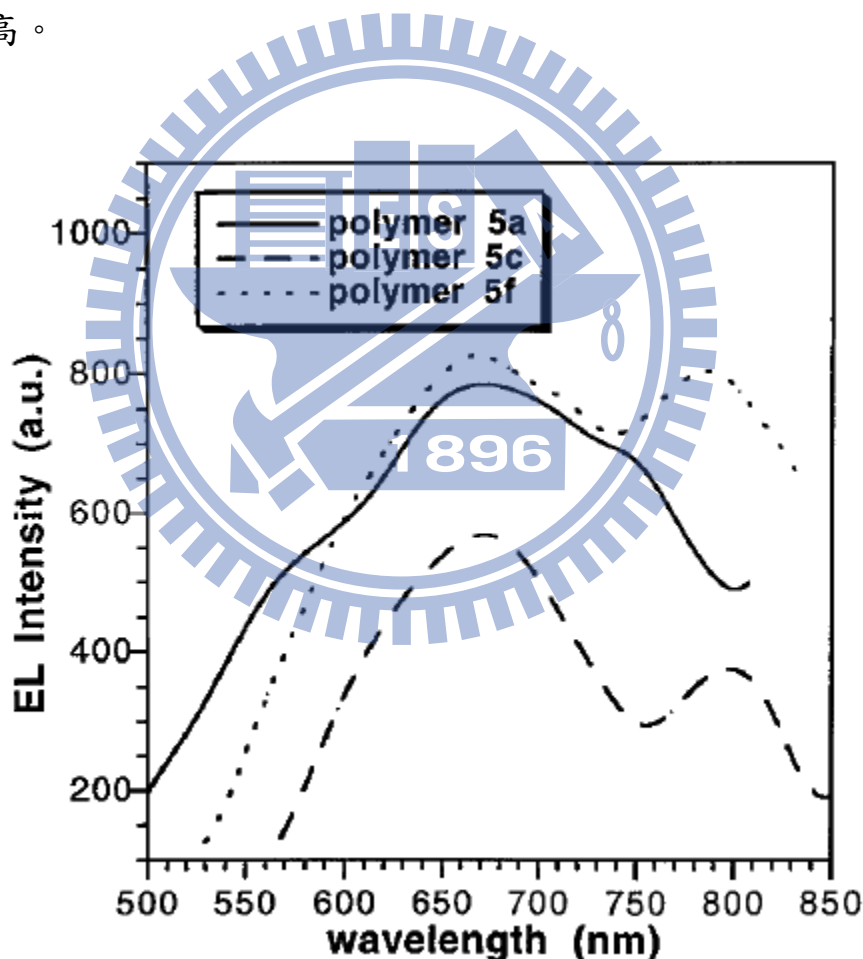


圖 16 Waiyue Ng 研究中，產生紅外光色之兩元件其電激發光頻譜(紅外光材料為 polymer 5a,5f) [32]

Hiroyuki Suzuki 則在 2000 年時發表了使用雷射染料作為發光材料的紅

外光 LECs [33] [34]，使用雷射染料 LDS821 以及 10~30 wt.% 的 phenylbiphenyl oxadiazole (PBD) 摻入 PVK 中，並以 ITO 以及鋁分別作為陽極與陰極，元件的發光頻譜峰值位於 800 nm，其外部量子效率為 0.015 %

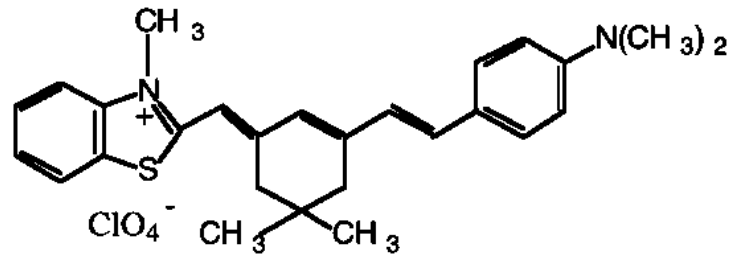


圖 17 LDS821 之材料結構 [33] [34]

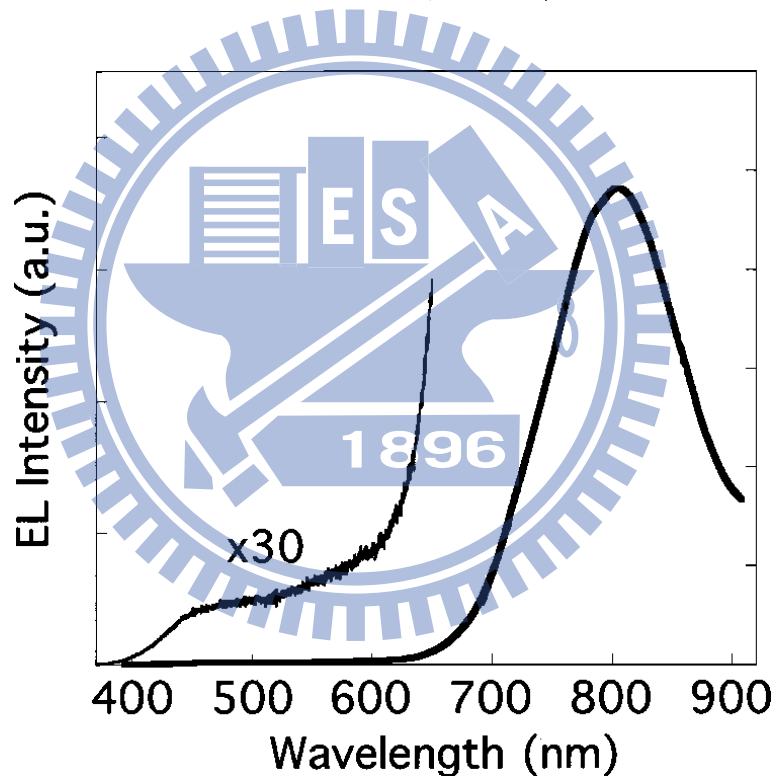


圖 18 Suzuki 於 2000 年發表之元件其電激發光頻譜 [33]

接著在2002年俄羅斯國家科學院Eugene I. Maltsev團隊 [35]，則使用離子性材料 3,38-di( $\gamma$ -sulfopropyl) -4,5,4',5' -dibenzo-12-methyl-11,13-( $\beta,\beta$ -dimethyltrimethylene)- thiadicarbocyaninebetaine (TCC)摻入Polyimide (PI)，陰極與陽極分別採用ITO以及鎂銀合金，利用J-凝集 (J-aggregates)使發光頻譜峰值紅移至815 nm，且得到外部量子效率0.01 %。

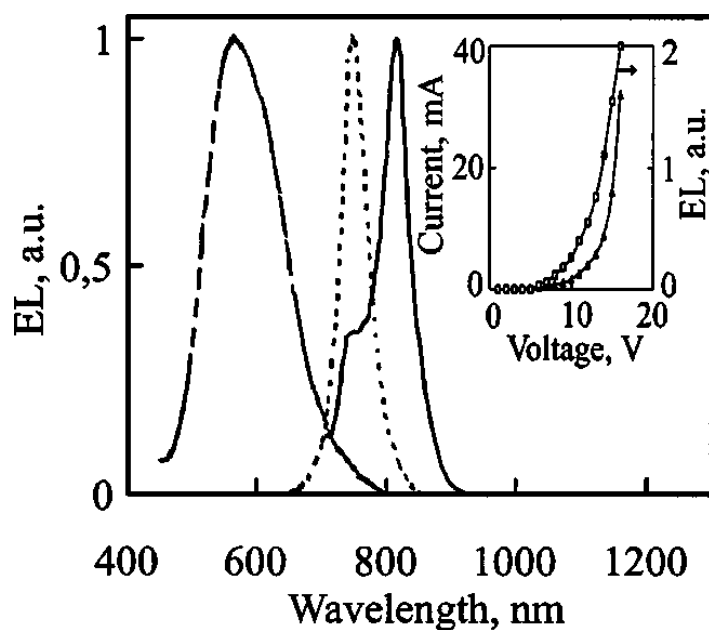


圖 19 Maltsev 於 2002 年發表之元件其電激發光頻譜 [35]

Hiroyuki Suzuki 繼續在 2004 年 [34]發表了以小分子商業紅外光染料  $[C_{41}H_{33}Cl_2N_2]^+ \cdot BF_4^-$  (IR1051) 以及稀土金屬錯合物 erbium (III) tris(8-hydroxyquinoline) (ErQ) 作為發光染料摻入 PVK 之紅外光元件，得到分別為 1100 nm 以及 1500 nm 的發光峰值，但文獻內表示，因這兩元件效率過低、以及發光頻譜帶有可見光色，因此並無進行有關效率之量測。

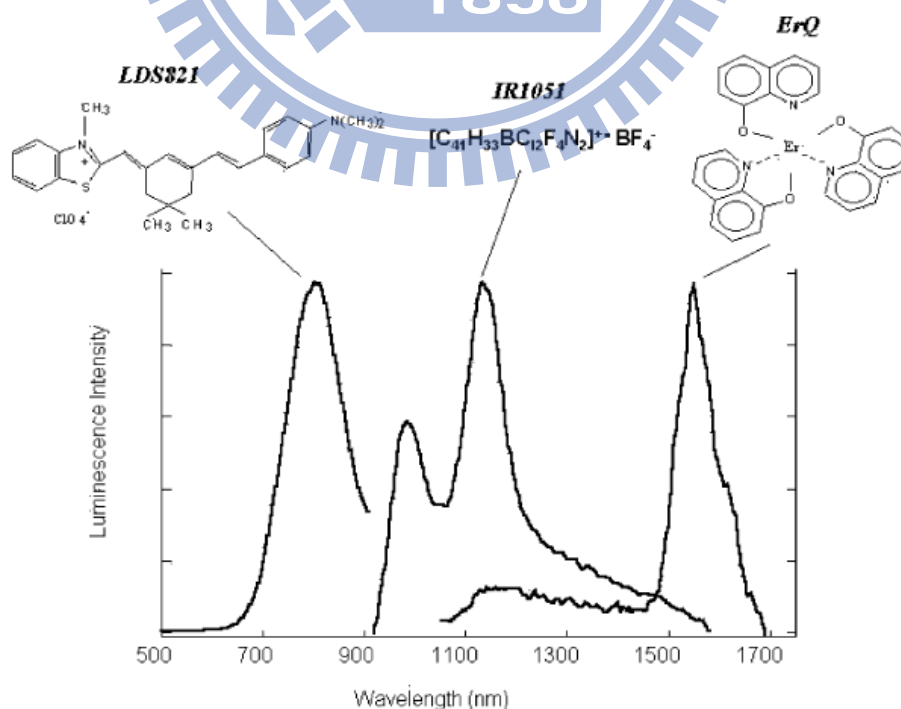


圖 20 Suzuki 於 2000 年發表使用 IR1051 之元件其電激發光頻譜 [34]

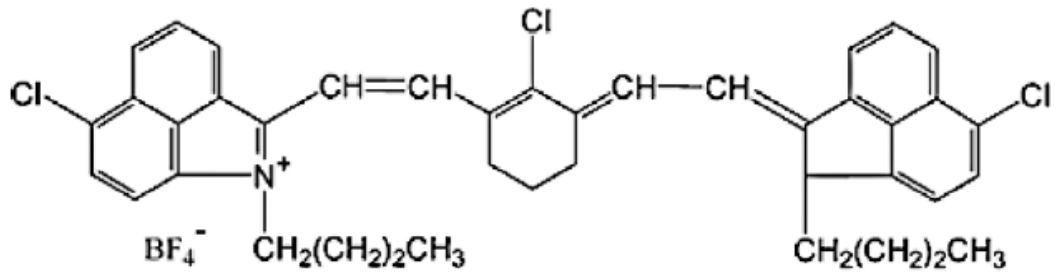


圖 21 IR1051 之材料結構 [39]

康乃爾大學的 Ahmad R. Hosseini 等人在 2005 年發表以有機小分子  $[\text{Os}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$  為客體(其中 phen 是 1,10-phenanthroline),  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  為主體的主客體發光系統 LECs [36], 元件的發光頻譜峰值為 710 nm, 外部量子效率得到 0.75%。另外, 西班牙 Universidad de Valencia 的 Henk J. Bolink 等人也於 2005 年發表以  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{tpy}-\text{CO}_2\text{Et})](\text{PF}_6)_2$  為發光材料的 LECs [37], 元件的發光頻譜峰值為 705 nm, 且僅說明其效率過於低落。

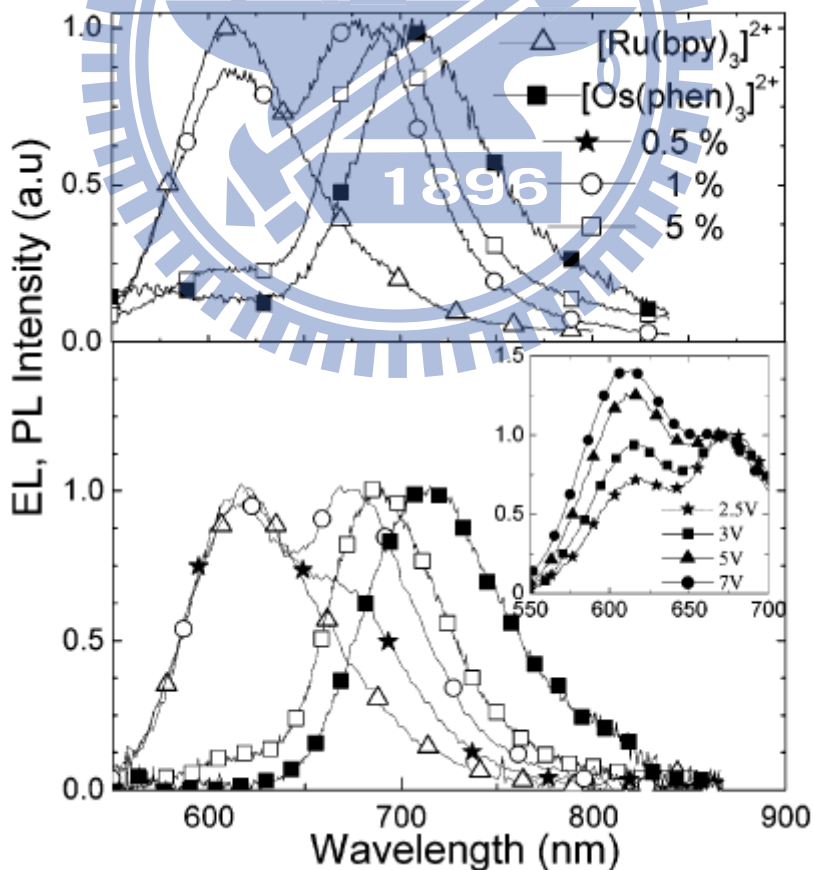


圖 22 Hosseini 於 2005 年發表之元件其電激發光頻譜 [36]

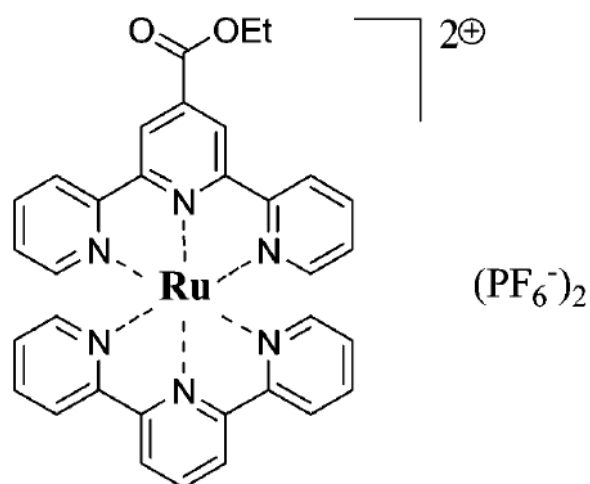


圖 23 [Ru(tpy)(tpy-CO<sub>2</sub>Et)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> 之小分子材料結構 [37]

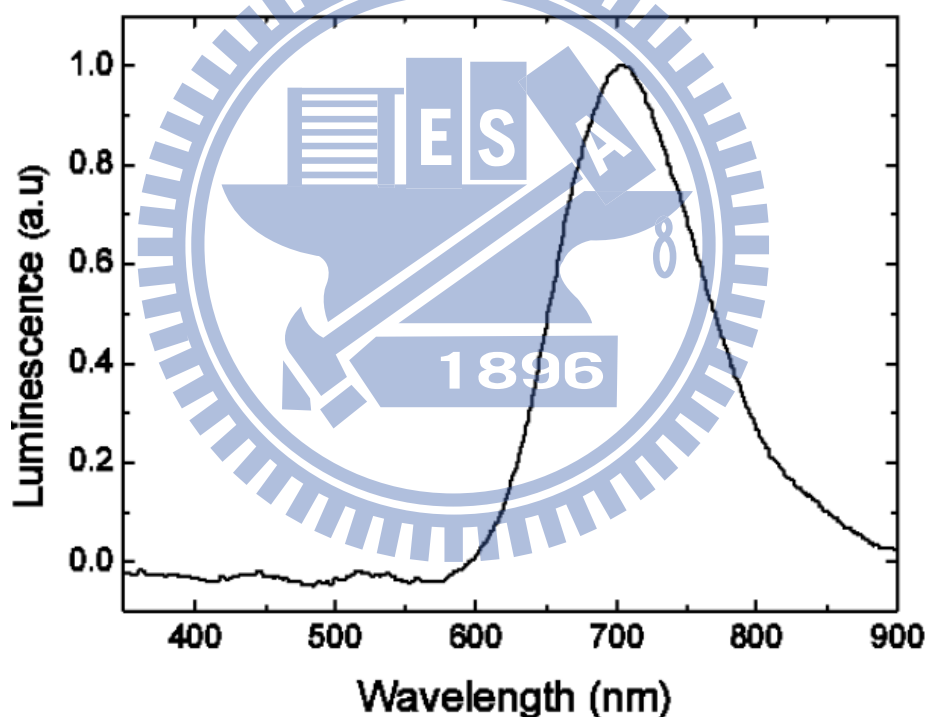


圖 24 Bolink 於 2005 年發表之元件其電激發光頻譜 [37]

但是上述兩者其頻譜峰值僅在國際照明委員會 (CIE) 所制定之紅外光區段的下限邊緣、也未達大部分科學所定義紅外光波長達 750 nm 以上範圍之內，且此元件之電激發光頻譜半高寬分別達 100 nm 與 170 nm、發光波型延伸至波長 550 至 600 nm 處，意味著絕大部分之放光皆位於可見光區段，紅外光色並不純。

於 2006 年 Zhiyuan Wang 等人發表了一高分子鈦錯合物紅外光 LECs [38]，使用含有 dicarbonylhydrazine (DCH) 之 DCH-Ru 結構的高分子，以 ITO 以及鋁作為電極，得到 790 nm 之近紅外光發光元件，外部量子效率僅為  $5.4 \times 10^{-6} \%$ 。

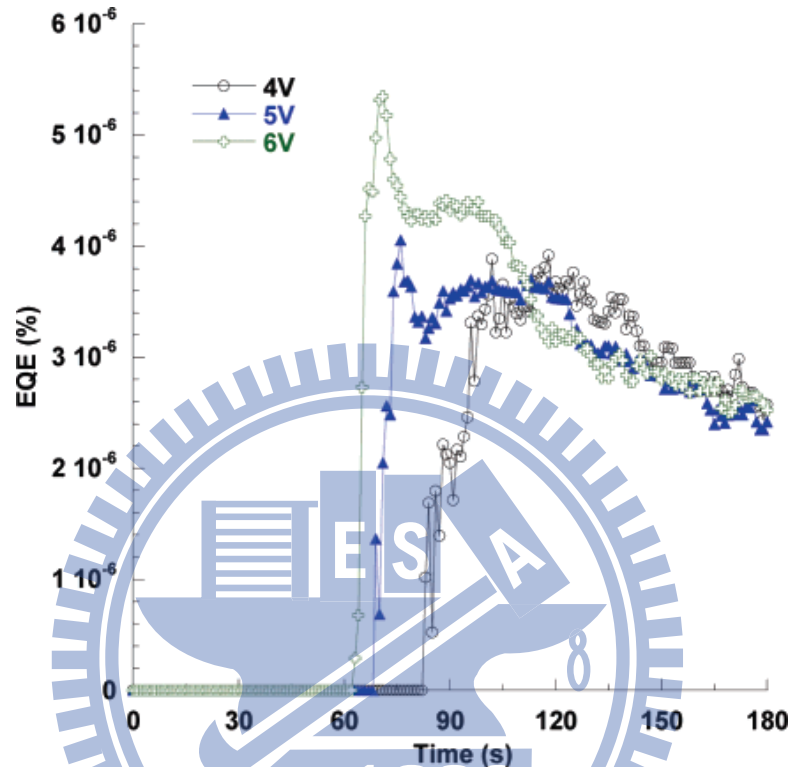


圖 25 Wang 於 2006 年發表之元件其外部量子效率 [38]

2006 同年，日本 Hiroyuki Suzuki 團隊以小分子染料  $C_{28}H_{27}N_3O_3^+ \cdot Cl^-$  (S0447) 摻入 PVK 以及 PBD 中作為發光主動層 [39]，並以 ITO 與鋁作為電極，電激發光頻譜峰值位在略小於 1100 nm 的紅外光，雖擁有較長波長的紅外光，但外部量子效率僅達  $3.6 \times 10^{-6} \%$ 。

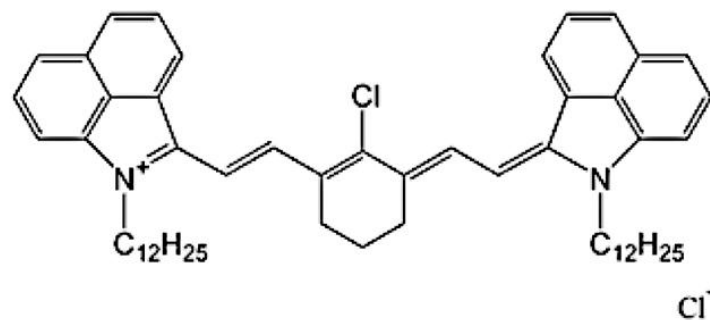


圖 26 S0447 之材料結構 [39]



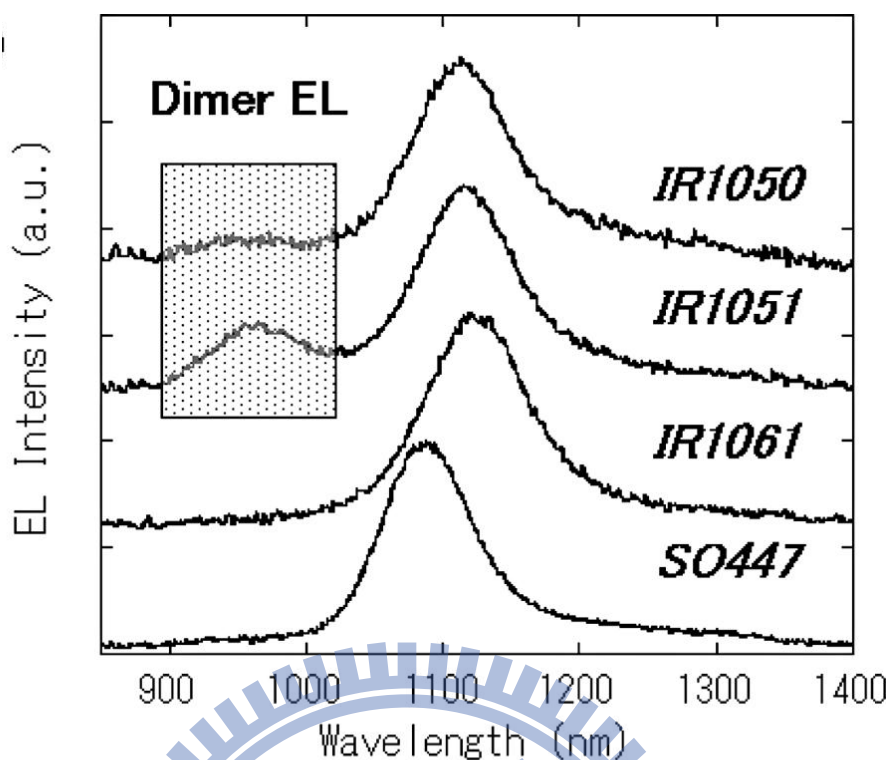


圖 27 Suzuki 於 2006 年發表使用 S0447 之元件其電激發光頻譜 [34]

中國國家科學院的 Zhiyuan Wang 與 Dongge Ma 團隊於 2007 年以及 2008 年分別發表了兩篇研究 [40] [41]，使用商業紅外光小分子材料 (2-[2-[2-chloro-3-[2-(1,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-2H-benzo[e]-indol-2-ylidene)-ethylidene]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,1,3-trimethyl-1H-benzo[e]indolium-4-methylbenzenesulfonate，或稱之 ADS830AT，前後以兩種小分子摻入高分子的元件結構，先以 ITO/ PEDOT: PSS/ PVK: ADS830AT/ Al，製成發光元件電激發光頻譜峰值位於 890 nm，達到 0.015% 之效率；優化元件結構以 ITO/ PEDOT: PSS/ PVK: ADS830AT: CdSe/ CdS/ Al 製作元件，使其效率提升至 0.02%，但效率仍舊十分低落。

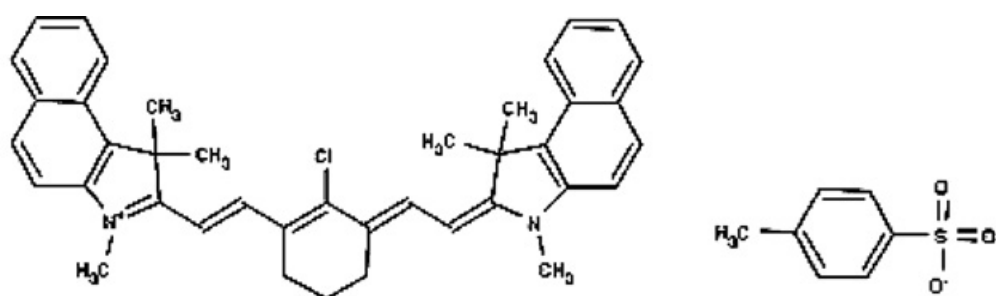


圖 28 ADS830AT 之材料結構 [40] [41]

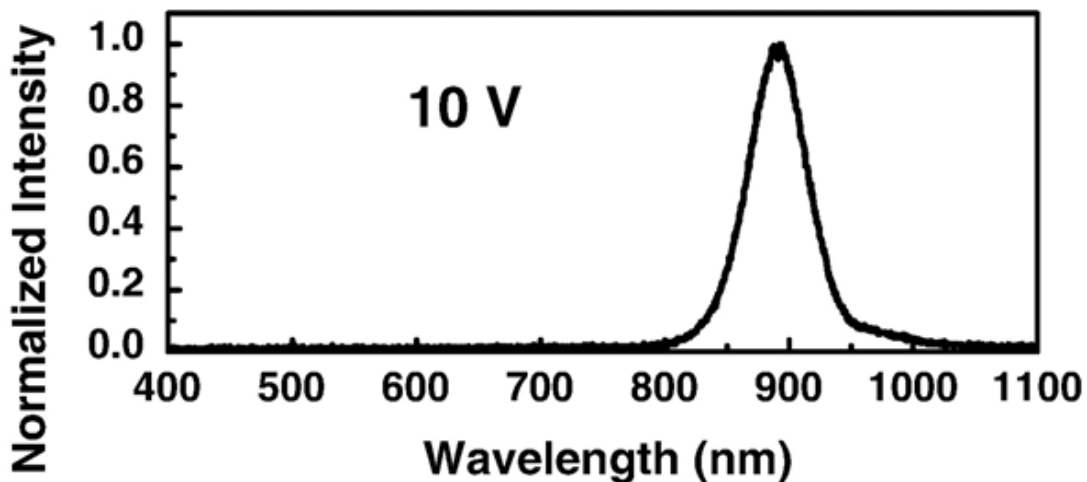


圖 29 Wang 與 Ma 於 2006 年發表使用 S0447 之元件其電激發光頻譜 [40]  
[41]

Zhiyuan Wang 與 Dongge Ma 團隊，接續於 2008 年使用多種小分子鈦錯合物分別以 ITO 與鋁為電極製成元件 [42]，其中有五項小分子鈦錯合物發光頻譜位於近紅外光區段，頻譜峰值分別位於 780 nm、880 nm、900 nm、945 nm、1040 nm，而對應的外部量子效率為 0.013 %、0.075 %、0.006 %、0.03%，最後一項無法行效率量測。

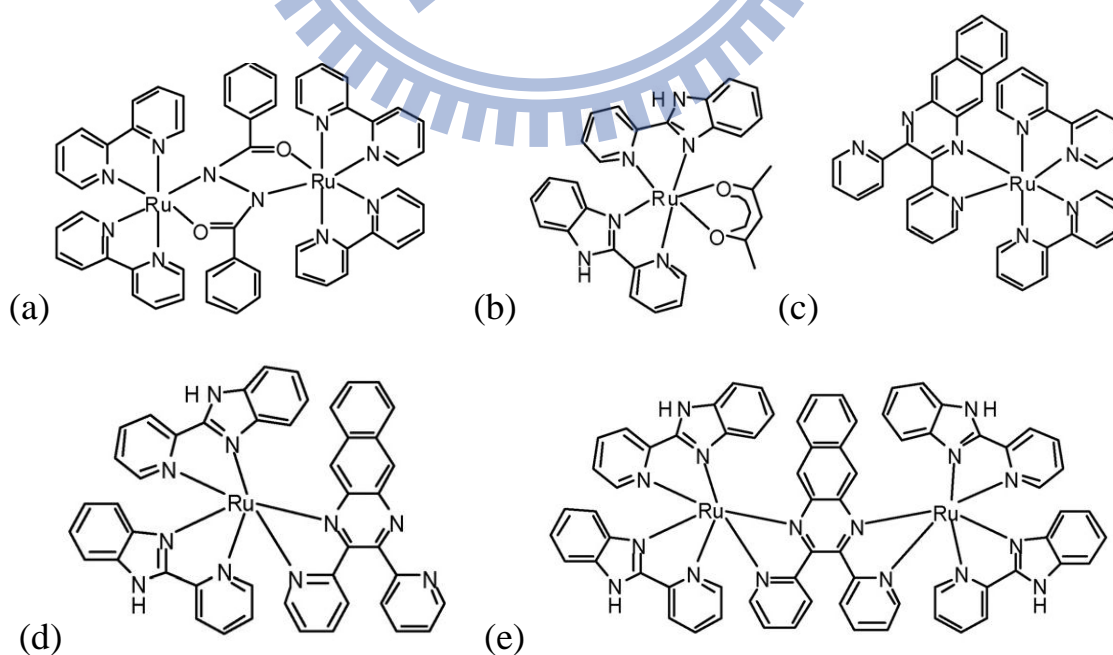


圖 30 具有紅外光成色之小分子鈦錯合物結構 [42]

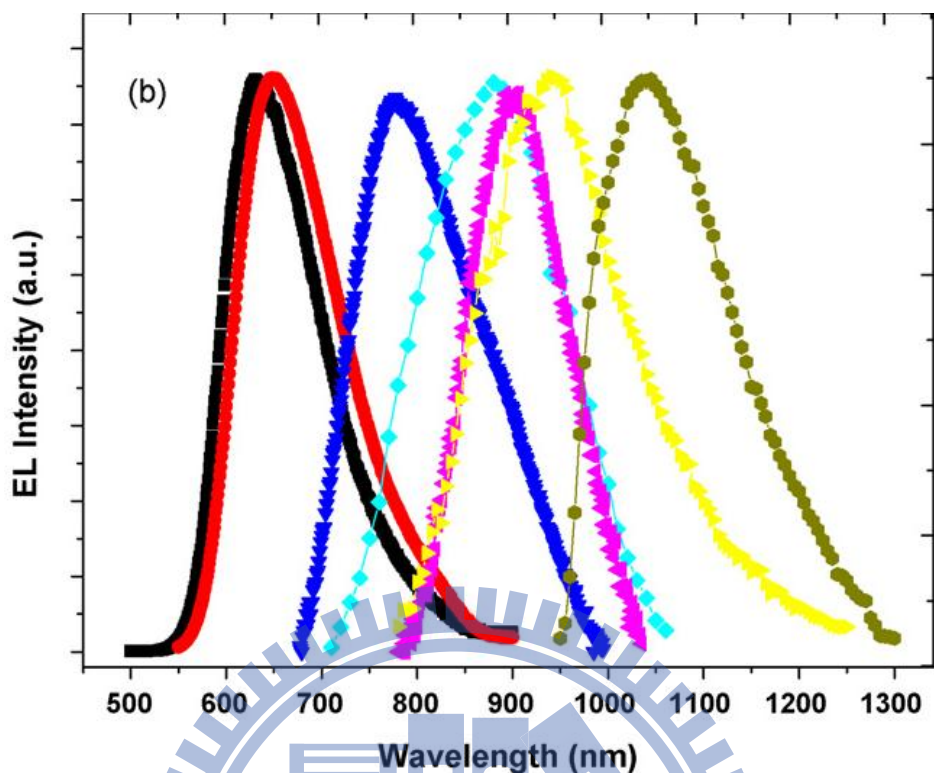


圖 31 Wang 與 Ma 於 2008 年發表使用小分子鈦錯合物之元件其電激發光頻譜 [42]

2009 年 Henk J. Bolink 再發表以  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{trz})][\text{PF}_6]_2$  及  $[\text{Ru}(\text{tpy}-\text{CO}_2\text{Et})(\text{trz})][\text{PF}_6]_2$  等材料 [43]，並以 ITO/PEDOT:PSS/PMMA:dye/Al 製成元件（其中 PMMA 為 poly(methyl methacrylate)），發光頻譜峰值分別為 717 nm 及 725 nm，且波形有延伸至可見光區段，文中僅說明後者於最高亮度時量測外部量子效率為 0.005%。

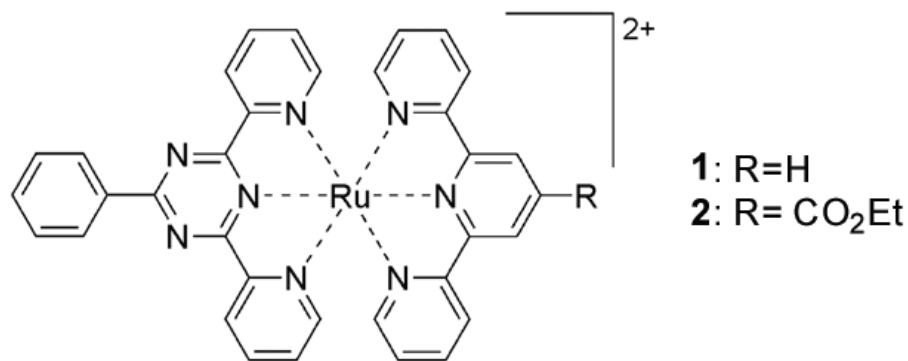


圖 32 (a)  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{trz})][\text{PF}_6]_2$  及  $[\text{Ru}(\text{tpy}-\text{CO}_2\text{Et})(\text{trz})][\text{PF}_6]_2$  之材料結構 [43]

