

白光有机发光器件的研究进展*

王旭鹏¹⁾²⁾ 密保秀¹⁾²⁾ 高志强^{1)†} 郭晴¹⁾ 黄维²⁾

1) (南京邮电大学材料科学与工程学院, 江苏省平板显示与固体照明工程中心, 南京 210046)

2) (南京邮电大学先进材料研究院, 江苏省有机电子与信息显示重点实验室, 南京 210046)

(2010年9月20日收到; 2010年12月15日收到修改稿)

白光有机发光器件(OLED)能够产生高效饱和的白光,且具有驱动电压低、材料柔性好、可实现大面积显示等特点,在信息显示与固态照明等领域有巨大的应用潜力.目前白光OLED主要分为单发光层、多发光层、下转换、叠层等结构,不同的结构具有各自的优势,都受到了很大关注.首先介绍了白光OLED的性能指标.接着,结合所开展的研究工作综述了白光OLED在结构和性能方面的研究进展,总结了实现高效白光OLED的各种方法,重点探讨了提高白光OLED性能的途径及所面临的挑战.最后,展望了白光OLED的发展趋势.

关键词: 白光有机发光器件, 固态照明, 电致磷光, 光取出

PACS: 78.60.Fi, 72.80.Le, 85.60.Jb

1. 引言

有机发光器件(OLED)因具有成本低、主动发光、全固态、驱动电压低、效率高、响应速度快、视角宽及可实现柔性显示等特点在平板显示及固态照明领域获得广泛深入研究,得到了迅速发展^[1-6],并出现了各种商业化产品.其中,白光OLED用于照明是一个很有潜力的应用领域.照明消耗大量能源,据统计全球20%的发电量用于照明,而白炽灯与荧光灯分别将90%和40%的能量以热能的方式损失掉.白炽灯的功率效率仅为10—15 lm/W,因能量利用率低而造成巨大浪费;虽然现有的节能灯具有较高的效率,但其内部使用的水银会对环境造成破坏.为了提高电光利用率,节约能源和保护环境,迫切需要开发出节能、环保、高效的“绿色”光源.

1994年Kido等^[4]利用红光、绿光、蓝光三种单色光源制备了第一块白光OLED,但驱动电压很高,器件的功率效率低于1 lm/W.随着研究的深入,白光OLED的性能也得到了稳步提高.特别是在OLED的材料体系中引入磷光材料,使得器件的内量子效率突破了25%的限制,理论上内量子效率可达100%^[5,6].随着器件性能的增强,白光OLED逐

渐展现出其在照明和显示等领域的优势.目前,白光OLED已成为下一代固态照明与信息显示的有力竞争者.2008年,Nakayama等^[3]利用输出耦合技术得到了在初始亮度1000 cd/m²时,功率效率为64 lm/W,寿命超过10000 h的白光OLED;2009年D'Andrade等^[7]通过改善器件结构,制作的磷光OLED的最大功率效率超过了100 lm/W;He等^[8]报道了在初始亮度为1000 cd/m²时,寿命超过100000 h的白光OLED.

目前,研究人员从材料创新、器件结构优化以及生产工艺改良等多方面联合攻关,正朝着实现高效、大面积照明与显示的目标努力.本文首先介绍了评价白光OLED的性能指标,综述了各种实现白光OLED的方法.进一步探讨了提高白光OLED性能的途径,并介绍了提高器件性能所面临的挑战,给出相关的解决方案.最后探讨了白光OLED的未来发展方向.

2. 白光OLED的性能指标

2.1. 颜色质量

白光是一种白色光源,主要通过两种互补色或

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2009CB930600)、国家自然科学基金(批准号:20974046, 61077021, 61076016)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号:NCET-08-0697)和江苏省高等学校自然科学基金研究计划(批准号:08KJB430011)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: iamzqgao@njupt.edu.cn

