

有机电致发光器件 及器件界面特性

徐登辉◎著



NLIC2970936443



北京邮电大学出版社
www.buptpress.com

有机电致发光器件及器件界面特性

徐登辉 著

责任编辑: 白静

封面设计: 李
封面制作: 李
封面印刷: 李
封面装订: 李
封面材料: 李
封面颜色: 李
封面形状: 李
封面大小: 李
封面重量: 李
封面厚度: 李



北京邮电大学出版社
www.buptpress.com

内 容 简 介

本书针对有机电致发光器件相关的科学与技术问题进行了讨论,对器件的工作机理、结构设计等技术问题进行了描述,重点讨论了器件界面特性对器件性能的影响,同时介绍了相关前沿的研究现状。

本书可供发光学、有机光电器件等领域的人员、高年级本科生和研究生参考阅读,也可供有源 OLED 技术人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

有机电致发光器件及器件界面特性/徐登辉著.--北京:北京邮电大学出版社,2013.9

ISBN 978-7-5635-3614-6

I. ①有… II. ①徐… 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(2013)第 176135 号

书 名: 有机电致发光器件及器件界面特性

著作责任者: 徐登辉 著

责任编辑: 刘 颖

出版发行: 北京邮电大学出版社

社 址: 北京市海淀区西土城路 10 号(邮编:100876)

发行部: 电话: 010-62282185 传真: 010-62283578

E-mail: publish@bupt.edu.cn

经 销: 各地新华书店

印 刷: 北京源海印刷有限责任公司

开 本: 720 mm×1 000 mm 1/16

印 张: 11.75

字 数: 209 千字

版 次: 2013 年 9 月第 1 版 2013 年 9 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5635-3614-6

定 价: 29.00 元

• 如有印装质量问题,请与北京邮电大学出版社发行部联系 •

前言

长期以来,有机材料一直被认为是绝缘材料,1976年 Heeger、MacDiarmid 和 Shirakawa 合成了第一个导电高分子材料——聚乙炔,并开辟了导电高分子这一新的研究领域。此后,大量的有机小分子和聚合物被成功合成,人们开始认识到有机材料在光、电及磁性等领域具有巨大的应用潜力。目前,有机分子材料和相关的器件已经开始产业化,其中以有机电致发光器件(OLED)为代表,其不仅在数码相机、手机屏上得到应用,而且不断有新的大屏幕有源有机电致发光器件(AMOLED)出现,同时,基于有机电致发光器件的固态照明产品也开始投入市场。有机电致发光器件具有超薄、轻、制备工艺简单、生产成本低、器件效率高以及可以制备成柔性器件等优点,国内也已经开始了广泛的研究,预计不久 AMOLED 就会在国内实现量产。

本书系统介绍了有机材料的基本特点,及其在有机电致发光器件中的应用,重点介绍了有机电致发光器件研究中的界面特性,同时介绍了最近开始的液态有机电致发光器件的研究。本书是作者根据所从事的对有机电致发光器件的研究经验和体会,结合在本领域的研究进展情况,加以整理和编写而成的,目的是为了把有机电致发光器件领域的研究现状、研究进展和应用前景介绍给读者。

本书共分7章。第1章简要介绍有机电致发光器件的研究现状及发展历程。第2章介绍了有机材料的概念、性质及发展历史,有机电致发光器件的结构、制备过程及性能表征参数。第3章介绍了染料掺杂在提高有机电致发光器件发光性能中的应用。第4章介绍了有机电致发光的红绿蓝三基色材料特点,简要介绍了各类材料的发展过程,讨论了红光染料 DCJTb 在器件界面上的发光性能。第5章介绍了黄光染料

Rubrene 在器件界面上的发光特性及具体应用。第 6 章介绍了器件的电极结构、器件界面特性及电极的修饰及处理方法;器件 ITO 阳极表面处理与电荷注入之间的关系;PMMA 作为界面修饰材料对器件性能的影响。第 7 章结合作者研究介绍了一种新型发光层为液态的有机电致发光器件及相关的国内外研究进展,该类器件对于制备柔性发光器件及其他应用提供了更多可能。

列入本书中的部分研究工作得到国家自然科学基金项目(项目号:61007021),北京市优秀人才培养项目(项目编号:2011D005003000012)的支持。本书的顺利出版得到北京工商大学学术专著出版基金(项目号:ZZCB2010-20)的资助,特此感谢!

