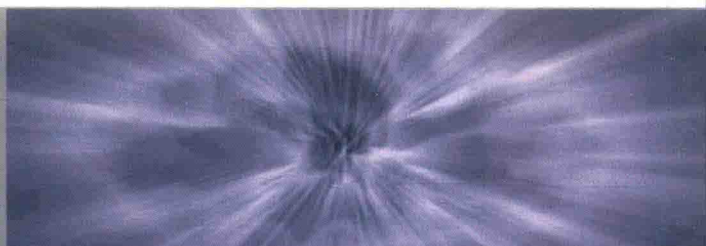


有机电致发光器件的研究与制备

姜文龙 汪 津 丁桂英 张 刚 著



科学出版社

有机电致发光器件的研究与制备

姜文龙 汪 津 丁桂英 张 刚 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书从器件研究的基础出发,讨论有机电致发光器件的结构及其发展、发光机理。重点介绍锌金属配合物材料的电致发光特性、通过引入载流子限制层或增强电子注入层的途径改善有机电致发光器件性能以及磁作用下的有机电致发光机理等。

本书语言表述简练,通俗易懂,可作为同行相互交流的载体,也可作为研究生教学参考材料。

图书在版编目(CIP)数据

有机电致发光器件的研究与制备/姜文龙等著. —北京:科学出版社, 2017. 6

ISBN 978-7-03-052923-7

I. ①有… II. ①姜… III. ①电致发光-发光器件-研究 IV. ①TN383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 116433 号

责任编辑:张海娜 姚庆爽 赵微微 / 责任校对:桂伟利

责任印制:张 伟 / 封面设计:蓝正设计

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京数图印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 6 月第 一 版 开本:720×1000 B5

2017 年 6 月第一次印刷 印张:12 1/4

字数:240 000

定价:80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

有机电致发光器件的高端产品是有机电致发光显示屏。其基本构成单元是有机电致发光二极管,主要包括有机小分子发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)和聚合物发光二极管(polymer light emitting diode, PLED),特点是,低电压驱动(5~20V)和低功耗、自发光、亮度高、对比度高、厚度薄、质量轻(只有 LCD 的 1/2)、色彩鲜艳、发光效率高、响应速度快、视角宽、可以制备出柔性的可弯曲显示屏、加工简单、成本低。它的诞生是信息显示领域的一次革命性变化。

本书共分五章。第 1 章是绪论,讨论的内容主要包括有机电致发光器件的发展及其产业化进程、有机电致发光器件的结构及发光机理、发光过程和性能参数。第 2 章讨论的是基于锌金属配合物及其双极性的有机发光材料的电致发光器件。主要包括黄绿色荧光染料 *N*-乙基咔唑-2-乙炔基-8-羟基喹啉锌(CzHQZn)、*N*-对甲氧苯基咔唑-2-乙炔基-8-羟基喹啉锌(MoBCzHQZn)和(*E*)-2-(2-(9*H*-fluoren-2-yl)vinyl)quinolin-zinc(FHQZn)8-羟基喹啉锌配合物、2-溴-4-氟苯乙炔-8-羟基喹啉锌(BFHQZn),以及另外一种蓝色有机电致发光材料 TPABMI 作为发光层的器件。讨论这几种材料在不同器件结构中表现出的发光特性及其载流子传输特性,研究的论文发表在《物理化学学报》等学术期刊上。第 3 章讨论的是通过引入载流子限制层的有机电致发光器件。主要包括传统的有机电致发光材料 NPB、NPBX、DPVBi、TPBi、Alq₃、rubrene 等表现出的发光特性及其空穴阻挡特性或载流子限制特性。应用这些特性研制了一些性能较好的不同性质的荧光发光元器件。还讨论以 CBP 为母体材料的掺杂结构的磷光器件,介绍试验中取得的较好结果。这些研究成果大部分发表在《光电子·激光》和《发光学报》上。第 4 章讨论的是增加电子注入的有机发光器件研究。在有机电致发光器件中,获得高效率不仅要求电子和空穴能够有效地注入、输运和复合,而且需要电子和空穴的注入平衡。通常情况下,空穴是多子,电子是少子,并且空穴的迁移率大于电子的迁移率。进行阴极修饰,降低阴极界面金属与有机物的势垒,增加电子注入,是解决器件内量子效率低的重要方法。我们首次引入 CdS、Cs₂O 掺杂 Ag₂O、Cs₂CO₃ 掺杂 Ag₂O 作为电子注入修饰层,制作了相应结构的荧光和磷光器件,取得了有意义的结果。文章发表在期刊 *Mater Sci; Mater Electron* 和《光电子·激光》上。第 5 章讨论的是磁作用下的有机电致发光。简单介绍有机自旋电子学的基本应用。介绍有机磁致电阻效应、磁电致发光(electroluminescence, EL)效应,研究基于 Alq₃ 的 OLED 的磁效应、磁场作用下 LiF 薄层对发光器件性能的影响以及基于 BAlq 的有机电致发光