者红、绿、蓝三基色的混合来产生. 白光 OLED 的颜色质量主要由色度坐标 (CIE 坐标)、色温和显色指数 (CRI) 来表示. CIE 坐标是国际照明委员会于 1931 年制定的 XYZ 色坐标系统, 用来表示光源的颜色或在给定照明物体表面所反射的颜色. 而色温是相对于黑体而言, 指一个光源与某温度下的黑体具有相同颜色时, 此黑体的绝对温度称为该光源的色温. CRI 用来表示人眼对色彩的正确感知程度, 取值范围为 0—100, 通常把卤钨灯、白炽灯的显示指数定义为 100, 作为理想光源. 对于高质量的白光, CIE 坐标应尽可能接近色坐标白点 (0.33, 0.33), 色温位于 2500—6500 K 之间, CRI 必须大于 80. 与单色器件不同的是, 白光 OLED 通常由多种发光体混合后得到, 其色坐标会随着器件驱动电压或者亮度的改变而变化; 另外, 由于各种发光体的工作寿命不同, 白光 OLED 的色坐标也会随着工作时间而改变, 因此色稳定性也是白光 OLED 至关重要的一个参数. 高质量的白光要求 CIE 坐标变化量为 (0.005, 0.01) 或者更小. Kohnen 等^[9]用旋涂方法制作的白光 OLED, 当器件的发光亮度在 100—10000 cd/m² 之间变化时, CIE 坐标变化量为 (0.009, 0.006), 表明白光 OLED 可具有良好的驱动色稳定性.

2.2. 发光效率

发光效率是衡量白光 OLED 性能的又一重要指标, 主要包括量子效率 η 、电流效率和功率效率 (也称流明效率).

量子效率是器件出射光子数与注入载流子数之比, 又分为内量子效率 η_{in} 和外量子效率 η_{ext} . 内量子效率是器件内部电致发光产生的光子总数与注入载流子总数之比; 外量子效率是出射光子总数与注入载流子总数之比. 在光输出过程中, 由于一部分光被吸收, 还有一部分被反射, 因此器件的外量子效率远低于其内量子效率. 提高光的输出耦合效率是提高白光 OLED 效率的方法之一. 外量子效率可表示为

$$\eta_{ext} = \eta_{in}\eta_{cou} = \gamma\eta_{fp}q\eta_{cou}, \quad (1)$$

其中 γ 为载流子复合概率, 一般情况下 $\gamma < 1$; η_{fp} 为激子产生辐射衰减的比率 (荧光的 η_{fp} 最大值为 0.25, 磷光的 η_{fp} 最大值为 1); q 为材料的光致发光效率; η_{cou} 为输出耦合效率. 电流效率用于表示单位电流下的发光亮度, 单位为 cd/A. 功率效率或流明效率是指输出的光功率或光通量与输入的电功率

之比, 单位为 lm/W. 如果发射体为朗伯体时, 功率效率与外量子效率成正比, 与驱动电压成反比. 发光亮度高于 2000 cd/m², 功率效率高于 100 lm/W 的白光 OLED 具有很高的商用价值.

2.3. 器件寿命

寿命是白光 OLED 实现商业化应用另一重要性能指标, 主要指亮度寿命. 亮度寿命指器件亮度衰减到初始亮度的 50% 或 75% 的平均工作时间. 传统白炽灯平均寿命为 750—2500 h, 而荧光灯可达 20000 h. 为了应用于固态照明, 白光 OLED 的寿命需要达到 10000 h. 近来寿命长的白光 OLED 已有不少报道. Lin 等^[10]制作的白光 OLED 在初始亮度为 300 cd/cm² 时, 寿命达到了 40000 h, He 等^[8]报道的由 p 型层、i 层 (固有层) 及 n 型层组成的 PIN 型堆叠白光 OLED, 在器件的初始亮度为 1000 cd/m² 时, 寿命超过了 100000 h.

3. 实现白光 OLED 的方法

根据白光的定义, 可以分别从器件结构、分子结构和发光材料角度实现白光 OLED. 从器件结构 (发光层) 角度主要包括单发光层结构、多发光层结构、下转换结构、叠层结构等; 从分子结构角度可以分为小分子白光 OLED 与聚合物白光 OLED 两类; 从发光材料角度又分为荧光器件、磷光器件、荧光与磷光混合体系器件等. 本文主要从器件结构角度讨论产生白光的方法.

3.1. 单发光层白光 OLED

对于单发光层白光 OLED, 空穴、电子的复合和发光体的发光被限制在同一区域内, 可大大降低器件制备的复杂性. 若此类器件的性能得到有效提升, 则是白光器件结构的最佳选择之一. 从分子构成情况看, 单发光层白光 OLED 又可分为单组分白光 OLED 和多组分白光 OLED.