由于作者知识面和专业水平有限,书中不妥和错误之处在所难免,恳请相关专家和广大读者不吝批评指正。

徐登辉

2013 年 7 月 13 日

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 有机电致发光的研究历史及现状	3
1.3 LED 和 OLED 的区别与联系	7
1.3.1 有关发光的几个概念	7
1.3.2 LED 和 OLED 的工作原理	9
参考文献	11
第 2 章 有机材料的性质及在 OLED 中的应用	15
2.1 有机材料的发展历史	15
2.2 有机半导体材料的结构	16
2.2.1 σ 电子/ π 电子/ n 电子	16
2.2.2 最低未占据轨道(LUMO)/最高占据轨道(HOMO)	17
2.3 有机半导体材料的性质	18
2.3.1 分子内激发及衰变过程	18
2.3.2 激子的产生及分类	21
2.3.3 能量转移	23
2.4 有机电致发光器件的结构及制备	30
2.4.1 有机电致发光器件的结构	30
2.4.2 有机电致发光器件的制备	32
2.5 有机电致发光器件的性能表征	34

2.5.1 有机电致发光器件的光谱	34
2.5.2 有机电致发光器件的电流-电压特性	34
2.5.3 有机电致发光器件的亮度-电压特性	37
2.5.4 有机电致发光器件的效率	37
参考文献	39

第3章 DCJTB 的发光性能研究

3.1 引言	42
3.1.1 溶剂效应对发光的影响	42
3.1.2 染料掺杂的 OLED 及其能量传递过程	43
3.2 DCJTB 在溶液中的发光	49
3.2.1 样品制备及测试	49
3.2.2 结果与讨论	49
3.3 DCJTB 掺杂器件的性能	51
3.3.1 器件制备	51
3.3.2 结果与讨论	52
3.4 本章小结	55
参考文献	55

第4章 DCJTB 超薄层发光性质研究

4.1 有机电致发光材料	57
4.1.1 掺杂型红光材料	58
4.1.2 非掺杂型红光发光材料	63
4.1.3 多环芳香族碳氢化合物材料	67
4.1.4 绿光掺杂发光材料	69
4.1.5 蓝光主体材料	74
4.1.6 蓝光掺杂材料	76
4.2 DCJTB 超薄层发光特性的研究	81
4.2.1 器件的制备及结构	81
4.2.2 DCJTB 薄层的厚度和位置对器件发射光谱的影响	82
4.2.3 DCJTB 薄层的厚度和位置对器件亮度和效率的影响	84

4.3 基于 DCJTb 超薄层的白光器件	89
4.3.1 有机白光器件的实现及进展	89
4.3.2 白光器件的制备及结构	91
4.3.3 白光器件的发光特性	91
4.4 本章小结	96
参考文献	97
第 5 章 Rubrene 超薄层发光性质的研究	104
5.1 引言	104
5.2 Rubrene 超薄层厚度对器件发光性能的影响	105
5.2.1 器件的制备及结构	105
5.2.2 Rubrene 厚度对器件光谱的影响	106
5.2.3 Rubrene 厚度对器件亮度和效率的影响	107
5.3 Rubrene 超薄层位置对器件发光性能的影响	108
5.3.1 器件的制备及结构	108
5.3.2 Rubrene 位置对器件光谱的影响	108
5.3.3 Rubrene 位置对器件亮度和效率的影响	111
5.4 用 Rubrene 超薄层来提高红光器件的发光性能	113
5.4.1 单层和双层 Rubrene 的红光器件	113
5.4.2 有空穴阻挡层的器件	116
5.5 本章小结	123
参考文献	124
第 6 章 界面特征与器件性能	126
6.1 OLED 界面的电子结构	126
6.2 电极特性及界面修饰	136
6.3 阳极表面处理与器件性能	146
6.4 PMMA 界面修饰层的研究	153
参考文献	158
第 7 章 基于液体基质材料的有机电致发光器件研究	166
7.1 研究液体材料电致发光的必要性	166