器件的磁效应和双量子阱结构 OLED 的效率和电流的磁效应,最后讨论基于有机材料 3-(4-Biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole(TAZ)制备的薄膜电阻的磁效应。文章发表在《物理学报》、《吉林大学学报(工学版)》和《光电子·激光》上。

本书讨论的内容是团队共同的研究成果,团队成员主要包括姜文龙、汪津、丁桂英、张刚、高永慧、常喜,还有我们的历届研究生。第 1 章由姜文龙和汪津教授编写,第 2 章由丁桂英副研究员带领研究生完成;第 3 章由姜文龙教授带领研究生完成。第 4 章由姜文龙教授和张刚副教授带领研究生完成,第 5 章由姜文龙和汪津教授带领研究生完成。本书的整体结构和内容由姜文龙和汪津教授统一定稿。关于内容格式的更正和出版联系工作,常喜和高永慧老师做了大量工作。

本书讨论的研究内容曾得到吉林省科学技术厅和人力资源和社会保障厅有关项目和资金的资助,表示感谢!在撰写本书过程中,参考了国内外大量论著、教材、文章等有关资料,在此谨向被引文的作者表示衷心的感谢。感谢华南理工大学曾和平教授和欧阳新华博士为我们提供了所有的锌金属配合物材料,为我们的研究做了坚实的铺垫。本书的出版,还得到了科学出版社有关同志的大力帮助,在此一并表示衷心的感谢。

由于作者学识水平和资料来源的局限,在引用和编著过程中,难免会出现疏漏和欠妥之处,敬请读者和引文作者予以赐教指正,在此表示真诚的感谢。

作 者

2017 年 1 月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 显示器件的分类及特点	1
1.1.1 显示器件的发展及分类	1
1.1.2 未来最有希望的显示器件	2
1.2 有机电致发光器件的发展	2
1.2.1 有机电致发光器件的分类及其发展历史	2
1.2.2 有机电致发光器件的发展趋势和产业化进程	9
1.3 有机电致发光器件的结构	10
1.3.1 有机电致发光器件的基本结构	10
1.3.2 有机电致发光器件的常用材料	11
1.3.3 常用有机电致发光材料的能级参数	15
1.4 有机发光材料的理论模型	15
1.4.1 有机分子轨道理论	15
1.4.2 有机分子的电子能级及其受激电子的失活途径	17
1.4.3 有机分子的能量转移理论	19
1.4.4 有机荧光	21
1.4.5 有机磷光	22
1.5 有机电致发光器件的发光过程	23
1.5.1 有机电致发光器件的发光过程	23
1.5.2 有机电致发光器件的载流子注入及传输机制	24
1.6 有机电致发光器件的性能参数	26
1.6.1 发射光谱	26
1.6.2 有机电致发光器件的亮度	26
1.6.3 有机电致发光器件的效率	26
1.6.4 有机电致发光器件的色度	27
1.6.5 有机电致发光器件的寿命	28
1.6.6 有机电致发光器件的伏安特性	29
1.6.7 有机电致发光器件的亮度-电压特性	29
1.7 有机电致发光器件的实验制作方法	30

参考文献	30
第2章 基于锌金属配合物及其双极性的有机发光材料的电致发光器件	39
2.1 基于 CzHQZn 的黄绿色有机电致发光器件	40
2.1.1 器件制备	41
2.1.2 器件表征	42
2.1.3 结果与讨论	42
2.1.4 小结	46
2.2 基于 MoBCzHQZn 的白色有机电致发光器件	46
2.2.1 器件的制备	47
2.2.2 结果与讨论	48
2.2.3 小结	54
2.3 基于 FHQZn 的白色有机电致发光器件	54
2.3.1 器件的制备	55
2.3.2 结果与分析	56
2.3.3 小结	60
2.4 基于双极性 TPABMI 的高效率非掺杂蓝色有机电致发光器件	60
2.4.1 器件的制备	61
2.4.2 结果与讨论	62
2.4.3 小结	67
参考文献	67
第3章 通过引入载流子限制层的有机电致发光器件研究	72
3.1 有机发光材料 DPVBi 空穴阻挡特性研究	72
3.1.1 器件的制作及其测试系统	72
3.1.2 结果和讨论	73
3.1.3 小结	76
3.2 调整空穴传输层厚度改善蓝色有机电致发光器件的性能	76
3.2.1 器件的制作	77
3.2.2 结果和讨论	77
3.2.3 小结	82
3.3 利用空穴传输层 NPBX 和有机发光层 DPVBi 厚度匹配的方法 制作的有机电致蓝光器件	83
3.3.1 器件的制备	83
3.3.2 结果和讨论	83
3.3.3 小结	86