3.1.1. 单组分白光 OLED

单组分白光 OLED 主要指发光层由单个小分子或高分子材料构成的器件, 这种器件由于具有制备工艺简单、稳定性高、色稳定性和重复性好等特点受到广泛关注^[11—18]. 小分子材料与器件方面, Liu 等^[11]将咔唑通过乙烯-炔键连接构成化合物反-1,4-二(3,6-二叔丁基咔唑基苯基-4-)-丁-3-烯-1-炔

((E)-CPEY). 在薄膜态下该化合物的荧光发射峰变宽,以致出现长波发射,这样就可以通过蓝光与长波长黄光混合得到高纯度的白光,在驱动电压为 16 V 时器件的 CIE 坐标为 (0.32,0.33),但电流效率很低,只有 2.07 cd/A. 后来文献[12]报道了一种单发射的蓝色荧光材料 4,4'-双(9-(1-萘基)蒽基-10-)联苯(BUBH-3),分子结构见图 1. 在固态薄膜条件下,因分子间互相作用或激子跳跃使光谱红移到 444 与 530—570 nm 之间,因而也可以实现白光发射. 文献[12]设计了如下结构的器件:氧化铟锡(ITO)导电玻璃/4,4',4''-三[2-萘基苯基氨基]三苯基胺(2-TNATA)/N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)/BUBH-3/8-羟基喹啉铝(Alq_3)/Al/LiF. 图 2 为此白光 OLED 的结构示意图,在驱动电压为 6.9 V 时,电流效率达到 7 cd/A, CIE 坐标为 (0.31,0.36),性能比文献[11]报道的器件有了显著提高.

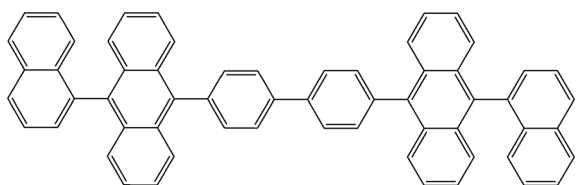


图 1 BUBH-3 分子结构

单一体系的高分子发光材料也可以实现白光,主要通过整合单个聚合物链上不同的发色团,利用不同发色团之间的不完全能量传递和聚合物链间的聚集态结构来实现白光,制备的聚合物白光器件可以通过廉价的旋涂工艺实现. 文献[14—18]阐明了单一白光高分子材料体系的构造思想是“部分能量转移和电荷限制机制”,即通过改变聚合物主链、侧链的发色基团,控制主体到客体的部分能量转移,使主客体同时发光或客体独立发光产生白光. 基于此思想,2004 年设计出第一个颜色稳定的双色白光高分子材料,即在聚芴(PF)的主链中以化学共聚的方式引入橙光单元. 基于该高分子材料的单发光层器件(ITO/聚乙撑二氧噻吩(PEDOT)/聚合物/Ca/Al)最大电流效率为 5.3 cd/A,外量子效率为 1.9%. 文献[15]将“掺杂剂/主体材料体系”的思想引入到双色白光高分子材料的设计中,将橙光掺杂剂单元引入到蓝光高分子主体的侧链上,开发出侧链型的双色高分子材料的白光 OLED,此单层器件的最大电流效率达到 9.3 cd/A,外量子效率为

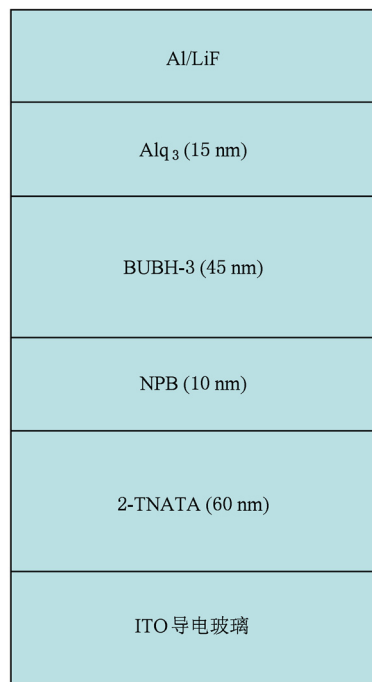


图 2 小分子白光 OLED 结构

4.0%, CIE 坐标为 (0.34,0.34). 2009 年,文献[17]提出了实现单一高分子材料发射白光的“主体俘获电子,抑制电荷转移”新机制,即通过将具有强电子亲和力的功能基元(如将磷酸酯基团)引入到蓝光主体材料的侧链来俘获或束缚注入到高分子发光层的电子,从而抑制了电致发光过程中电荷从主体材料向掺杂剂的转移,可获得主体材料和掺杂剂发光相平衡的白光发射. 基于此单一高分子材料制作了单组分白光 OLED,并用退火处理来降低启动电压,使载流子趋于均衡,最终器件的电流效率达到 10.7 cd/A^[18]. 此外,传统的高分子材料共混体系是采用两种或三种单色高分子材料混合后产生白光,但往往存在谱带较窄,颜色不稳定与效率较低等问题.