7.2 基于 EHCz 的 OLED 制备	166
7.3 发光性能研究	169
7.4 相关研究进展	172
7.5 结果与展望	177
参考文献	177

第1章

绪论

1.1 引言

在过去的十多年里,计算机技术及网络的空前繁荣,移动通信及电子商务的蓬勃发展,所有这些都预示着一个以信息产业为核心的信息时代的来临,其显著特点是信息的数字化和网络化。信息化对信息显示技术的要求越来越高,迫切的社会和技术需求同时也促进了信息显示技术的蓬勃发展。有关资料表明,人类所获取信息的70%以上来自于人的视觉。因此,作为人与信息交互媒介之一的信息显示装置的地位就显得至关重要了,这不仅关系到人类获取信息的数量及质量,而且与人类的健康密切相关。

阴极射线管(Cathode Ray Tube, CRT)、液晶显示(Liquid Crystal Display, LCD)、等离子体(PDP)显示、电致发光显示(Electroluminescent Display)等技术都在不断地被改进和完善以适应社会的发展和市场需求。

CRT技术的发明在很大程度上改变了人们的生活,CRT显示技术在家用电视、计算机等方面得到了广泛的应用。但是,由于CRT显像管本身具有体积大、电压高、功耗大以及难以制备出大面积显示器等缺点,使之不能满足信息时代对显示器越来越高的要求。

目前,液晶显示技术是最成熟的平板显示技术之一,它在计算机显示器及手机显示屏等领域都有广泛的应用。虽然有源液晶显示器(TFT-LCD)经过多年的发展,较好地克服了显示视角过小的缺点,但是其与CRT技术相比仍有差距。液晶显示器的响应速度慢、对环境条件的要求较高(不能用于低温和震动环境等),且难

以制备大面积显示器件,这些都决定了它不能满足人们对显示技术更高的要求。

等离子体显示技术是近几年发展起来的另一种平板显示技术,虽然它已经实现了彩色化,但是其亮度低、功耗大、不能制备出高清晰度的显示器件,因此 PDP 显示器只有在大屏幕显示上有发展前途。

薄膜电致发光作为新型平板显示技术,具有全固体化、耐震、主动发光、高分辨率、宽视角、响应速度快以及对环境适应性强等优点而使其在众多平板显示技术中极具发展优势。无机薄膜电致发光的研究已经进行了几十年,单色的无机显示屏已有产品用于计算机终端显示口,全色显示屏也已有产品问世,无机薄膜电致发光显示器件的问题是驱动电压偏高(大于 150 V)和难以获得蓝色发光。因而,突破蓝色发光是实现无机薄膜电致发光彩色化的关键。

有机电致发光是近几年得到快速发展并有巨大应用前景的新型平板显示技术。国内外许多著名的大公司和研究所都加入到有机电致发光的研究中。1997 年,日本先锋公司已经有单色有机电致发光显示器投入市场。目前有机电致发光已经实现了全彩色显示,小尺寸的彩色显示屏已经被应用在手机屏、数码相机及平板计算机上。

有机电致发光器件(OLED)的研究在短短二十余年的时间里就获得如此令人瞩目的进展,归因于它突出的技术和应用特点及其所蕴藏的巨大的市场应用前景。具体地看,其特点包括:

(1) 采用有机物作为发光材料,材料选择范围宽,可实现从蓝光到红光的任何颜色的显示。

(2) 驱动电压低,只需 3~10 V 的直流电压。

(3) 发光亮度和发光效率高。

(4) 全固化的主动发光,没有视角效应,可视角度大于 170°。

(5) 响应速度快($<1 \mu\text{s}$),较高的图像刷新速率,在显示快速动态图像时效果好。

(6) 生产工艺相对简单,成本低。

(7) 超薄,重量轻。

(8) 温度特性较好,发光性能不受温度影响,可在 -40°C 的低温下工作。

(9) 可做在柔性衬底上,器件可弯曲,折叠。

正因为存在以上优点,有机电致发光成为近年来人们研究的热点。当前,有机电致发光器件本身也还存在着一些不足,例如寿命比较短,红光的色纯度不够等问

题,但近几年此领域的科研进展表明,有机电致发光显示在不断地完善和发展,其必将可以取代液晶显示成为手提电脑、台式机显示屏的主流,并将给人们的生活和信息显示带来全新的理念。现在有机电致发光已经开始成功地出现在全彩色显示器的多方位应用市场上。

1.2 有机电致发光的研究历史及现状

电致发光(Electroluminescence, EL)是指在电场作用下,依靠电流和电场的激发使材料发光的现象,它是将电能直接转换为光能的一类发光现象。从发光材料角度可将电致发光分为无机电致发光和有机电致发光。