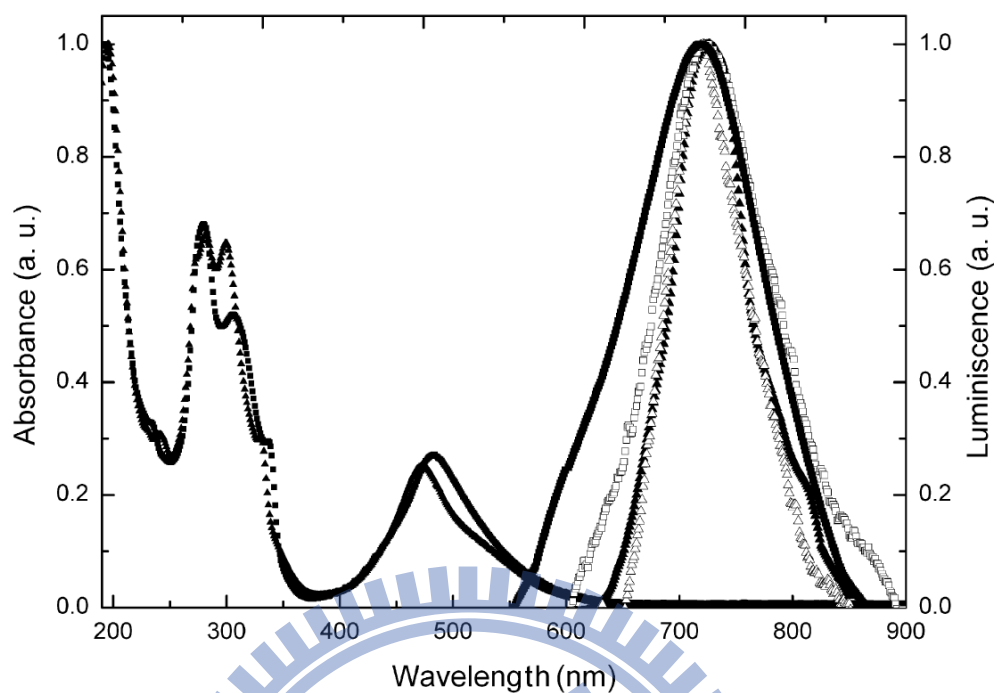


圖 33 Bolink 於 2009 年發表之元件其電激發光頻譜(空心方形點) [43]

值得注意的是，在本節回顧紅外光有機發光電化學元件發展時，其中一項以發出 880 nm 得到外部量子效率效率為 0.075 % 的紅外光 LECs [42]，是目前所有紅外光頻段之有機發光電化學元件相關文獻裡，在擁有高純度的紅外光光色的條件下，所得到的最高發光效率——外部量子效率僅 0.075 %。卻可看得出來仍無法突破效率問題，無法得到具有有效使用價值的發光效率。

## 第二章 理論基礎

### 2-1 有機材料的光吸收與放射機制

有機材料的光吸收與放光特性是由材料的分子軌域所決定，而根據量子力學的泡利不相容原理(Pauli exclusion principle)，可以了解屬於費米子(fermion)的電子在同一軌域(意即相同位置波函數)時，最多只能容納兩個電子且彼此自旋方向必相反的簡併態，且根據波耳(Bohr)馬德隆原理(Aufbau principle)，電子由最低能階開始向上填滿可以得到最低能量的電子組態，而當電子僅填滿最高佔有軌域(highest occupied molecular orbital, HOMO)時，稱此分子位於所謂的基態(ground state)，或稱  $S_0$ 。

當分子受到光激發時，激發光的振動頻率與分子的某能階差一致時，光與分子達到共振(resonance)，使光的能量被分子吸收，電子因而躍遷到較高的反鍵結軌域(anti-bonding)，形成分子的激發態。

分子的激發態有分為兩種系統：激態電子為非自旋對稱(anti-symmetry)的單重激發態(singlet excited state,  $S_n$ )、以及激態電子為自旋對稱(spin-symmetry)空間不對稱(spatial anti-symmetry)的三重激發態(triplet excited state,  $T_n$ )。其中，因三重激發態中電子是空間不對稱的，所以電子與電子間的斥力相較於單重激發態的激態電子對來得小，導致三重態的激發能量會比單重態的激發能量來得小。但由於三重激發態牽涉到電子自旋反轉，從量子力學的計算得到，藉由吸收光使基態躍遷到三重激發態的機率非常小，故在吸收光而形成的激發態中，幾乎以單重激發態為主 [7]。

而激發態的分子隨即再以不同的能量傳遞路徑衰退鈍化(deactivate)回至穩定的基態。以下便說明六種分子由激發態衰退至基態的能量傳遞路徑，其中括分為非輻射過程與輻射過程兩大類：

#### 2-1-1 非輻射過程

##### i. 振動鬆弛(vibration relaxation)

當兩個分子的分子軌道之間相互作用，會引起能階的分裂，能



階分裂成彼此能量相距很小的振動能階，而由於分子間的碰撞，會使得處於激發態的分子在同一能階內，以熱能量交換形式由高振動能階躍遷至低振動能階間，發生的時間約為  $10^{-12}$  秒。

ii. 內部轉換(internal conversion)

指在相同系統的激發態內，當兩個能階非常接近而能階中的振動能階有重疊時，電子可經由較高能階轉移至較低能階的鈍化轉換，譬如單重激發態(singlet excited state,  $S_n$ )內由  $S_2$  到  $S_1$  ( $S_2 > S_1$ ) 的非輻射轉移過程，內部轉換過程會使較高激發態的電子很快地回到最低能量的反鍵結軌域，或稱最低未佔有軌域(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)。

iii. 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。

iv. 系統間跨越(intersystem crossing)

是指不同系統間(單重態與三重態之間)的非輻射躍遷，分子由單重激發態轉移至能階較低的三重激發態的途徑。同時由於牽涉到單重激發態與三重激發態的受激發電子自旋狀態改變，系統間跨越易發生在含有較大原子量原子的分子中。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 [44]。

## 2-1-2 輻射過程

i. 螢光輻射(fluorescence radiation)

分子受到能量激發後，電子會先躍遷至不同的單重激發態軌域中，根據 Kasha's rule [45]，處於各個激發態軌域上的電子必須再經由振動鬆弛與內部轉換等路徑，回到的第一單重激發態  $S_1$  的最低振動能階，即最低未佔有軌域內，此時才能再以放出光子的形式釋出能量鈍化至基態，此種能量散逸方式所發出的光稱為螢光。螢光發生前後都會有少許非輻射過程的能量散失，因此螢光發射能量會比分子受激發的能量低，螢光輻射過程約在  $10^{-5} \sim 10^{-8}$  秒之間。



ii. 磷光輻射(phosphorescence radiation)

分子經由系統間跨越途徑，由單重激發態跨越至三重激發態之後，遵循 Kasha's rule 再經由第一三重激發態的最低振動能階，以放出光子的形式釋出能量，鈍化回基態，稱之為磷光輻射過程。

但因三重激發態回到至基態的過程中，會在基態產生自旋方向相同的電子對而違反泡利不相容原理，故電子停留在三重激發態能階的時間較長，可達  $10^{-4}$  秒至數分鐘或數小時不等，而電子停留在三重激發態的期間，分子容易藉由分子鍵的旋轉、伸縮或分子間的互相碰撞等，以非輻射方式將能量散佚，因此多數材料在常溫下難以觀察到磷光 [6]。

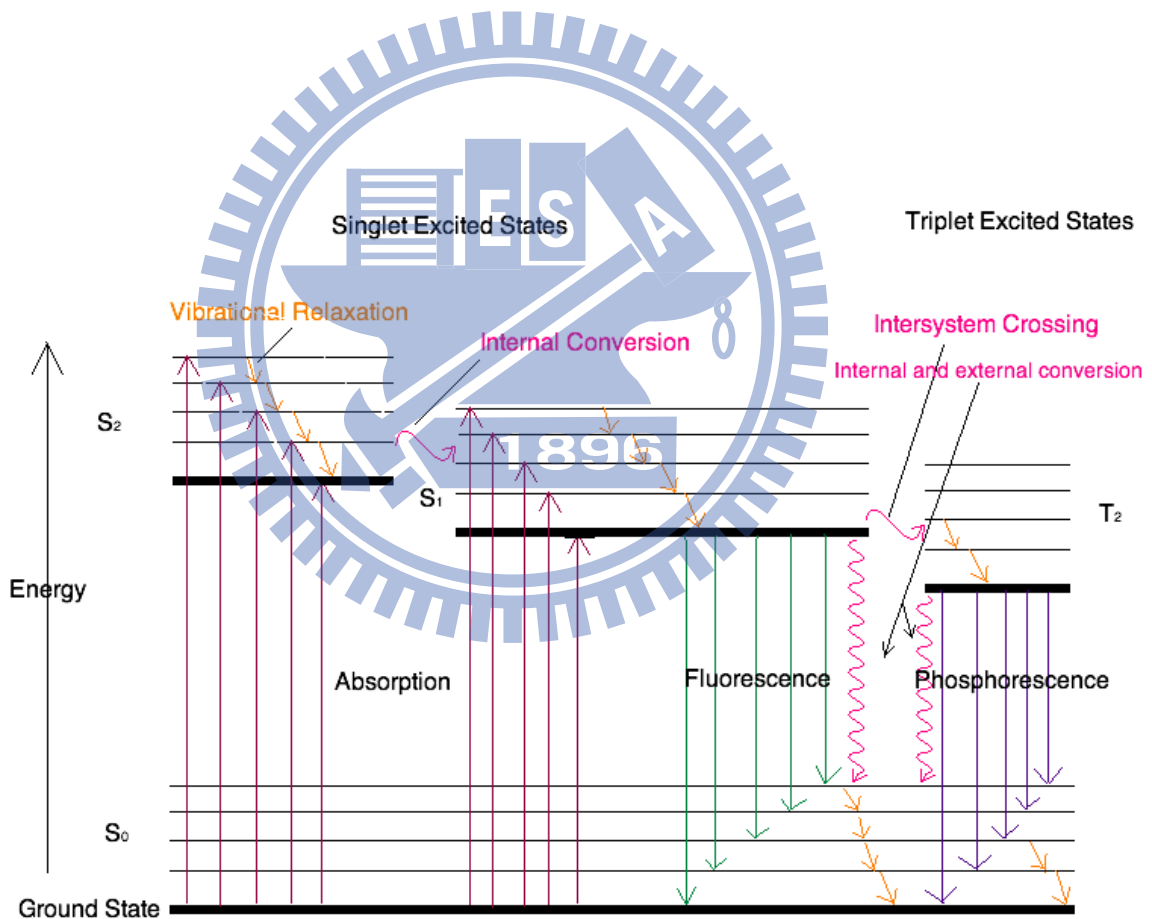


圖 34 Jablonski 能量路徑示意圖

## 2-2 有機發光材料的電激發光機制

有機發光二極體是利用電子與電洞再結合產生激子而發光，根據理論推測：

$$\left. \begin{aligned} |1,1\rangle &= \uparrow\uparrow \\ |1,0\rangle &= (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)/\sqrt{2} \\ |1,-1\rangle &= \downarrow\downarrow \end{aligned} \right\} s = 1 \quad (\text{triplet})$$

$$|0,0\rangle = (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)/\sqrt{2} \left. \right\} s = 0 \quad (\text{singlet})$$

三重態與單重態等兩種形式，而形成機率為 3 : 1。

不同於光激發光機制僅能躍遷至單重激發態再由系統間跨越至三重激發態，電激發光機制直接由載子再結合所產生的單重激發態與三單重激發態的比例為 1:3，所以使用小分子螢光材料時，能量用於發光的比率僅為全部的 25%，其餘 75% 的能量則在三重激發態如同前一節所提到的，電子因停留在三重激發態能階的時間較長，三重激發態的能量幾乎藉由非發光途徑耗失掉，故一般螢光材料的內部量子效率(internal quantum efficiency, IQE) 最高理論極限僅達 25%，為螢光材料的缺陷。

而三重態磷光體多由重金屬原子所組成的錯合物，利用重原子的自旋軌域耦合作用使單重態與三重態的能階相互混合，因而使原本無法放光的三重態能量可以磷光放光，如此一來，占 25% 的單重激發態以及占 75% 三重激發態皆能被利用在放光上，磷光材料的量子效率因而大幅提升。

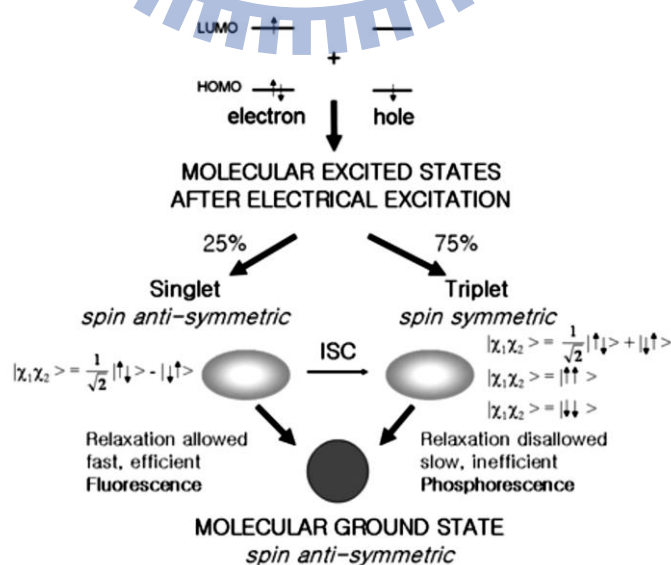


圖 35 電子、電洞再結合所產生的激發態

## 2-3 電激主客體摻雜系統發光機制

Kodak 的鄧青雲博士等人於 1989 年提出主客體摻雜發光系統 (guest-host doped emitter system) [5]，將少量的高效率的客體發光材料摻雜於主體發光材料中，藉由主體與客體之間的能量傳遞使客體發光，將可利用不同客體材料以調控光色並能提升元件發光效率。

主客體摻雜發光系統所使用的發光機制，有能量轉移 (energy transfer) 以及載子捕捉 (carrier trapping) 兩種模式。兩種模式通常是同時存在的，只是依照情況不同，某一機制將成為主要發光機制 [6]。

### 2-3-1 能量轉移 (energy transfer)

能量轉移的機制亦可分為輻射能量轉移和非輻射能量轉移兩種。其中，非輻射能量轉移主要又分為 Förster 能量轉移及 Dexter energy transfer 兩種方式。

輻射能量轉移其中包含放射與再吸收兩步驟，其能量轉移速率與主體發光的量子效率、光路徑上客體濃度、客體在主體放光波長的莫爾吸收度等有關，此機制會造成量子效率下降，並非主要發光機制，便不再贅述。

以下將說明主客體摻雜發光系統的主要為三種模式——Förster energy transfer 與 Dexter energy transfer 兩種能量轉移方式、以及下一小節所介紹的載子捕捉 (carrier trapping)：

#### (1) Förster 能量轉移 (Förster resonance energy transfer, fluorescence resonance energy transfer, FRET) [46]

Förster 能量轉移亦被稱為共振能量傳遞，是兩個發光材料——受激發主體與客體對之間的非輻射能量轉移現象。當主體材料由最低激發態衰退回基態時，因為分子間偶極-偶極 (dipole-dipole) 作用，主體經由強烈的庫倫靜電力傳遞能量至客體材料，使之由基態躍遷至激發態。

此能量傳遞現象對於分子間距離有相當高的相關性，發生作用所適合的分子距離為數奈米到數百奈米，但仍比起須經由能帶重疊的傳遞機制要長。其中 FRET 的效率與主客體之間距離成 6 次方反比，表示為：

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

$R_0$  定義為 Förster distance， $r$  為主客體之間的距離， $R_0$  可表示為：

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

其中，

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

為主體發光頻譜以及客體吸收頻譜經由歸一化(normalized)之後的重疊面，如圖 37 表示。

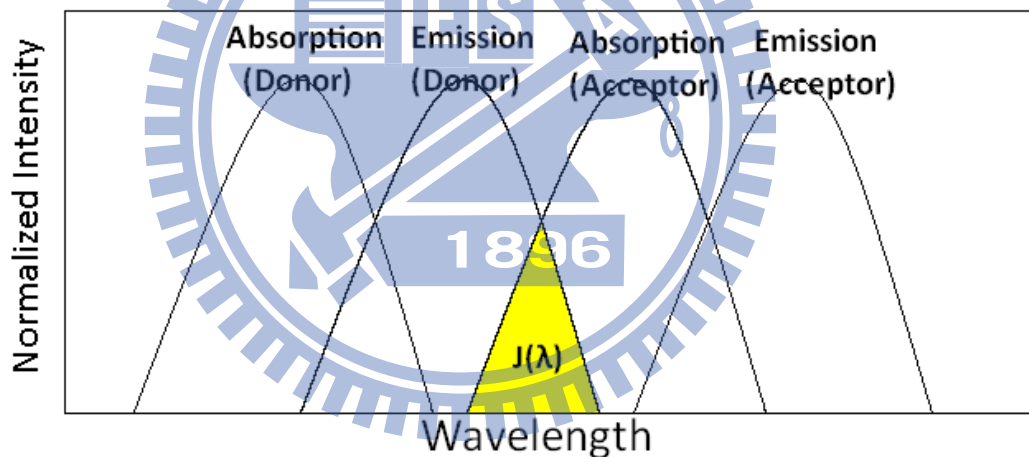


圖 36 重疊頻譜積分  $J(\lambda)$ 。

$Q_0$ ：主體的量子產率

$\kappa$ ：位相因子(orientation factor)

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

$\theta_{DA}$ ：主體客體之間躍遷偶極矩的夾角。

$\theta_D$ ：主體躍遷偶極矩與 $r$ 的夾角。

$\theta_A$ ：客體躍遷偶極矩與 $r$ 的夾角。

$\epsilon_A$ ：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。

因此 Förster 能量轉移的效率主要受到影響的因素有：

- 主體與客體之間的距離。
- 主體發光頻譜與客體的吸收頻譜重疊度。
- 在頻譜重疊區域內客體的莫爾吸收係數。
- 主體的量子產率。
- 主體發光的偶極矩與客體吸收的偶極矩之間的相對方向。

而為遵循泡立不相容原理，Förster 能量傳遞可以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上，下面兩式  $D$  與  $A$  分別指 Donor 以及 Acceptor，T 與 S 表為三重態以及單重態，\*符號意指激發態：

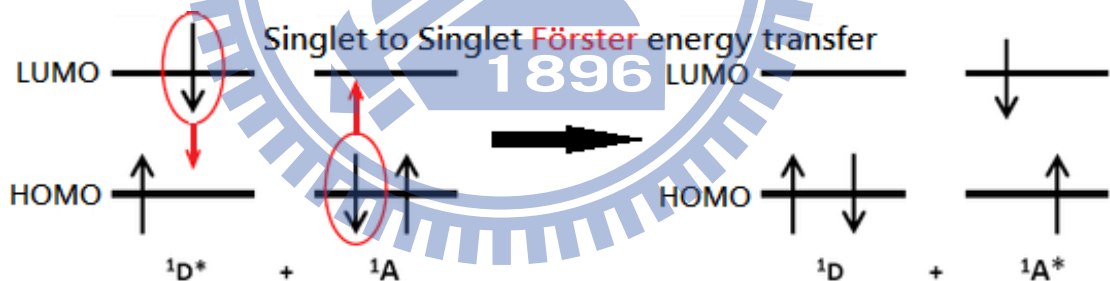


圖 37 Förster 能量轉移示意圖

(2) Dexter 能量轉移(Dexter energy transfer, short-range, collisional or exchange energy transfer) [47]

Dexter 能量轉移是主體與客體對藉由電子交換方式來傳遞能量，但因為需要重疊的電子軌域，因此能量傳遞方式所需的距離要比 FRET 短，適合 Dexter 能量轉移的分子距離須為 10 至 15 Å，這樣的距離近乎相當於分子間碰撞的距離，故因此在學術上 Dexter 能量轉移亦常被稱呼為碰撞式能量轉移(collisional energy transfer)。

由下式的Dexter能量轉移效率常數 $k_{Dexter}$ 可以得知，Dexter能量轉移與分子間的距離成指數關係，當距離增加時能量轉移的難度成非常陡峭的衰退，因此Dexter能量轉移僅能發生於較短的分子距離：

$$k_{Dexter} = K J \exp\left(\frac{-2R_{DA}}{L}\right)$$

其中，

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

為主體發光頻譜以及客體吸收頻譜經由歸一化(normalized)的重疊面。

而，

$$K = [h / (2\pi)] P^2$$

$h$  : 普朗克常數， $h = 6.626068 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg / s}$

$P$  : 為實驗結果關係值。

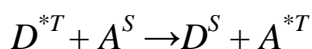
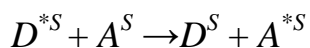
$R_{DA}$  : 為Donor與Acceptor之間的距離。

$L$  : 兩者凡得瓦半徑(van der Waals radius)的相加總合。

$\epsilon_A$  : 客體的莫爾吸光係數(Extinction Coefficient)。

$f_D$  : 主體的發光頻譜。

Dexter能量轉移的電子轉移時須遵Wigner-Witmer 選擇定律(Spin conservation rule, Wigner-Witmer selection rule)——也就是在激發態的原子或分子和其他基態或激發態的原子或分子彼此之間在電子能量轉移時，系統的總自旋量子數應維持不變，這意味著Dexter energy transfer 僅允許電子交換發生在單重態—單重態(singlet-singlet)或是三重態—三重態(triplet- triplet)：



Dexter能量轉移如圖39所示。



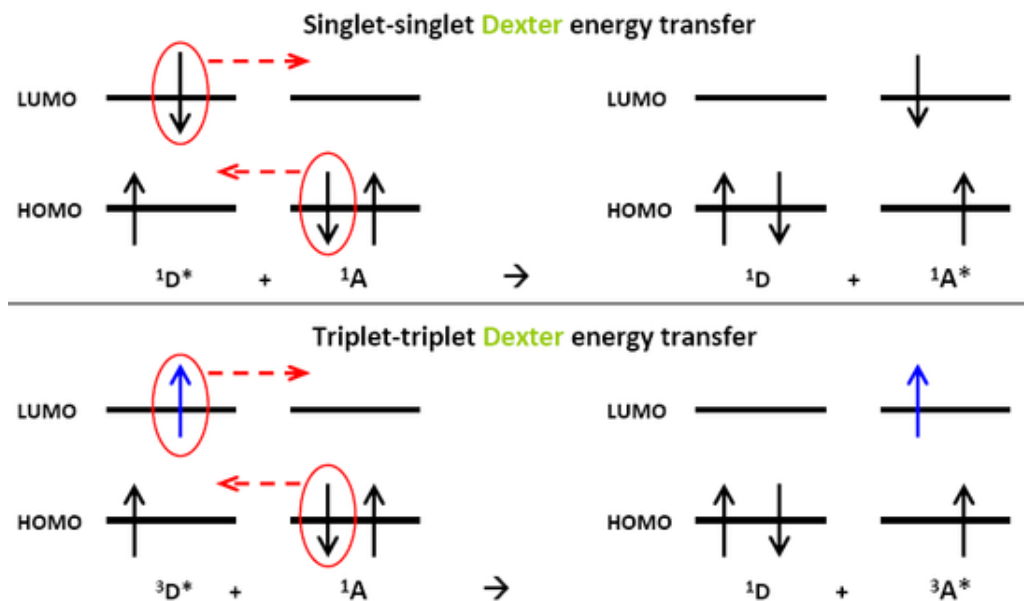


圖 38 Dexter 能量轉移示意圖

另外一提的是，在主客體摻雜發光系統內，亦會遭遇到 Dexter 能量轉移機制的另一種電子轉移結果——三重態—三重態湮滅(triplet-triplet annihilation, TTA)：

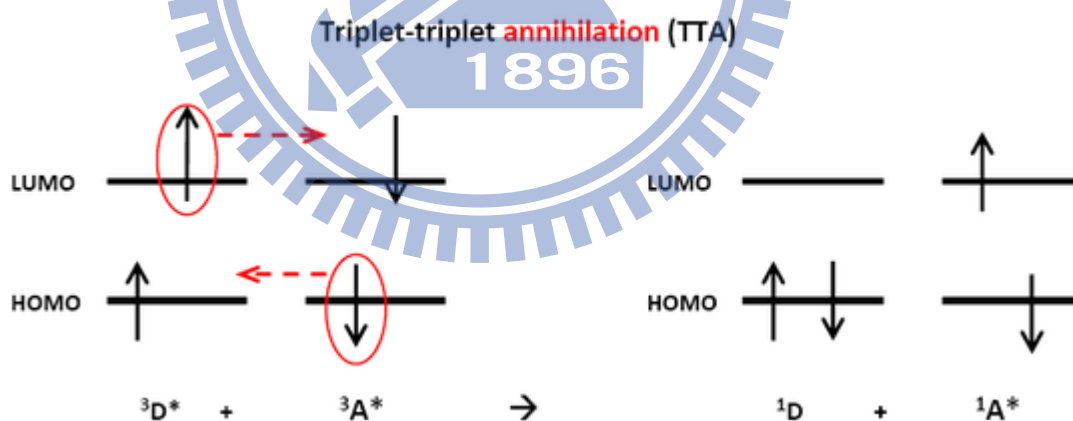


圖 39 Dexter 能量轉移三重態—三重態湮滅示意圖

因為一般來說  $S_0$  至  $T_1$  之間的能隙較  $S_1$  與  $T_1$  之間的能隙大，意味著如果兩個三重激發態互相接觸，將可能發生電子轉移使其中一分子鈍化回基態，而另一分子得到能量再激發至較高能量的單重激發態，這將會影響元件的發光效率，因此此種 Dexter 能量轉移是需要被避免的。

根據上述兩種主客體摻雜發光系統能量轉移的機制，於 1998 年，

Princeton 大學的 Baldo 與 Forrest 團隊，發現三重態磷光可於室溫下被利用後 [48]，便研究使用以磷光為客體的元件，因主體的單重激發態與三重激發態皆可以分別藉由 Förster 與 Dexter 兩種能量轉移方式傳遞到磷光客體的單重激發態與三重激發態中，客體的單重激發態的能量再經由系統間跨越轉換到三重激發態，進而發出磷光，可以內部量子效率達到 100 % [7] [49]。

接著 Baldo 團隊於 2000 年 [50]，更進一步為了改善螢光材料所製成的元件天生具有 75 % 激子能量將損失的缺點，開發出螢光材料搭配磷光材料，製成的雙客體磷光敏化螢光元件，如下圖能量傳遞路徑所示意，當主體材料受到能量激發躍遷至單重激發態或三重激發態上，首先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，而另外主體三重激發態上的電子則藉由 Dexter 能量傳遞到磷光敏化劑的三重激發態上，其中磷光敏化劑的單重激發態上的電子亦會經由系統間跨越轉移到自身的三重激發態，最後磷光敏化劑的單重激發態與三重激發態再以 Förster 能量轉移進入螢光客體的單重激發態，使得經由磷光敏化的螢光元件原本內部效率上限由 25% 提升至趨近 100%，突破單一螢光元件的效率限制。

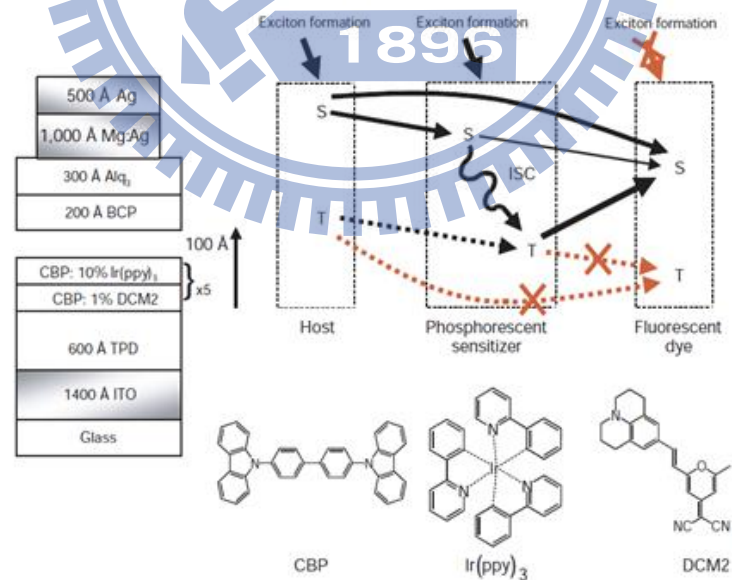


圖 40 Baldo 團隊於 2000 年發表之磷光敏化螢光元件結構與能量傳遞路徑示意圖（實線為 Förster 能量傳遞、虛線為 Dexter 能量傳遞，X 記號為能量損失的路徑[50]。

### 2-3-2 載子捕捉(carrier trapping)

載子捕捉為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-exciton, 意指電子電洞對是在同一個分子內, 且能階會略為改變, 如圖 42 所示), 進而激發客體材料來放光。

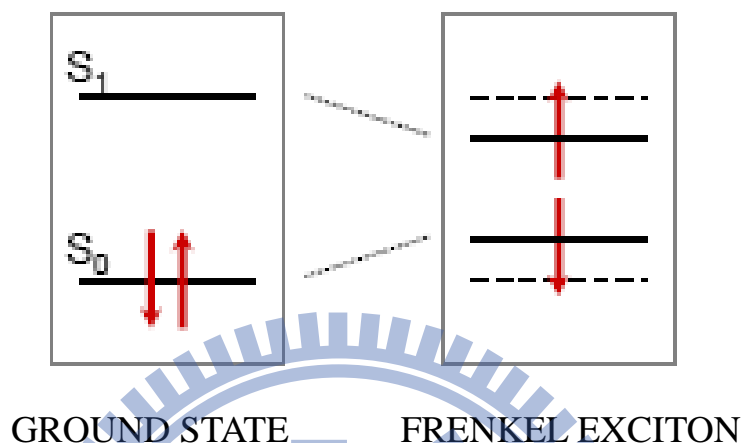


圖 41 Frenkel-exciton 的能階示意圖

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 HOMO 與 LUMO 能階皆被包覆在主體材料的 HOMO 與 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客體材料放光。但倘若客體材料的 HOMO 或 LUMO 能階只有其中一個包含在主體材料的 HOMO 與 LUMO 能階內, 則需參考客體材料的 Frenkel 激子是否處於較低的能態, 如是則會傾向於形成客體材料激發放光, 如不是則傾向於形成主客體材料間的電子電洞對而致不利放光。

## 2-4 有機發光電化學元件結構

有機發光電化學元件結構屬於單層元件，為類似三明治之結構，多用於高分子有機電激發光元件，但亦用作於有機發光電化學元件中，只有一層內含有發光材料等物質的薄膜主動層，夾於陰陽兩極之間。當元件加以順偏電壓時，主動層之分子受到電場作用生成 n 型與 p 型而產生電子電洞對造成電激發光。在一般傳統有機電激發光元件中，陽極通常採用高功函數材料如透明良導體氧化銦錫(Indium Tin Oxide, ITO)，而陰極則是利用本身容易放出電子而降低操作起始電壓的低功函數金屬如：鋁、銻、鎂、鈣等金屬，但在有機發光電化學元件中則因為 p-i-n 接面現象的離子是經由發光層材料氧化還原反應產生，且 p-i-n 接面可幫助載子注入，於是乎相對較不要求金屬電極功函數的匹配。

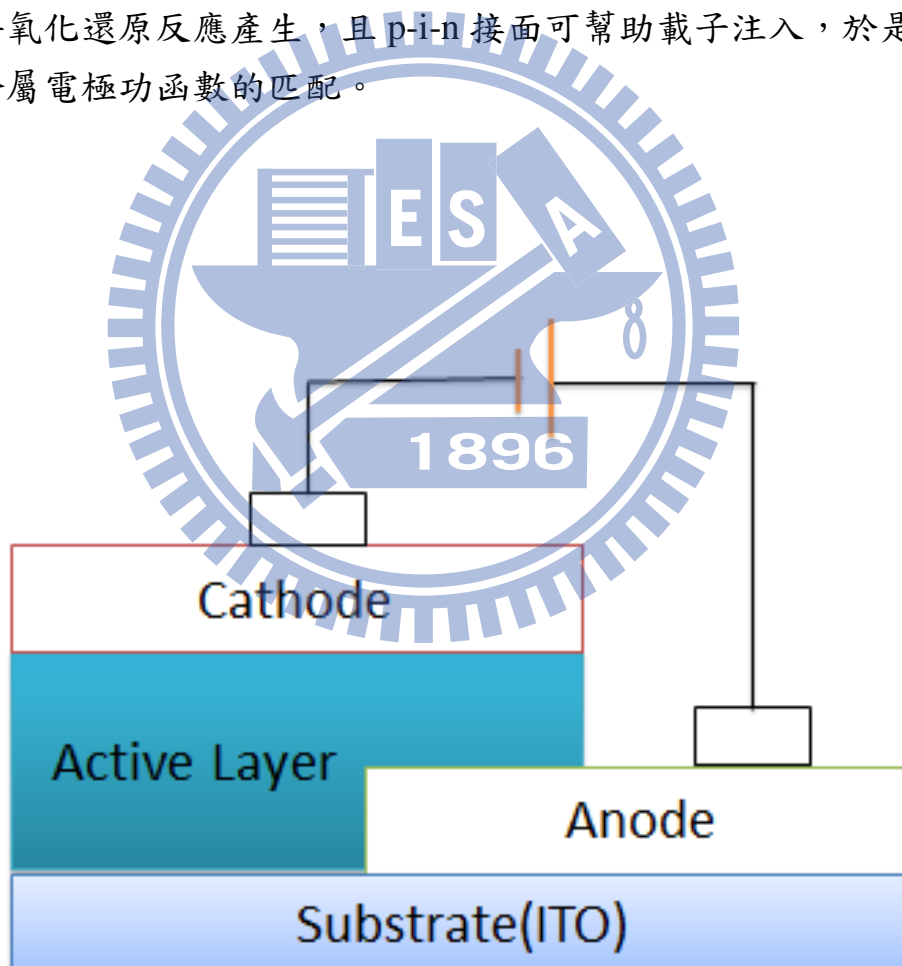


圖 42 有機發光電化學元件各層結構圖

## 2-5 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左右。常理而論，於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)兩大類。

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

### 2-5-1 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所形成的空乏區。不過有機半導體沒有 p-n 接面，因此沒有類似空乏區的空間電荷。

空間電荷限制電流機制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，移動速度低於注入速度，導致載子累積於金屬電極與有機材料的界面上，由於累積會產生電場排斥其後注入的載子，且當自由電荷累積過多時可能會擴散回到電極，因此會影響元件電流。空間電荷限制電流機制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 43 有機元件空間電荷限制電流示意圖



### 2-5-2 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，因為能障的厚度薄，以量子力學角度來解析，由於電子在微觀環境中具備波粒二相性，因此就由薛丁格波動方程可推演出當能障的厚度在奈米量級的物理厚度下，電子物質波是有一直接透射能障注入到有機層內。

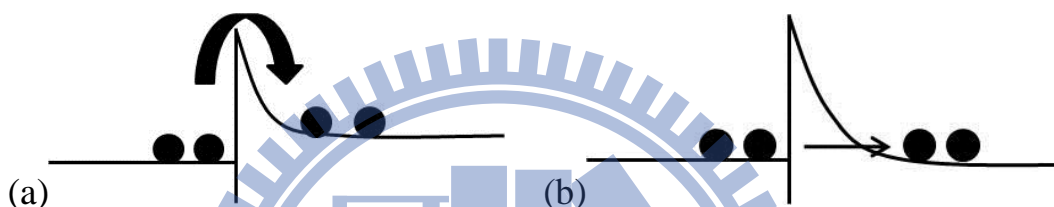


圖 44 注入電荷限制電流示意圖，(a)熱注入(b)穿隧注入

### 2-6 有機發光電化學元件發光原理

目前學術界對於有機發光電化學元件有兩種發光原理的架構 [51]：主要由 Q. Pei 等人所主張的電化學架構(Electrochemical model) [52] [53]和 J.C. deMell 等人所支持的電動力學架構(Electrodynamics model) [54] [55]，這兩種架構都各有各的證據佐證，因此其實際的原理尚無定論。

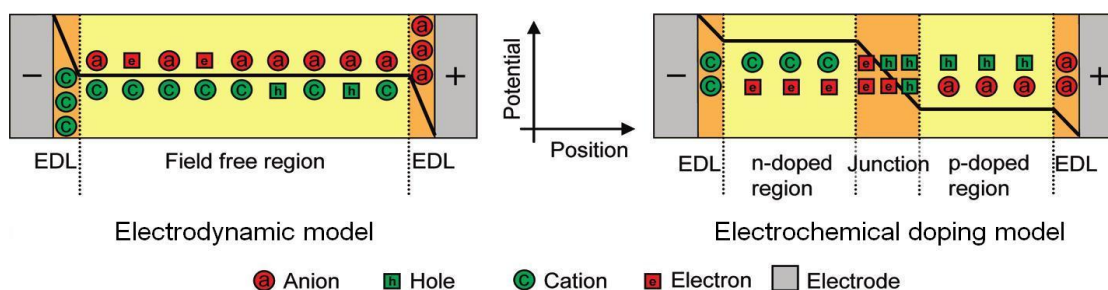


圖 45 兩種架構的電位變化示意圖 [56]