尽管单组分白光材料体系有很多优势,但制作的白光 OLED 的性能尚未令人满意,主要表现为高亮度下功率效率较低、器件的 CRI 较低、工作寿命偏短等;同时还面临要控制能量的不完全传递、实现多色同步发射和优化器件结构等问题.

3.1.2. 多组分白光 OLED

多组分白光 OLED,与单组分器件产生白光的根本区别在于后者由同一种小分子或聚合物组成的发光层来产生白光,而前者由两种或多种小分子或聚合物经混合后产生白光. 小分子器件可由单掺

杂或多组分掺杂实现白光,高分子器件可通过共混来实现.多组分单发光层器件的效率有了一定提升,但多组分之间往往存在能量竞争,尤其随着驱动电压的改变、掺杂浓度的偏离,器件的寿命与发射光谱也会有较大的变化.

单掺杂的单发光层白光 OLED 是由一种客体掺杂到一种或两种主体材料中发射白光的器件^[19, 20]. 此类白光器件报道较少且以全荧光材料为主. Jou 等^[19]将 0.5% 黄光红荧烯 (rubrene) 掺杂到蓝光主体材料 2-(N,N-二苯胺基-N)-6-((N,N-二苯胺基-N)苯基-4)-乙炔基-2-萘(DPASN)中作为单发光层,同时采用 N,N,N',N'-四(萘基-2-)苯二胺(t-NPD)作为空穴传输层,1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)作为电子传输层设计了如图 3 所示的单掺杂单发光层结构的器件,得到了色坐标稳定的高效全荧光白光 OLED. 当发光亮度从 100 cd/m² 变化到 10000 cd/m² 时,CIE 坐标从(0.321,0.357)变化到(0.315,0.344);当发光亮度为 100 cd/m² 时,功率效率为 8.6 lm/W. 此器件颜色稳定性好,原因很可能是由于这种器件的结构能使激子主要被限制在主体材料 DPASN 上,只有极少数激子在客体上形成,从而避免了因激子猝灭而造成的蓝移.此外, Jou 等^[20]采用聚 3,4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)与 NPB 作为双空穴传输层结构,将荧光染料 4-(二氰基亚甲基)-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久罗尼定基-4-乙炔基)-4H-吡喃(DCJTG)同时掺杂到反-1,2-二(2,2'-二对甲苯胺基-N-萘基-6,6'-)乙炔(BNE)与 10,10'-二(二联苯-4-基)9,9'-双蒽(BANE)混合主体材料中,图 4 所示为该器件的结构示意图. 当发光亮度为 100 cd/m² 时,获得了功率效率为 18.9 lm/W 的全荧光白光 OLED.