3.4 利用 TPBi 的空穴阻挡作用调整有机层厚度而制作的高效率有机电致蓝光器件	87
3.4.1 器件的制备思路	87
3.4.2 结果和讨论	87
3.4.3 小结	91
3.5 利用 DPVBi 的发光和空穴阻挡作用而制作的有机白光器件	91
3.5.1 器件的制备	91
3.5.2 结果与分析	91
3.5.3 小结	95
3.6 通过引入电子阻挡层的高效率的有机电致磷光白光器件	95
3.6.1 器件的制备	95
3.6.2 结果与讨论	96
3.6.3 小结	99
3.7 无氧溅射方法制备 OLED 的 ITO 透明电极	99
3.7.1 溅射工艺	99
3.7.2 分析与讨论	99
3.7.3 小结	103
参考文献	103
第 4 章 增加电子注入的有机发光器件研究	107
4.1 CdS 薄层对有机电致发光器件性能的影响	107
4.1.1 器件的设计与制备	108
4.1.2 结果与讨论	108
4.1.3 小结	112
4.2 关于 CdS 薄层增加电子注入的机理研究	112
4.3 加 CdS 薄层的有机电致白色磷光器件	116
4.3.1 器件的设计与制备	116
4.3.2 结果与讨论	117
4.3.3 小结	121
4.4 Cs ₂ O 掺杂 Ag ₂ O 薄层作电子注入层的绿色有机电致发光器件	122
4.4.1 Cs ₂ O 作为电子注入层的 OLEDs	122
4.4.2 Cs ₂ O 层中掺杂 Ag ₂ O 作为电子注入层的 OLEDs	126
4.4.3 小结	128
4.5 Cs ₂ CO ₃ 掺杂 Ag ₂ O 薄层作电子注入层的绿色有机电致发光器件	128
4.5.1 器件掺杂浓度的确定	128
4.5.2 掺杂层厚度的确定	130

4.5.3 小结	131
4.6 Cs ₂ CO ₃ 掺杂 Ag ₂ O 薄层作为电子注入层的基于 Ir(piq) ₃ 的 红色磷光有机电致发光器件	132
4.6.1 器件结构	133
4.6.2 结果与讨论	133
4.6.3 小结	135
4.7 Cs ₂ CO ₃ 掺杂 Ag ₂ O 薄层作电子注入层的基于 FIrPic 的蓝色 有机电致磷光器件	137
4.7.1 器件结构	137
4.7.2 MCP 掺杂 FIrPic 浓度的确定	137
4.7.3 MCP 掺杂 FIrPic 层厚度的确定	139
4.7.4 小结	141
4.8 Cs ₂ CO ₃ 掺杂 Ag ₂ O 薄层作为电子注入层的掺杂结构的荧光白色 有机电致发光器件	141
4.8.1 器件结构	141
4.8.2 结果分析	142
4.8.3 小结	145
参考文献	145
第 5 章 磁作用下的有机电致发光	151
5.1 有机自旋电子学简介	151
5.1.1 有机自旋阀	152
5.1.2 自旋 OLED 器件	153
5.2 有机电致发光的磁效应	154
5.2.1 有机电致发光的磁效应介绍	154
5.2.2 有机电致发光磁效应的理论模型	158
5.3 基于 Alq ₃ 的有机电致发光器件的磁效应	159
5.3.1 器件结构	160
5.3.2 结果与分析	160
5.3.3 小结	161
5.4 磁场作用下 LiF 薄层对有机电致发光器件性能的影响	162
5.4.1 器件结构	162
5.4.2 结构与分析	163
5.4.3 小结	168
5.5 基于 BAlq 的有机电致发光器件的磁效应	168
5.5.1 器件结构	168

5.5.2 结构与分析	168
5.5.3 小结	171
5.6 双量子阱结构有机电致发光器件发光效率和电流的磁效应	172
5.6.1 器件结构	172
5.6.2 结果与分析	173
5.6.3 小结	175
5.7 基于有机材料 TAZ 制备的薄膜电阻的磁效应	176
5.7.1 器件结构	176
5.7.2 结果与分析	177
5.7.3 小结	179
参考文献	179