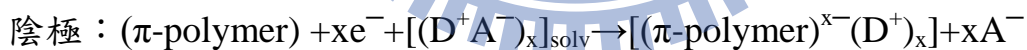
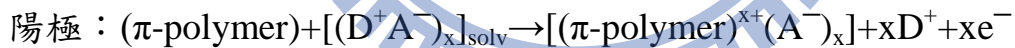


此兩種架構對於元件內電位抱持著不同的預測，由圖 46 所示，兩圖皆顯示當元件施予電壓驅動後靠近電極的區域會因陰陽離子的累積形成一層薄膜以促進載子的注入；但是，兩種架構在主動層中間的電位推論就不相同，電化學架構的中間會因為兩側摻雜區的接觸而產生高電位差，電動力學架構就僅全為正負離子互相抵償的自由場區。

### 2-6-1 電化學架構(Electrochemical model)

在適當電壓驅動下，電洞與電子的注入會造成靠近電極附近的有機材料作氧化與還原反應，而發光材料與鹽類分子會解離出正負離子並分別往相異電性的電極移動去補償已氧化或還原的分子，上述現象會在電極附近漸漸累積並形成如 p 型摻雜和 n 型摻雜的區域，此摻雜區域會使得主動層與電極間形成歐姆接觸而降低載子注入的能障，因此促進了電子和電洞的注入；p 型與 n 型摻雜區間在初始會由主動層邊境漸漸往相對方向擴大，而此擴大的速度會依照不同載子的注入速度與不同離子的移動速度有相當的關係，當兩種區間靠近接觸時，會在該介面處形成絕緣摻雜交界，而電子與電洞會在該處做再複合並發光，其再複合區會因兩區間擴大速度的差異而會偏向某一邊電極 [52]，如下圖發光原理示意圖所示。

以下兩式為在不同電極附近的反應式[57]：



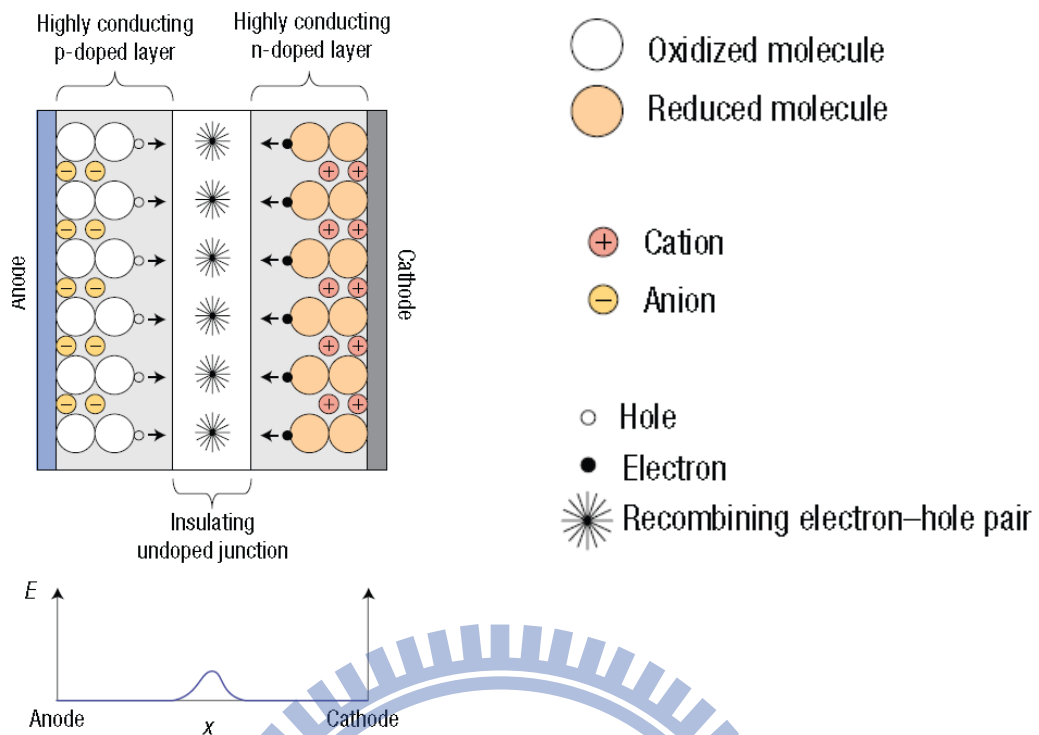


圖 46 電化學架構以及電場示意圖 [58]

Q. Pei 等人對於電化學架構提出佐證 [59]，下圖為 Q. Pei 等人利用光學顯微成像，觀察到有機發光電化學元件主動層中在電激發光時，在電極附近累積形成如 p 型摻雜和 n 型摻雜的區域，並且在載子介面處形成絕緣摻雜交界：

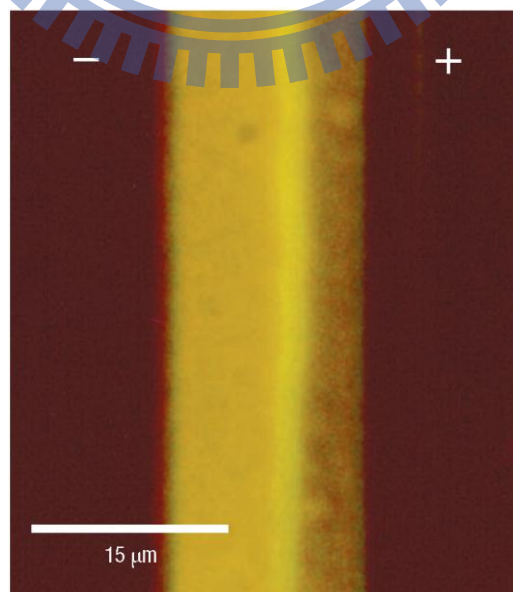


圖 47 有機電化學元件光學顯微影像 [59]

## 2-6-2 電動力學架構(Electrodynamic model)

當施予驅動電壓時，離子電荷會漂移且做些微的重新分布使得在陰極和陽極上分別累積的陽離子和陰離子，離子的飄移運動會直到整個主動層內的區塊也達到一個穩定的狀態並變成一個自由場區，同時足夠高的離子累積在靠近電極附近將造成該區域的電場大幅提升，因此主動層與電極界面的電位能會下降使得載子的注入變得容易，而注入的電子與電洞將會飄移至內部的自由場區並再複合發光 [58]。

J. C. deMell 團隊以及 J. D. Slinker 等人則對於電動力學架構提出支持與佐證，他們對元件以定電壓電激發至少一小時後，以移頻電子顯微鏡 (frequency-shift electric force microscopy, FSEFM) 量測元件內位置與電場的關係圖發現位於電極附近電場確實有較高的現象，並不如電化學架構所推測電場將在主動層中間、載子復合的介面處有產生較大電場的結果，而是符合電動力學架構所預測與電極接面的兩側電場較大、而發光層中間為離子抵償的自由場區，零電位變化的形式：

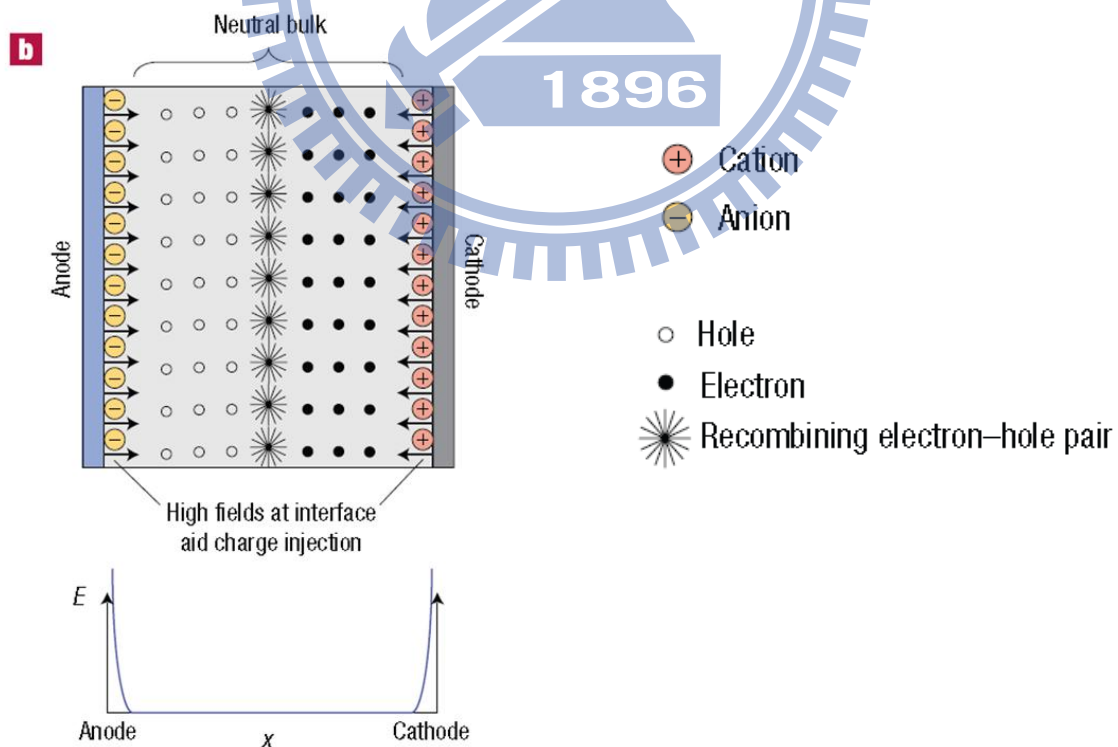


圖 48 電動力學架構以及電場示意圖 [58]

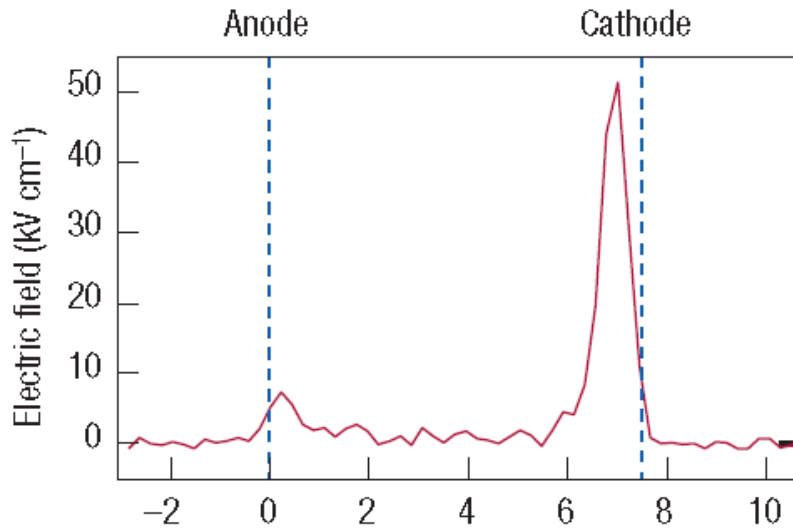


圖 49 元件之移頻電子顯微鏡(frequency-shift electric force microscopy, FSEFM)掃描圖[58]

2-7 有機發光元件的效率

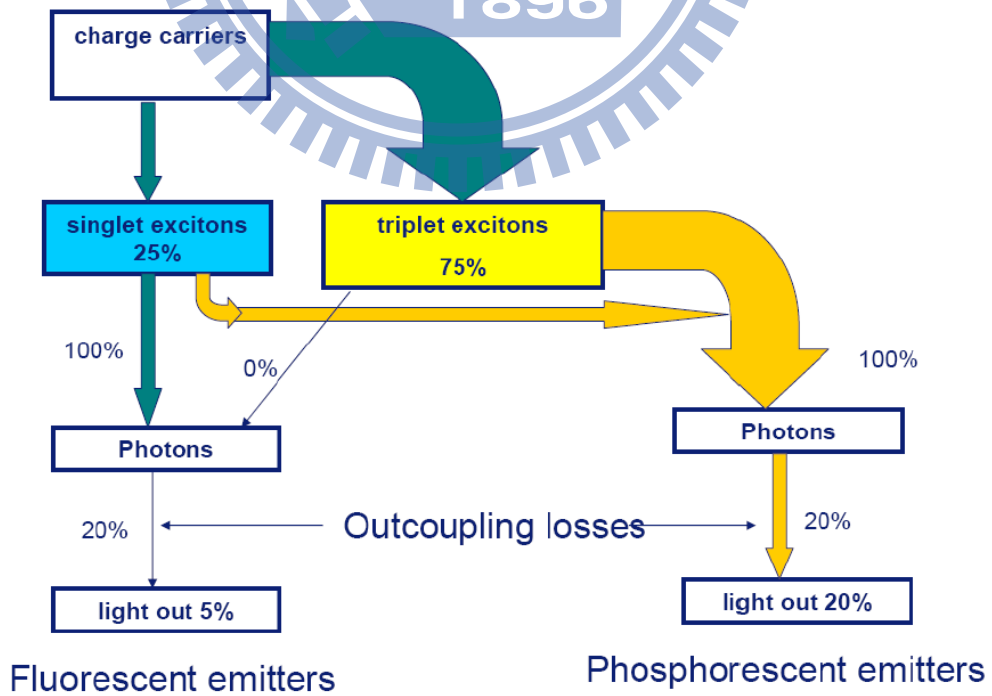


圖 50 有機發光元件理論外部量子效率示意圖

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：

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

其中，

$$\alpha = \frac{1}{2n^2}$$

$N$  為反射率， $\alpha$  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：

$$\eta_{iqe} = \gamma \times \eta_{ex} \times \varphi_{pl}$$

則為元件的內部量子效率。

$\gamma$ ：載子復合的機率，在電子與電洞注入平衡的情況下可假設為 100%。

$\eta_{ex}$ ：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%。

$\varphi_{pl}$ ：材料的量子產率。

## 2-8 發光元件亮度與效率計量

### 2-8-1 發光元件亮度表示

#### (1) 光通量(Luminous flux, $\Phi_v$ )

光通量是一種表示光的強度的單位，單位為流明(Lumen, lm)，光通量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：

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

$\Phi(\lambda)$ ：為輻射通量。

$V(\lambda)$ ：為人眼光感靈敏度的頻譜。

$K$ ：人眼感知靈敏度的係數，數值為 683，單位為 lm/W。

## (2) 光強度(Luminous intensity, $I_v$ )

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(Candela, cd)。

## (3) 亮度(Luminance, $L_v$ )

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<sup>2</sup>)

### 2-8-2 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：

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

， $I_{\text{ph}}$ 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。

### 2-8-3 發光元件光通量效率

光通量效率(Luminous efficiency)是利用輸入電流與電壓值計算出輸入電能量，與光通量的比值：

$$\begin{aligned} \text{Luminous efficiency (lm/w)} &= \frac{\text{output lumen}}{\text{input electron power}} \\ &= \frac{\text{luminance}(\text{cd/m}^2) \times \text{device}(\text{m}^2) \times \text{sr}}{\text{input current}(\text{I}) \times \text{voltage}(\text{V})} \\ &= \frac{\text{candle}(\text{lm/sr}) \times \text{sr}}{\text{input watt}} \\ &= \frac{\text{lumen}(\text{lm})}{\text{watt}(\text{W})} \end{aligned}$$

因為光通量是人眼感受到的光強度，因此在超越人眼的可見光波段之外，譬如紅外光，光通量效率因此不具有有效的意義。

### 2-8-4 發光元件外部量子效率

外部量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)為元件所發射出之光子數與注入之電子數之比率，也就是發光元件將電子轉換成光子之效率：

$$\begin{aligned}
 \text{External Quantum Efficiency}(\eta) &= \frac{\text{number of output photon}}{\text{number of input electron}} \\
 &= \frac{\left( \frac{\text{output photon power}}{\text{energy of photon}} \right)}{\left( \frac{\text{input current}}{\text{charge of electron}} \right)} \\
 &= \frac{W \left( \text{joule/sec} \right) / \text{photo energy} \left( \text{joule/number of photon} \right)}{I \left( \text{coulomb/sec} \right) / \text{electron charge} \left( \text{coulomb/number of electron} \right)}
 \end{aligned}$$

### 2-8-5 發光元件能量效率

輻射效率，或稱為能量轉換效率(energy conversion efficiency)為純粹輸入電能量以及輸出輻射能量的比值，表示為 mW/W：

$$\begin{aligned}
 \text{External Conversion Efficiency} \left( \frac{\text{mW}}{\text{W}} \right) &= \frac{\text{output photon power}(W)}{\text{input watt}(W)} \\
 &= \frac{\sum(1240/\text{light wavelength})(eV) \times 1.6 \times 10^{-19}}{\text{input current}(I) \times \text{voltage}(V)}
 \end{aligned}$$

## 第三章 實驗構想與製程步驟及儀器簡介

### 3-1 研究動機與實驗構想

誠如第一章導言所論述，有機紅外光發光元件在廣泛的領域都有可期的學術性應用以及商用發展，實值得期待，但不諱言的是有機紅外光發光元件仍有多方面是迫切需要突破的。

綜觀目前有機元件在紅外光的發展現況，傳統多層結構的有機發光二極體元件(OLEDs)的外部量子效率最高普遍估於百分之三上下，唯多層結構因製程繁瑣、以及製程設備的需求等因素，往往不論在學術研究或商業應用上仍帶予阻礙；換言之，若可接受效率並進行生產與商業應用，仍須付出可觀成本代價：包含為了構築多層結構，造成過冗的製程所需之耗能、耗時與人力需求、龐大的設備花費以及冗餘的製程相對帶來的良率風險等支出，是其不利因子。

新興的紅外光有機發光電化學元件(LECs)則因精簡的單層元件構造，意味著擁有製程步驟的簡化、成本與良率風險的降低等優勢，故敝人相信倘若使用 LECs 元件結構，將可改善傳統紅外光 OLEDs 於製程上的缺點，並拉近有機紅外光發光元件在學術與商業應用間的距離。

但追溯所有有機發光電化學元件於紅外光領域的文獻發展，遂可發現所有的相關文獻對於 LECs 在紅外光的發展有著仍未被突破的效率障礙——文獻紀錄最高僅達 0.075% 低外部量子效率的缺點（此缺陷直至敝人與何健成學長在蘇海清老師帶領下所完成之研究於 2011 年發表於期刊上才有所突破，即為本論文研究主題其中之一）。因此使用 LECs 結構、並有效突破紅外光 LECs 效率極低落問題，便成為本研究的基礎出發點。

對於元件結構的處理，單層的 LECs 其元件主發光層採用主客體摻雜系統、與磷光敏化系統系統。如同第二章內說明，主客體摻雜系統除了可以減少客體材料的自我猝熄，並可以促進載子傳遞、及利於載子平衡的調控、大幅降低紅外光發光材料的需求耗用等多項優點；而磷光敏化系統能在摻雜中更能給予主客體能量轉移的路徑優化，因此可預期使用主客體摻雜系統與磷光敏化系統能提供元件特性的改善與效率提升，故本論文三大研究

主題的元件皆定調使用主客體摻雜系統協同磷光敏化系統製作。

在發光材料的選擇方面，客體材料使用商業紅外光雷射染料為紅外光發光材料，紅外光雷射染料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，且商用材料亦有取得方便與材料穩定等優點，因此客體發光材料定調採商用材料。在本論文三項研究主題中將分別用到三種不同紅外光雷射染料做為紅外光發光材料。在主體材料選擇方面，期望具有良好的載子平衡、高效率、以及為了能達到良好的主客體能量轉移因此需要考量到發光頻譜與客體材料的吸收頻譜重疊度，最後選擇磷光材料  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$  做為主體材料協助能量傳遞，同時  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$  的材料立體結構亦能達到空間阻隔防止客體材料猝熄。關於材料的介紹在下一節將分別進行更進一步說明。

本研究期望以有機發光電化學元件的結構，並使用主客體摻雜系統協同磷光敏化系統原理，於謹慎選擇主體與客體發光材料的採用之下，在三項研究主題中，分別達到不同波段的高純度紅外光光色、並皆擁有高效率突破的紅外光有機發光電化學元件。

## 3-2 製程設備簡介

### (1) 超音波震洗槽

超音波震洗槽運作原理是利用槽內清水以超每秒 43KHz 的振動傳導，在水中產生真空的細微空洞，或稱之為孔蝕效應(cavitations)。當真空空洞互相撞擊時，瞬間所釋放的能量，能高達相當於約攝氏 5000 度以及約 10000 磅吋的壓力，藉由吸引與剝脫的作用，將可消除附著在清洗物上的污垢與油脂。

### (2) 紫外線臭氧清洗機

紫外線臭氧洗淨技術屬於不需要任何溶劑或媒介的乾式清洗，藉由 254nm 波長的紫外線照射以達到洗淨玻璃基板的光清洗、以及對表面浸潤性改變的光改變兩種作用：

- (a) 表面紫外光清洗：利用紫外光照射、以及腔內的氧分子經紫外光照射分解為氧原子而後與另一氧分子結合生成的臭氧，對清洗物上的有機污染分子，如光阻劑、油脂、清潔劑殘留等，引起光敏氧化分解，去除掉附著於物體表面上的有機污染分子，即達到洗淨的效果。
- (b) 表面紫外光改質：在紫外光照射將有機污染物分解的同時，紫外光也會使清洗物的有機表層化學結構斷開，進而與氧氣受照射分解的產生氧原子結合，變換成具有高度親水性的官能基，如-OH，-CHO，-COOH，提高表面的浸潤性，使後續的旋轉塗佈能更均勻的分布，也提升 ITO 功函數使得驅動元件時的電洞注入更加容易。

### (3) 旋轉塗佈機

旋轉塗佈機是常見用於溶液薄膜製程的機台，此法也具備製作成本低的商業優勢，操作原理是藉旋轉軸心載台提供真空，讓安置的基板穩定地吸附於上，再利用載台高而穩定的轉速帶動基板，使基板上的待塗佈溶液因離心力而往基板外圍擴散塗佈，形成一厚度均勻之薄膜。其中，待塗佈溶液的黏滯係數、濃度、以及表面張力、機台設定旋轉速度與旋轉時間，皆影響成膜厚度。



#### (4) 真空蒸鍍機

由蒸鍍腔體、及一組提供蒸鍍所需之真空度的真空系統所組成，真空系統包含各級真空泵、閥門及壓力計。在蒸鍍腔體內，基板元件欲鍍面朝下，利用支撐器具置放於腔體內上方，正下方則有蒸鍍源被裝載於一只由耐高溫、且高阻質的導電材料製成的坩堝內，在本實驗中，坩堝使用以鎢製成的鎢舟，操作時，兩端接上直流電源，以穩定的低電壓（1~2 V）和高電流（60~70 A）通過坩堝，坩堝會因電阻效應產生高熱，使得坩堝內的蒸鍍源被加熱，直到接近蒸鍍源的熔點附近，此時蒸鍍源的蒸發能力將非常強，產生蒸鍍源蒸氣，因為初期產生的蒸氣不穩定會造成蒸鍍速率不均，影響蒸鍍成果的良莠，所以在蒸氣產生初期會在被鍍物與蒸鍍源之間闔蓋遮蔽器，待穩定後再使被蒸發出來的蒸鍍源原子附著沉積於上方的欲鍍物，達到蒸鍍的效果。

本實驗室真空蒸鍍機之真空系統的第一級泵為機械泵，壓力範圍在一大氣壓至  $10^{-3}$  torr；第二級泵為擴散泵，壓力範圍在  $10^{-3}$  torr 至  $10^{-9}$  torr。操作時首先利用機械泵將腔體壓力抽氣至  $5 \times 10^{-2}$  Torr 以下，再使用擴散泵，原理利用高分子量高速運動之蒸氣分子，經由碰撞將動量轉移至待抽氣體，使待抽氣體得到較高動量，而排往較高壓力之區域，因此可將壓力抽至  $1 \times 10^{-5}$  Torr，此過程中加入液態氮可凝結待抽氣體分子使其容易被蒸氣分子包覆，利用擴散幫浦抽出，使腔體內壓力下降到低於  $6 \times 10^{-6}$  Torr，達到可蒸鍍金屬電極的環境條件。

#### (5) 超低水氧手套箱

因為有機電激發光元件材料、以及低功函數的陰極金屬材料因活性高，容易因為大氣中的水氣及氧氣作用，而造成元件量測特性的不穩定與隨時間的衰退，所以在製作元件時以及之後的保存與量測，必須盡可能將元件安置於超低水氧的環境中，以確保元件特性的正確性。



### 3-3 元件製作流程



以下將詳細介紹各步驟：

#### (1) ITO 玻璃基板裁切

將 ITO 玻璃裁切成長寬各為 2 cm 的正方形，以符合後續製程中儀器規畫好的所需規格；並於 ITO 玻璃基板的不導電玻璃面角落以鑽石筆刻劃出必要的字樣，以便於後續製程與紀錄的辨識。

#### (2) ITO 玻璃基板清洗

- I. 以介面活性劑 Tergitol NP-10 沾溼乾淨棉花棒與 ITO 玻璃基板，用棉花棒仔細且小心刷去 ITO 玻璃兩面上的污漬，刷完再以去離子水 DI Water 沖洗掉污漬與殘留的介面活性劑，後用氮氣噴槍吹乾，重複以上動作直至肉眼看不見任何污染存在。
- II. 準備好五個乾淨的以玻璃隔板分隔之震洗壺，並裝入介面活性劑、去離子水、電子級丙酮兩壺和甲醇，且確保所有的液面高度在清洗期間皆能使 ITO 玻璃完全浸泡於其中。
- III. 將刷洗完畢的 ITO 玻璃基板傾斜置入於裝有介面活性劑的震洗壺的玻璃隔間裡，為促髒污易於剝離且確保震洗過程中產生的雜質不會再次附著在 ITO 上，確保 ITO 玻璃基板微傾斜且 ITO 面朝下，並蓋上防塵蓋，將震洗壺置入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. 將已依序經三次不同溶液震洗完成的 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，便可確保拿起時無任何甲醇或溶液痕跡殘留，進而防止 ITO 玻璃因潮濕而再吸附操作環境中之微塵等。
- VII. 夾起之基板迅速置於紫外光臭氧(UV-Ozone)清洗機上，ITO 面朝上面對紫外線燈管，闔上並照射三十分鐘。

### (3) PEDOT:PSS 成膜與退火

將定量調配好的 PEDOT:PSS 溶液利用孔徑為 0.2 $\mu\text{m}$  的尼龍(Nylon)過濾頭過濾後，置於乾淨且不透光之樣品瓶內；再將紫外線臭氧清洗處理過後的 ITO 拿出，確認表面無微粒，若有微粒則以氮氣噴槍清除，但非必要時盡量避免使用氮氣噴槍，置放於旋轉塗佈機的軸心轉台上並以真空吸附。將 PEDOT:PSS 均勻塗滿整個 ITO 面，以每分鐘四千轉的速度，用旋轉塗佈的方式，持續一分鐘，將 PEDOT:PSS 平整塗佈於經過上述步驟清潔完成的 ITO 玻璃之上。成膜後小心放置於僅開放小空隙的加蓋培養皿中用以防塵，並放於已預熱 150 $^{\circ}\text{C}$  的加熱平台上退火 30 分鐘，去除殘餘溶劑。30 分鐘後，將培養皿從加熱平台上移除，降溫 45 至 60 分鐘達穩定的室溫。

### (4) 主動層成膜與退火

在前一步驟的期間，先調配好主動層所需之溶液；將調配好的主動層材料的溶液，迅速均勻滴上主動層材料後馬上啟動旋轉塗佈，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。上完主動層後須在元件一角使用溶劑擦拭，使部分 ITO 面露出作為基板陽極接觸點。成膜後之成品，再置入去水氧手套箱中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

實驗室設計之遮罩可在裁切好符合規格的玻璃上一次蒸鍍最多 64 個電極數量，每個不連續之電極區域皆可視為一個獨立運作之元件，每個

電極的大小為 $1\text{ mm}^2$ ，將成膜後的元件置於蒸鍍電極的遮罩上，使之只露出欲鍍區面，鎢舟上放置銀錠亦同時置入蒸鍍機中，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 $1\times 10^{-2}$  Torr，再以擴散泵細抽至壓力 $6\times 10^{-6}$  Torr，當腔體抽至達到蒸鍍標準的高度真空時，以適當穩定的輸出電流加熱鎢舟產生高熱以融解並氣化銀錠，蒸鍍前先不抽離擋板預鍍五秒，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，穩定地操控鍍率對欲鍍區面蒸鍍十秒，鍍上平坦且均勻的電極薄膜，並結束蒸鍍程序便完成一片最多能有64顆元件的基板。



圖 51 蒸鍍用金屬遮罩

## 3-4 量測系統建構與量測步驟

### 3-4-1 量測系統建構

#### (1) Agilent 4155C

十分精準的桌上型參數分析儀，可達約  $10^{-14}$ A 及  $10^{-7}$ V 的量測解析度，直覺觸控式螢幕介面操作，且內含 Desktop EasyEXPERT 軟體，可透過 PC 圖形介面操控儀器應用測試開發。而 4511C 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。

#### (2) Ocean Optics USB2000<sup>+</sup>

USB2000<sup>+</sup> 微型光纖光譜儀是由一個強大的 2-MHz 模數 (A/D) 轉換器、可程式編輯模塊，一個 2048 像素 CCD 陣列探測器以及一個高速 USB2.0 接頭所組成，可提供高達 0.35nm 的辨別率 (FWHM)。當 USB2000<sup>+</sup> 通過 USB2.0 接頭與電腦連接後，將可以每毫秒截取並儲存一幅完整的光譜圖像至電腦儲存設備中，其內部矽基板 CCD 硬體光譜理論量測範圍依量測靈敏度不同極限可達 1200 nm，而軟體則限制最高至於 895 nm。

#### (3) Ocean Optics USB4000<sup>+</sup>

USB4000<sup>+</sup> 微型光纖光譜儀同樣是由一個強大的 2-MHz 模數 (A/D) 轉換器、可程式編輯模塊，但採用 3648 像素 CCD 陣列探測器以及一個高速 USB2.0 接頭所組成，可提供最高 0.1nm 的辨別率 (FWHM)。當 USB4000<sup>+</sup> 通過 USB2.0 接頭與電腦連接後，將可以每毫秒截取並儲存一幅完整的光譜圖像至電腦儲存設備中，雖與 Ocean Optics USB2000<sup>+</sup> 同為矽基板 CCD 陣列探測器，但其軟體設計極限最高可延伸至於 1100 nm，因此於光譜波長必要時後須更換使用 USB4000<sup>+</sup> 微型光纖光譜儀。

#### (4) Photodiode (光電二極體檢測器)

光檢測器為一種能將光的信號轉換為電信號的半導體元件。光檢測器有兩個重要參數。其中安裝光電二極體檢測器及光纖頭的平台是實驗室自行設計，量測平台放置在超低水氧手套箱環境中，整個量測過程都在去水氧之氮氣環境中完成。

#### (5) Agilent 82357B USB GPIB Card

可直接由電腦利用 USB 傳輸裝置連結並輔助控制 Agilent 4155C 的裝置。

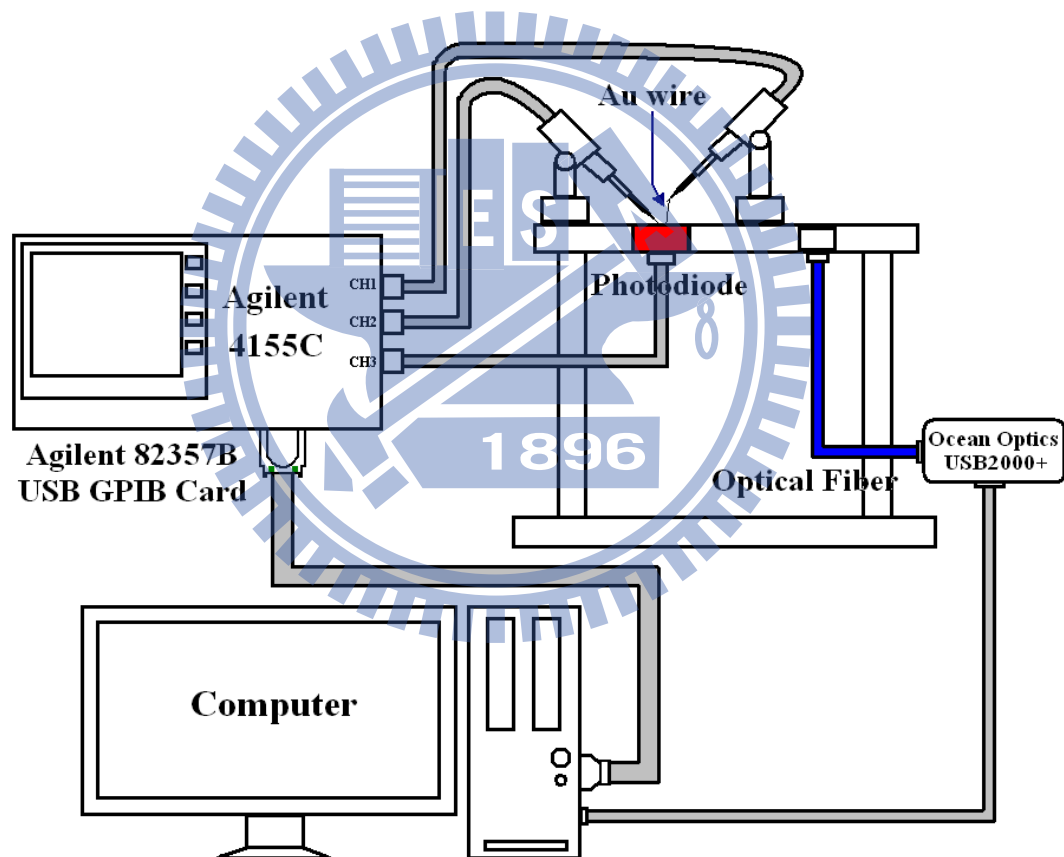


圖 52 元件量測平台整體儀器架構圖



### 3-4-2 元件量測步驟

#### 3-4-2-1 元件電激發光頻譜量測

元件的電激發光頻譜量測以及電性與效率量測步驟，皆須在超低水氧環境手套箱中進行。

將已蒸鍍上陰極金屬、完成元件製作的基板，因元件以下方光模式發光，故以元件正面材料面朝上、背面發光玻璃面朝下的方式安置於量測平台上，其中，單一元件出光的  $1\text{mm}^2$  正方形範圍則必須要在光纖末端接收面的收光範圍內，如圖二。