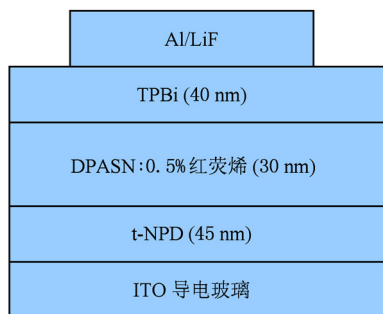


图3 单掺杂单发光层器件结构

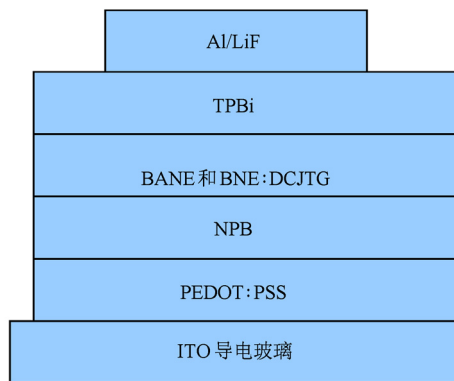


图4 混合体系单发光层器件结构

多组分多掺杂白光 OLED 通常由蓝和橙黄或红、绿、蓝染料掺杂到同一种主体中而产生白光的器件. 为了确保所有的发射来自同一发射层,产生白光的掺杂剂必须在同一个发光主体层内混合. 文献[21]把荧光染料红荧烯与电子传输材料 2-(4'-叔丁基)-5-(4'-联苯基)-1,3,4-恶二唑(PBD)同时与蓝光主体聚合物 PF 混合作为发光层,通过蓝光主体到黄光客体的部分能量转移,获得了高效稳定的白光 OLED. 在亮度为 3000 cd/m² 时,功率效率为 12.6 lm/W, CIE 坐标为(0.33,0.34),这是当时聚合物发光效率最好的器件之一. 对于三基色的多掺杂单发光层器件, Baek 等^[22]在主体材料 4,4'-二(9-咪唑)联苯(CBP)中分别掺杂红色磷光乙酰丙酮双(2-(吡啶基2)-苯并噻吩(N,C3)合铱(btp₂Ir(acac)))、绿色磷光三(2-苯基吡啶)合铱(Ir(ppy)₃)、蓝色荧光染料 4,4'-双[4-(二对甲苯基氨基)苯乙烯基]联苯(DPAVBi)作为发光物质,并使用 2,9-二甲基-4,7-联苯-1,10-邻二氮杂菲(BCP)作为空穴阻挡层掺杂单发光层形成了如图 5 所示的多掺杂的单发光层白光 OLED. 此器件在亮度为 100 cd/m² 时,电流效率为 18.3 cd/A,外量子效率高达 8.5%. 类似的工作如 Hou 等^[23]将三种磷光染料掺杂到同一主体材料中制作的全磷光单发光层器件,并把 2,2'-(1,3-苯基)二[5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-恶二唑](OXD-7)掺杂到发光层中以便增加电子传输性能,最终获得了高效的白光 OLED,电流效率高达 20.8 cd/A,当电流密度从 15 A/m² 变化到 1650 A/m² 时,CIE 坐标变化量为(0.016,0.008). 此外, Lee 等^[24]提出的混合主体结构可以更好地提高发光效率与稳定性,他们将空穴传输主体 9,9'-(1,3-苯基)二-9H-咪唑(mCP)置于掺杂有

蓝色磷光双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱 (flrpic) 与橙色磷光 $Bt_2Ir(acac)$ 的电子传输主体双三苯基硅基苯 (UGH3) 中, 获得了最大外量子效率与功率效率分别为 18.9% 与 40.9 lm/W 的白光 OLED, 与类似的单个主体结构相比, 在发光亮度为 10000 cd/m² 时效率提高了 30%, 且光谱不发生偏移. 高分子共混体系也有报道, Wu 等^[25] 分别在 PF 主链与侧链上连接绿荧光基团与红磷光基团共混后得到稳定的白光, 制备的器件在 10—100 cd/m² 发光亮度范围内, CIE 坐标变化很小, 最大功率效率可达 7.2 lm/W.

多组分单发光层器件的结构也相对简单, 既可以通过全荧光、全磷光材料的组合实现, 也可以使用荧光/磷光混合体系的方法获得白光, 但因发光体较少, 器件的稳定性与颜色质量在一定程度上受到影响, 例如 CRI 相对不高^[24].

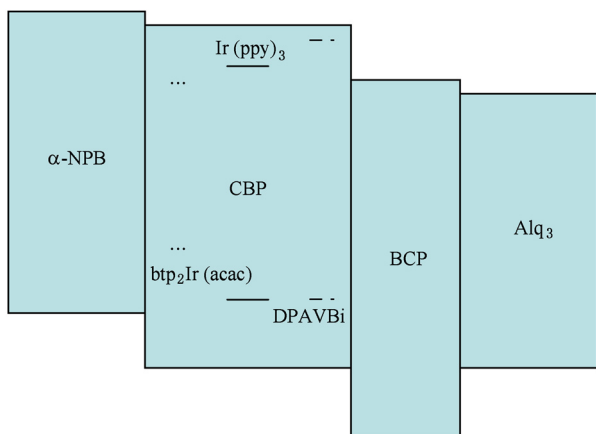


图5 多掺杂单发光层器件结构

3.2. 多发光层白光 OLED

多发光层器件是为了解决单发光层器件效率低这一不足而提出的. 多发光层器件中各发光区域相互分开, 通过利用不同发光层之间互相综合作用来产生白光. 多发光层器件的结构主要包括利用互补色层(如蓝光层和黄橙光层)来产生白光, 还可以通过红、绿、蓝三基色多发光层实现白光发射. 多发光层结构在目前研究最多, 性能相对较好, 通过有效控制各发光层可获得理想的白光; 但各发光层会随着驱动电压的不同而具有不同的发光效率, 并且各发光层的工作寿命也不同, 这些可引起色坐标与稳定性的改变.