第 1 章 绪 论

1.1 显示器件的分类及特点

1.1.1 显示器件的发展及分类

显示器是电子产品与人们进行信息交流的主要手段,是把各种电子设备产生的电子信息转换成视觉信息,并传达给人类的电子器件。

随着信息产业的迅速发展,电视、录像机、计算机等各类电子产品已经成为人们日常生活中不可或缺的一部分。从人类通过视觉来接收各类电子器件所产生的信息、电子器件工作状态的角度来看,显示器的作用十分重要。历史上常用的显示器件有阴极射线管(cathode ray tube, CRT)、场发射显示(FED)、有源矩阵 LCD(AMLCD)、无源矩阵 LCD(PMLCD)、等离子体显示(plasma display panel, PDP)、真空荧光显示器(vacuum fluorescent display, VFD)、有机小分子发光二极管(OLED)、聚合物发光二极管(PLED)。

CRT 显示器是 1897 年在德国发明的,1950 年被美国 RCA 公司彩色化。CRT 具有以下主要特点:①具有无可匹敌的性能/价格比;②很容易调整分辨率;③寻址极简单(只有七根导线);④可视性很好(高亮度和高对比度);⑤具有非常好的发光效率等。

但是它也存在以下几点不足:①大屏幕产品的体积笨重;②屏面内有光散射;③图像有闪烁、抖动和畸变;④存在视觉疲劳和电磁辐射;⑤最大直观显示尺寸被限于 45in(1in=2.54cm)以下;⑥无数字寻址;⑦工作电压和功耗较高;⑧在某些应用中寿命有问题;⑨在荫罩彩管内分辨率受到限制。

在平板类显示器件中显示品质比较优秀的还有液晶显示器(LCD)。LCD 按其驱动方式的不同可分为有源矩阵 LCD 和无源矩阵 LCD 两种类型。其主要特点是分辨率高、响应速度快、质量轻、厚度小。其缺点是被动发光和视角窄,关于视角窄的问题,最近已经获得了较好的改善。

另一类平板显示器是等离子体显示器。其主要特点是超薄(<100mm)、大屏幕显示(达 63in)、宽视角(160°)、对比度好、亮度高(600cd/m²)、响应速度快。其缺点是,PDP 的显示板和驱动电路成本仍然很高、功耗大、在高分辨率下发光效率低,不易制成小尺寸器件。

薄膜电致发光(thin film electro-luminescent, TFEL)技术。薄膜电致发光技术可分为无机薄膜电致发光技术和有机薄膜电致发光技术。无机薄膜电致发光技

术(abio-thin film electro-luminescent)的主要特点是自发光显示、无背光源、视角宽、结构简单、对比度高、薄、像素密度高、材料成本低、温度稳定性好。TFEL 的显示性能不如单色 PDP,也不如 LCD。其主要缺点是,功耗大、寿命不够长、工作电压高,采用能量恢复电路,使成本过高。

真空荧光显示,其主要特点是成本很低、寿命较长、热稳定性较好、自发光、坚固,但信息容量有限。从总体性能上看远不如 OLED、PDP 和 LCD。

1.1.2 未来最有希望的显示器件

有机小分子发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)将是下一代最有前途的显示器件。OLED 的主要特点是低电压(5~20V)、低功耗、自发光、高亮度、高对比度、薄、轻(重量只有 LCD 的一半)、全彩色显示、高发光效率、快速响应、宽视角、单片结构、加工不复杂、成本低。

与 OLED 性质相近的还有聚合物发光二极管(polymer light emitting diode, PLED),主要特点是,具有和 OLED 相似的特点,但制备工艺相对简单;可以制备出柔性、可弯曲的显示屏,同时又可以显示和记录动态的文字及图像。这种显示器还可以像纸张一样装订成“书”,形成多页显示器。显示器的电源可以是太阳能电池,驱动电路可以由有机晶体管集成电路组成。显示器应该由显示平面图像发展成显示立体图像。立体显示技术将是未来发展显示技术的一个很重要的方向。21 世纪,有机半导体(微电子)集成电路工业将形成重要而庞大的电子工业。

1.2 有机电致发光器件的发展

有机电致发光器件采用全固态结构,抗震性能好,因而可以适应巨大的加速度和剧烈振动等恶劣环境。当今已经形成一定的产业规模,依靠有机电致发光技术而生产的电视机已经进入市场,并获得很好的社会声誉。本节主要讨论有机电致发光器件的发展历史和发展趋势^[1]。

1.2.1 有机电致发光器件的分类及其发展历史

早期的有机电致发光,主要分为两个方面:有机分子晶体电致发光和有机分子薄膜电致发光。有机发光器件的研究开始于 20 世纪 30 年代。1936 年 Destriau 将有机荧光化合物分散在聚合物中制成薄膜,得到了最早的电致发光器件。1963 年,美国纽约大学的 Pope 等首次报道了蒽单晶的电致发光^[2],随后人们改变分子晶体,如萘单晶、苊单晶、四并苯单晶等^[3-5],并采用不同阴极材料和掺杂等手段,获得分子晶体电致发光,但是由于驱动电压太高,有机晶体电致发光研究一直处于停滞状态。有机薄膜电致发光的研究始于 1979 年 Vincett 小组的工作^[6],特别是在