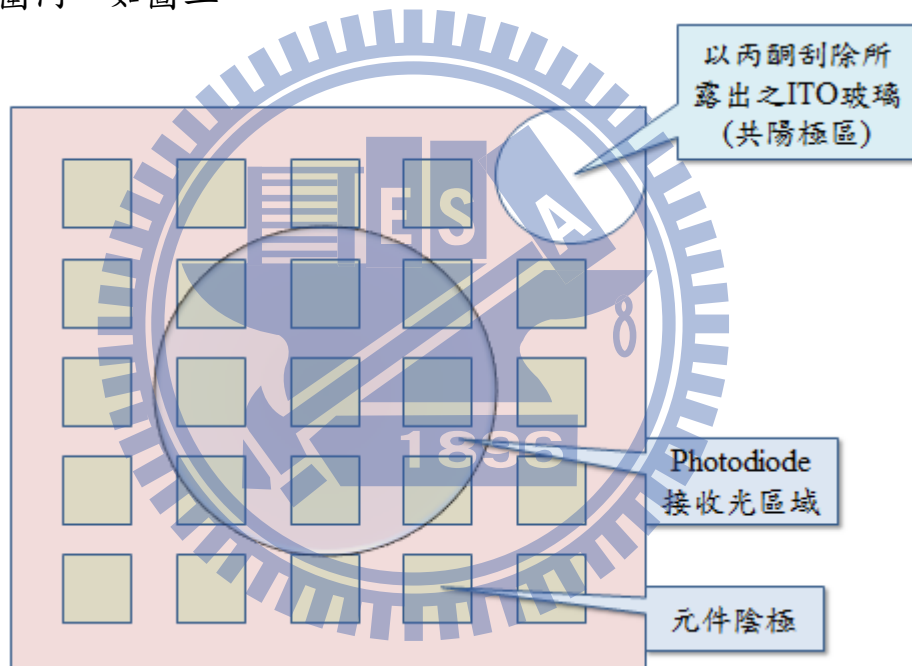


圖 53 元件表面電極位置圖

設定 Agilent 4155C 的 CH1 輸出為電壓訊號，CH2 設定為接地 (Ground) 如圖三。先選擇一未操作過的元件如上段敘述安置後，將 CH2 輸出端所連接之探針 (針尖為  $20\mu\text{m}$ ) 與元件之共陽極區域接觸，並稍微施加一些壓力，已確保元件陽極與探針有確實接觸，亦可固定元件位置，以維持量測時的穩定，再將 CH1 輸出端的探針頭與線徑為  $0.05\text{mm}$  的純金導線 (99.95%) 利用鐳錫焊接在一起，留下大約  $5\text{mm}$  的金線頭，以此金線之極細尖端視為



陰極端並與元件銀金屬陰極接觸，且僅需要輕輕碰觸即可，避免傷害電極面，於圖四示意。

最後蓋上遮蔽環境光源用途之金屬上蓋，並確認量測平台無任何外在光源影響，即可開始進行量測。

量測時經由電腦內的 Agilent Desktop EasyEXPER 程式透過 GPIB 卡來遙控 Agilent 4155C，並以固定驅動電壓輸出以驅動元件，同時以電腦控制 OOIBase32 程式與 Ocean Optical USB2000+ 紀錄頻譜變化，即可得到元件在固定驅動電壓下之頻譜。

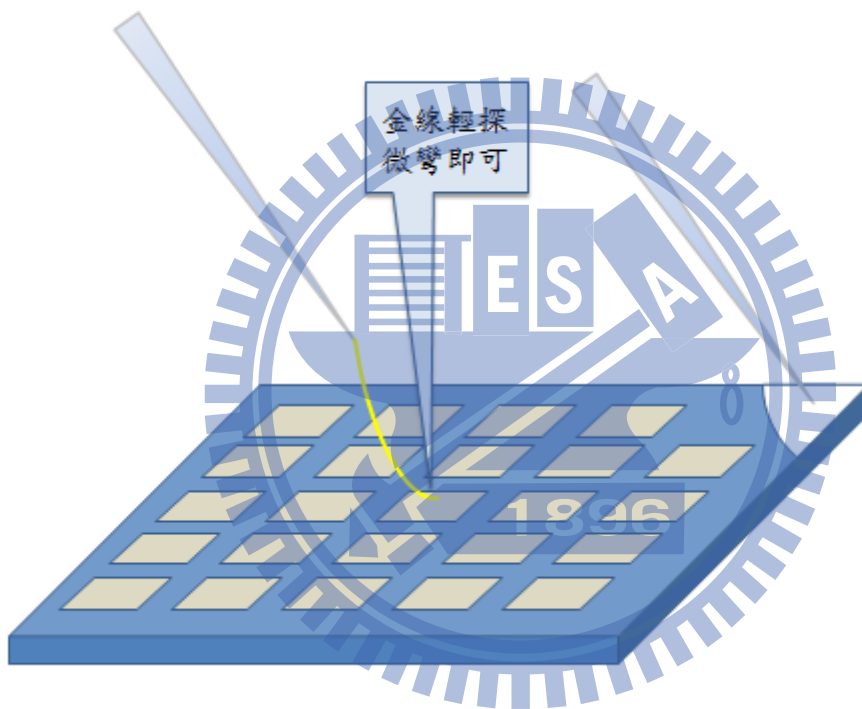


圖 54 元件量測時探針與金線接觸陰陽極示意圖

### 3-4-2-2 元件電性與效率量測

如同前述之元件電激發光頻譜量測流程操作，而將元件改安置於光電二極體檢測器的之收光範圍內，再以 Agilent Desktop EasyEXPER 程式操作 Agilent 4155C 以與元件電激發光頻譜量測相同條件之固定驅動電壓輸出，對元件做 10 小時至 24 小時不等之電激發光特性與電性量測。

完成元件電激發光頻譜與電性量測後便可使用電腦計算獲得效率變化，因效率的計算與頻譜有關，而元件的頻譜是會因載子注入隨時間改變而改變，所以經由上述量測方式得到的電流及光電流需分為每一固定時間為一段，並搭配上該段時間的頻譜做效率運算，因此會得隨不同時間之效率數據，再依時間順序依序接起則可得到一完整 10 小時至 24 小時不等的效率隨時間之數據變化。

### 3-4-2-3 元件光物理特性量測

元件主動層所使用之各材料於溶液中之光物理特性量測方法，是將單一主體或客體發光材料，在室溫底下以濃度為  $10^{-5}$  M 的條件溶於二氯甲烷或乙腈溶劑裡，並置於長寬各為一公分寬的石英製容槽裡，以光源激發並利用光電倍增管(Photomultiplier Tube, PMT)吸收量測。

而純主體發光材料的固態成膜元件光物理特性、以及相同於電激發光元件摻雜條件之主客體發光材料固態成膜元件的光物理特性，則是用相同於電激發光元件之主動層製作程序與摻雜條件，將混合均勻的溶液使用旋轉塗佈機，塗佈在一公分乘一點五公分面積之石英玻璃基板上，同樣使用光譜分析儀並利用立架安置並以 Xe 燈或 He-Cd 雷射光源激發並以光電倍增管 PMT 吸收進行量測。

純客體發光材料的固態成膜元件光物理特性量測，則因紅外光客體的吸收光區域並不適合以 Xe 燈或 He-Cd 雷射光源激發，且需要較高強度之激發光源，故不同於前段之固態成膜元件量測方式，另外再依不同客體紅外光材料之吸收光波段需求，以適當之 670 nm 紅光雷射光源、或者以自製簡易 850 nm 紅外光 LED 光源激發，再使用 USB4000<sup>+</sup> 微型光纖光譜儀進行量測。

### 3-5 實驗材料介紹

#### (1) Ag Cathode

使用低功函數的金屬做為電極，能助於一般有機元件內之電子能有效地注入主動層之最低未填滿軌域，常使用低功函數金屬有：鋁(4.3 eV)、鎂(3.7 eV)與鈣(2.9 eV)等，但多數低功函數之金屬往往同時具有高活性、且易與環境中之水氧起反應之缺點，故一般常會使用較低活性的金屬覆蓋於其表面，或是使用合金的方式製成陰極，但這些方法必然會造成製程上的複雜性。

對於 LEC 而言，陰極的功函數並非影響電子注入的主要條件，因此便可使用一般低活性的金屬，如金(5.1eV)、銀(4.26eV)等，在本實驗需求考量下，因此選用銀(4.26eV)做為電極。

#### (2) ITO Anode

在陽極的材料選擇上，除了應滿足導電性佳、化學與型態上的穩定、及其功函數需與有機材料的最高已填滿軌域能階匹配外，同時又由於本元件為下發光結構，其發光需經過陽極再穿透出元件，故陽極材料之選擇須考量具有透光性之導電層。因此在元件製程材料發展上，其演變從早期最先使用的氧化銻、氧化鋁而至目前的氧化銻錫，皆為具有透光性質的固態導電薄膜。

#### (3) PEDOT:PSS

PEDOT:PSS 為高分子聚合物、高透光性且導電率極高的水溶液，可根據不同的調配方式得到導電率不同之水溶液。該產品是由 PEDOT 和 PSS 兩種物質構成，PEDOT 是 EDOT (3,4-ethylenedioxythiophene) 的聚合物，而 PSS 為 poly(styrenesulfonate)，分子結構如圖 55 所示。

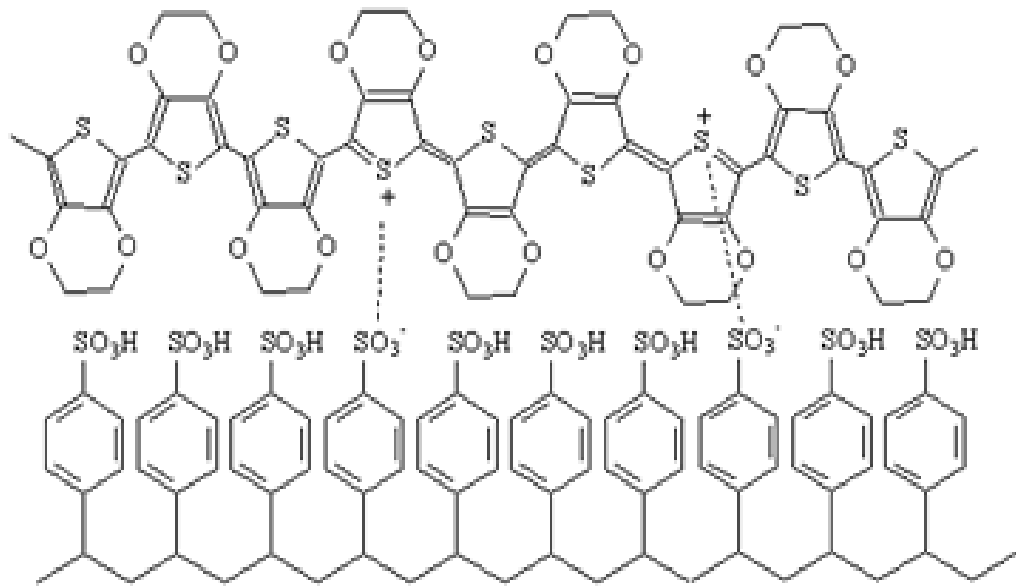


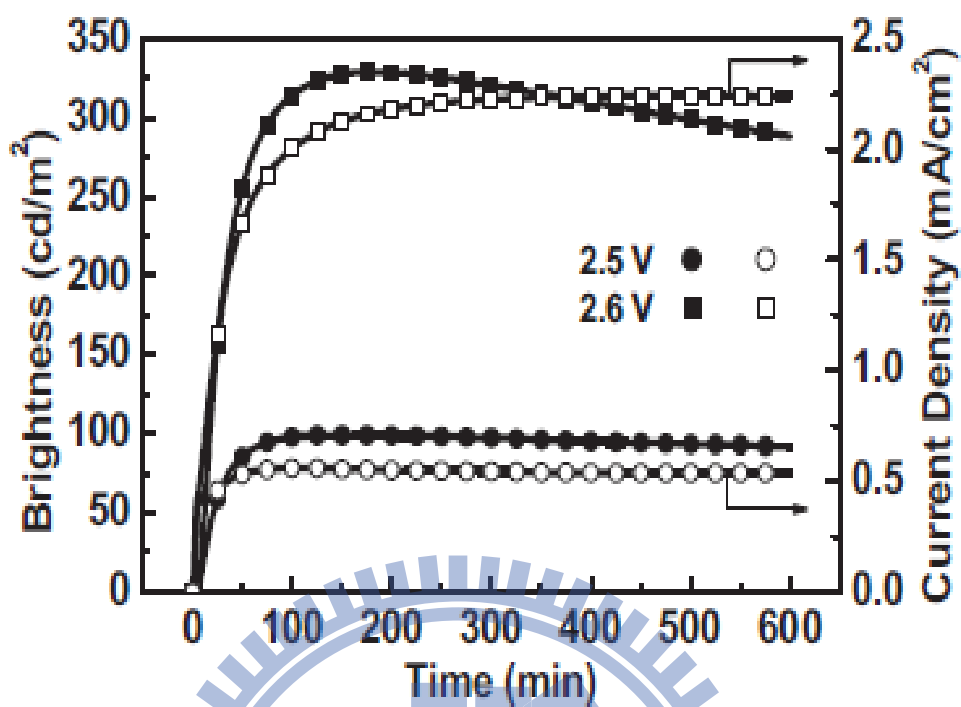
圖 55 PEDOT:PSS 分子結構

因 ITO 陽極屬於高功函數的導電層，與發光層的最高已填滿軌域之間會有相當大的能障，造成元件有較高的驅動電壓，因此將一層最高已填滿軌域恰介於陽極功函數和發光層最高已填滿軌域之間的 PEDOT:PSS 層填入，將可提高將電洞注入至發光層之最高已填滿軌域的效率，可使元件效率提升亦降低驅動電壓。另外塗佈 PEDOT:PSS 層之用途，也是因為多數 ITO 陽極的表面平整度較為不佳，若在其上方塗佈上 PEDOT:PSS 可助於表面平整，對主動層成膜有顯著的幫助，減少元件因主動層厚度不均而降低良率的可能性。

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

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，結構如圖 57，發光頻譜位於 593 nm，成膜的量子產率達到 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，一如圖 56 所示，製作成元件之  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$  外部量子效率可達 7.1%，能源效率可達  $22.6 \text{ lmW}^{-1}$  [60]。

(a)



(b)

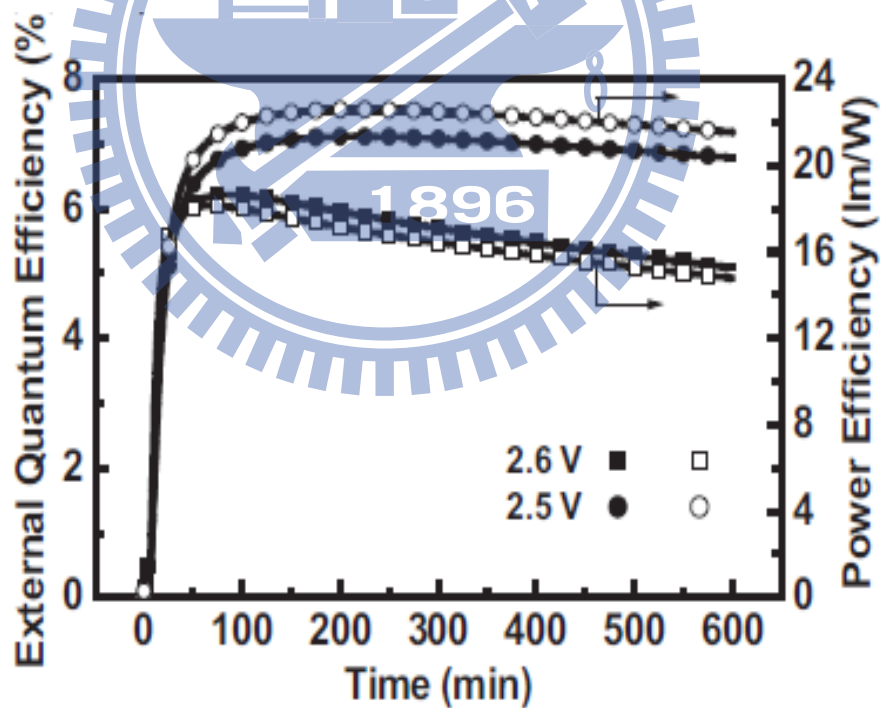


圖 56 [Ir(ppy)<sub>2</sub>(dasb)]<sup>+</sup>(PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>元件的(a)亮度及電流密度 (b)外部量子效率及能源效率[60]

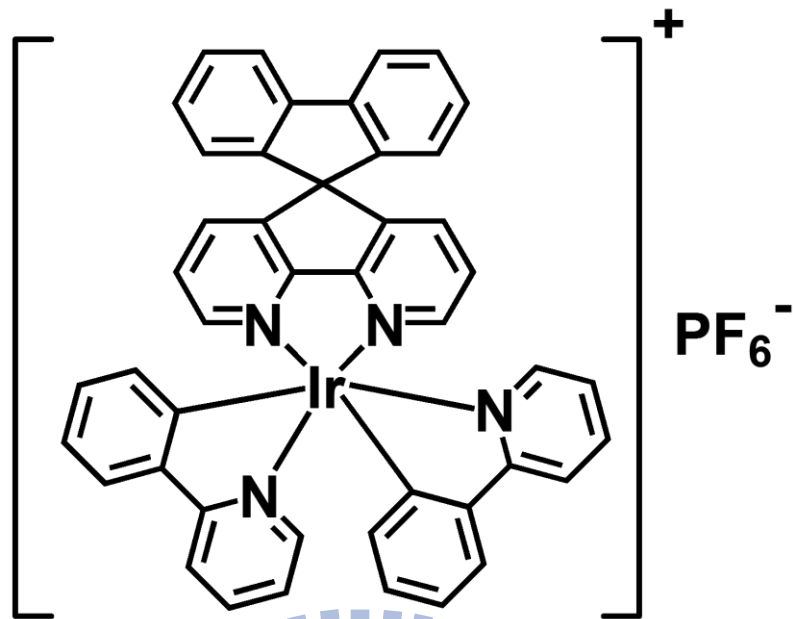


圖 57  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6^-)$  分子結構[60]

(5) **1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMIM<sup>+</sup>(PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>)**

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[61]。

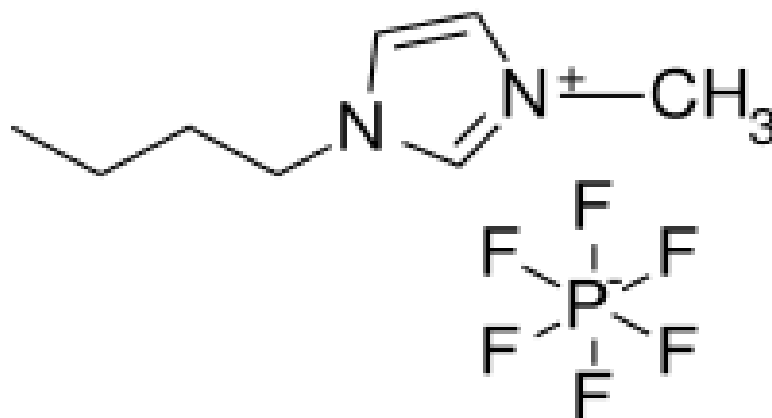


圖 58  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$  分子結構



(6) **3,3'-Diethylthiatricarbocyanine iodide (DTTCl)**

分子結構式如圖 59，吸收頻譜峰值約為 765 nm，光激發光頻譜峰值約為 780 nm 之近紅外光的雷射染料。

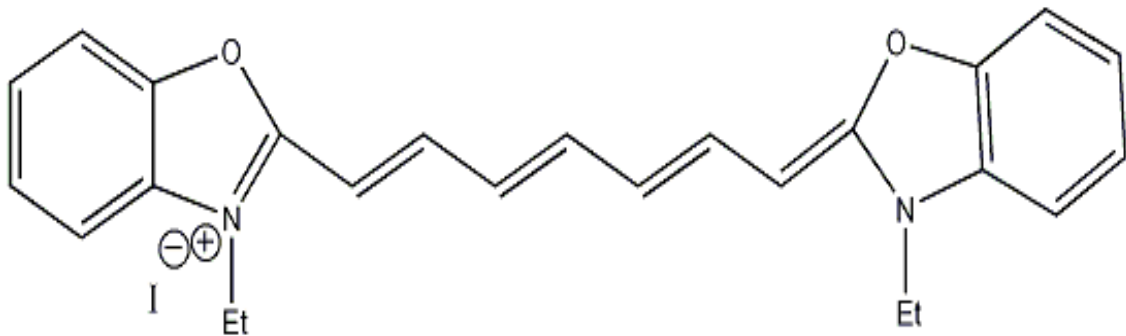


圖 59 DTTCl 分子結構

(7) **2-[2-[2-Chloro-3-[(1,3-dihydro-3,3-dimethyl-1-propyl-2H-indol-2-ylidene)ethylidene]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-3,3-dimethyl-1-propylindolium iodide (IR-780)**

分子結構式如圖 60，吸收頻譜峰值約為 765 nm，光激發光頻譜峰值約為 820 nm 之近紅外光的雷射染料。

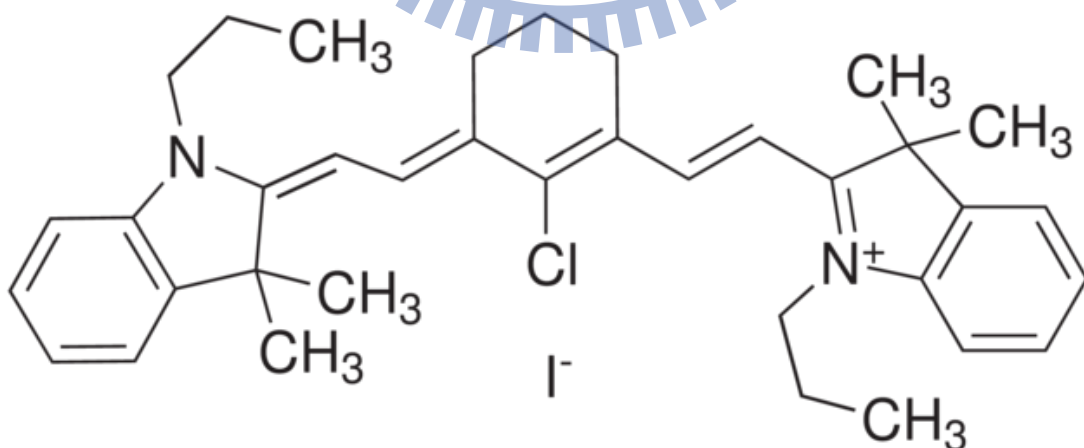
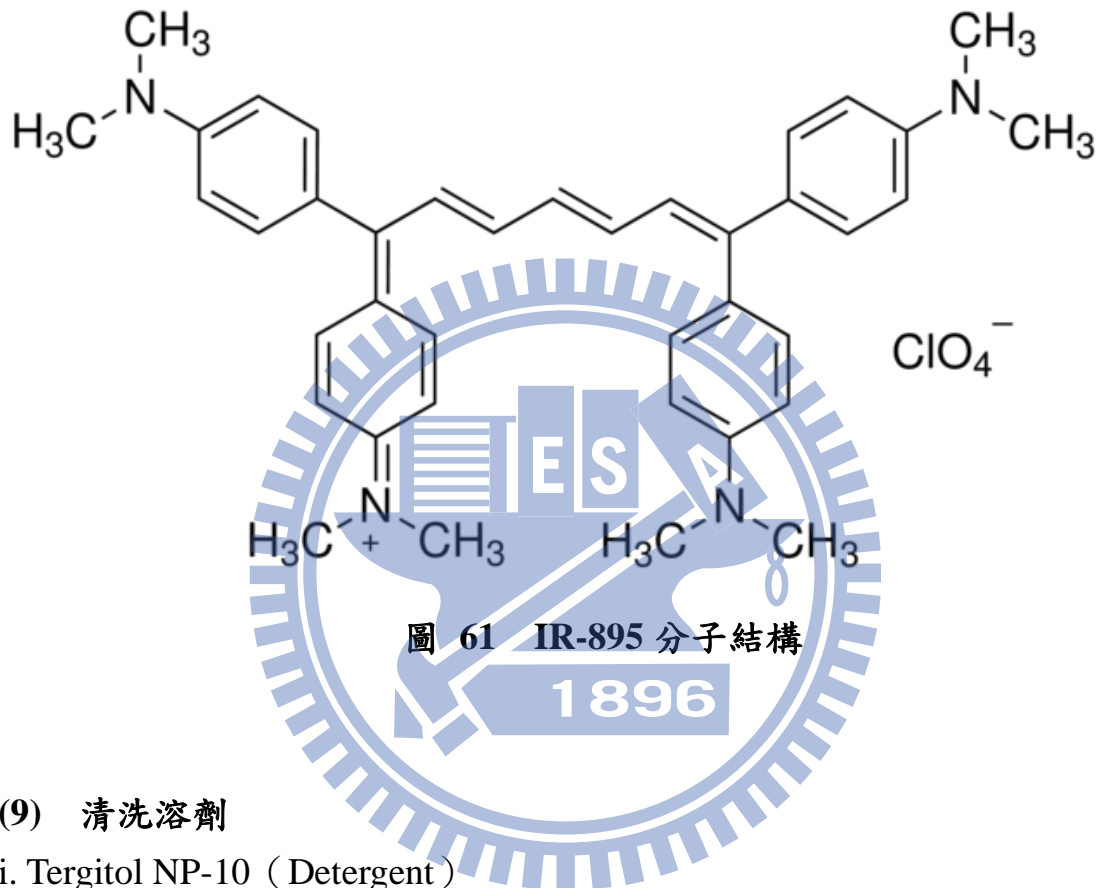


圖 60 IR-780 分子結構

(8)

**Dimethyl{4-[1,7,7-tris(4-dimethylaminophenyl)-2,4,6-heptatrienyldene]-2,5-cyclohexadien-1-ylidene}ammonium perchlorate (IR-895)**

分子結構式如圖 61，吸收頻譜峰值約為 890 nm，光激發光頻譜峰值約為 965 nm 之近紅外光的雷射染料。



(9) 清洗溶劑

i. Tergitol NP-10 (Detergent)

為介面活性劑，利用超音波震盪洗淨原理，配合介面活性劑特性，可初步清潔物體表面之髒污。

ii. 去離子水(DI Water)

去離子水為移除了鈉、鈣、鐵、銅等元素的陽離子以及氯、溴等元素的陰離子後的水。代表去離子水中除了  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{OH}^-$  外，不含有其他任何離子成分，但仍可能有一些有機物以非離子形態存在於其中。去離子水可通過離子交換分離等方式生產。用以清洗物體表面之有機溶劑或介面活性劑。

iii. 丙酮(Acetone)

丙酮也稱作二甲基酮，是最簡單的酮，為一種有特殊氣味的無色可

燃液體。在常溫下為無色透明液體，易揮發、易燃，有芳香氣味。是一種重要的揮發性有機溶劑，亦為實驗室常備的洗滌用溶劑。

iv. 甲醇(Methanol)

甲醇是一種有機化合物，是最簡單的醇類。甲醇質輕、揮發度高、無色、易燃及含有毒性。本實驗中利用其低沸點之特性，清除物體表面之水痕。



## 第四章 結果分析與討論

### 4-1 實驗一：

以單層主客體摻雜發光系統使用 DTTCI 為不同摻雜濃度客體之高效率近紅外光磷光敏化有機發光電化學元件製作與特性研究

#### 4-1-1 實驗設計

##### (1) 材料配置

###### ◎ 發光主動層：

- 主體有機發光材料：客體有機發光材料

i.  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^- : \text{DTTCI}$   
= 79.0 wt.% : 1.0 wt.%

ii.  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^- : \text{DTTCI}$   
= 78.8 wt.% : 1.2 wt.%

- 離子性鹽類

$\text{BMIM}^+(\text{PF}_6)^-$

= 20 wt.% (於不同主客體摻雜濃度的元件中皆然)

- 製程使用溶劑

$\text{CH}_3\text{CN}$

###### ◎ 電洞注入層：

poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)

##### (2) 元件結構

ITO/ PEDOT:PSS (30 nm)/主動發光層(200 nm)/銀(100 nm)，其示意圖如圖 17 所示。

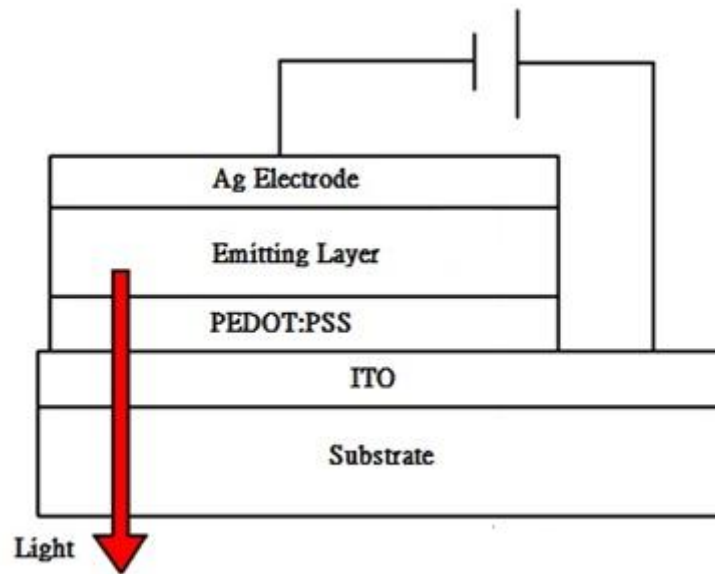


圖 62 元件結構示意圖

(3) 製程條件

- PEDOT:PSS 以旋轉塗佈機 4000 rpm 旋轉塗佈 60 sec，形成 30 nm 之膜厚
- PEDOT:PSS 隨後以 150 °C 退火 30 min
- EML 以旋轉塗佈機 3000 rpm 旋轉塗佈 60 sec，形成 200 nm 之膜厚
- EML 於水氧隔離環境中以 60 °C 退火 6 hr 以上

## 4-1-2 結果分析與討論

### 4-1-2-1 溶液光激發光頻譜討論

使用 CTMC  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$  為磷光主體、DTTCI 為螢光客體的討論中，在甲醇稀釋溶液( $10^{-5}$  M)裡，主體材料 CTMC  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$  的發光頻譜、以及客體材料 DTTCI 的吸收頻譜與放光頻譜所個別量測出來的結果表示在圖 63。

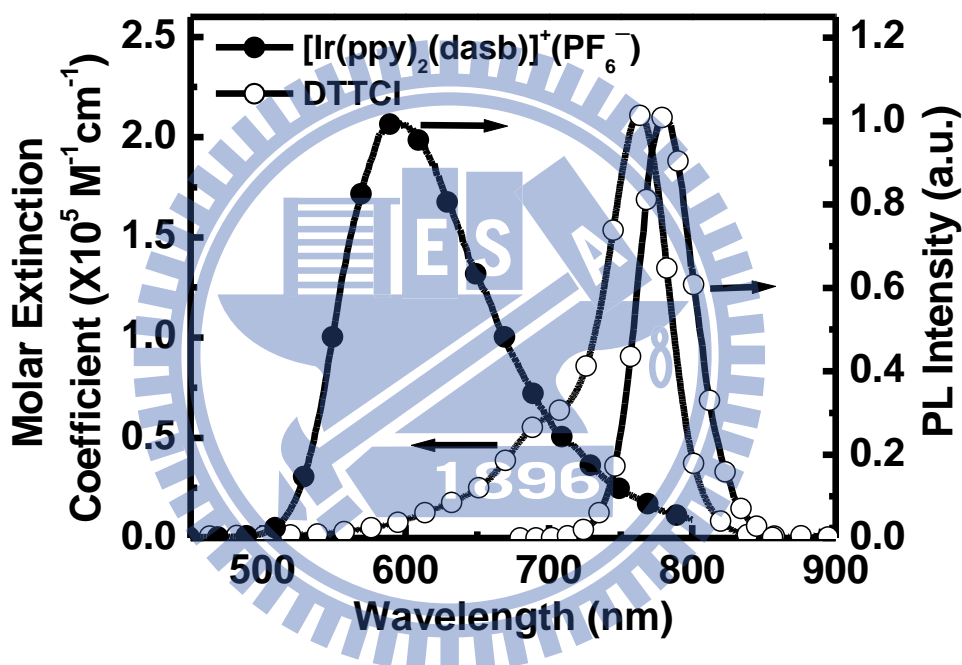


圖 63 在溶液中材料光激發光頻譜

於溶液中主體材料 CTMC 的光激發橘光磷光發光頻譜峰值位於 595 nm 左右，而客體材料 DTTCI 的吸收頻譜峰值則位於 765 nm 附近，客體的光激發紅外光螢光發光頻譜峰值坐落於 780 nm。

雖然由圖 63 可見，客體材料 DTTCI 的吸收頻譜並沒有完美地包覆主體發光頻譜的區塊，但是經過根據 Förster 的轉移效率計算式：

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

$R_0$  定義為 Förster distance， $r$  為主客體之間的距離，



$R_0$  可表示為：

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

其中，

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

，算式中客體 DTTCI 的莫爾吸光係數  $\epsilon_A(\lambda)$  拉高了 Förster distance 的值  $R_0$ ，這距離即意味著這是對 Förster 能量轉移具有相當的效率，有利於主客體之間的能量傳遞。因此，DTTCI 是相當適合做為近紅外光磷光敏化有機發光電化學元件的客體材料。

CTMC 主體材料  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$  就算是在主體製成的純膜在光激發之下也有相對於高的量子產率(約 0.32)，因為其化學結構有螺旋結構的 diazaspirobifluorene (dasb) 基團，對四周產生空間位障，預防材料在成膜元件裡的自我猝熄。而且，純主體成膜元件中的電激發外部量子效率(7.1 %)也達到接近於由光激發量子產率(約 0.32)再乘上元件透過 ITO 玻璃的正向出光效率(約 20 %)所計算出來的最高效率極限，能達到如此高的外部量子效率，是因為  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$  擁有相當優秀的載子平衡，使得電子與電洞兩者分別從陰極與陽極注入到主動層時，確保它們產生激子複合的位置是坐落於元件的中間，而能減少因複合區靠近電極產生的猝熄現象。所以良好的電性與效率使  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$  極為適合做為本實驗近紅外光磷光敏化有機發光電化學元件的主體材料。

#### 4-1-2-2 固態元件光激發光頻譜討論

圖 64 為各摻雜濃度之固態成膜元件的光激發光頻譜，皆為主體  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$ ，摻入 20 wt.% 的鹽類  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6)^-$  輔助載子傳輸，再摻雜入不同濃度的客體 DTTCI 所製成的固態薄膜元件。

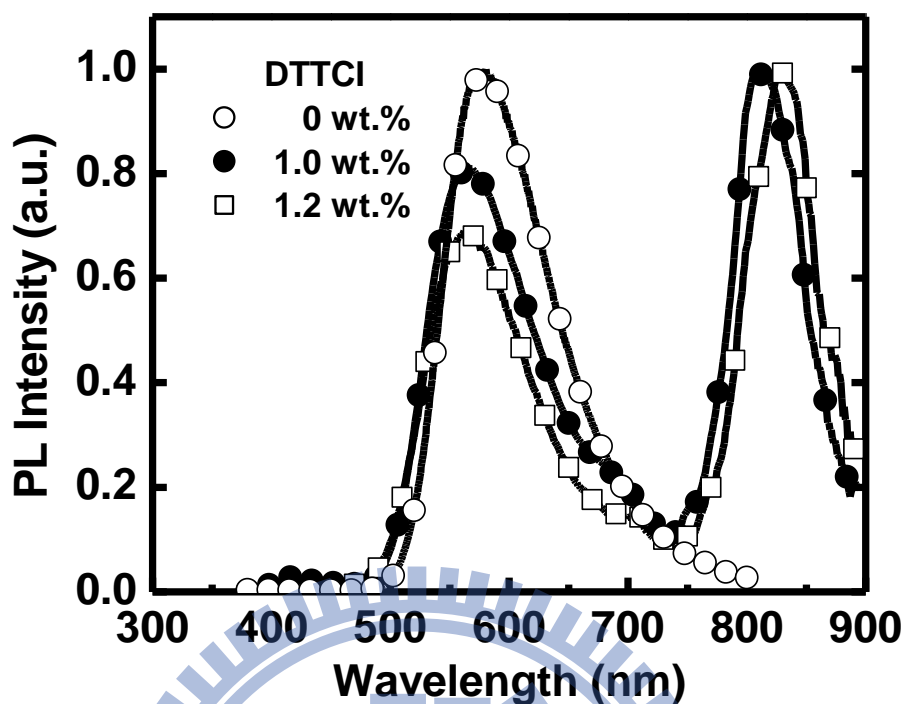


圖 64 摻雜 DTTCI 固態元件光激發光頻譜

其中可以看出就算在客體摻雜濃度不高之下，主客體的能量傳遞仍然顯著地受客體的微量濃度改變而生影響——當客體濃度越高時，主體的發光殘留就越小，即便是僅有 1.0 wt.% 改變為 1.2 wt.% 的微量摻雜濃度差異，亦是明顯可見。此外，與圖 63 的光激發甲醇稀釋溶液裡做觀察比較，在圖 64 光激發固態薄膜元件裡的客體頻譜相對紅移，客體發光紅移現象被推斷是歸因為固態中的分子間交互作用較大，且當客體濃度越高時，紅移將越覺明顯，但是半高寬(FWHM)在兩者光激發頻譜中幾乎沒有差異。