人类对无机电致发光现象的认识始于 20 世纪 20 年代,但当时并未引起人们的广泛注意,从 60 年代开始,无机电致发光的研究有了飞速发展。无机 EL 器件可分为以 III-V 族半导体为主的发光二极管(Light Emitting Diode, LED)和以 II-VI 族材料为主的无机薄膜 EL 器件(Thin Film Electroluminescent Panel, TFEL)两种类型。虽然无机 EL 器件经过了几十年的发展已经广泛应用在仪器仪表显示和光电器件中,但仍然有许多缺陷,如发光品种少,特别是蓝色材料稀少;效率仍比不上普通的白炽灯(普通的白炽灯的效率可达 15 lm/W);TFEL 的驱动电压高等,这些都阻碍了无机 EL 器件在彩色平板显示器中的应用。

有机电致发光的研究开始于在 20 世纪五六十年代,1953 年 Bernanose^[1,2] 等人在蒽单晶片的两侧加 400 V 的直流电压时观察到了发光现象,这是关于有机 EL 的最早报道。Pope^[3], W. Helfrich^[4] 等先后在蒽单晶上加电压并观察到了发光现象,人们便开始了对有机电致发光现象的研究。其研究工作如图 1.1 所示。图 1.1(b)中实验所采用的电极是通过将导电银胶粘贴于蒽单晶表面形成,而图 1.1(c)中实验则是将蒽单晶上下表面分别涂抹高浓度的蒽/纳的四氢呋喃溶液从而形成蒽的负离子和高浓度蒽/三氯化铝的硝基甲烷溶液形成蒽的正离子,然后再与正负电极接触获得。在施加很高电压时,正负电荷通过银电极或者通过蒽的正负离子导入单晶,从而形成激子并产生辐射跃迁。

但由于当时制备高质量的有机物单晶较为困难,且有机单晶层不容易做得很薄(当时厚度大于 $1 \mu\text{m}$),再加上器件电极接触不佳,从而导致电子注入效率较低,因此早期的有机 EL 器件的驱动电压很高,一般都超过 100 V。所以,有机 EL 的研究进展还是十分缓慢。后来,经改进制膜工艺,制成薄膜厚度小于 $1 \mu\text{m}$ 的薄膜,

将驱动电压降到 30 V 以内,但最大效率也只有 0.05% 左右^[5-7]。这些早期的有机电致发光器件研究没有取得进一步的突破,但这些工作为后续发展奠定了坚实的理论和实验基础。

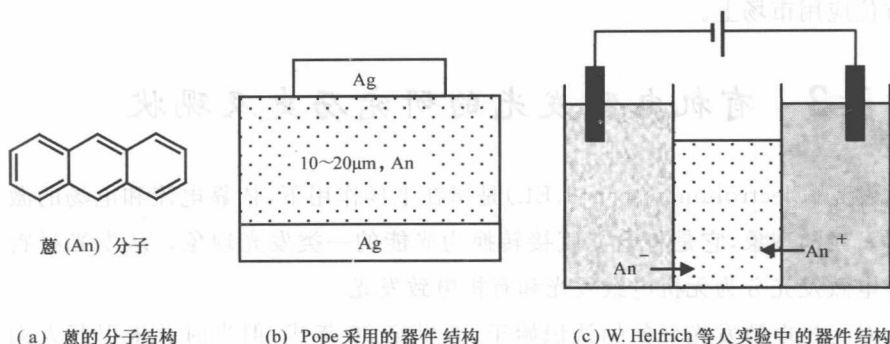


图 1.1 蒽单晶的电致发光

直至 1987 年美国柯达公司的 C. W. Tang 和 Van Slyke^[8]采用真空蒸发沉积有机分子薄膜,把有机薄膜的厚度减薄到 $0.1 \mu\text{m}$ 以下,同时采用 Mg:Ag 合金作阴极, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}$ (Indium Tin Oxide, ITO)作阳极,并引入芳香二胺(Diamine)作空穴传输层(Hole Transporting Layer, HTL),以 8-羟基喹啉铝(tris-(8-hydroxyquinolino) aluminum, Alq_3)为电子传输层(Electron Transporting Layer, ETL)兼发光层(Emissive layer, EML)组成双层结构的有机 EL 器件。该器件在电压低于 10 V 时,发出明亮的绿光,其亮度超过 $1000 \text{ cd}/\text{m}^2$,外量子效率达 1%,流明效率达到 $1.5 \text{ lm}/\text{W}$ 。该工作引入的双层器件结构,一方面解决了正负电极功函数与有机材料的匹配,既平衡了载流子的注入,又提高了材料的选择性;另一方面双层结构使正负电荷由电极注入界面向有机层内部迁移,使发光层远离电极,可有效防止电极对发光的猝灭,从而使器件性能有了质的提高。1989 年 C. W. Tang^[9]等人又报道用掺杂的方法获得不同颜色的发光,使用的是掺杂染料 DCM1 和 DCM2。此种方法不仅提高了发光效率,而且改变了发光颜色,使器件从 Alq_3 绿色本征发光变为黄色发光,通过掺杂香豆素 C540 得到了蓝-绿光,从而为制备多色显示的有机器件提供了一条有效途径。