1982年,该小组采用真空蒸发法制备了 $0.6\mu\text{m}$ 蒽沉积膜,一举将工作电压降至30V以内。同年,美国柯达公司的Tang也采用真空沉积法制作了有机电致发光器件。至此,有机发光器件的研究才真正拉开序幕。

1985年Vanslyke和Tang制备了含有空穴传输层和发光层的双层结构器件,在20V的电压下获得了 $1700\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光发射。1987年,Tang采用超薄薄膜技术,以一种二胺衍生物作为空穴传输层,以8-羟基喹啉铝作为电子传输和发光层,在10V的工作电压下得到了亮度为 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光有机电致发光器件,发光效率为 $1.51\text{lm}/\text{W}$,寿命在100h以上^[7]。这一突破性进展使得有机发光器件的研究得以在世界范围内迅速且深入地开展起来。1988年,日本九州大学的Adachi等^[8]以聚乙烯吡啶为发光层,改进了器件的结构,获得了高亮度和长寿命的蓝光器件,这进一步推动了有机发光器件的研究。1994年,在日本滨松召开的有机及无机电致发光国际会议上,Tang首次报道了使用寿命已达到10000h的双层结构有机发光器件。从此,有机发光器件从以往的基础性研究开始了实用化发展的征程。

在有机薄膜电致发光器件当中,按照材料的属性划分可分为小分子材料的有机发光器件和聚合物材料的有机发光器件;按照材料的发光机理可将有机发光器件分为有机磷光器件和有机荧光器件;按照器件的发光颜色可将器件分为红光、绿光、黄光等彩色器件和白光器件。按照驱动方式又可分为有源器件和无源器件。

随着新材料的不断使用、器件工艺和结构的不断完善,有机发光器件的发光效率和寿命现在均已达到实用化水平。目前,有机发光器件的发光材料可分为两类,其一是小分子,其二是聚合物。根据使用材料的不同,可将有机发光器件细分为OLED和PLED。1999年6月,美国普林斯顿大学和南加利福尼亚大学联合开发了最大发光效率为 $31\text{lm}/\text{W}$ 、外量子效率达8%($28\text{cd}/\text{A}$)、发光波长在510nm的有机小分子发光器件。如此性能良好的器件也增强了人们对有机发光器件实用化的信心,2001年报道的绿光有机小分子器件的发光效率已经大于 $60\text{lm}/\text{W}$ ^[9]。在器件稳定性方面的研究,发展也很快。2000年,Burrows等报道以磷光染料PtOEP为发光材料的红光器件的半寿命超过107h^[10]。绿光、黄光器件的半寿命早已分别超过8万小时和3万小时。

在有机小分子发光器件迅速发展的同时,聚合物(高分子)电致发光器件也得到了飞速发展。同有机小分子材料相比,聚合物材料有其自身的优势,如良好的成膜性及加工性(可由旋转涂敷成膜),具有更好的黏附性和机械强度,易于制成柔性显示等。因此,聚合物发光材料及器件也备受人们重视,特别是欧洲国家的研究人员及部分美国科研人员。但聚合物材料也有其自身很难克服的缺点,如难以提纯,有的聚合物存在溶解性问题等。1983年,Patridge^[11]首次报道了聚合物电致发光,但当时没有引起人们的注意,直到1990年英国剑桥大学卡文迪许实验室的Burroughes等^[12]在*Nature*上首次报道了共轭聚合物聚苯撑乙烯(PPV)作为发光

层的黄绿光发光器件,才引起了科学界同行的浓厚兴趣。随后在 1991 年,聚合物电致发光由美国加州大学 Heeger^[13] 教授领导的实验组进一步确证并进行了改进,从此有机发光器件的研究又增加了一个新的材料体系。此后,聚合物发光器件的研究也得到了较快的发展。1996 年 4 月,在美国旧金山召开的 MRS 大会上,美国 Uniax 公司报道的聚合物发光器件结果为:在 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 时,器件的半寿命达到 10000h。在 1999 年,荷兰 Phillips 公司利用 CDT 公司的技术建成了一条生产线,生产 80×87 像素、发光面积为 8cm^2 ,在 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 下半寿命为 15000h 的单色聚合物发光显示屏。

荧光是多重度相同的状态间发生辐射跃迁产生的光,而磷光则是不同多重态间发生辐射跃迁而产生的光。由于受到自旋禁阻的限制,在荧光电致发光器件中产生荧光的激发单重态只占整个激发总数的小部分(25%),而磷光则充分利用三重态(占激发总数的 75%),器件的效率获得了很大的提高。