#### 4-1-2-3 元件電激發光頻譜分析

在元件電激發光部分，我們改變元件的摻雜濃度以及量測電壓來解釋近紅外光磷光敏化有機發光電化學元件在電激發光的特性，並統整於表 1。在此使用電激發光的近紅外光磷光敏化有機發光電化學元件結構為 ITO/PEDOT:PSS (30nm)/發光層 (200nm)/銀 (100nm)，其中發光層內摻雜 x wt.% 的客體、以及 (80-x) wt.% 主體  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6^-)$ ，與 20 wt.% 用來提供額外移動離子以及加速元件反應時間的鹽類  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ 。

表 1 摻雜 DTTCI 元件特性量測結果

| 元件客體濃度           | 電壓<br>(V) | $\lambda_{\max, \text{EL}}$<br>(nm) <sup>a</sup> | $t_{\max}$<br>(min) <sup>b</sup> | $L_{\max}$<br>( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) <sup>c</sup> | $\eta_{\text{ext, max}}$<br>(%) <sup>d</sup> | $\eta_{\text{p, max}}$<br>(mW/W) <sup>e</sup> |
|------------------|-----------|--|----------------------------------|--|--|---|
| DTTCI (1.0 wt.%) | 2.4 V     | 810  | 580                              | 1.64   | 1.24   | 7.84  |
|                  | 2.5 V     | 805  | 430                              | 8.19   | 1.49   | 10.16   |
| DTTCI (1.2 wt.%) | 2.4 V     | 810  | 1430                             | 1.71   | 1.11   | 6.79  |
|                  | 2.5 V     | 808  | 880                              | 6.86   | 1.09   | 6.91  |

<sup>a</sup> EL 頻譜峰值。 <sup>b</sup> 到達元件最大出光亮度的時間。 <sup>c</sup> 定電壓下最大出光亮度。  
<sup>d</sup> 定電壓下最大外部量子效率。 <sup>e</sup> 定電壓下最大能源效率。

首先從圖 66 或圖 67 的元件電激發光頻譜的圖形整理發現，比起圖 64 的元件光激發光頻譜，電激發光頻譜的主體都明顯低於光激發光頻譜的主體高度，為何會有這樣的趨勢，可由圖 65 主客體的能階比較圖作為詮釋——在能階比較圖中，主體 CTMC 與客體 DTTCI 的最高已填滿軌域位能障達到 0.98eV，意涵著，當電激發光元件藉由著陰極與陽極兩電極與元件發光層交界處的歐姆接面分別注入電子與電洞載子時，除了由激子複合在主體材料中再經過主客體能量傳遞的方式使客體激發光的方法之外，也會因主體  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6^-)$  與客體 DTTCI 之間的最高已填滿軌域位能障差而誘使載子（電洞）更容易直接注入客體中，促成激子直接於客體複合發光，此路徑稱之為載子捕捉，即使是在低濃度，因為圖 65 主客體的最高已填滿軌域位能障差的因素，所以可以看得出電激發光頻譜比起光激發光頻譜，客體 DTTCI 的發光因此而遠超過主體 CTMC 的發光量、主體的發光量相對較小得多。

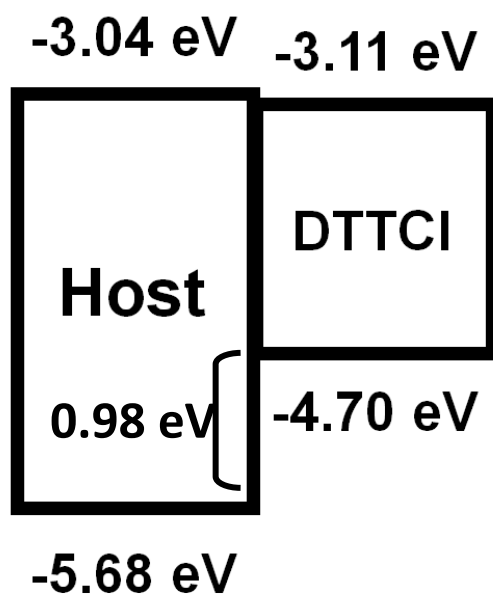


圖 65  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$  與 DTTCl 的能階比較

並且，我們繼續由圖 66 相異電壓值電激發光頻譜比較圖可以看出，當使用相同的主客體摻雜濃度比的時候，藉著不同的驅動電壓以激發元件，可以發現主體光色會隨著電壓的增大而突顯出來。這樣的特性亦可以藉由主客體的能階比較圖(圖 65)可以協助了解，當偏壓較小，這樣的能階結構偏好於藉著載子捕捉直接將載子注入到能階相對於小的客體當中，直接在客體中進行激子結合，造就出在低偏壓時能擁有高純度的客體光激發；而當偏壓加大時，會促使更多的載子先注入到主體 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$ 並在其中進行激子結合，再藉由主客體能量傳遞的方式進行傳遞，因而造就出相較於低偏壓的情況下，在高偏壓主體擁有更高的光色殘留現象。而且隨著驅動電壓增高，載子注入到主體的比例會越大於載子被捕捉於客體，高偏壓電激發的光趨勢就越接近於光激發光。因此由圖 66 可以了解電激發光頻譜的變化是相關於偏壓大小，而其中的主要因素便在於主客體的位能障差及載子捕捉作用，並由上述逐步推斷，可證明載子捕捉機制領導了本電激發光元件的主發光機制。

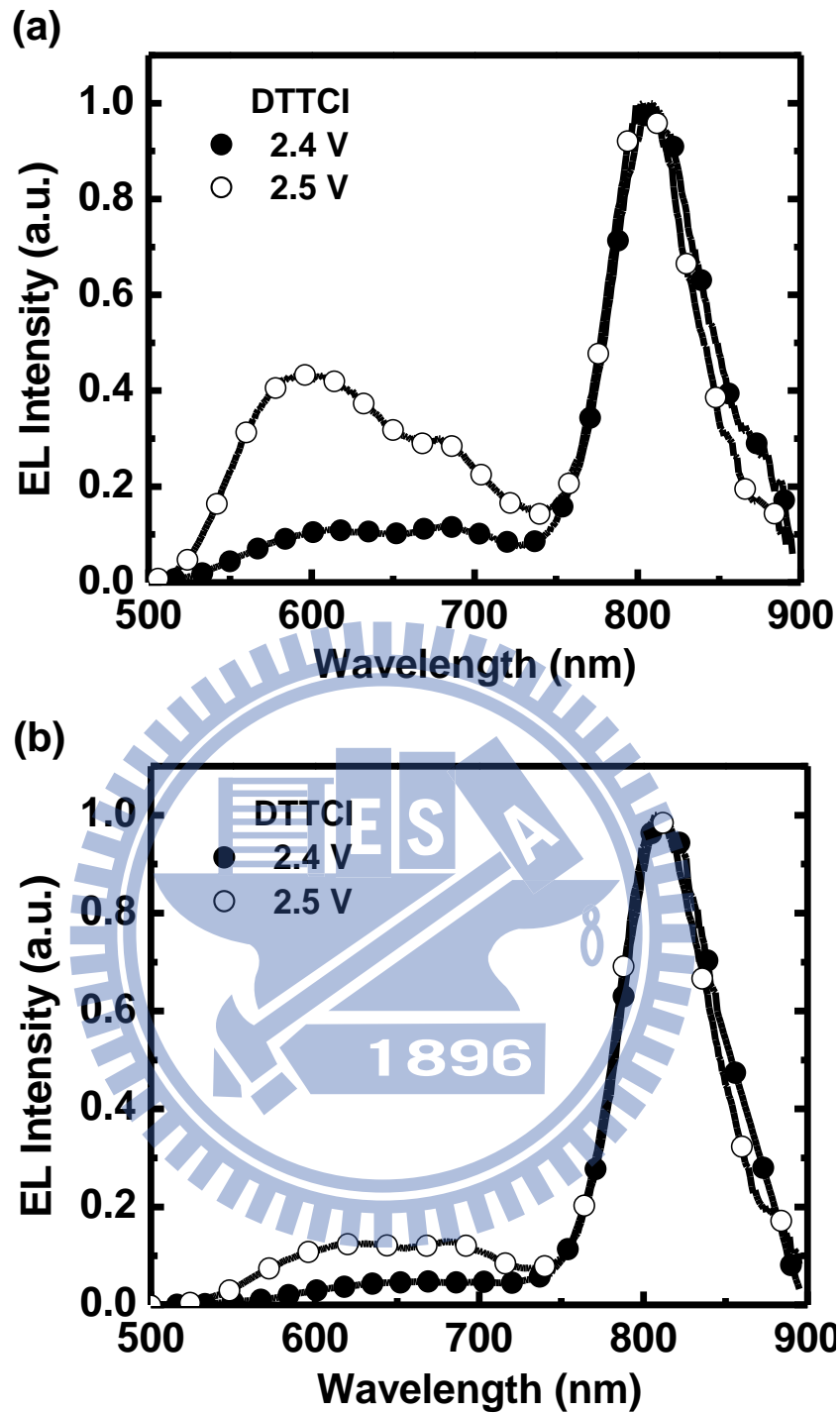


圖 66 (a)1.0 wt.% (b)1.2 wt.% 摻雜濃度下電激發光頻譜對偏壓的比較

在同樣的電壓條件下，主客體在發光層的摻雜濃度比例也相當顯著地影響著電激發光頻譜。由圖 67(a)可以了解，在偏壓設定為 2.4 V，雖然主體區域的頻譜光色殘餘極少，但仍能看出 DTTCI 濃度於 1.2 wt.% 時，主體頻譜範圍的頻譜高度更低於 1.0 wt.% 的；另外在較高偏壓 2.5 V 的圖 67(b)，差異更為清楚可見，客體 DTTCI 濃度 1.0 wt.% 比起 1.2 wt.% 在主體的頻譜就有顯著的光色殘留。這些現象說明著 1.0 wt.% 的客體 DTTCI 摻雜濃度太

低，以至於客體 DTTCI 的量不足以有效地吸收所有經主客體能量傳遞過來的能量，因此引起主體光色殘留的現象增強。因此由實驗可得知，客體 DTTCI 的摻雜濃度在 1.2 wt.% 是能夠足以消化主客體能量傳遞，達到高純度紅外光色的已知最低濃度。

並且在驅動電壓為 2.4 V 以及客體 DTTCI 摻雜濃度 1.2 wt.% 的條件之下，得到電激發光頻譜峰值位於 810 nm 的高純度近紅外光發光電化學元件。

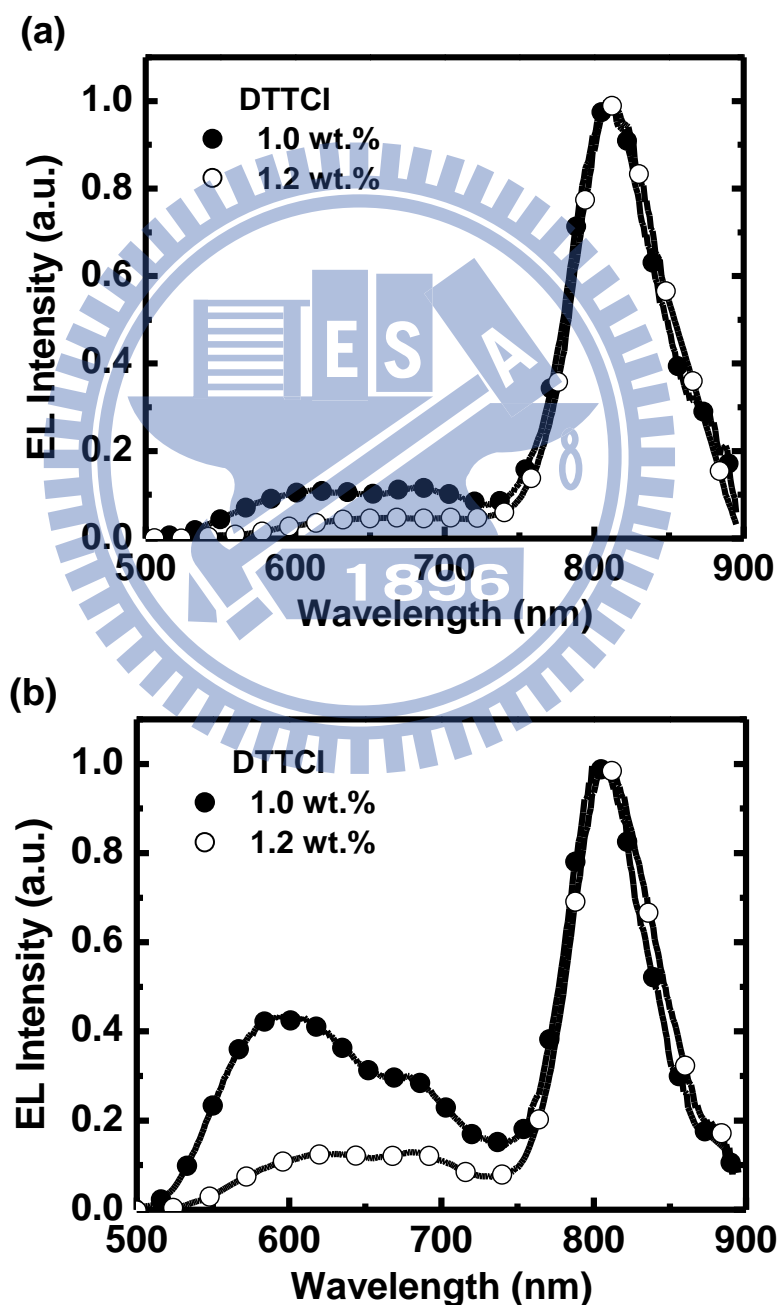


圖 67 (a)2.4 V (b)2.5 V 偏壓下電激發光元件對摻雜濃度的頻譜比較



#### 4-1-2-4 元件電激發光電性與效率之探討分析

圖 68(a)與圖 68(b)是 2.4 V 與 2.5 V 電激發光元件對時間的亮度變化、以及電流密度的趨勢圖。我們可以看出元件亮度與電流密度的變化有相似之處，都是在經過固定偏壓通電後，趨勢持續穩定上升到最高而後平緩的就停留在一定值附近。

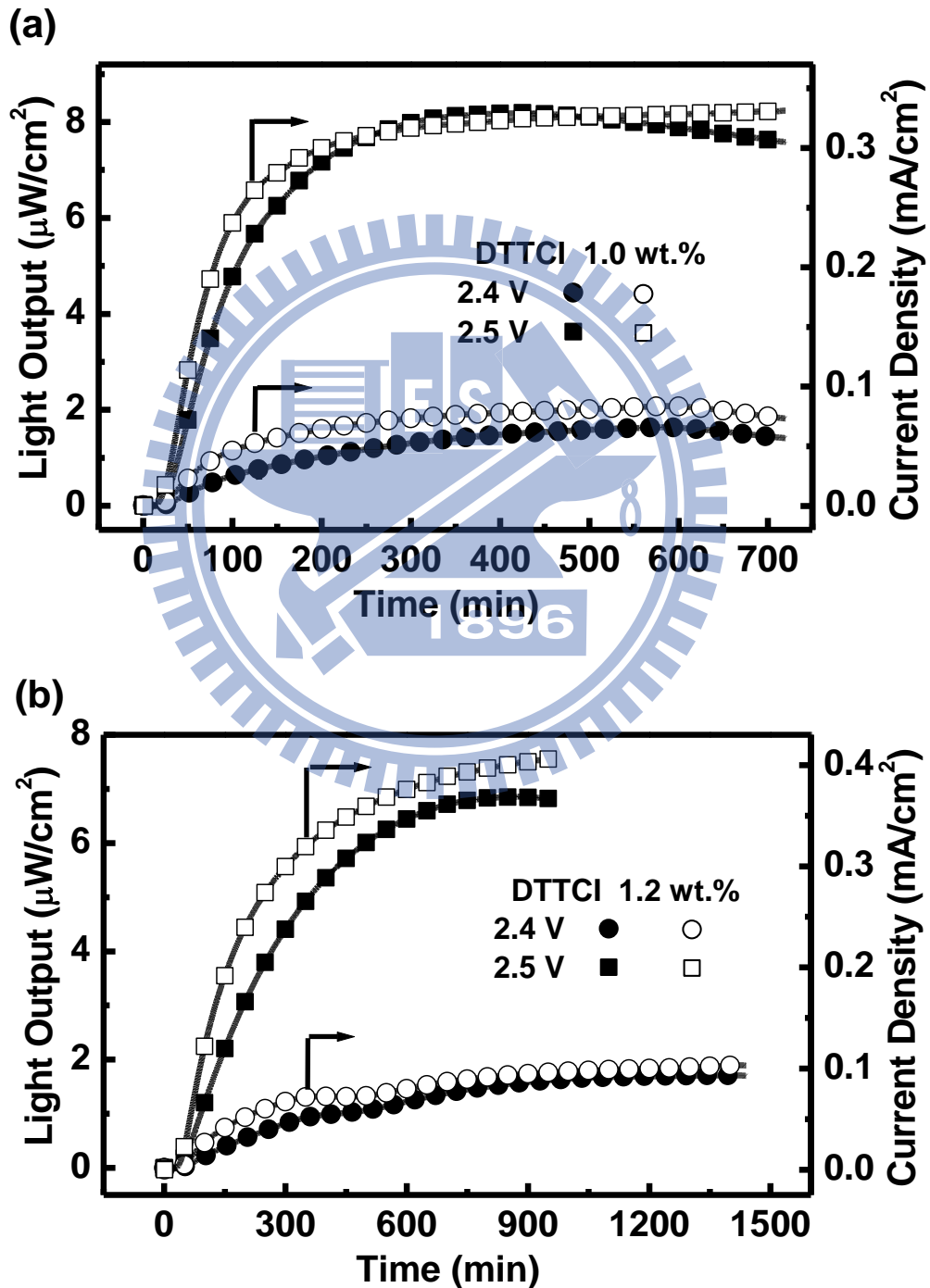


圖 68 (a)1.0 wt.% (b)1.2 wt.% 摻雜濃度下元件亮度與電流密度

其中，當電激發光元件初開始被固定偏壓通電時，元件的點亮都有作用延遲的現象，這樣的延遲是源自於有機發光電化學元件在發光前，主動層必須要先進行重新分布產生摻雜區域、p-i-n 界面，後而才能使載子進行復合而發光。所以當此元件剛點入偏壓時， $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6^-)$ 的陰離子 $(\text{PF}_6^-)$ 以及為了加速點亮所摻雜入的鹽類  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ 要先重新分布，使得靠近陽極區域形成含有  $\text{Ir}(\text{IV})/\text{Ir}(\text{III})$ 化合物的 p 型摻雜區，同樣地靠近陰極區域則是形成含有  $\text{Ir}(\text{III})/\text{Ir}(\text{II})$ 化合物的 n 型摻雜區，p-i-n 界面的重新分布需要些許反應時間，隨後，因為 p-i-n 界面的形成，元件亮度與電流密度便逐漸高升。

在圖 68(a)與圖 68(b)可以得知當增高驅動電壓，除了明顯影響元件亮度與電流密度變大之外，更值得注意的是也加速了點亮反應時間，整理於表 1，原因是因為更高的偏壓促進了離子的堆積，高偏壓因此能減短點亮反應時間。

雖然增高驅動電壓可以明顯影響元件亮度與電流密度變大、也加速了點亮反應時間，但是帶來相對的副作用是減少了元件的穩定性，圖 68(a)(b)都可以看出，高偏壓下，當亮度經過了最大值後，會因為元件電極與有機材料會更容易有不可逆的化學變質而使元件劣化得較快，導致元件亮度降低，此結果一如先前的其他研究所示。因此選用接近於主體的能隙 (2.6V) 的低驅動電壓以期擁有較優良的穩定性。

另外當偏壓相同時改變主客體摻雜濃度，譬如圖 69(a)與圖 69(b)，則反映出隨著客體濃度增加，點亮反應時間會較慢的現象。數據整理於表 1。

這是因為較低的客體摻雜濃度殘留了較多的主體，而主體  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6^-)$ 則是點亮反應時間相當快的材料，主體是相當優良的載子平衡物質，因此帶動了整體的點亮反應時間，反之當客體增加時，因為主客體間能障影響了電洞的傳輸，減弱了載子的注入平衡，因此使元件點亮反應時間延後。

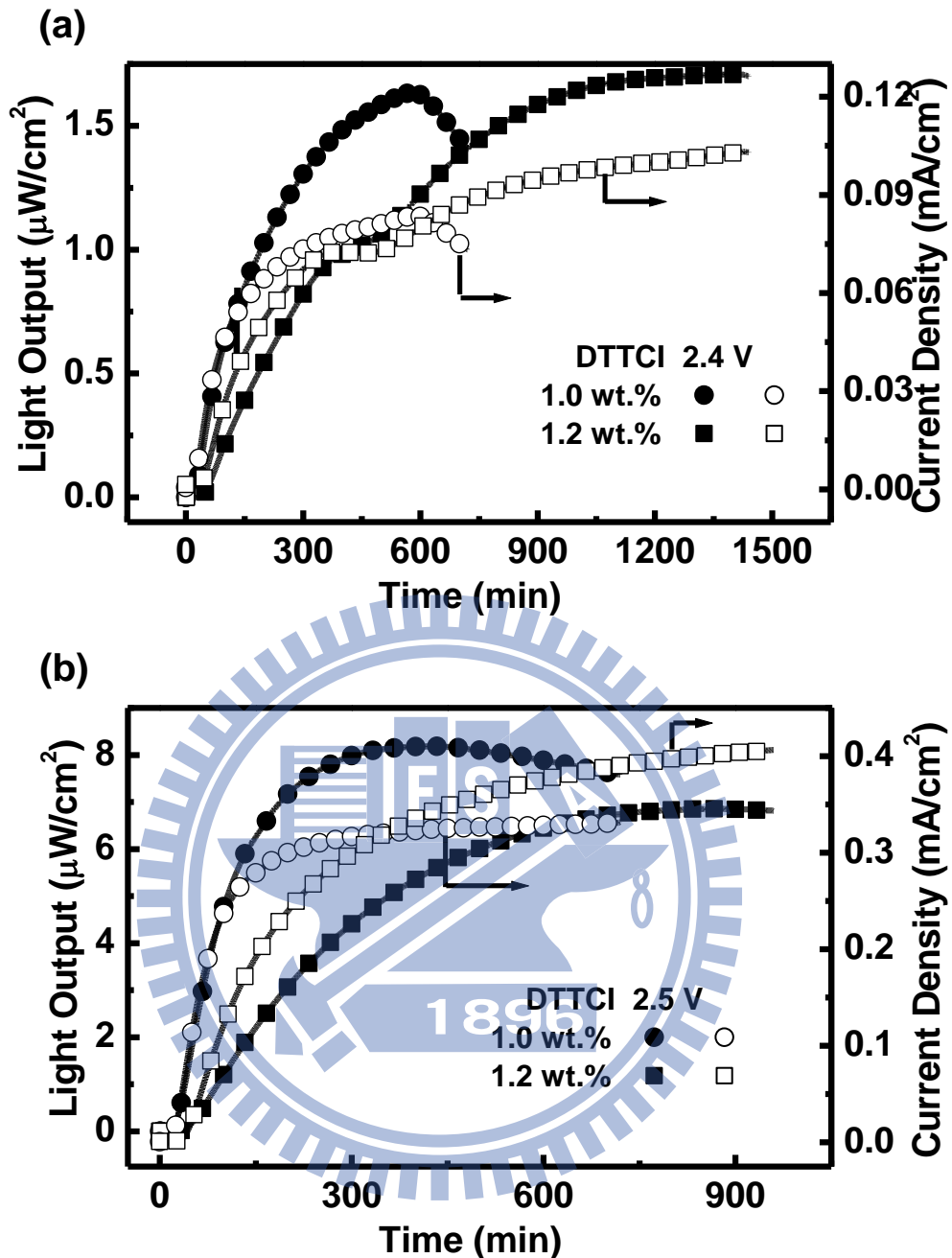


圖 69 比較(a)2.4 V (b)2.5 V 偏壓下元件亮度與電流密度

為說明在主動區內有載子捕捉的現象，遂整理電流密度最大值於圖 70。可以觀察到在同樣的偏壓之下比較，有主客體摻雜的有機發光電化學元件相對於只有純主體的有機發光電化學元件的電流密度最大值較低，此趨勢可以清楚地協助證實在主動區內有載子捕捉的現象因而降低電流密度，有關於載子捕捉機制對此元件的重要性將於本討論後半段詳述。

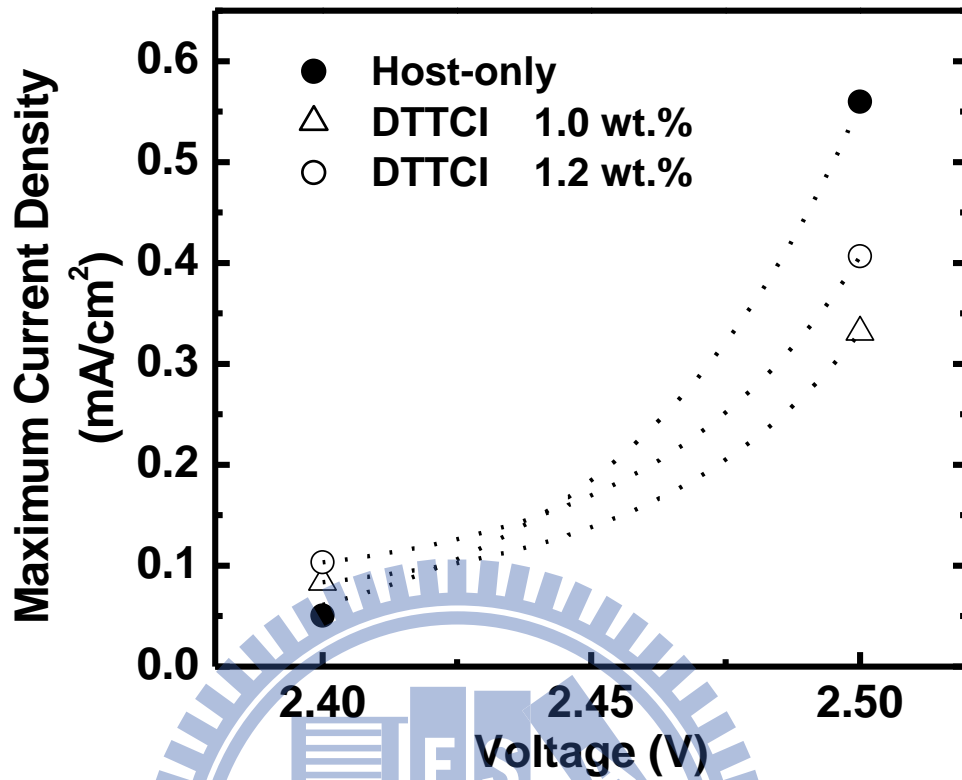


圖 70 各摻雜濃度在不同偏壓下的電流密度最大值

外部量子效率與能源效率也形成類似元件亮度與電流密度對時間的趨勢，於圖 71(a)與(b)中，起初剛通入偏壓時外部量子效率與能源效率都十分地低，直到元件內部因為產生 p-i-n 界面的重新分布後，才開始因為載子的平衡，而使效率快速地提升。

摻雜 DTTCI 元件的外部量子效率與能源效率，在紅外光色純度相當高的客體摻雜濃度 1.0 wt.% 與偏壓 2.4 V 條件之下，誠如表 1 所示，分別達到了 1.24 % 以及 7.84 mW/W 的高發光效率。

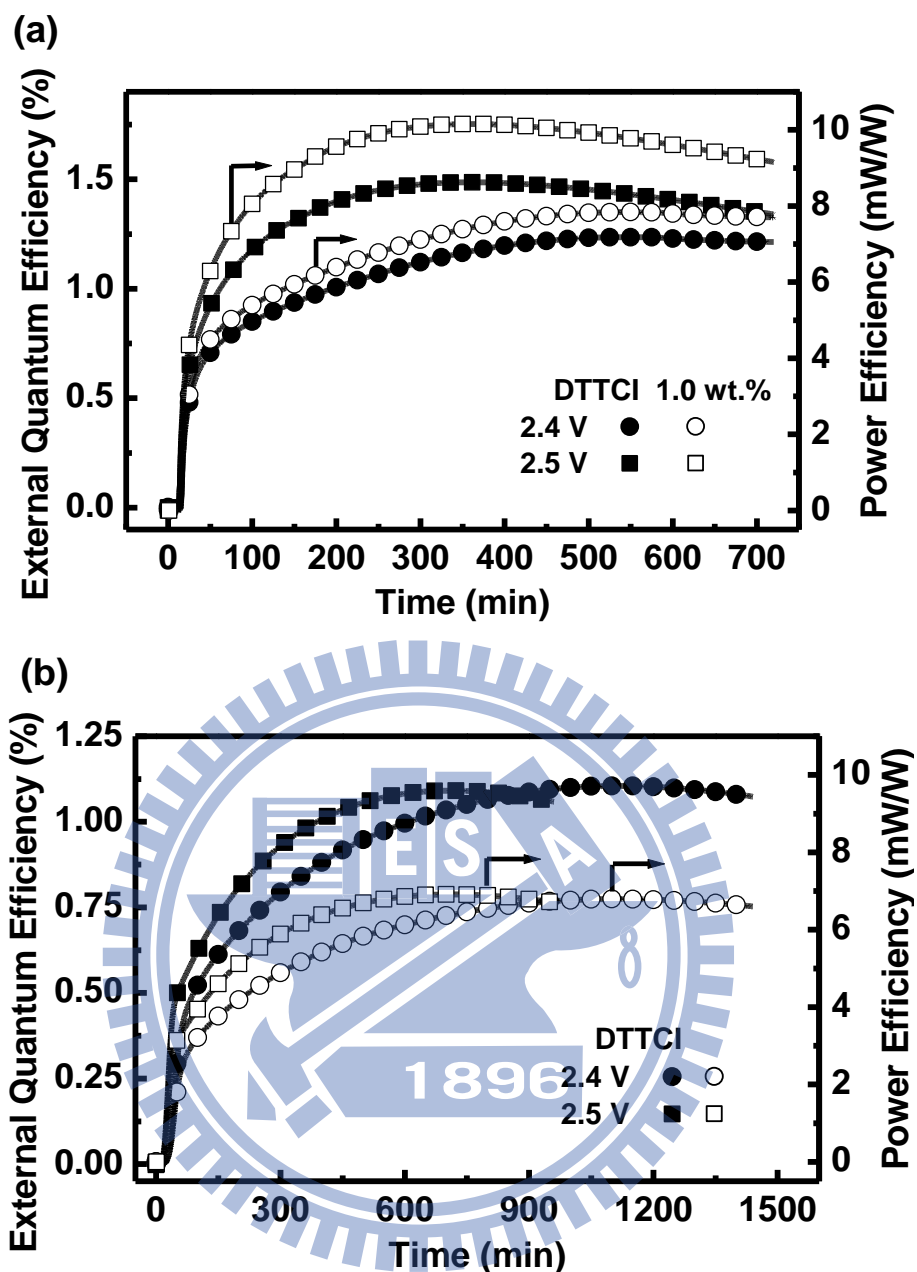


圖 71 (a)1.0 wt.% (b)1.2 wt.% 摻雜濃度下元件外部量子效率與能源效率

此結果證實了在近紅外光有機發光電化學元件使用磷光敏化的方式，是能夠有效地提升螢光發光效率的，更甚，此結果是有機發光電化學元件至目前的發展歷史以來，所有發表的近紅外光有機發光電化學元件研究中，效率最為高的突破。

若再提高偏壓時，會得到比上述更高的效率，如同在表 1 或者圖 71(a)(b) 可見，但僅是因為在高驅動電壓之下，載子會更傾向於在主體復合，倘若客體濃度不足以進行主客體能量傳遞，便會使主體的光色殘留，而主體的發光效率又比客體效率高的緣故，因此在高偏壓之下便會得到更高的效率。

而在低驅動電壓時，載子除了在主體復合，更會藉由載子捕捉的模式，使載子直接進入客體復合發光，但是相對主客體能量傳遞模式，載子捕捉的效率較差，因此低偏壓之下的效率會因主要發光模式的改變此而顯略低於高偏壓的效率。

圖 72(a)(b)則表示了隨著更動主客體摻雜濃度，摻雜 DTTCl 元件的外部量子效率與能源效率隨時間的變化，而各電壓下外部量子效率最大值對應濃度改變的趨勢，歸納於圖 73 即可明確了解：當摻雜 DTTCl 濃度愈高，則外部量子效率與能源效率有呈現越低的趨勢。

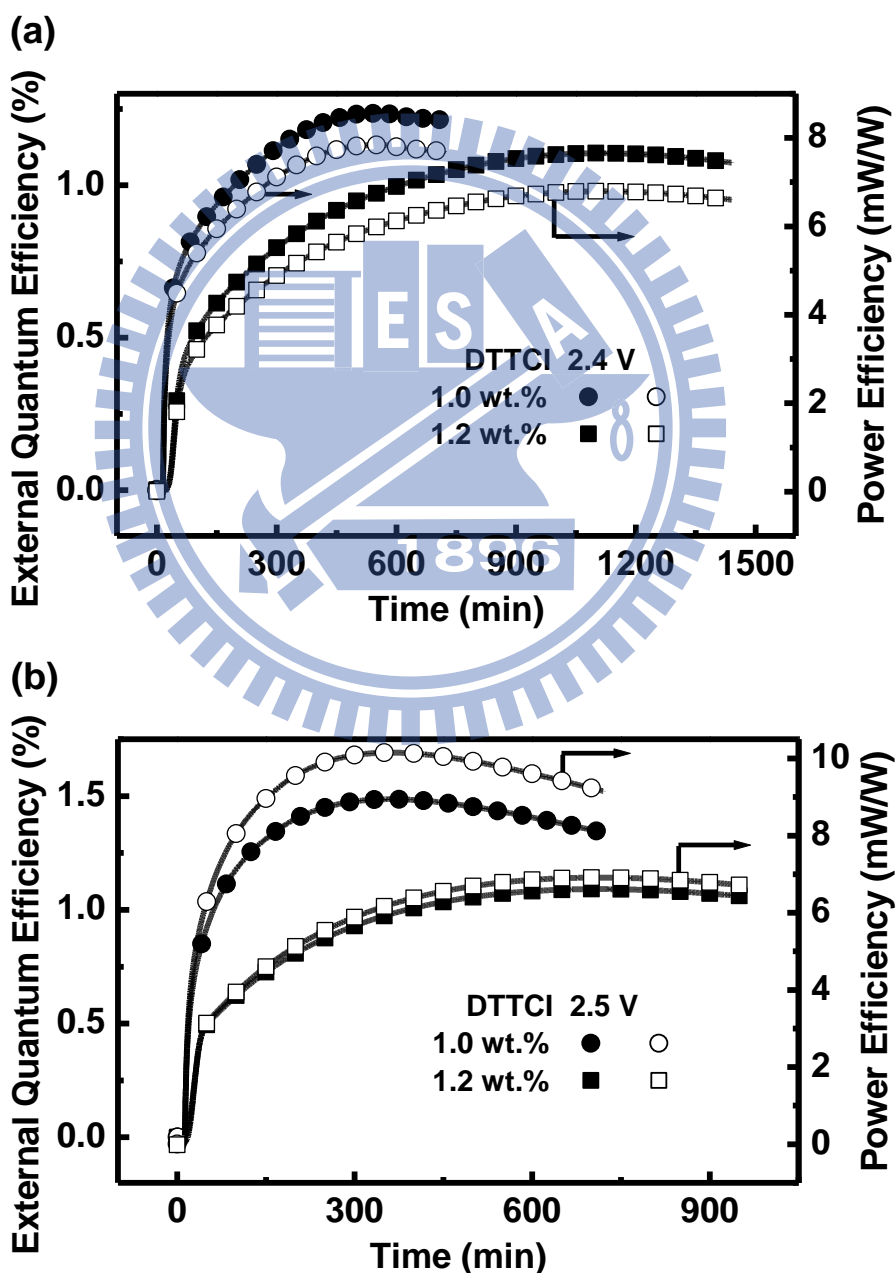


圖 72 比較(a)2.4 V (b)2.5 V 偏壓下元件外部量子效率與能源效率



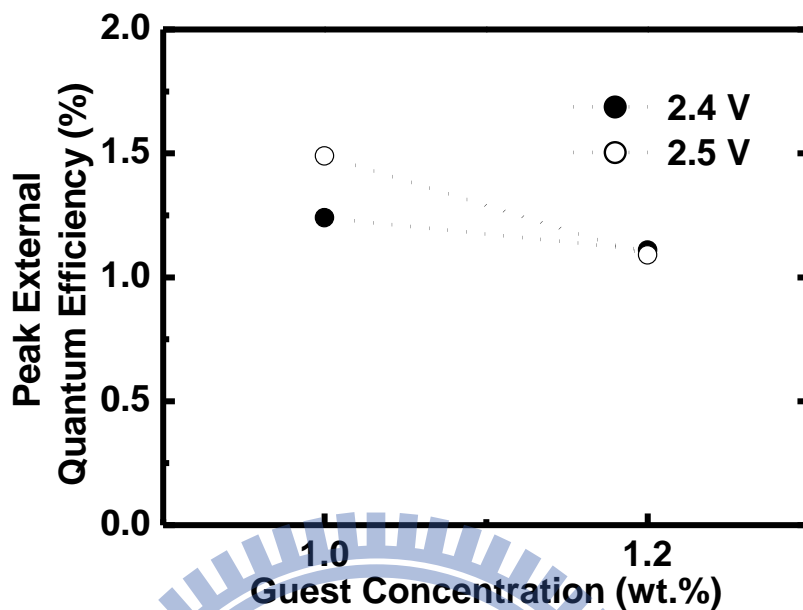


圖 73 各偏壓隨摻雜濃度改變的外部量子效率

造成上述影響原因有三：一是當客體濃度較少、且少至不足以消化多數在主體激子複合而經由主客體能量傳遞的能量時，像是摻雜 1.0 wt.% 的 DTTCI 低客體濃度摻雜元件的部分能量，就由發光效率較好的主體 CTMC 直接發光所造成的，如圖 66(a) 主體光色殘留的情形；其二，則為主體 CTMC 的最高已填滿軌域與客體 DTTCI 的最高已填滿軌域兩者之間能障過高，由圖 65 示，差異到達 0.98 eV，使得電洞在傳輸時因為載子捕捉的效應，更容易被直接侷限進客體中，顯著影響了電洞的移動率使電子與電洞的移動速率不平衡，所以較高的客體摻雜會造成載子不平衡的現象而降低效率；其三，則是因為擁有更高的客體會摻雜伴隨著更顯著的載子捕捉機制，使載子更容易直接注入到客體，提高了客體 DTTCI 產生三重態激子而不行發光的比例，所以降低了元件發光效率，結果如表 1 與圖 73。