1988 年日本九州大学的 Adachi 等人^[10]以聚乙烯吡唑为发光层,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电致发光器件的研究。在随后的几年里,有机 EL 器件在发光亮度、发光效率和工作寿命等方面都

取得了突破性进展^[11-13]。1998年, Förrest 等人^[14]采用基质掺杂的办法有效地利用了三重态发光,打破了单重态发光的量子效率 1/4 的瓶颈,使器件的发光效率有很大的提高。在红色磷光染料 PtOEP 掺杂基质 Alq₃ 体系中,发现从 Alq₃ 到 PtOEP 的能量传递效率达到 90%,得到器件的外量子效率达 4%。接着,他们用 CBP:Ir(ppy)₃ 掺杂体系获得 8% 和 31 lm/W 的量子效率和功率效率^[15]。2001 年,他们利用 DCM:Ir(ppy)₃:CBP 体系并结合多层结构器件的优点,又获得外量子效率为 9% 的高效率器件^[16]。日本的 M. Ikai 等人^[17]在三线态发光基础上利用阻挡层方法限制激子扩散,制得磷光掺杂有机电致发光器件的外量子效率达到 19.2% (72 lm/W, 73 cd/A, 0.55 mA/cm², 401.3 cd/m², 3.52 V),该器件即使在电流密度为 10~20 mA/cm² 的条件下,量子效率仍在 15% 以上 (6 000~12 000 cd/m²)。

在人们对小分子电致发光器件的研究不断深入的同时,1990 年,英国剑桥大学的 Burroughes 等人^[18]首次实现了以共轭高聚物聚对苯撑乙烯 (PPV) 为发光层,ITO 为阳极,金属 Al 为阴极的单层有机聚合物电致发光器件 (PLED),该器件在驱动电压为 14 V 时,获得了黄绿色的发光,发光的量子效率约 0.05%。但是,PPV 具有不可溶解性,加工性受到限制,并且利用 Al 作阴极,它的量子效率也较低。此后,A. J. Heeger 研究小组^[19]采用具有可溶性 PPV 衍生物 MEH-PPV 制成了发橘黄色光的共轭聚合物电致发光器件。1992 年,A. J. Heeger 研究小组又研究出了柔性衬底上的聚合物 LED,这种塑料 LED 可以卷曲和折叠而不影响发光^[20]。同时,低功函数的电极 Ca 的使用,使得单层聚合物电致发光器件的量子效率也获得很大提高^[19,21]。为了提高聚合物量子效率,人们通常也采用共聚合物发光材料或多层异质结结构等方法^[22,23]。

目前 OLED 的研究发展以美国柯达公司拥有多项关键材料技术专利,并已授权多家公司,如先锋电器、三洋电器、TDK、徠宝、东元激光等公司采用此项技术。韩国三星公司和 LG 公司在 OLED 的产业化方面走在世界的前列。对于 OLED 的研究,柯达公司的主要贡献可概括如下:

- (1) 引进双层器件结构;
- (2) 发明优良发光材料 Alq₃,并首次引入空穴传输层;
- (3) 采用超薄膜技术;
- (4) 使用功函数低且稳定的 Mg:Ag 合金作阴极。

这几项突破性的工作,不但展现了有机电致发光器件的突出优点和巨大应用前景,而且揭示了提高有机发光器件性能的关键所在,即正负载流子的平衡注入和

有效复合,由此指明了有机电致发光器件发展及应该努力的方向,被认为是对有机电致发光里程碑似的贡献。此后,对有机电致发光器件的研究得以在全世界范围内迅速而深入地开展起来。