磷光器件的研究发展速度也很快。1998 年,Forrest 等^[14] 首先报道了将红色磷光染料 PtOEP 掺杂在 tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(Alq_3) 中作为发光材料,该器件的外量子效率提高 4%,从而开辟了有机电致磷光的新领域。factris(2-phenylpyridine) iridium $[\text{Ir}(\text{PPy})_3]$ 是一种绿色的磷光染料,它有更短的激子寿命和更高的光致发光效率,1999 年,Baldo 等^[15] 报道使用 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl(CBP) 作为母体材料,BCP 作为阻挡层的小分子有机电致发光器件的最大外量子效率达到 8%,流明效率达到 $31\text{lm}/\text{W}$ 。随后,人们对磷光材料及磷光器件进行了更加深入的研究,一些高效率的磷光材料相继被合成并应用^[16-26],这些材料主要以重金属配合物,铂配合物^[16,17]、铱配合物^[18-23] 和铕配合物^[24,25] 为主。在聚合物器件方面,2004 年,Yang 等^[26] 将磷光染料 $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ 和空穴传输材料 TPD 以及电子传输材料 PBD 以不同的浓度掺入聚合物材料 PVK 中得到了单层的聚合物有机电致发光器件,其最大电流效率为 $30\text{cd}/\text{A}$,最大外量子效率为 10.7%,最大流明效率达到了 $24\text{lm}/\text{W}$ 。2004 年,Tung 等^[27] 使用磷光得到的白色器件效率高达 $38\text{cd}/\text{A}$ ($18.4\text{lm}/\text{W}$)。2006 年,Kanno 等^[28] 制备了叠层电致磷光白光器件,结构为 $\text{ITO}/\text{NPD}/\text{Ir}(\text{ppz})_3/\text{mCP}:\text{Ir}(\text{fIz})_3/\text{CBP}:\text{Ir}(\text{ppy})_3:\text{PQIr}/\text{Bphen}/\text{Bphen}:\text{Li}/\text{MoO}_3/\text{NPD}/\text{Ir}(\text{ppz})_3/\text{mCP}:\text{Ir}(\text{fIz})_3:/\text{CBP}:\text{Ir}(\text{ppy})_3:\text{PQIr}/\text{Bphen}/\text{Bphen}:\text{Li}/\text{Al}$ 。在 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 时, $\eta_{\text{ext}} = (51.0 \pm 3.2)\%$, $\eta_p = (20.7 \pm 1.4)\text{lm}/\text{W}$ 。从此,基于磷光材料的有机电致白光器件的研究广泛开展起来。

从制作工艺和器件的结构上看,基于磷光材料的有机电致白光器件大体上可分为四种方法:多发射层白光 LED(WOLED)、多重掺杂单发射层 WOLED、单重掺杂单发射层 WOLED 以及基于激发二聚体和激基复合物发射的 WOLED^[29]。

多发射层白光器件。该方法是将每一种磷光物质掺杂到不同的主体材料中,构成多种磷光客体的多层发光层的器件结构。通过控制各有机层的激子的复合,

可以平衡红、绿和蓝光发射层的发射,从而得到具有理想色纯度的白光。这种方法经常借助真空蒸镀技术,能很好地控制各层的厚度,从而得到理想的颜色和效率。这种产生白光的方法被很多研究小组所使用^[30-36]。2004年,Forrest等^[37]报道了使用三个独立的磷光发射层制作的白光器件,结构为ITO/PEDOT:PSS/NPD/10% FIrpIc:CPB/10% Btp₂Ir(acac):CPB/10% Bt₂Ir(acac):CPB/BCP/LiF/Al。通过三线态扩散来得到高功率效率(η_p)和高外量子效率^[5](η_{ext})的白光。三线态的寿命比单线态高几个数量级,因此它们有更长的扩散距离,允许发射层厚度大于10nm^[38]。它们所采用的三种磷光掺杂剂分别为发蓝光的 iridium(III) bis(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-*N*,C2)picolinate(FIrpIc)、发黄光的 bis(2-phenyl benzo-thiozola-to-*N*,C2) iridium (acetylacetonate) (Bt₂Ir(acac))和发红光的 bis(2-(2-benzo[4,5-*a*]thienyl) pyridinato-*N*,C3) iridium (acetylacetonate(Btp₂Ir(acac)))。把这三种掺杂剂掺杂在不同层中,但都以CBP做主体材料。实验结果表明,通过改变掺杂层的厚度和掺杂层浓度可以调节WOLED的发光颜色。它们又在发光层之间引入激子阻挡层,再调节掺杂不同磷光体的各层厚度,从而使形成的激子在空穴传输层和发射层界面进行复合,得到理想的发射。器件经过优化后,WOLED的显色指数(CRI)大于80,色坐标为(0.37,0.40),当亮度为100cd/m²时, η_p =6.0lm/W;当亮度为1000cd/m²时, η_p 下降到3lm/W;分析表明,这个器件 η_i/η_p =1.7,相当于最大总效率 η_t =10.2lm/W。