最後，值得著墨的——載子捕捉的機制，在磷光敏化有機發光電化學元件中，尤其在本元件材料裡，占了相當重要的影響。載子捕捉不僅是除了主客體能量傳遞之外的主要發光機制，而且同時也影響著元件電激發光效率，這在下列敘述可以得到證實。如圖 70 的電流密度最大值比較，可以觀察到在同樣的偏壓之下，CTMC 與 DTTCI 主客體摻雜的有機發光電化學

元件電流密度最大值，相對於只有純 CTMC 主體的有機發光電化學元件電流密度最大值較低，尤其當偏壓較大時更為明顯，清楚地顯示出在主動區中有載子捕捉的現象。另外，在主客體摻雜的元件中，擁有更高的 DTTCI 客體摻雜會因為載子捕捉作用的漸顯，提高了載子直接注入到客體可能產生不發光三重態激子的機會，而使得效率降低，表 1 與圖 69(a)(b)如是可見。以及圖 64 與 66 的比較，因為電激發光比起光激發光多了載子捕捉一路徑，因此電激發光頻譜相較於光激發光頻譜在主體光色殘留部分更為減少，而在客體發光比例上有更為顯著的結果。上述各現象，皆顯示了載子捕捉的機制，在這個近紅外光磷光敏化有機發光電化學元件中是相當具有地位的，但載子捕捉卻又同時弱化了元件的發光效率。

因此，在本研究中，我們得到了自發展以來有機發光電化學元件的文獻裡，近紅外光有機發光電化學元件的外部量子效率以及能源效率最高的突破（分別為 1.24 % 與 7.84 mW/W），近乎於先前紅外光有機發光電化學元件文獻紀錄之十六餘倍 [42]，亦證明了磷光敏化系統確實可以有效提升螢光材料的效率；更可以進行假設使用匹配度更高的主客體材料有效減少能障，將能夠避免載子捕捉，達到近紅外光磷光敏化有機發光電化學元件的更高效率突破。

## 4-2 實驗二：

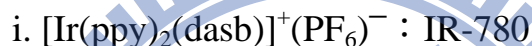
以單層主客體摻雜發光系統並使用 IR-780 做為不同摻雜濃度客體之低驅動電壓紅外光磷光敏化有機發光電化學元件製作與特性研究

### 4-2-1 實驗設計

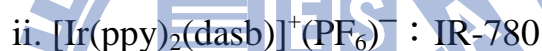
#### (1) 材料配置

##### ◎ 發光主動層：

- 主體有機發光材料：客體有機發光材料



$$= 79.4 \text{ wt.}\% : 0.6 \text{ wt.}\%$$



$$= 79.2 \text{ wt.}\% : 0.8 \text{ wt.}\%$$



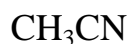
$$= 79.0 \text{ wt.}\% : 1.0 \text{ wt.}\%$$

- 離子性鹽類



$$= 20 \text{ wt.}\% \quad (\text{於不同主客體摻雜濃度的元件中皆然})$$

- 製程使用溶劑



##### ◎ 電洞注入層：

poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)

#### (2) 元件結構

ITO/ PEDOT:PSS (30 nm)/主動發光層(200 nm)/銀(100 nm)，其示意圖如圖 17 所示。

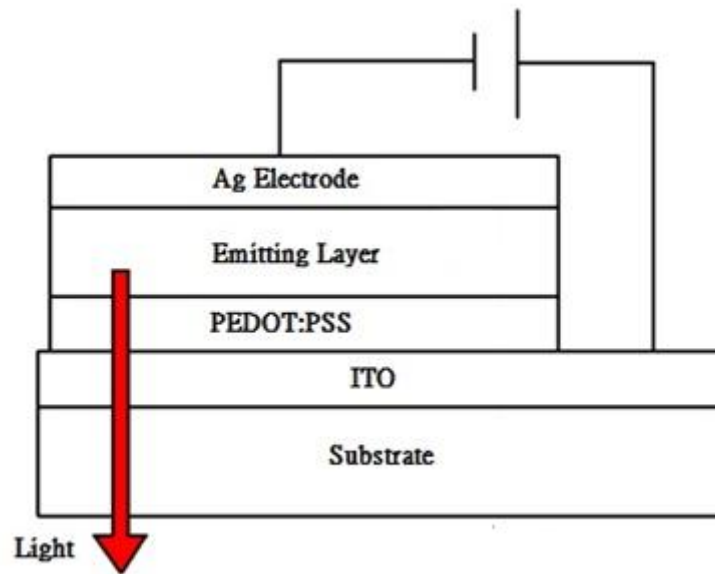


圖 62 元件結構示意圖

(3) 製程條件

- PEDOT:PSS 以旋轉塗佈機 4000 rpm 旋轉塗佈 60 sec，形成 30 nm 之膜厚
- PEDOT:PSS 隨後以 150 °C 退火 30 min
- EML 以旋轉塗佈機 3000 rpm 旋轉塗佈 60 sec，形成 200 nm 之膜厚
- EML 於水氧隔離環境中以 60 °C 退火 6 hr 以上

## 4-2-2 結果分析與討論

### 4-2-2-1 溶液光激發光頻譜討論

接著將探討以 IR-780 作為紅外光螢光材料作為客體、並仍然選擇以擁有相當優秀的載子平衡與空間位障優點的  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$  為磷光主體製作的磷光敏化主客體摻雜發光系統。

藉由主體材料  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$ 、以及客體材料 IR-780 個別溶解在甲醇稀釋溶液 ( $10^{-5}$  M) 裡，得到主體材料溶液的光激發光頻譜、客體材料的吸收頻譜以及光激發光頻譜，整合結果於圖 74。

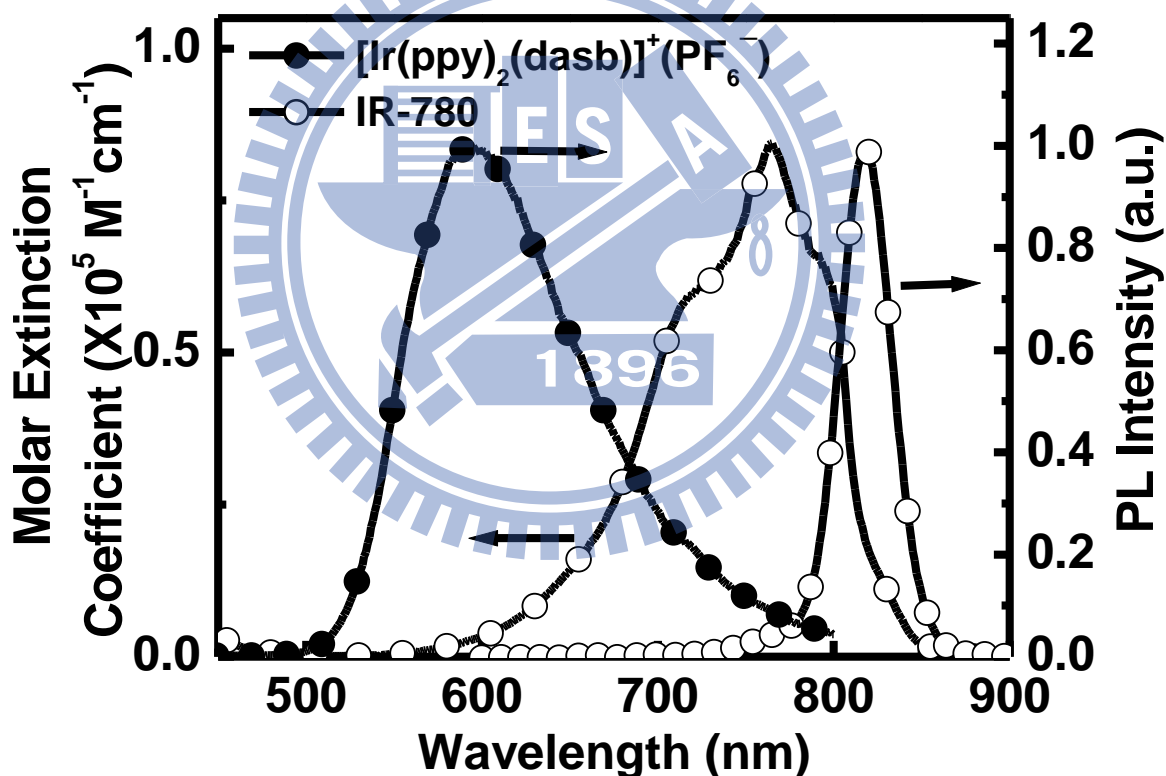


圖 74 在溶液中材料光激發光頻譜

測量出溶液中客體材料的光激發光頻譜峰值位於 820 nm 左右，而客體材料的吸收頻譜峰值則位於 765 nm，峰值恰與 DTTCI 相同，相較於主體材料的光激發橘光磷光發光頻譜峰值 595 nm 左右，雖亦沒有完美地包覆主體發光頻譜的區塊，但仍有部分重疊，以及主體材料的良好特性，根據 Förster

distance 可以得知主客體之間的能量傳遞仍有一定效率；再者，根據前一實驗經驗，我大膽假設 IR-780 也因為紅外光材料之能隙不大，也將由載子捕捉機制主導發光，而較不依賴主客體能量傳遞，隨後在下面有進一步驗證。

#### 4-2-2-2 固態元件光激發光頻譜討論

固態成膜元件的光激發光頻譜，依 0 wt.%、0.6 wt.%、0.8 wt.%、1.0 wt.% 的 IR-780 客體摻雜整理於圖 75，其中皆摻入 20 wt.% 的鹽類 BMIM<sup>+</sup>(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) 作為輔助離子與加速元件點亮。對主體發光頻譜峰值歸一後，可以明瞭觀察到，當客體濃度的增加，就算僅有微量的摻雜變化，客體的發光頻譜也隨之明顯成長。

但在相同摻雜濃度討論下，摻 IR-780 的光激發光頻譜主客體相對峰值表現，卻不及於上一個實驗裡摻 DTTCl 元件表現，因此可以推斷 IR-780 元件的能量傳遞機制更為不顯著。

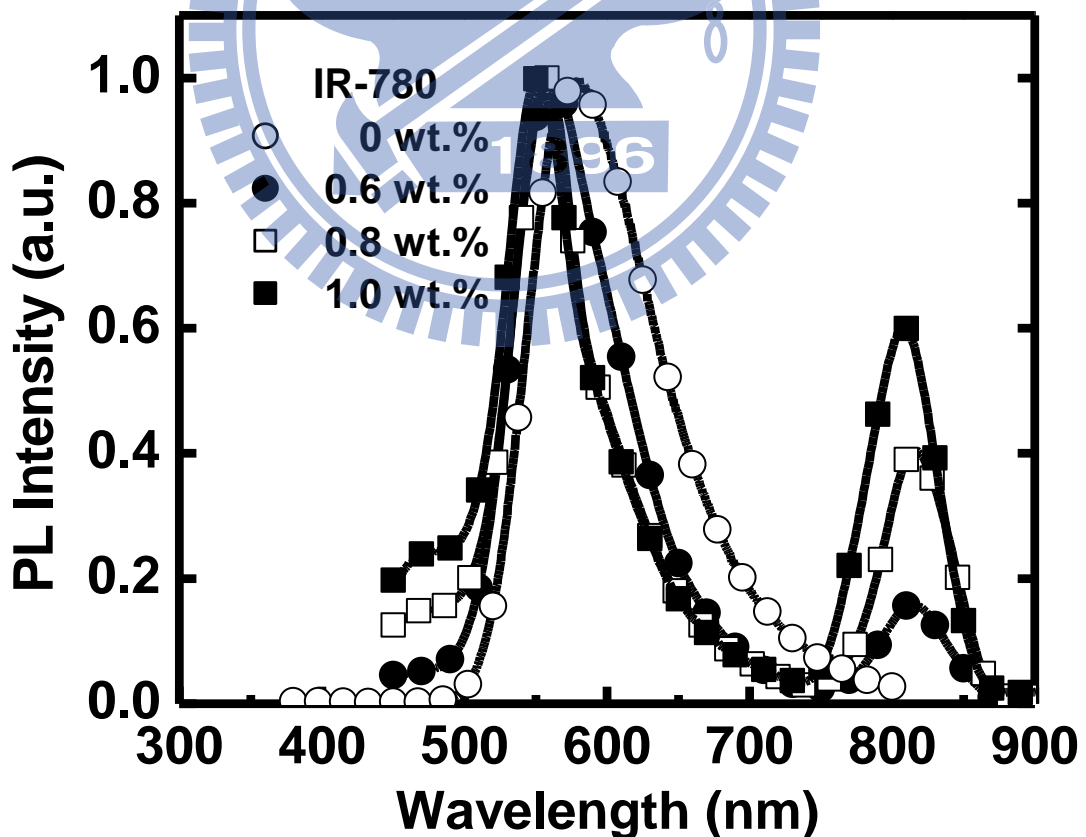


圖 75 摻雜 IR-780 固態元件光激發光頻譜

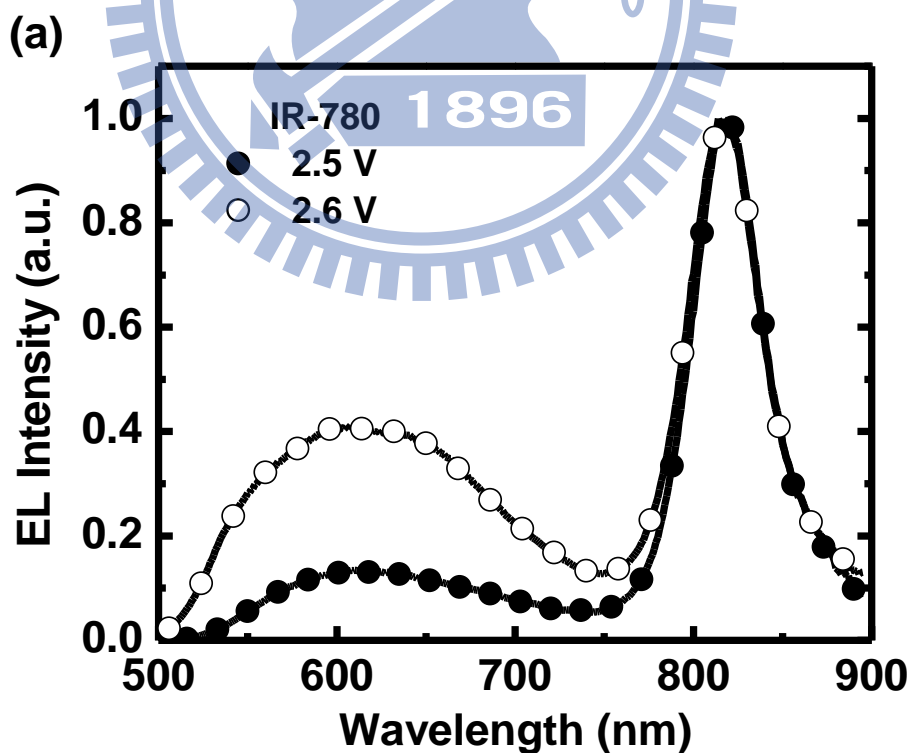


### 4-2-2-3 元件電激發光頻譜分析

對元件通入偏壓使元件電激發光的特性討論裡，作為電激發光的近紅外光磷光敏化有機發光電化學元件結構為 ITO/PEDOT:PSS (30nm)/發光層(200nm)/銀 (100nm)，其中發光層內摻雜 x wt.%的客體、以及(80-x) wt.%主體 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6^-)$ ，與 20 wt.%用來提供額外移動離子以及加速元件反應時間的鹽類  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ 。

圖 76 與是摻 IR-780 元件電激發光頻譜，發光頻譜峰值位於 820 nm，若有主體光色殘留其光色殘留區域次高峰值則約位於 610 nm。

圖 76 是相異驅動電壓值比較之下的電激發光頻譜，對不同電壓下客體的發光強度歸一之後發現，不論是在 0.6 wt.%、0.8 wt.%或 1.0 wt.%的摻雜濃度，以 2.6 V 驅動的元件都比起 2.5 V 在主體發光區域的頻譜來得高，而且僅有 0.1 V 的差異也造成主體頻譜高度數倍比例的差異，表示摻雜 IR-780 的元件光色對於驅動電壓相當敏感。



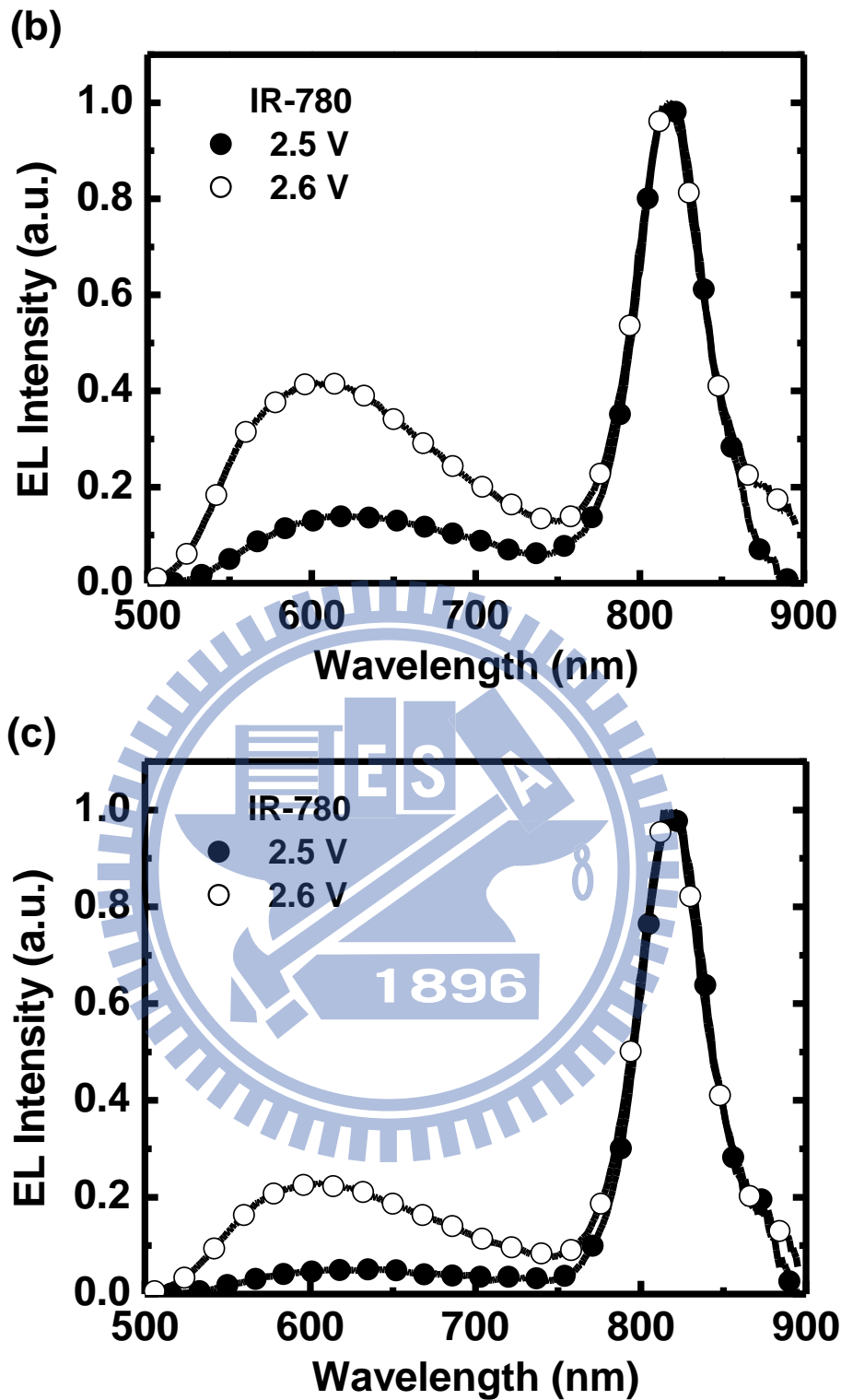


圖 76 (a)0.6 (b)0.8 (c)1.0 wt.% 摻雜濃度下電激發光頻譜對偏壓的比較

當電壓增加時，頻譜顯示出在主體發光區域的殘留就越多，意味著載子在高驅動電壓之下會傾向先注入到主體並在其中進行激子結合，再進行主客體之間的能量傳遞，卻又因為主體的發光頻譜與客體吸收頻譜並不很

匹配因此擁有效率較差的能量傳遞、以及客體材料含量不足，因此有部分激子結合後即在主體發光，因此才造成高驅動電壓之下，主體殘留較為嚴重的現象。

而在電壓較低的情況下，因為元件有相對較低的電流密度，而且元件的能階特性在圖 77 可見因為主客體的能隙懸殊，在主客體之間擁有較大的能障，因此會有較多的載子偏好經由載子捕捉路徑進而直接在客體發光，促使客體放光強度較亮且光色較純。

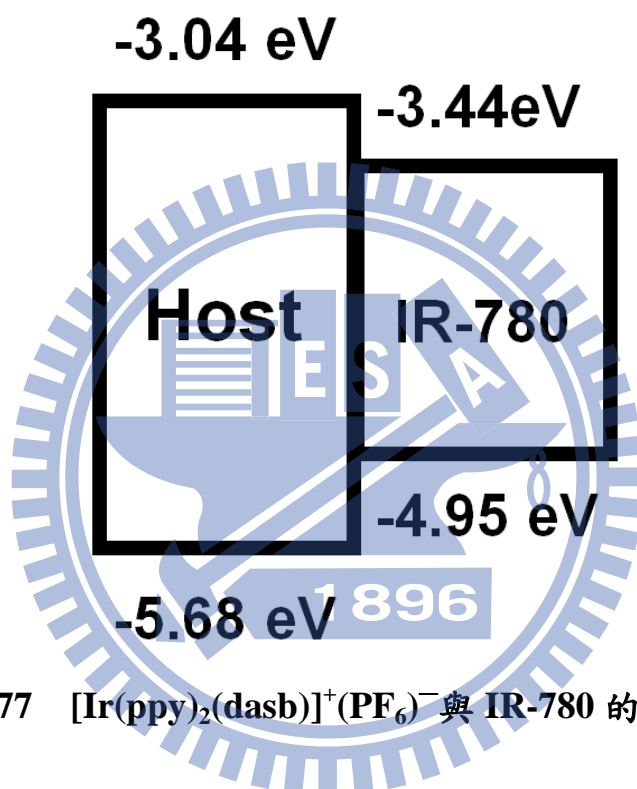


圖 77  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$  與 IR-780 的能階比較

若把電激發光頻譜對光激發光頻譜比較，可以發現就算是在相同摻雜比例之下，光激發光元件在主體光色殘留的程度遠遠比起電激發光元件來得嚴重，這個現象也是肇因於摻雜 IR-780 的元件電激發光頻譜是相當倚重載子捕捉路徑的緣故。

圖 78 的(a)與(b)則是控制相同電壓驅動（分別為 2.5 V 與 2.6 V）下，改變元件發光層內主客體摻雜濃度，含客體 0.6 wt.%、0.8 wt.% 或 1.0 wt.% 的發光頻譜比較。可見客體材料 IR-780 摻雜 0.6 wt.% 與 0.8 wt.% 是不足以吸收絕大部分主體的傳遞能量，使元件發光頻譜擁有較大的主體光色殘留。最後可以得到，當驅動電壓使用 2.5 V 時，IR-780 摻雜 1.0 wt.% 能得到最佳的摻雜比例以得較純紅外光色。

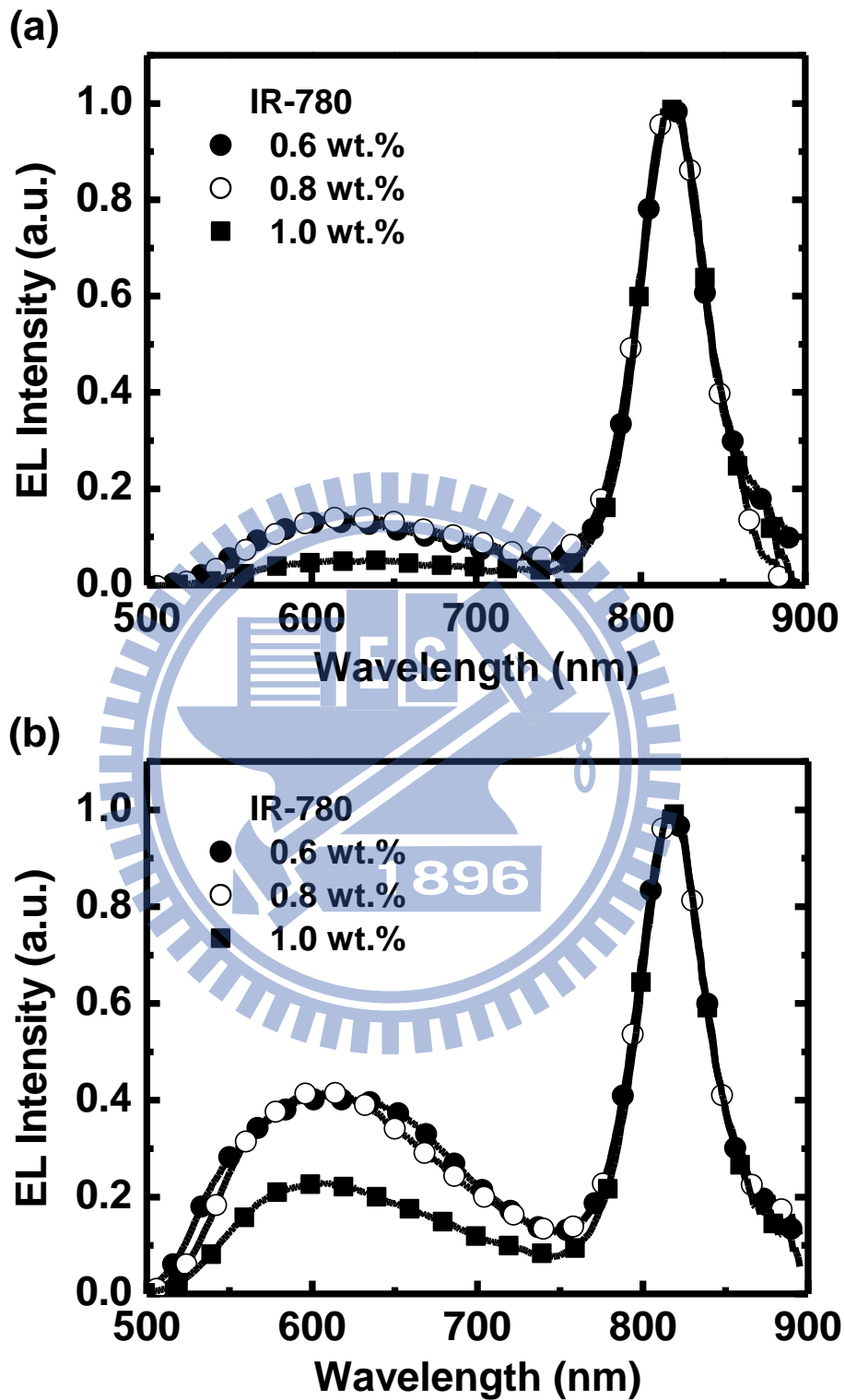


圖 78 (a)2.5 V (b)2.6 V 偏壓下電激發光頻譜對摻雜濃度的比較

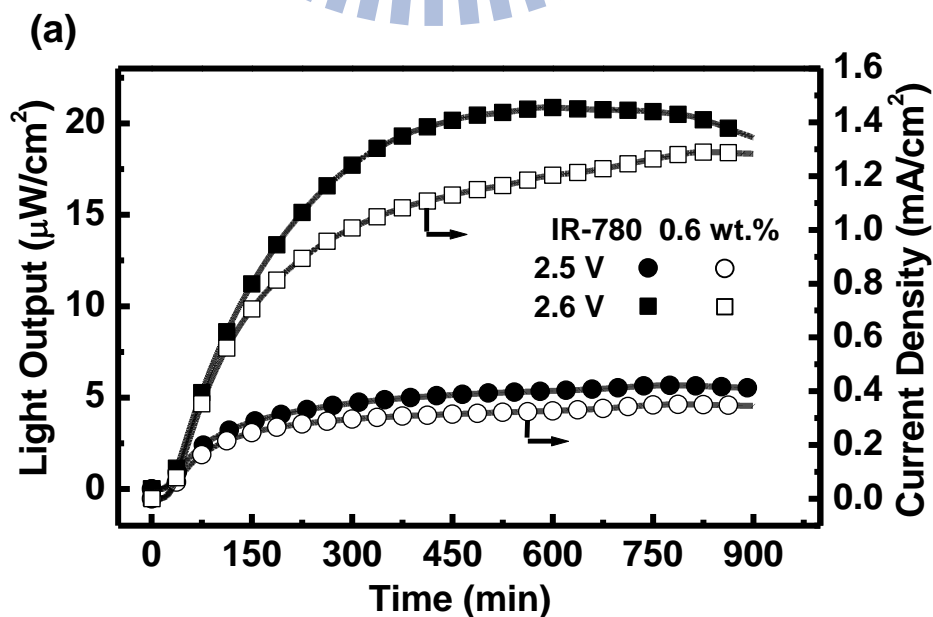
#### 4-2-2-4 元件電激發光電性與效率之探討分析

表 2 摻雜 IR-780 元件特性量測結果

| 元件客體濃度            | 電壓 (V) | $\lambda_{\max, EL}$ (nm) <sup>a</sup> | $t_{\max}$ (min) <sup>b</sup> | $L_{\max}$ ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) <sup>c</sup> | $\eta_{\text{ext, max}}$ (%) <sup>d</sup> | $\eta_{\text{p, max}}$ (mW/W) <sup>e</sup> |
|-------------------|--------|--|-------------------------------|---|---|--|
| IR-780 (0.6 wt.%) | 2.5 V  | 820                                    | 772                           | 5.67466   | 1.03135                                   | 6.57697                                    |
|                   | 2.6 V  | 814                                    | 583                           | 20.87264  | 1.08928                                   | 6.87884                                    |
| IR-780 (0.8 wt.%) | 2.5 V  | 820                                    | 614                           | 3.17085   | 0.71549                                   | 4.54398                                    |
|                   | 2.6 V  | 818                                    | 410                           | 12.5339   | 0.61398                                   | 4.0482                                     |
| IR-780 (1.0 wt.%) | 2.5 V  | 820                                    | 703                           | 2.77495   | 0.54181                                   | 3.33058                                    |
|                   | 2.6 V  | 820                                    | 339                           | 11.21285  | 0.68557                                   | 4.35333                                    |

<sup>a</sup> EL 頻譜峰值。 <sup>b</sup> 到達元件最大出光亮度的時間。 <sup>c</sup> 定電壓下最大出光亮度。  
<sup>d</sup> 定電壓下最大外部量子效率。 <sup>e</sup> 定電壓下最大能源效率。

電激發光元件出光亮度以及電流密度對時間的變化趨勢展示於圖 79，除充分顯示出較高電壓能形成較大的電流密度與較亮的亮度，也可以發現驅動電壓的高低影響著元件的點亮時間，以點亮至最高亮度為準，高驅動電壓達到最高亮度的時間也來得較快，但同時元件劣化也較為嚴重，也與前一實驗的結果不謀而合。