随着新材料的不断使用,器件工艺和结构的不断完善,有机电致发光器件的发光效率和寿命现在已经逐步达到了实用化的水平。现在绿光有机小分子器件的发光效率达到了 40 lm/W ,最大发光亮度也已达 $140\,000 \text{ cd/m}^2$ ^[24,25]。另外,蓝光、黄光、红光小分子有机发光器件的效率分别达到 4.5 lm/W , 13 lm/W , 2.2 lm/W 。稳定性差曾是有机发光器件面临的重要问题,但近年来该问题已基本得到解决。目前,绿光、黄光器件的半寿命已分别超过 $8 \times 10^4 \text{ h}$ 和 $3 \times 10^4 \text{ h}$ 。

同时,聚合物(高分子)电致发光器件(PLED)也得到了飞速的发展^[19,20,22,23],与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(可旋转涂敷成膜),具有更好的粘附性和机械强度,易于制成柔性显示器件等。但聚合物材料也有其自身难以克服的缺点,如难以提纯,有的聚合物可溶性差等。随着人们对聚合物材料和器件研究的不断深入,聚合物电致发光器件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在 100 cd/m^2 时,器件的半寿命达到 $10\,000 \text{ h}$ 。1999年,荷兰飞利浦公司利用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 8 cm^2 ,在 100 cd/m^2 下半寿命为 $15\,000 \text{ h}$ 的单色聚合物发光显示屏^[26]。

经过近30年的发展,有机小分子和聚合物电致发光器件的亮度、发光效率、稳定性都得到巨大的提高和改善,有机电致发光器件(OLED)正从实验室研究走向产业化应用阶段。继1997年日本的先锋电器公司开发出第一个商品化的有机电致发光器件产品后,又开发出有源矩阵驱动可显示视频图像的彩色有机电致发光器件,这种高清晰显示器的显示图像可以和传统的CRT显示器相媲美。2000年摩托罗拉公司推出第一款带有有机电致发光显示屏的手机。2002年4月,美国UDC公司推出了无源驱动的手机显示屏。2002年10月SK宣布已出产15英寸的显示器,其性能与商品化的TFT-LCD相媲美。韩国的三星电子在IMID2005国际数据展览会议上,推出一款40英寸的OLED显示屏,其可以支持WXGA $1\,280 \times 800$ 的超高分辨率,同时具有 600 cd/m^2 的亮度,对比度达到了 $5\,000:1$,画面显示效果令人惊叹。2006年我国台湾奇美公司的OLED面板是当时世界上首款超薄AMOLED面板产品。2007年的CES展览会上,日本索尼公司展示了11英寸和27英寸厚度分别为3 mm和10 mm的有机电致发光平板电视,并于年底推出第一

款商用 OLED 电视产品。2008 年中国台湾奇美在日本 FPD 国际展览会上展示了一款厚度仅为 1 mm 的 25 英寸 OLED 面板。2012 年 1 月在美国拉斯维加斯举办的国际消费电子展(CES2012)上, LG 和三星公司都展示了 55 英寸的 OLED 电视。其中 LG 的 AMOLED 电视的厚度仅为 4 mm, 其采用白光加彩色滤光片的形式实现全彩色显示, 并得到了 1920×1080 全高清分辨率; 三星公司展示的这款 AMOLED 电视厚度为 5 mm, 其 RGB 像素纵向排列, 具有极佳的显示效果。