在磷光电致发光器件中,发光层中主客体分子间的能量转移是磷光发光体分子被激发而发光的主要途径。当注入的载流子在发光层复合形成激子时,由于层内主体分子占主要成分,激子的生成主要是以主体分子的激发为其特征,因此如何使被激发的能量转移给客体分子,使后者激发就成为器件发光的一个重要环节^[39]。主体材料应具备的基本条件之一,是主体材料与客体材料的三重态能级应有一定的差异,前者应高于后者,但也不是越高越好。传统用CBP做主体材料,它的 T_1 =2.6eV,而CDBP的 T_1 =3.0eV,CBP与CDBP相比CDBP有更高的三重态能量。2005年Tokito等^[40]利用CDBP三线态能量比CBP高的特性,以CDBP为主体材料,制备了高效率的白色磷光有机发光器件,结构为ITO/PEDOT:PSS/ α -NPD/(CF₃ppy)₂Ir(pic):CDBP/BAIq/Ir(btp)₂(acac):CDBP/BAIq/LiF/Al。发蓝-绿光的 bis[2-(3,5-bistri. uoromethy phenyl)-pyridinato-*N*,C20]iridium(III) picolinate(CF₃ppy)₂Ir(pic))和发红光的 bis[2-(20-benzo[4,5-*a*]thienyl) pyridinato-*N*,C30]iridium(III) acetylacetonate((btp)₂Ir(acac))均掺杂在具有高三线态能量CDBP做主体材料的不同层中。这个器件的开关电压约为4V,蓝-绿和红光发光层的厚度和每层的掺杂浓度对白光磷光器件的电致发光光谱影响很大,最佳掺杂浓度(质量分数)为1%的(CF₃ppy)₂Ir(pic)和3%Ir(btp)₂(acac)。结果器件的色坐标为(0.35,0.36),在蓝-绿和红色器件的色坐标之间,接近标准白光的等

能点(0.33,0.33)。电压为14.5V时亮度达到18000cd/m²。在0.01mA/cm²时最大外量子效率为12%，电流效率为18cd/A，能量效率为10lm/W，在亮度为100cd/m²时，外量子效率一直高达10%，这些效率要比已经报道的数据高很多，这种高效白光发射归因于主体材料CDBP的三线态能量较高，能量从CDBP三重态转移到FIrpic三重态上更充分，与(CF₃ppy)₂Ir(pic)有更好的能量梯度，能更好地把三重态激子限制在发光层内，从而提高了蓝-绿光的发光效率^[41,42]。

这种多发射层器件结构的缺点是：首先，发射区的层数多，总体厚度较大，因而需要相对高的电压；其次，在多发射层中，不同发射团的老化速率不同，因此，随着器件的老化，器件的色坐标将发生变化，从而影响器件的使用寿命和稳定性；最后，多发射层白光器件的制作较复杂，成本也较高。

为了降低发光层的厚度，人们提出将多种磷光物质掺杂在同一种主体材料中构成多种掺杂客体、一种主体的白光器件，即多重掺杂单发射层白光器件。

2002年，Kawamura等^[41-43]研究了以聚合物材料PVK为基质的器件，分别掺杂质量比为10%的FIrpic，0.25%的黄光材料Bt₂Ir(acac)及0.25%的红光材料Btp₂Ir(acac)，获得了外量子效率为2.1%的白光。并且研究了PVK与三线态磷光材料之间的能量传递过程。2004年，Forrest等报道了一个只有单发射层的WOLED[ITO/NPD/TCTA/UGH₄:2%PQIr:0.5%fac-Ir(ppy)₃:20%Fir6/TPBi/LiF/Al]，在三重掺杂WOLED中，为了达到较低的驱动电压和将电荷与激子限制在发射层内的目的，使用薄的发射层，总厚度为84nm，在较低的电流密度时得到的外量子效率高达42lm/W。

然而，蓝光磷光材料相匹配的母体材料比较稀少，并且四种材料共掺进一步增加了器件的制备难度及成本，基于上述原因，Xie等^[44]制备了利用双掺杂单发光层结构的白光器件，器件结构为ITO/m-MTDATA/NPB/TPBi:Ir(ppy)₃:Ir(piq)₂(acac)/Alq₃/LiF/Al。本实验将高效率的红光Ir(piq)₂(acac)及绿光Ir(ppy)₃磷光掺杂染料同时掺入一个禁带较宽的母体材料TPBi中，利用Ir(ppy)₃和Ir(piq)₂(acac)的绿光和红光发射，以及NPB的蓝光发射，制备了高效率的白光发光器件。当Ir(ppy)₃和Ir(piq)₂(acac)的浓度分别为4%和2%时，器件最大亮度和效率分别为33000cd/m²和15.3cd/A，色坐标从5V时的(0.44,0.44)变化到18V时的(0.29,0.34)基本处于白光区域。以上两种器件的优点在于制备相对简单且有较高的效率。