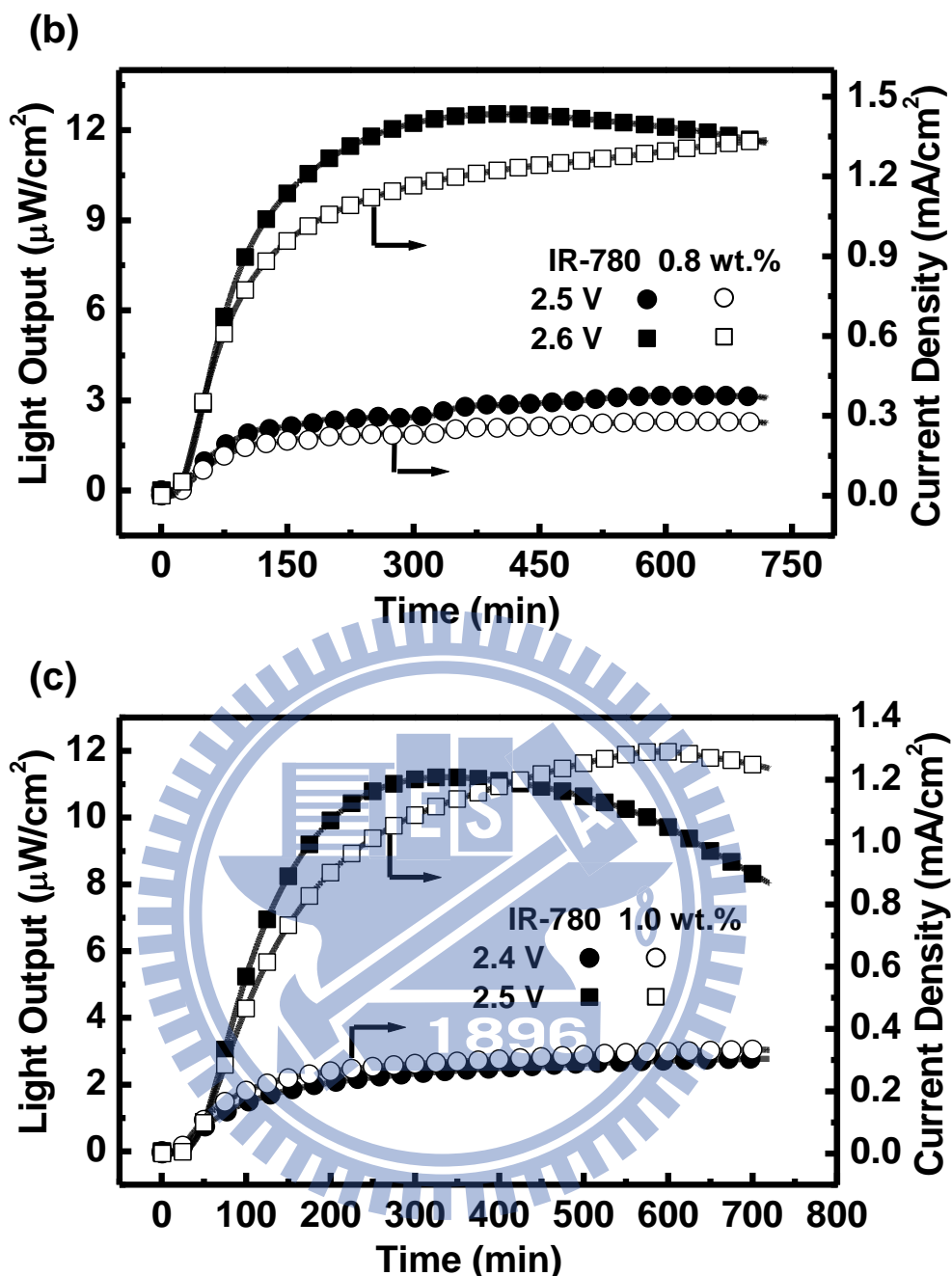


圖 79 (a) 0.6 wt.% (b) 0.8 wt.% (c) 1.0 wt.% 摻雜濃度下不同偏壓的元件亮度與電流密度

摻雜 IR-780 元件大約都在 15 至 25 分鐘之後才開始有亮度以及電流密度的提升，點亮時間延遲是有機發光電化學元件的特色之一——在發光前須先進行重新分布產生類似 p-i-n 界面再進行載子複合，又因為本元件的驅動電壓都十分的低(至 2.5 V)，因此需要較長時間使離子重新分布再行發光。另外一提，根據圖 79 趨勢，因為主客體擁有良好的材料特性以及不高的驅動電壓，因此擁有良好且發光亮度穩定的元件壽命亦是元件特色之一。



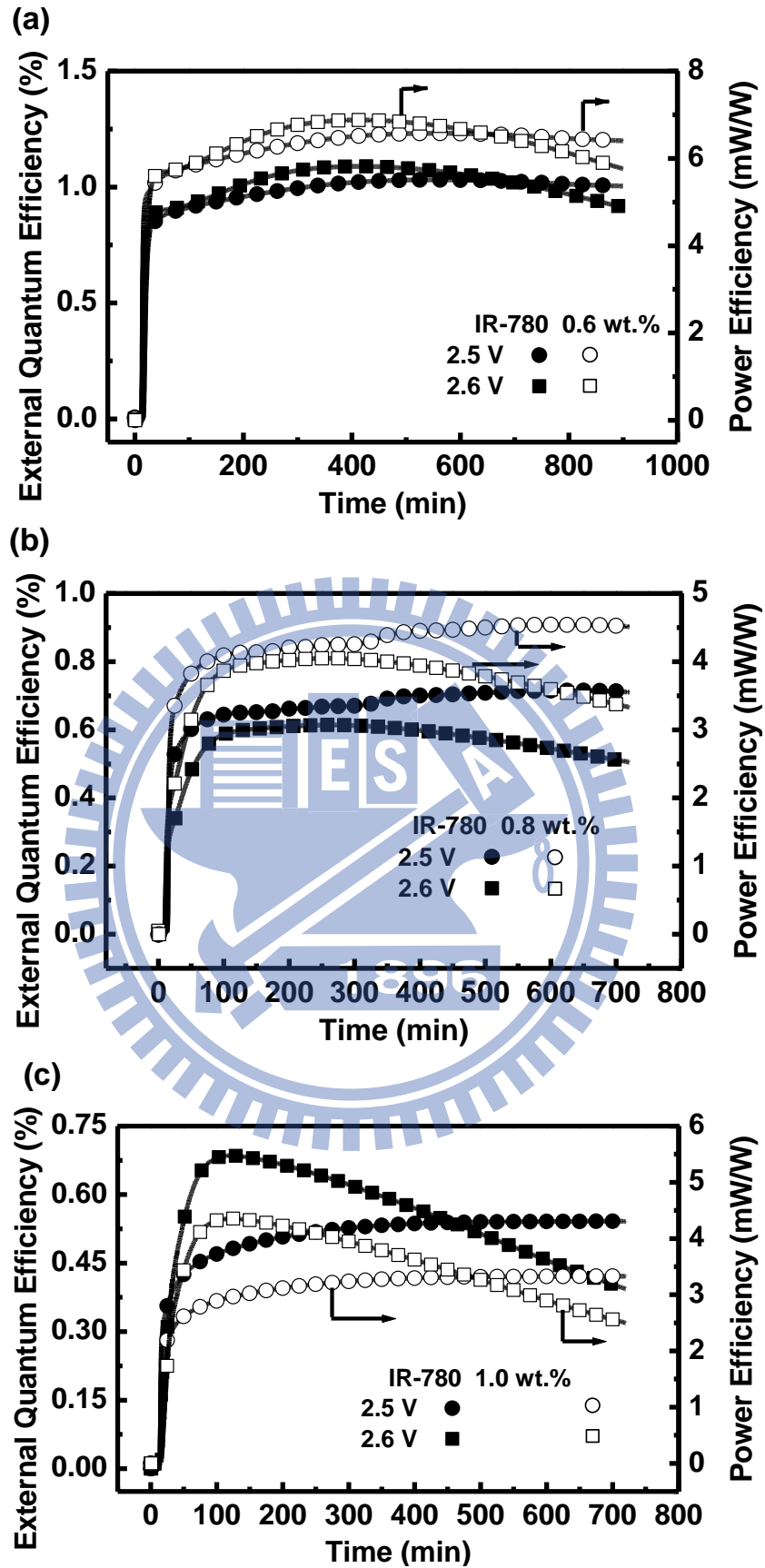


圖 80 (a) 0.6 wt.% (b) 0.8 wt.% (c) 1.0 wt.% 摻雜濃度下不同偏壓的元件外部量子效率與能源效率

圖 80(a)(b)與(c)則表示元件外部量子效率與能源效率對時間的變化，同樣可以看出類似於出光亮度以及電流密度的三種對時間變化趨勢：一因為主動區需進行離子重新分布而有延遲反應的現象；其二，較高的驅動電壓帶來的是較高的效率，但原因僅是因為高驅動電壓的載子會更傾向於在主體復合、並使用效率較好的能量傳遞方式而非載子捕捉機制，使得發光效率較好的主體光色有所殘留使得效率提升；以及較高電壓伴隨著材料加快劣化，影響到發光能力以及元件電性，因此元件效率在經過一段時間點亮之後也較快衰退。而低電壓較易擁有明顯的元件效率穩定的趨勢，也可在圖 81(a)見。

於圖 81 可見，主客體摻雜濃度對於發光效率也有相當大的影響，較高的客體摻雜造成較低的效率。造成此結果最直觀的理由可以在圖 78 發光頻譜中發現摻雜客體 0.6 wt.%、0.8 wt.%的元件在主體光色部分有所殘留，意味著低摻雜的元件其效率數值包含了效率較好的主體發光因而被提升。當然除此之外，較高的客體摻雜也擁有較顯著的載子捕捉機制而增加載子直接注入螢光客體產生三重激發態而不發光損耗的比例使得效率降低，以及主客體摻雜比例的改變使得載子注入不平衡也是效率降低的因素之一。摻雜濃度對於效率的影響趨勢整理在圖 82。另外高客體摻雜濃度，因為客體材料結構較容易有自我猝熄現象，也意味著元件較易變質劣化，使得效率更容易衰退，在圖 81(b)最為明顯。

最後得到以磷光敏化系統製作摻雜 IR-780 的紅外光發光電化學元件外部量子效率介於 0.54 %~1.09 %與 3.33 mW/W~6.88mW/W 的能量效率。

以驅動電壓為 2.5 V、在 1.0 wt.%客體摻雜比例之下，擁有最佳紅外光色純度表現，820 nm 的紅外光，最高可達到 0.54 %的外部量子效率以及 3.33 mW/W 的發光效率，遠高於 LECs 文獻最高效率紀錄，證明主客體摻雜磷光敏化系統是有效的。

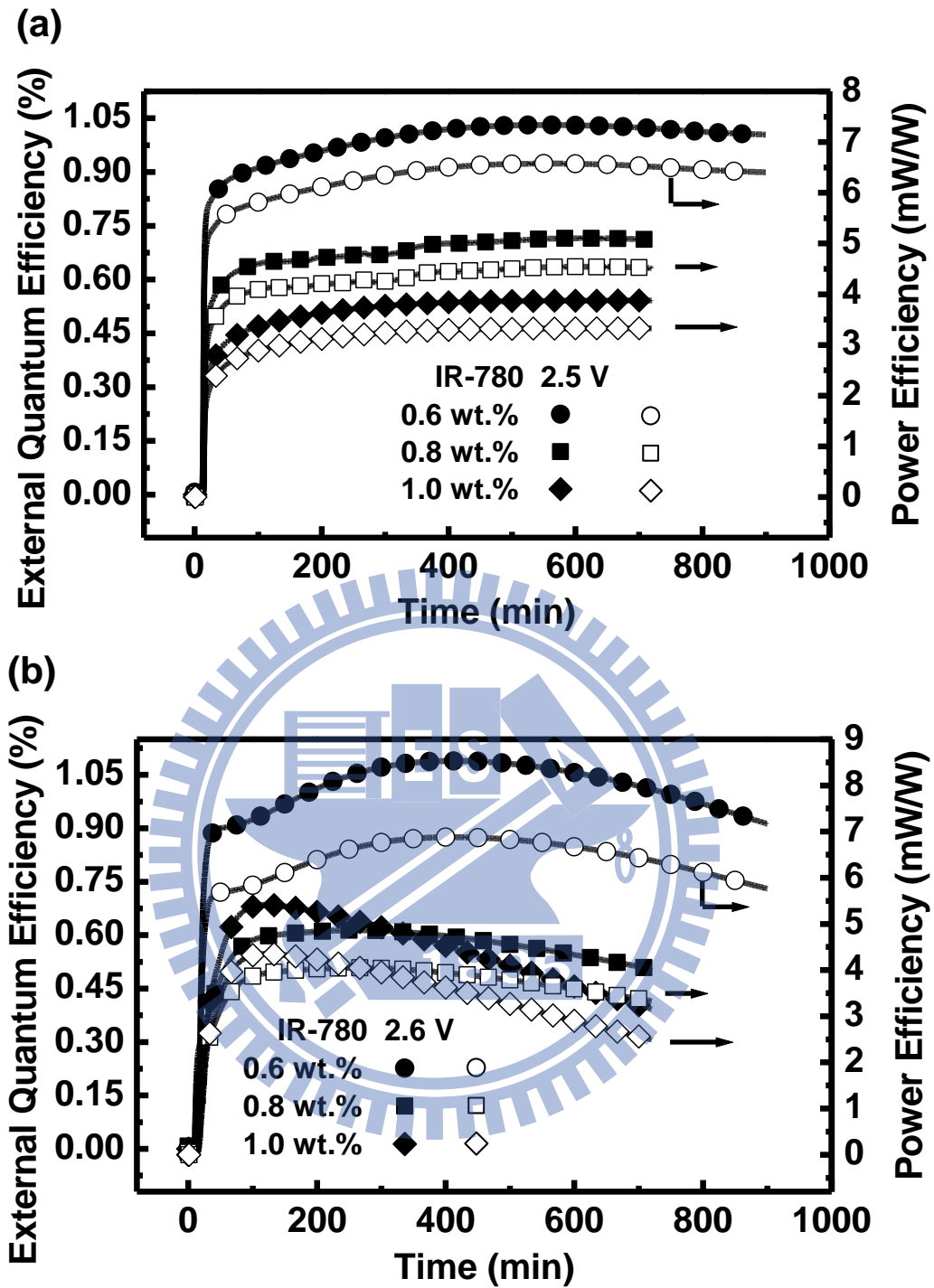


圖 81 比較(a) 2.5 V (b) 2.6 V 偏壓下，不同摻雜濃度的元件外部量子效率與能源效率

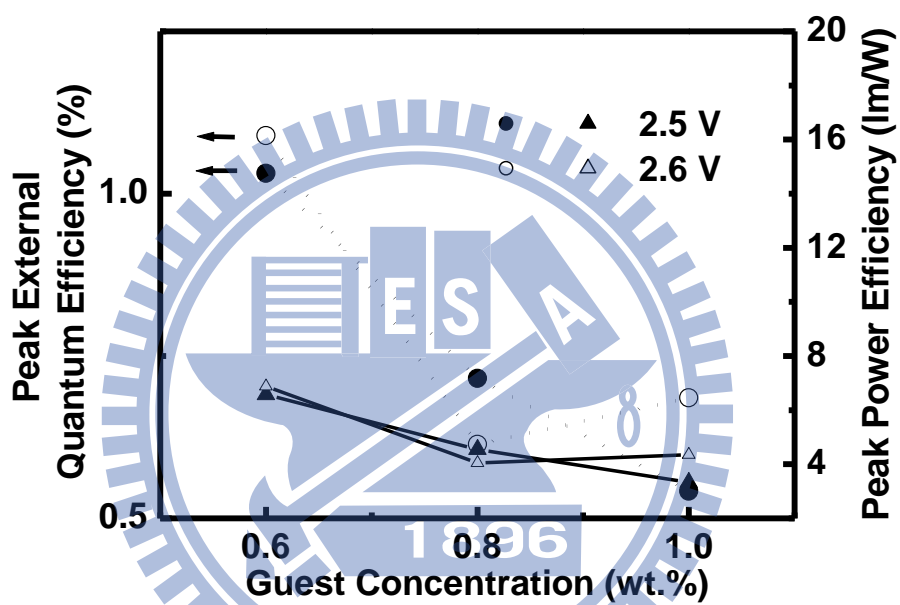


圖 82 各偏壓隨摻雜濃度改變的外部量子效率

### 4-3 實驗三：

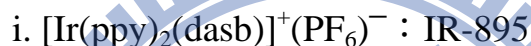
以單層主客體摻雜發光系統內以 IR-895 做為不同摻雜濃度客體之微米級波長高效率紅外光磷光敏化有機發光電化學元件製作與特性研究

#### 4-3-1 實驗設計

##### (1) 材料配置

###### ◎ 發光主動層：

- 主體有機發光材料：客體有機發光材料



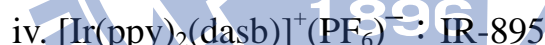
$$= 79.0 \text{ wt.}\% : 1.0 \text{ wt.}\%$$



$$= 78.8 \text{ wt.}\% : 1.2 \text{ wt.}\%$$



$$= 78.6 \text{ wt.}\% : 1.4 \text{ wt.}\%$$

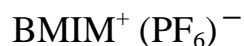


$$= 78.4 \text{ wt.}\% : 1.6 \text{ wt.}\%$$



$$= 78.0 \text{ wt.}\% : 2.0 \text{ wt.}\%$$

- 離子性鹽類



$$= 20 \text{ wt.}\% \quad (\text{於不同主客體摻雜濃度的元件中皆然})$$

- 製程使用溶劑



###### ◎ 電洞注入層：

poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)

##### (2) 元件結構

ITO/ PEDOT:PSS (30 nm)/主動發光層(200 nm)/銀(100 nm)，其示意圖如

圖 17 所示。

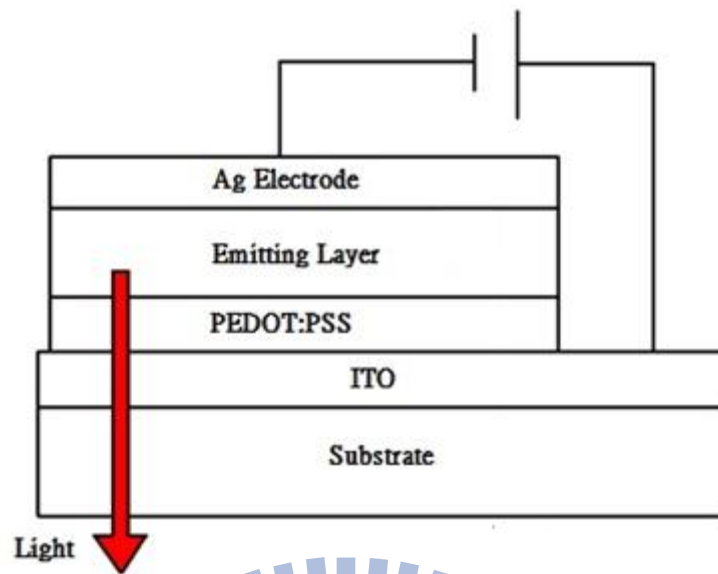


圖 62 元件結構示意圖

(3) 製程條件

- PEDOT:PSS 以旋轉塗佈機 4000 rpm 旋轉塗佈 60 sec，形成 30 nm 之膜厚
- PEDOT:PSS 隨後以 150 °C 退火 30 min
- EML 以旋轉塗佈機 3000 rpm 旋轉塗佈 60 sec，形成 200 nm 之膜厚
- EML 於水氧隔離環境中以 60 °C 退火 6 hr 以上



## 4-3-2 結果分析與討論

### 4-3-2-1 光激發光頻譜討論

在實驗三，改以商用雷射染料 IR-895 做為有機紅外光電化學元件，因為雷射染料 IR-895 在溶液中的頻譜性質，經量測得到吸收頻譜以及光激發光頻譜展示於於圖 83，其吸收頻譜峰值位於 890 nm，且有相當寬的有效吸收範圍，而溶液光激發光頻譜峰值則位於 965 nm，因此可以期待以 IR-895 製作的元件能擁有接近 1 $\mu$ m 的紅外光色，故選用雷射染料 IR-895 作為發光材料。

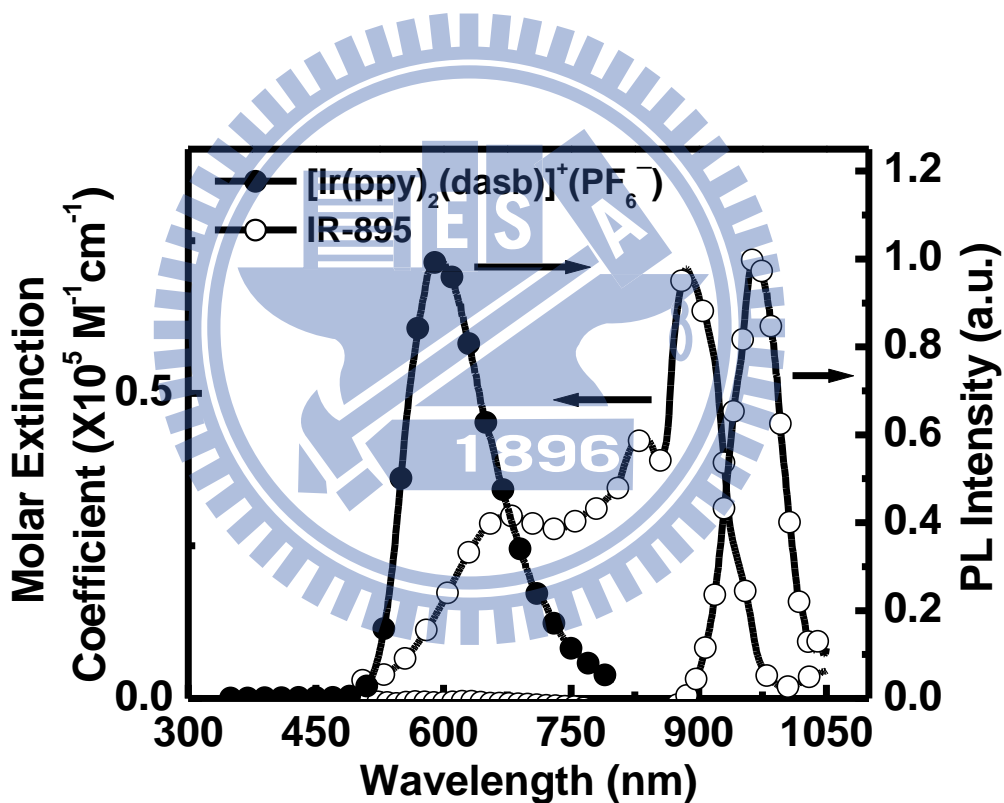


圖 83 在溶液中材料光激發光頻譜

摻雜材料的主體部分仍選用  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$ ，理由是其發光頻譜峰值雖位於 595 nm，但是其材料擁有相當好的量子產率(在純膜元件約 0.32)以及材料特性如空間位障等優點，況且 IR-895 有相當寬的有效吸收範圍，仍然能與橘紅光的  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$  發光頻譜有所重疊，如圖 83 所示，因此以  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$  做為磷光敏化的主體材料。

唯固態成膜元件的光激發光頻譜無法進行有效的測量，有幾項成因，主要因為量測儀器限制了量測範圍以及靈敏度，矽晶製作的感測儀器譬如 Si-CCD，其理論有效量測範圍原本最高僅可達 1200 nm 左右，再加上隨著波長於紅外光波段靈敏度急劇降低，因此在此實驗的量測上遭遇到量測儀器限制；再者，根據實驗推測主客體之間的能量轉移原本就並較不理想，因此僅有少數比例的能量能藉由能量轉移之後於客體發光，絕大多數能量若非因非幅射消耗掉、或即在主體直接放光，因此客體材料在光激發光頻譜的量測表現變得不顯著。

#### 4-3-2-2 元件電激發光頻譜分析

表 3 摻雜 IR-895 元件特性量測結果

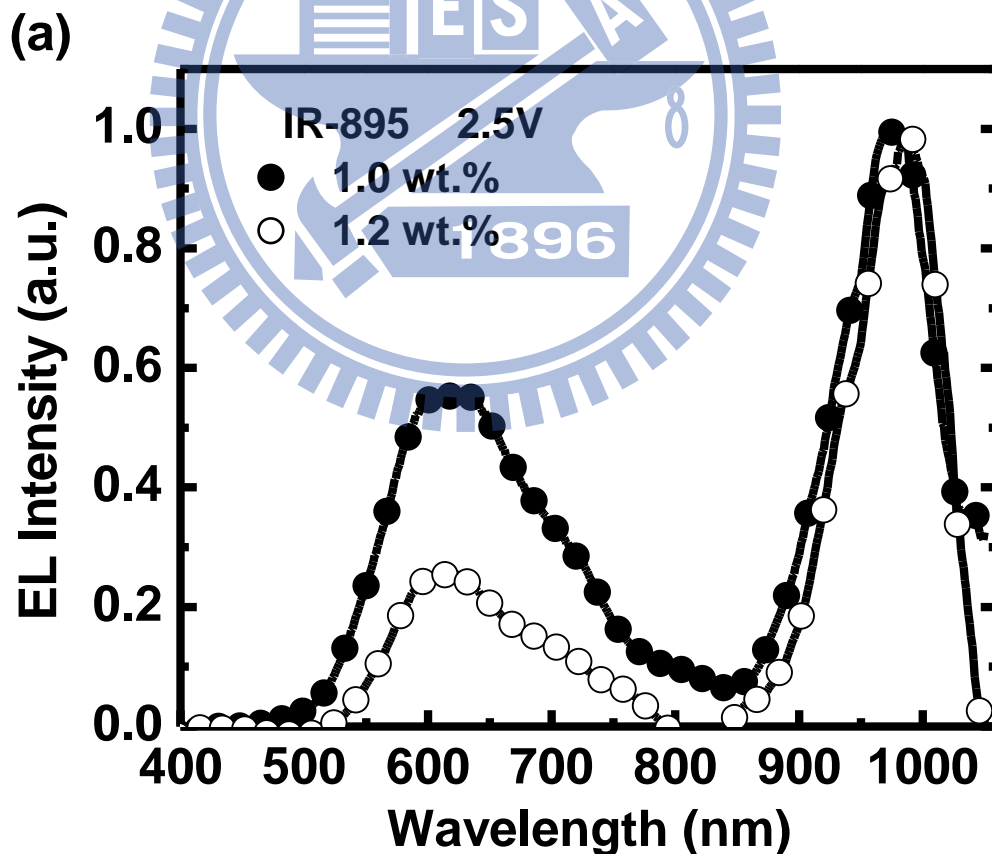
| 元件客體濃度            | 電壓<br>(V) | $\lambda_{\max, EL}$<br>(nm) <sup>a</sup> | $t_{\max}$<br>(min) <sup>b</sup> | $L_{\max}$<br>( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ) <sup>c</sup> | $\eta_{\text{ext, max}}$<br>(%) <sup>d</sup> | $\eta_{\text{p, max}}$<br>(mW/W) <sup>e</sup> |
|-------------------|-----------|---|----------------------------------|--|--|---|
| IR-895 (1.0 wt.%) | 2.5 V     | 980                                       | 1535                             | 1.37732  | 0.34789                                      | 2.11975                                       |
|                   | 2.6 V     | 981                                       | 658                              | 8.20328  | 0.41623                                      | 2.6335  |
|                   | 2.7 V     | 983                                       | 455                              | 26.14566   | 0.46399                                      | 3.15709                                       |
| IR-895 (1.2 wt.%) | 2.5 V     | 988                                       | 1982                             | 0.76754  | 0.21016                                      | 1.18105                                       |
|                   | 2.6 V     | 992                                       | 914                              | 4.26356  | 0.25858                                      | 1.47536                                       |
|                   | 2.7 V     | 976                                       | 585                              | 10.05808   | 0.25645                                      | 1.58074                                       |
| IR-895 (1.4 wt.%) | 2.6 V     | 982                                       | 1226                             | 2.11369  | 0.15175                                      | 0.82697                                       |
|                   | 2.7 V     | 983                                       | 672                              | 6.05905  | 0.15135                                      | 0.90158                                       |
| IR-895 (1.6 wt.%) | 2.6 V     | 983                                       | 1338                             | 2.24876  | 0.16223                                      | 0.87538                                       |
|                   | 2.7 V     | 975                                       | 606                              | 6.56392  | 0.15326                                      | 0.92577                                       |
| IR-895 (2.0 wt.%) | 2.6 V     | 988                                       | 1083                             | 3.01217  | 0.17867                                      | 0.97371                                       |
|                   | 2.7 V     | 980                                       | 661                              | 7.45385  | 0.19048                                      | 1.12862                                       |

<sup>a</sup> EL 頻譜峰值。 <sup>b</sup> 到達元件最大出光亮度的時間。 <sup>c</sup> 定電壓下最大出光亮度。

<sup>d</sup> 定電壓下最大外部量子效率。 <sup>e</sup> 定電壓下最大能源效率。

元件電激發光頻譜結果整理於表 3，元件是以 ITO/PEDOT:PSS (30nm)/發光層 (200nm)/銀 (100nm) 製作，發光層以 20 wt.% 的  $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$  客體、x wt.% 的客體以及 (80-x) wt.% 主體  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6^-)$  塗佈，x 為 1.0 wt.% 至 2.0wt.% 不等。

電激發光頻譜紅外光峰值位於 980 nm 到 990 nm 之間，從圖 84 及 85 可見，頻譜特性大致與前兩實驗的特性相同，首先可在圖 84 發現在相同驅動電壓的條件之下，隨著客體 IR-895 摻雜濃度的增加，主體的殘留也將越少，尤其以圖 84(c) 在驅動電壓為 2.7 V 時候的主體殘留變化最為明顯：摻 1.0 wt.% 的主體光色殘留超過客體本身光色頻譜高度四倍之多，而在 1.0 wt.% 摻雜時僅剩下的頻譜高度甚至比客體低，是元件內的 IR-895 摻雜濃度對於頻譜光色表現具有高度相關的佐證。



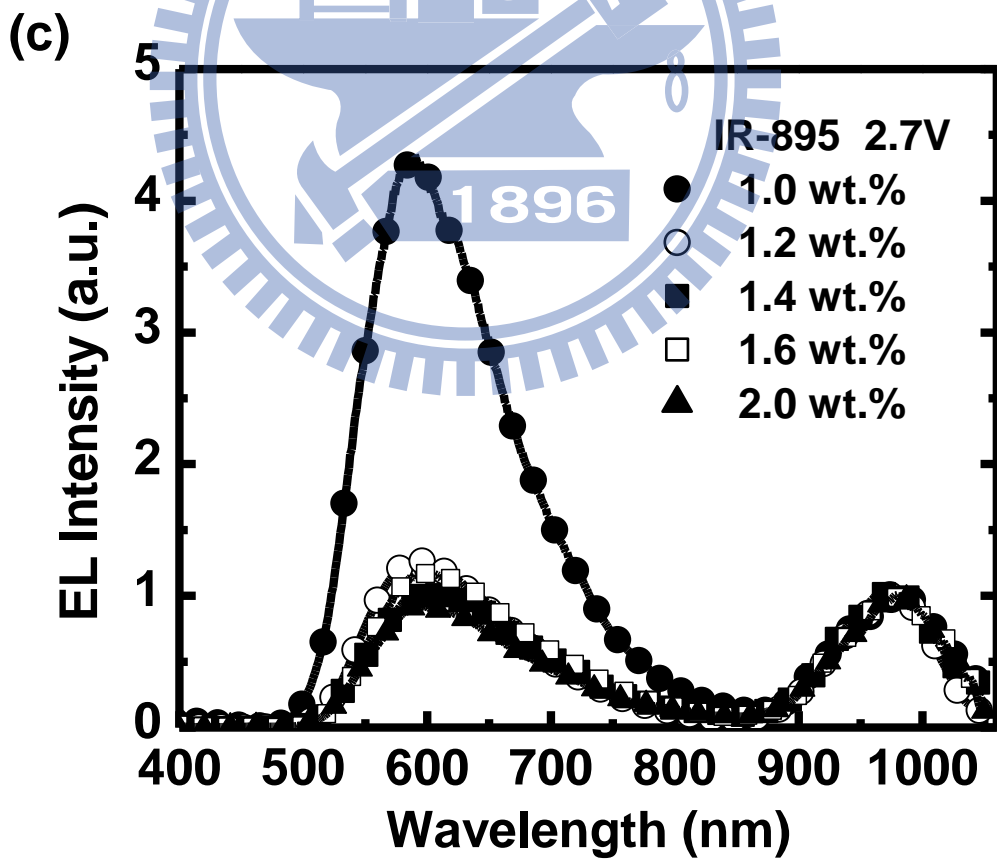
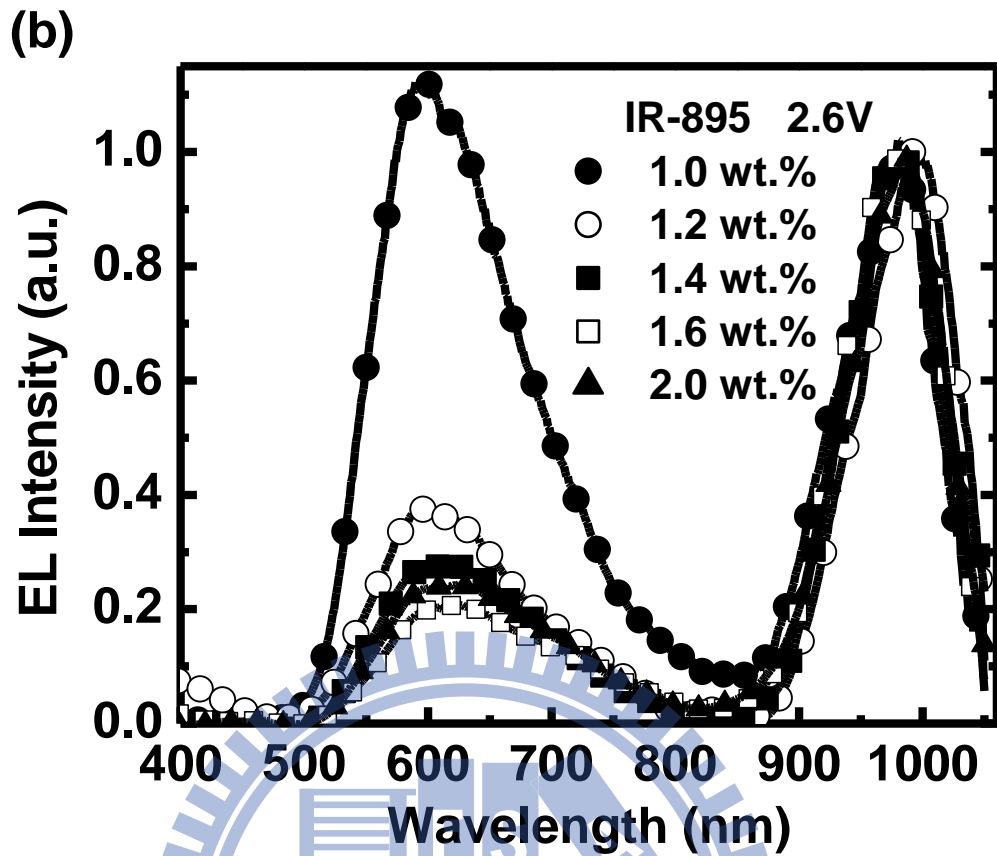


圖 84 (a) 2.5 V (b) 2.6V (c) 2.7V 偏壓下元件對摻雜濃度的頻譜比較

但是在摻雜 IR-895 元件實驗中，不論使用何種驅動電壓都可以發現，就算是將摻雜濃度增加至 2.0 wt.%，仍然會使主體光色有所殘留。雖然一般來說增加摻雜濃度或嘗試以較低電壓驅動便可得到較少的主體光色殘留，不過增加客體濃度勢必會影響效率，甚至較高的摻雜濃度會因為電流密度不足以驅動而使得元件無法點亮，由圖 85 可以推斷是主客體最高已填滿軌域以及最低未填滿軌域並沒有很匹配，能障分別達 0.69 eV 以及 0.67 eV，影響載子傳輸以及較差能量傳遞的造成這些影響。

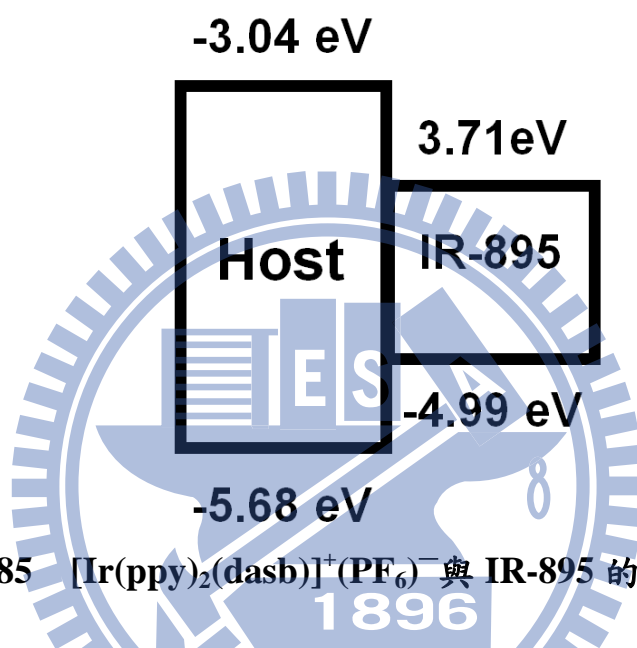


圖 85  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$  與 IR-895 的能階比較

譬如圖 84(a)在 2.5 V 的電壓之下僅能得到最高 1.2 wt.% 摻雜的元件頻譜，而更高摻雜濃度的元件在此電壓條件之下皆無法有效點亮。

因此最後電激發光頻譜可得到，在驅動電壓 2.5 V 之下、客體摻雜 1.2 wt.% 的元件擁有較佳的光色——主體殘留光色的頻譜高度僅有紅外光色的四分之一以下；以及客體摻雜為 1.6 wt.% 與 2.0 wt.% 在 2.6 V 驅動時，主體殘留光色的頻譜高度接近紅外光色的五分之一左右，為最佳的光色純度表現。