除了在显示方面的应用, 有机电致发光器件在照明领域也有很大的发展空间, 目前有潜力进入照明市场并且备受关注的白光固态照明器件有两种, 分别是无机发光器件(无机 LED)和有机电致发光器件。若无机白光 LED 的发光效率大于 44 lm/W , 寿命大于 9 000 h, 则可满足照明的要求^[27]。无机白光 LED 面临的挑战是降低成本、足够高的蓝绿光效率并探索高效长寿命发光材料。白光有机电致发光器件(WOLED)具有高效率、自发光及反应速度快等优点, 相对无机白光 LED 其优势在于发光材料的选择范围宽, 并且材料的纯度要求(99.95%)要比无机 LED(99.9999%)要低。此外由于 OLED 可以采用真空镀膜、旋涂和喷墨打印等方法沉积薄膜, 大面积制作工艺简单, 成本较低。为了满足照明的要求, 器件的发光效率、使用寿命、显色系数及发光色坐标的稳定性等都是需要考虑的因素, 其中器件的发光效率和使用寿命尤其重要。有研究报告指出, 如 WOLED 要实现商品化, 其效率要大于 50 lm/W , 显色系数大于 80, 器件在初始亮度 $1000 \sim 3000 \text{ cd/m}^2$ 工作时, 其色坐标在 10 000 h 以上没有太大变化。2008 年 J. Kido 等人^[28]报道的 WOLED 在 100 cd/m^2 时, 发光效率达到了 53 lm/W , 这是目前报道的效率最高的 WOLED 器件之一。但其显色系数只有 68, 色坐标随工作电流的增加会有一定的漂移。因此 WOLED 在实现产业化之前仍需要解决寿命、显色系数及色坐标稳定性 3 个问题。2008 年 8 月成立的 Lumiotec 公司是致力于有机电致发光照明的公司, 2012 年 7 月, 该公司推出平均显示系数超过 93 的 OLED 白光照明面板, 在对红色的物品或皮肤进行照明时, 解决人工光源一直难以呈现接近使用自然光的效果。

1.3 LED 和 OLED 的区别与联系

1.3.1 有关发光的几个概念

发光是物体内部以某种方式将能量转化为光辐射的过程, 自然界中很多物体

都有发光的性能。就固体发光材料而言,可分为有机材料和无机材料两大类。然而,并不是一切光辐射都是发光,发光只是光辐射中的一部分,是专指一种特殊的光发射现象,它与热辐射有根本的区别。温度在绝对零度以上的任何物体都有热辐射。不过温度不够高时辐射的波长大多在红外区,人眼看不见。物体的温度达到 500°C 以上时,辐射的可见部分就够强了,例如烧红了的铁,电灯泡中的灯丝,等等。发光则是叠加在热辐射之上的一种光发射。发光材料能够发出明亮的光(例如,日光灯内荧光粉的发光),而它的温度却比室温高不了多少。因此发光有时也被称为“冷光”。热辐射是一种平衡辐射。它基本上只与温度有关而与物质的种类无关。发光则是一种非平衡辐射,反映着发光物质的特征。

由近代物理可知,光的吸收和发射是原子(分子或离子)体系在不同能量状态间跃迁的结果,这一过程可分为3种。在没有外界作用的情况下,处在基态的原子数目总是占绝大多数。当原子受到能量为 $h\nu = E_2 - E_1$ 的光子照射时,处在低能级 E_1 上的原子会吸收能量而跃迁到高能级 E_2 ,这个过程称为吸收。处于激发态 E_2 的原子会跃迁到低能态 E_1 ,从而放出相应的能量,这个过程称为自发发射。处于激发态 E_2 的原子在外来光子的作用下会跃迁到低能态 E_1 ,并放出一个光子,它与外来光子频率相同、位相相同、偏振方向相同,这被称为受激发射。通常讨论的发光现象,一般是指自发反射现象,原子处于激发态有一定的时间,称为激发态的平均寿命。但是发光又有别于其他的非平衡辐射,如反射、散射等。根据俄罗斯学派的观点,发光有一个比较长的延续时间(Duration),这就是在激发即外界作用停止后发光不是马上消失而是逐渐变弱,这个过程也称为余辉(Afterglow)。这个延续时间长的可达几十小时,短的也有 10^{-10} s 左右,总之都比反射、散射的持续时间长很多。一般认为,反射和散射的持续时间和光的振动周期差不多,约为 10^{-14} s。不过, 10^{-10} s 这个数量的确定在当时可以说是有点任意性,是根据当时技术测量上的极限。随着技术的发展,现在能够测量的时间,已经突破一个飞秒($1\text{ fs} = 10^{-15}$ s)。而测到的发光弛豫时间短到皮秒($1\text{ ps} = 10^{-12}$ s)的例子已不在少数^[29]。

根据激发方式的不同,发光可以分成不同的种类,光致发光(PhotoLuminescence, PL)和电致发光(ElectroLuminescence, EL)是最常见的两类。光致发光是用光激发而产生的发光,其最广泛的应用就是作为光源。紫外线和红外线虽然不是可见光,这里仍把它们称为光,光致发光指使用紫外直至红外这一宽广光频范围内的各种波长来激发而产生的发光。光致发光可以用来研究物质的结构和它接受光能量后内部发生的各种变化过程,包括固体中的杂质和缺陷以及它们的结构、能