单掺杂单发射层白光器件。尽管用前两种多掺杂的方式制备的白光器件获得了很好的效果，但从器件制备过程复杂程度的角度来考虑，设计单掺杂单发射层白光器件，即将一种磷光物质掺杂在一种主体材料中构成一种磷光客体一种主体的白光器件是有意义的。

2003年，Cheng等^[45]使用磷光敏化剂，使荧光染料的效率得到了大幅度的提

高。结构为 ITO/NPB/CBP:DCJTB:Ir(ppy)₃/BCP/Alq₃/LiF/Al,在器件中,敏化剂 Ir(ppy)₃、染料 DCJTB 的浓度以及发光层的厚度都影响整个器件的效率、亮度和色坐标,通过调节这些参数,得到了比较理想的白光发射。当器件中 Ir(ppy)₃和 DCJTB 的浓度分别为 4%和 2%,掺杂层的厚度为 15nm 时,器件具有较高的效率(9cd/A)和亮度(13200cd/m²),色坐标为(0.43,0.41),处于白光区。相对于没有敏化剂的器件效率增加了近三倍。而当 Ir(ppy)₃和 DCJTB 的浓度分别为 4%和 2%,掺杂层的厚度为 15nm 时,器件的色度最好,其色坐标在(0.33,0.32),基本上处于白光等能点(0.33,0.33),此时器件的最大效率为 7.5cd/A,最大亮度为 7500cd/m²。随着驱动电压的变化,色坐标的变化很小。2004 年,Lei 等^[46]利用蓝光磷光发光体 FIrpIc 即作为敏化剂又作为发光层实现了高效的有机白光器件。器件结构为 ITO/NPB/DCB:FIrpIc:DCJTB/BPhen/Mg:Ag。当 FIrpIc 和 DCJTB 的掺杂质量比为 8:0.4 时,得到的白光器件的最大效率和亮度分别为 9.29cd/A 和 18200cd/m²。2005 年,Zhang 等^[47]同样利用绿光磷光发光体 Ir(ppy)₃作为敏化剂实现了高效的机电致白光器件。器件结构为 ITO/NPB/DPVBi/CBP:rubrene:Ir(ppy)₃/BCP(10nm)Alq₃/LiF/Al。此器件的最大亮度为 8633cd/m²(电压为 22V),最大亮度效率为 9.22cd/A(电流密度为 0.90mA/cm²),当亮度从 100 变化到 1000cd/m² 时色坐标为(0.30,0.37)。

基于激基缔合物和激基复合物发射的白光器件。激基复合物是指激发态的给体(受体)分子 D^{*}(A^{*})与基态的受体(给体)分子 A(D)之间形成的短暂的络合物。如果 D 和 A 是同一种分子或同一个分子内部的不同生色团,则形成的络合物称为激发二聚体(excimer);如果 D 和 A 是两种不同的分子,则称为激基复合物(exciplex)。此种制备白光器件的方法是利用磷光物质与其他材料形成激发二聚体和激基复合物为发光源。激发二聚体或激基复合物的形成要求一种激发态的波函数能够与相邻的不同类型分子的波函数发生重叠。

在激发二聚体电致磷光白光器件中,通过使用一种^[48]或两种掺杂剂^[49],器件的 EL 光谱就能覆盖整个可见光区。2003 年,Forrest 等^[50]制备的掺杂器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/NPD:Ir(ppz)₃/mCP:FPt1/BCP/LiF/Al。在 1000cd/m² 时, $\eta_p = (4.1 \pm 0.4)$ lm/W;在 10000cd/m² 时, η_p 减小到 (1.2 ± 0.1) lm/W;在低亮度下可以得到最大的 $\eta_p = (11 \pm 1)$ lm/W。此器件主要特点是使用 Ir(ppz)₃作为电子阻挡层和采用较薄的 mCP:FPt1 作为发光层。Ir(ppz)₃电子阻挡层防止电子进入空穴传输层 NPB,从而提高电子和空穴在发光层复合的效率。

由于白光光谱很宽,覆盖从蓝光到红光的整个可见光区,因此如果利用激基复合物发光制备白光器件,形成激基复合物的两种材料至少有一种应该是蓝光材料,并且在器件工作时能够发射蓝光。

激基复合物发光通常波长较长且半峰宽较宽,因此利用激基复合物发光是制