另外，根據圖 86 的比較，可以顯示出頻譜特性與驅動電壓有著相當明白的趨勢。當驅動電壓略微升高，提升元件的電流密度，使得載子更不使用載子捕捉機制而直接在主體內進行激子結合，因此會大大的影響主體殘留的現象，也使得大多數較高驅動電壓的元件擁有較好的效率，如表 3 所整理，但其中涵義的卻是主體的殘留光色才因此提高發光效率。

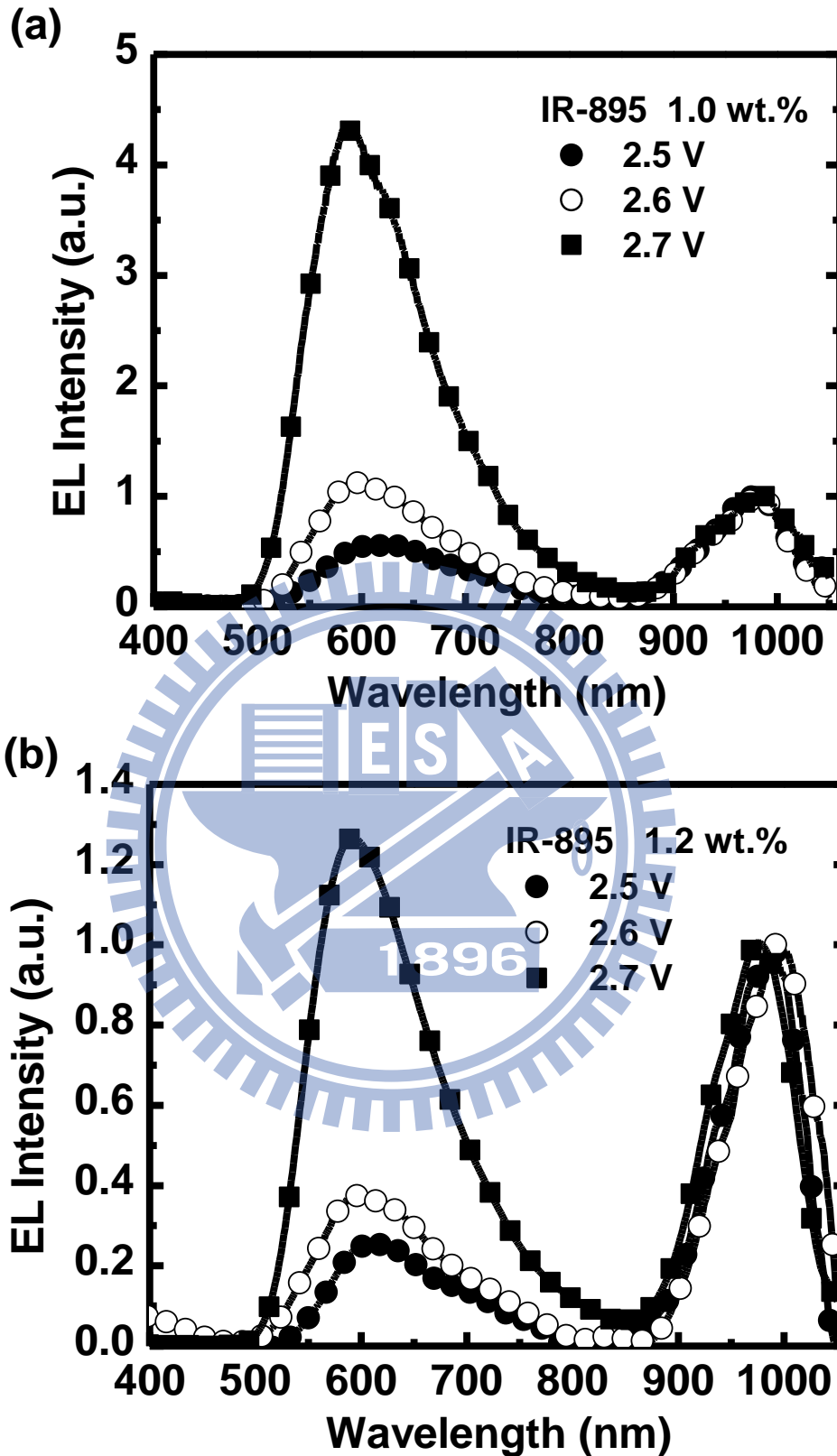


圖 86 (a)1.0 與(b)1.2 wt.%摻雜濃度下電激發光頻譜對各偏壓比較

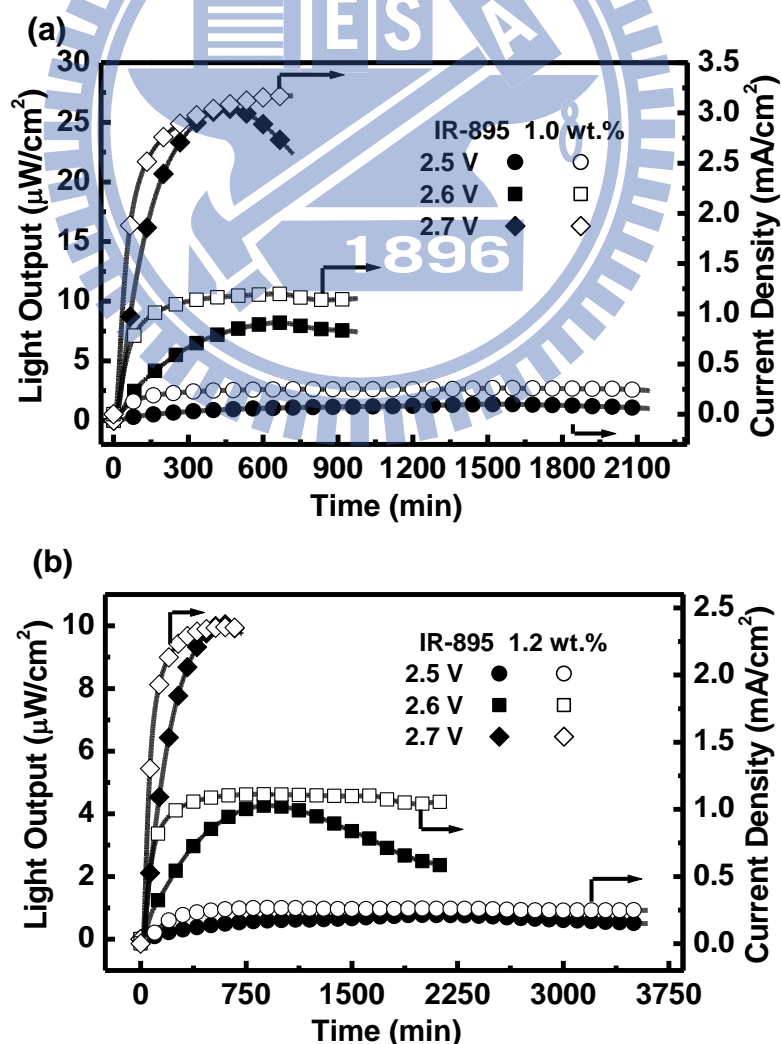
本實驗電激發光元件發光波長也達到約 990 nm，極為接近 1 μm 的紅外光有機發光電化學元件。



### 4-3-2-3 元件電激發光電性與效率之探討分析

圖 87 則顯示出不同驅動電壓比較之間的元件電流密度以及元件亮度在點亮之後的表現。使用較高驅動電壓將得到較高電流密度表現，且隨著時間有著穩定且平緩的趨勢；在元件亮度方面，雖然以 2.5 V 點亮元件其亮度不高，也較慢達到最高亮度，卻也延長了元件的壽命，相較於 2.5 V，偏壓 2.6 V 與 2.7 V 在經歷過最高值之後，元件亮度就因為較高驅動電壓使材料劣化，因此較快衰退，尤以 2.7 V 最為明顯。

將元件電流密度以及元件亮度以不同摻雜濃度比較，則提供了較低客體摻雜的元件點亮反應時間較快、但同時也較早劣化衰退的現象。其理由是因為低摻雜使得主體有所殘留，因此主體材料特性影響了整體特性，譬如主體  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$  擁有良好載子平衡而促進元件點亮時間快的特色。另外，較低客體摻雜的元件擁有較高的元件亮度，其原因亦是主體殘留光色所給予部分亮度提供的。



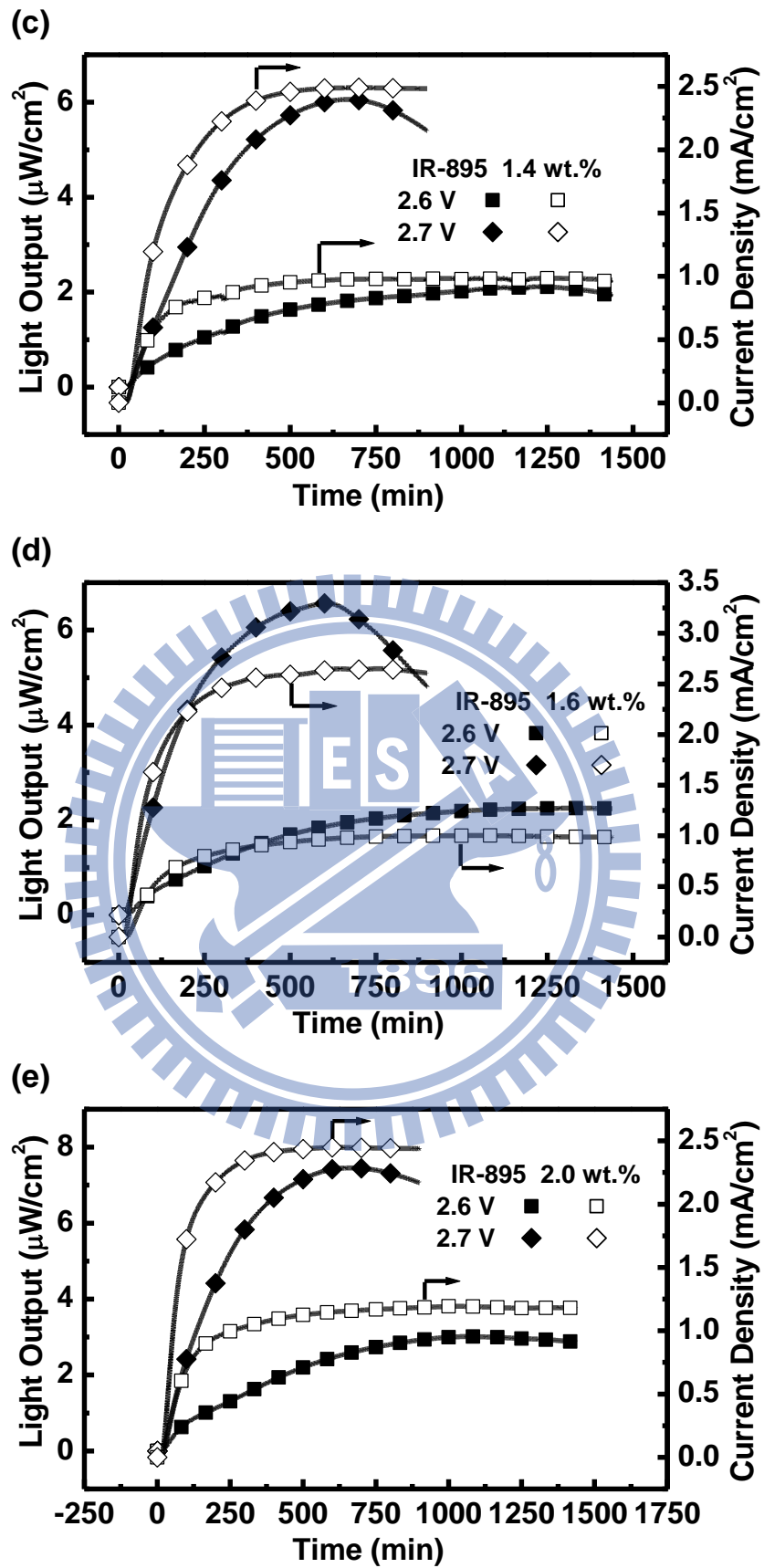
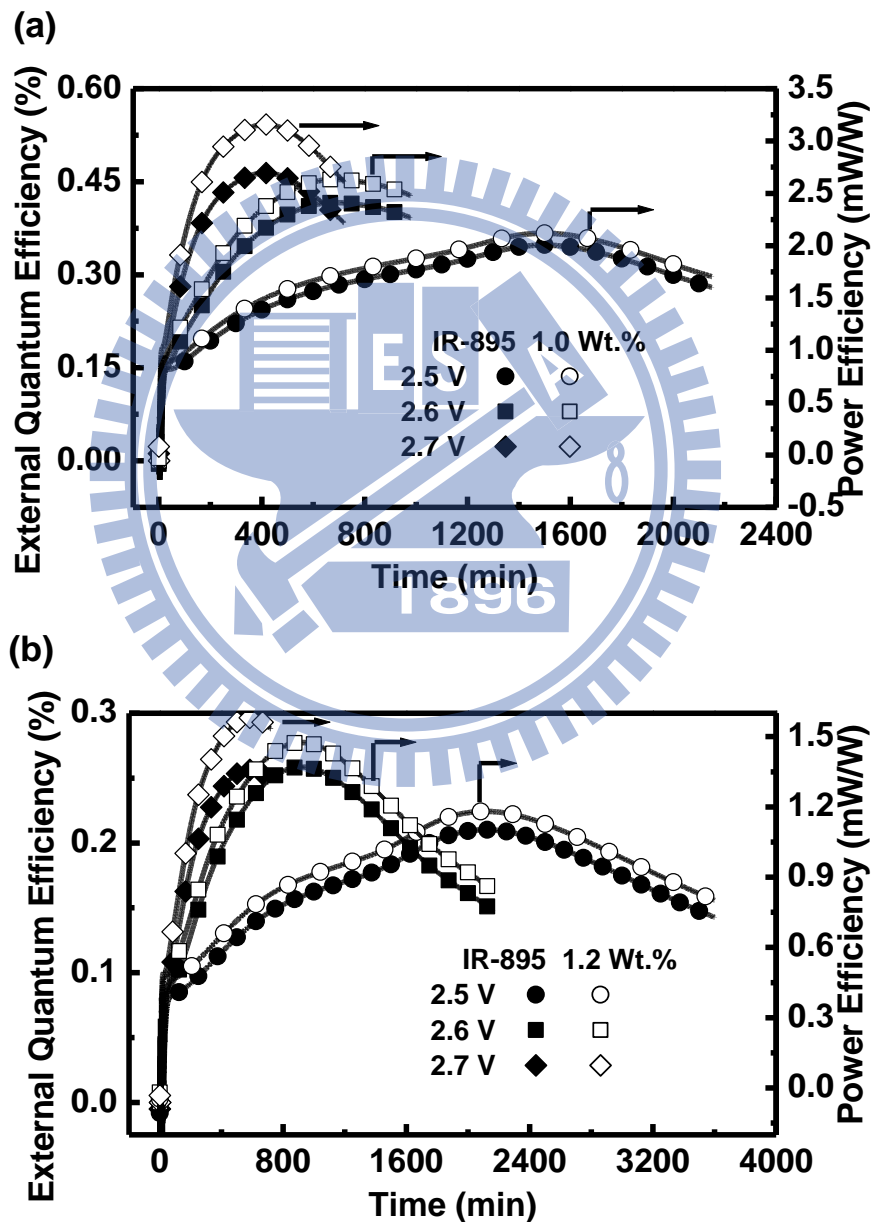


圖 87 (a) 1.0 wt.% (b) 1.2 wt.% (c) 1.4 wt.% (d) 1.6 wt.% (e) 2.0 wt.% 摻雜濃度下不同偏壓的元件亮度與電流密度

元件外部量子效率以及能源效率，圖 88 說明較高電壓反而擁有較高效率，其原因是因為較高驅動電壓的元件因為不利於載子捕捉機制，擁有較多的主體光色殘留，而主體材料 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6)^-$ 是效率相當良好的物質，因此有此反常現象。以及不變的是，較低驅動電壓能在高效率的情況之下維持較久的時間，在這裡元件量測最高達 60 小時，但此時外部量子效率仍有最高值的 65%，具有不錯的壽命。



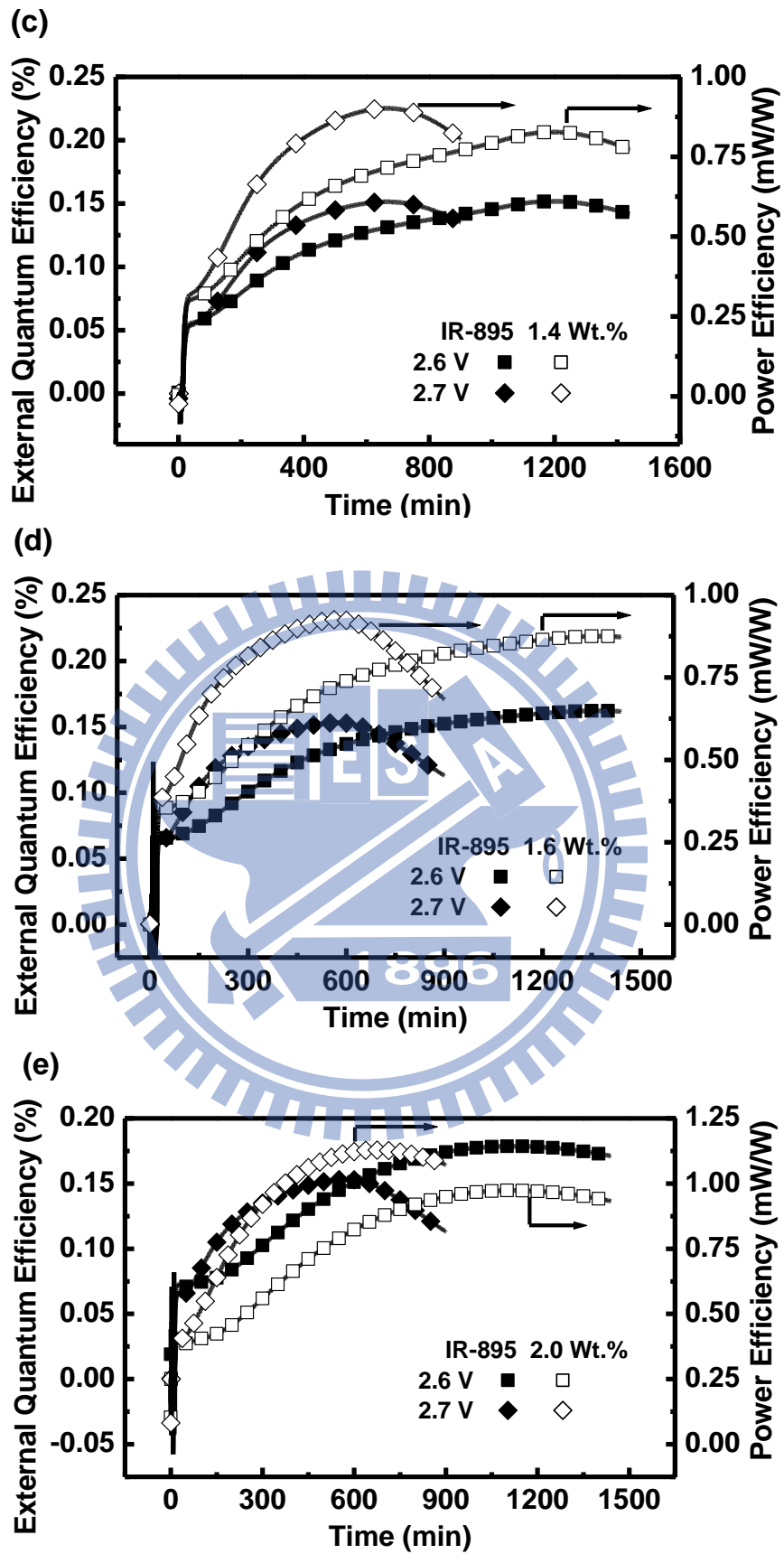


圖 88 (a) 1.0 wt.% (b) 1.2 wt.% (c) 1.4 wt.% (d) 1.6 wt.% (e) 2.0 wt.% 摻雜濃度下不同偏壓的外部量子效率與能源效率

圖 89 則說明效率隨客體摻雜濃度較少而增加，較低客體摻雜的元件是因為客體濃度不足以吸收所有傳輸，使得主體有光色殘留因此提高效率；而較高客體摻雜的元件也因為高摻雜的 IR-895 會因為主客體能障過大而影響載子平衡，以及高摻雜有較高比例的載子捕捉機制，因而降低效率。

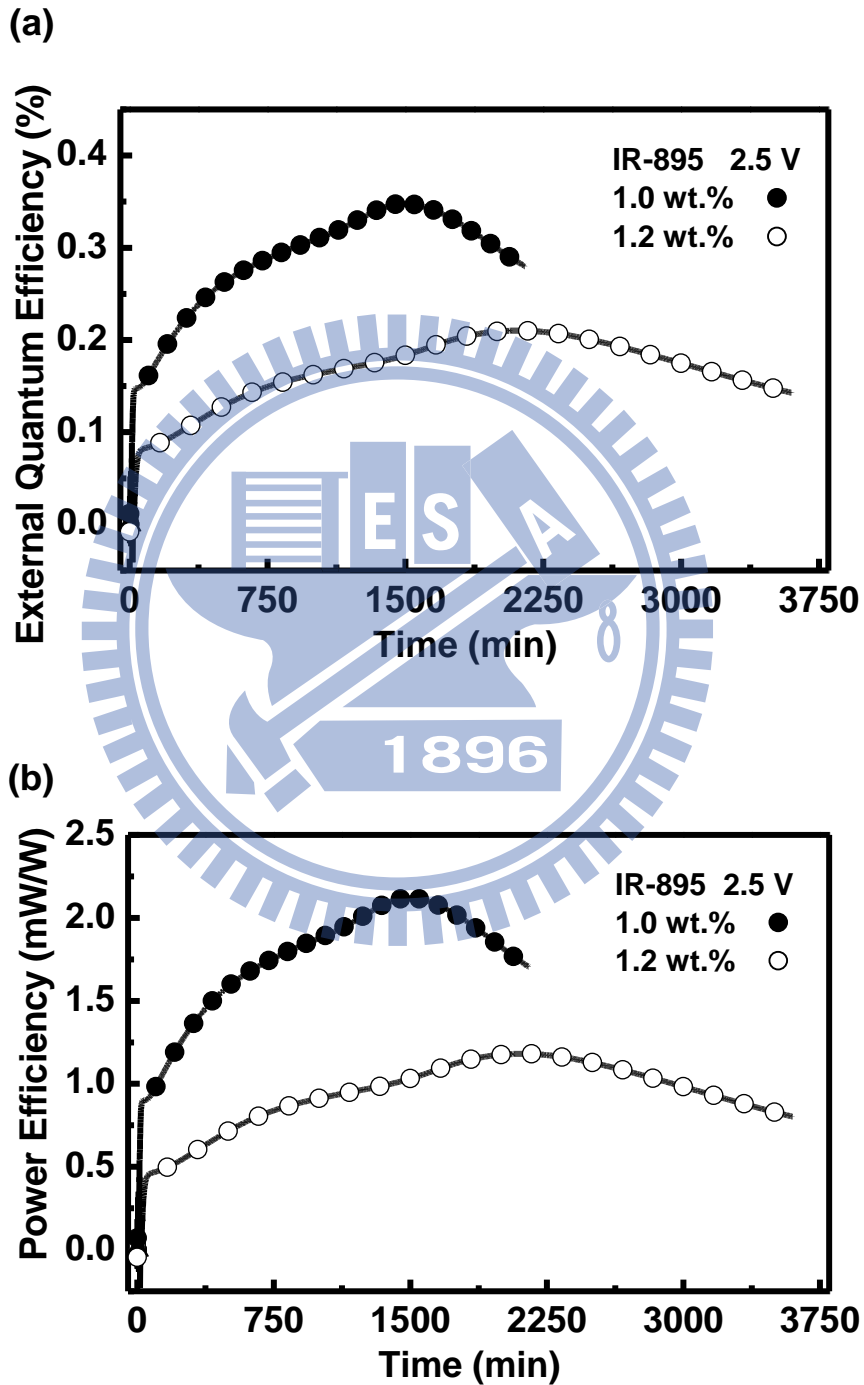


圖 89 1.0 wt.%與 1.2 wt.%摻雜濃度在 2.5 V 固定偏壓下的 (a)外部量子效率與 (b)能源效率

所以，我們最後突破至目前所有 LECs 文獻中接近以及超過  $1\mu\text{m}$  以上的最高元件外部效率 0.03 % 的文獻紀錄[39] [42]，本紅外光主客體摻雜磷光敏化電化學元件得到了最高外部量子效率為 0.21 % 以及能源效率 1.18 mW，元件電激發光頻譜峰值位於 990 nm 左右之接近  $1\mu\text{m}$  紅外光有機電化學元件。





## 第五章 結論

本文提供一種主客體摻雜系統以及利用磷光敏化的方式，使用離子性過度金屬錯合物以及雷射染料，設計出三種效率超越 LECs 已發表文獻的紅外光有機電化學元件，並以溶液製程成膜以及單層結構的方式製作。

並且藉由實驗整理出元件在不同偏壓以及調整摻雜濃度比例之下頻譜隨之變化。愈高偏壓因載子捕捉機制漸不明顯，將產生較多主體光色；越高摻雜濃度，則可有效吸收主體能量而有較少主體光色殘留。

在元件電性方面則發現元件偏壓降低，而擁有較慢的點亮時間的現象，了解到點亮時間與主體協助發光層重新分布有關，但此情況下材料也較不易劣化，而擁有較穩定的發光以及元件壽命。

以及藉由調控不同濃度客體摻雜，越高摻雜濃度的元件擁有越低的電流密度與外部量子效率，進一步證明主客體之間能障造成的載子捕捉機制主導部分的發光機制。

考量以上結果可以得到元件各條件的最佳參數，製作的 LECs 元件得到以下結果：

- 一、摻雜 DTTCl 的元件，為一頻譜峰形完全坐落於紅外光波段內之純淨紅外光螢光元件，並且擁有紅外光電化學元件效率文獻紀錄十六餘倍突破，其發光頻譜位於 810 nm，半高寬 65 nm，得到外部量子效率 1.24 % 以及能源效率 7.84 mW/W。
- 二、以 IR-780 作為客體的 LECs 元件，可使用 2.5 V 的低驅動電壓點亮的紅外光螢光元件，發光頻譜位於 820 nm，擁有 0.54 % 的外部量子效率以及 3.33 mW/W 的能源效率。
- 三、摻雜 IR-895 製作的元件，為發光頻譜峰值近 1  $\mu$ m 左右的紅外光螢光元件，具有峰值 990 nm，半高寬 90 nm 的發光頻譜，以及外部量子效率 0.21 % 與 1.18 mW 能源效率。

因此，在本論文我們得到了自發展以來紅外光 LECs 的文獻中，外部量子效率以及能源效率最高相當於十六餘倍的效率提升，證明了主客體摻雜磷光敏化系統確實可以有效提升螢光材料的效率；更可以進行假設未來發展使用匹配度更高的主客體材料、或採用雙客體系統有效減少能障，將能夠避免載子捕捉，達到近紅外光有機發光電化學元件更高效率與發展。

## 參考文獻

- 1 M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, "Electroluminescence in Organic Crystals," Journal of Chemistry Physics, 38, 2024, 1963
- 2 C. W. Tang, S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes," Applied Physics Letters, 51(12), 913, September 1987
- 3 R. H. Partridge, "Electroluminescence from polyvinylcarbazole films: Pt. 1: Cabazole cations," Polymer, 24, 733, 1983
- 4 J. H. Burroughes, et al., "Light-emitting diodes based on conjugated polymers," Nature, 347, 539, October 1990
- 5 C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, "Electroluminescence of doped organic thin film," Journal of Applied Physics, 65, 3610, January 1989
- 6 陳金鑫，黃孝文，OLED：有機電激發光材料與元件，初版，台灣，五南圖書出版，民國九十四年
- 7 陳金鑫，黃孝文，夢幻顯示器：OLED 材料與元件，初版，台灣，五南圖書出版，民國九十六年
- 8 Q. Pai, et al., "Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells," Science, 269, 1086, August 1995
- 9 E. S. Handy, et al., "Thin film light emitting devices from an electroluminescent ruthenium complex," Applied Physics Letters, 69, 1686, September 1996
- 10 Q. Zhang, et al., "Highly Efficient Electroluminescence from Green-Light-Emitting Electrochemical Cells Based on CuI Complexes," Advanced Functional Materials, 16, 1203, 2006
- 11 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
- 12 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

- 13 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
- 14 H. J. Bolink, et al., "Deep-Red-Emitting Electrochemical Cells Based on Heteroleptic Bis-chelated Ruthenium(II) Complexes," Inorganic Chemistry, 48, 3907, March 2009
- 15 J. D. Slinker, et al., "Green electroluminescence from an ionic iridium complex," Applied Physics Letters, 86, 173506, March 2005
- 16 J. D. Slinker, et al., "Electroluminescent devices from ionic transition metal complexes," Journal of Materials Chemistry, 17, 2976, June 2007
- 17 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
- 18 G. Qian, Z. Y. Wang, "Near-Infrared Organic Compounds and Emerging Applications," Chemistry-An Asian Journal, 5, 1006, 2010
- 19 Fujii, et al., "Two-Band Electroluminescent Emission in Organic Electroluminescent Diode with Phthalocyanine Film," Japanese Journal of Applied Physics, 35, 37, January 1996
- 20 R. G. Sun, et al., "1.54  $\mu\text{m}$  infrared photoluminescence and electroluminescence from an erbium organic compound," Journal Of Applied Physics, 87, 7589, May 2000
- 21 B. S. Harrison, et al., "Near-infrared electroluminescence from conjugated polymer/lanthanide porphyrin blends," Applied Physics Letters, 79, 3770, December 2001
- 22 Shozo, et al., "Near-Infrared Photoluminescence and Electroluminescence of Neodymium(III), Erbium(III), and Ytterbium(III) Complexes," The Japan Society of Applied Physics, 40, 350, January 2001
- 23 Tessler, et al., "Efficient Near-Infrared Polymer Nanocrystal Light-Emitting Diodes," Science, 295, 1506, February 2002
- 24 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
- 25 Y. Sun, et al., "Photophysics of Pt-porphyrin electrophosphorescent devices emitting in the near infrared," Applied Physics Letters, 90, 213053, May 2007
  - 26 Y. Yang, et al., "Near infrared organic light-emitting devices based on donor-acceptor-donor oligomers," Applied Physics Letters, 93, 163305, October 2008
  - 27 Y. Yang, et al., "Efficient near-infrared organic light-emitting devices based on low-gap fluorescent oligomers," Journal Of Applied Physics, 106, 044509, August 2009
  - 28 Z. Y. Wang, et al., "Band Gap Tunable, Donor-Acceptor-Donor Charge-Transfer Heteroquinoid-Based Chromophores: Near Infrared Photoluminescence and Electroluminescence," Chemistry of Materials, 20, 6208, 2008
  - 29 Z. Y. Wang, et al., "Simple and Efficient Near-Infrared Organic Chromophores for Light-Emitting Diodes with Single Electroluminescent Emission above 1000nm," Advanced Materials, 21, 111, 2009
  - 30 Z. Y. Wang, et al., "Synthesis and Application of Thiadiazoloquinoxaline-Containing Chromophores as Dopants for Efficient Near-Infrared Organic Light-Emitting Diodes," The Journal of Physical Chemistry C, 113, 1589, July 2009
  - 31 C. C. Wu, et al., "Rational Design of Charge-Neutral, Near-Infrared-Emitting Osmium(II) Complexes and OLED Fabrication," Advanced Functional Materials, 19, 2639, July 2009
  - 32 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
  - 33 H. Suzuki, "Self-enhancement in the electroluminescence of a near-infrared ionic dye," Applied Physics Letters, 76, 12, March 2000
  - 34 H. Suzuki, "Organic light-emitting materials and devices for optical communication technology," Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 166, 155, April 2004

- 35 E. I. Maltsev, et al., "Near-infrared electroluminescence in polymer composites based on organic nanocrystals," Applied Physics Letters, 81, 16, October 2002
- 36 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
- 37 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
- 38 Z. Y. Wang, et al., "Near-Infrared Electrochromic and Electroluminescent Polymers Containing Pendant Ruthenium Complex Groups," Macromolecules, 39, 7502, October 2006
- 39 H. Suzuki, et al., "Polymethine Dyes as Novel Efficient Infrared Electroluminescence Materials," Molecular Crystals and Liquid Crystals, 444, 51, February 2006
- 40 Z. Y. Wang, D. G. Ma, et al., "Near infrared light-emitting diodes based on composites of near infrared dye, CdSe/CdS quantum dots and polymer," Semiconductor Science and Technology, 22, 1021, August 2007
- 41 D. G. Ma, et al., "Near-infrared polymer light-emitting diodes based on infrared dye doped poly(N-vinylcarbazole) film," Thin Solid Films, 516, 7891, October 2007
- 42 Z. Y. Wang, D. G. Ma, et al., "Synthesis and near-infrared luminescent properties of some ruthenium complexes," Synthetic Metals, 158, 484, May 2008
- 43 H. J. Bolink, et al., "Deep-Red-Emitting Electrochemical Cells Based on Heteroleptic Bis-chelated Ruthenium(II) Complexes," Inorganic Chemistry, 48, 3907, March 2009
- 44 Douglas A. Skoog, F. James Holler, and Timothy A. Nieman. Principles of Instrumental Analysis, 5th Ed. Brooks/Cole, 1998
- 45 M. Kasha, et al., "Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules," Discussions of the Faraday Society, 9, 14, 1950



- 46 T. Förster, " Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz," Physik, 437, 55, 1948
- 47 D. L. Dexter, "A theory of sensitized luminescence in solids," Journal of Chemical Physics , 21836, 1953
- 48 M. A. Baldo, et al., "Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices," Nature, 395, 151, September 1998
- 49 M. A. Baldo, et al., "Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film," Physical Review B, 60, 14422, November 1999
- 50 M. A. Baldo, et al., "High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer," Nature, 403, 750, February 2000
- 51 L. Duan, et al., "Solid-state light-emitting electrochemical cells based on ionic iridium(III) complexes," Journal of Materials Chemistry, 22, 4206, January 2012
- 52 Q. Pei, et al., "Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells," Science, 269, 1086, August 1995
- 53 Q. Pei, et al., "Polymer light-emitting electrochemical cells: In situ formation of a light-emitting p-n junction," Journal of the American Chemical Society, 118, 3922, April 1996
- 54 deMello, et al., "Ionic space-charge effects in polymer light-emitting diodes," Physical Review B, 57, 12951, May 1998
- 55 deMello, et al., "Interfacial feedback dynamics in polymer light-emitting electrochemical cells," Physical Review B, 66, 235210, December 2002
- 56 van Reenen, et al., "A Unifying Model for the Operation of Light-Emitting Electrochemical Cells," Journal of the American Chemical Society, 132, 13776, May 2010
- 57 C. Yumusak, N. S. Sariciftci, "Organic electrochemical light emitting field effect transistors," Applied physics letters, 97, 033302, June 2010
- 58 J. C. deMello, "Organic electronics: What's in a name?" Nature Materials, 6, 796, November 2007
- 59 Q. Pei, et al., "Operating mechanism of light-emitting electrochemical cells," Nature Materials, 7, 167, March 2008
- 60 H. C. Su, et al., "Highly Efficient Orange and Green Solid-State Light-



Emitting Electrochemical Cells Based on Cationic IrIII Complexes with Enhanced Steric Hindrance," Advanced Functional Materials, 17, 1019, April 2007

- 61 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