3.2.1. 互补色白光 OLED

根据色度学的理论可知, 将互补的两种颜色混合可以获得白色, 如红色与绿色、紫色与黄色、蓝色与橙色等均为互补色, 互补色的白光 OLED 中以蓝色和黄橙色搭配最为常见. 由于只有两种色光, 调控起来相对容易, 器件具有较高的颜色质量. Choukri 等^[26] 在两个蓝光层如二(2,2-二苯乙炔基)-1,1'-联苯(DPVBi)之间加入超薄黄色荧光红荧烯层(器件发光层的结构如图6所示), 通过调整黄光层厚度获得了 CIE 坐标为(0.33, 0.32)的白光器件. 图7所示为 Wang 等^[27] 在 CBP 中分别掺杂荧光染料红荧烯及蓝光染料 N-BDAVBi 制备的双发光层白光 OLED 结构, 该 OLED 的最大亮度超过 20000 cd/m². 另外, 用磷光敏化荧光染料的方法也可以产生白光, Xue 等^[28] 报道了用磷光敏化黄色荧光后与另一蓝色荧光混合, 并通过双极性传输层 CBP 截获来自敏化层的光, 获得最大电流效率为 10.7 cd/A 的白光 OLED. 为了达到使用更少掺杂并保持较高颜色质量的目标, Chang 等^[29] 通过把蓝光磷光材料掺杂到电子传输层, 将带隙宽的黄色磷光材料掺杂到两侧的空穴传输层后得到了高颜色质量的全磷光白光 OLED, CIE 坐标接近(0.33, 0.33), CRI 为 81, 最大功率效率为 20 lm/W.

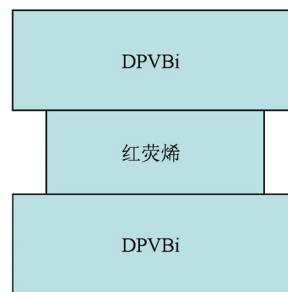


图6 双蓝光与黄光的发光层结构

3.2.2. 三基色白光 OLED

理想的白光应该通过红、绿、蓝三基色的混合来实现, 并且材料的发光波段应该覆盖整个可见光区域, 这样可获得全光谱发射, 制备的器件颜色饱和, 具有很高的 CRI. 三基色的多发光层结构器件可以满足这一要求. 多发光层白光 OLED 的各有机层可以是稳定性好的荧光材料^[30, 31] 或磷光材料^[32—35], 也可以是两者的混合^[36—40]. 图8(a)为红绿蓝三基色的白光 OLED 结构示意图, Zhang 等^[30] 利用红光、绿光、蓝光三层独立的发光层设计的白

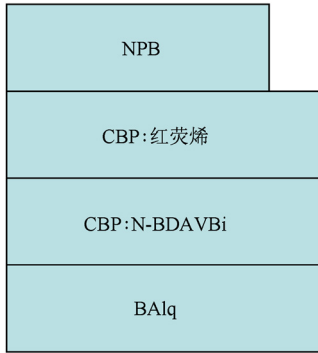


图7 互补色双发光层器件结构

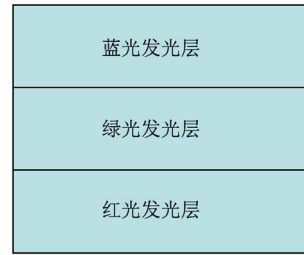
光 OLED, 获得了高效的全荧光器件, CRI 为 84, 最大功率效率达到 15.9 lm/W, 外量子效率为 8.4%。多发光层白光 OLED 效率相对较高, 但随着驱动电压的增加 CIE 坐标也会发生偏移^[30-34]。为了解决此问题, Park 等^[34] 制作了多发光层全磷光的白光 OLED, 当亮度在 10—5000 cd/m² 范围变化时, CIE 坐标偏移量为 (0.01, 0.01); 当色温为 4300 K 时, CRI 大于 87, 最大功率效率为 13.2 lm/W, 最大外量子效率为 11.7%。另外, 多发光层的荧光/磷光混合型器件也备受关注^[36-40]。Seo 等^[39] 将二(双(2-(二苯胺基-N-)苄基-7-)乙烯基-1-)苯(DAF-ph)掺杂到荧光主体 3-叔丁基-9,10-二(2-萘)蒽(MADN)中, 与红色磷光 5-乙酰-2-苯基吡啶(N, C2)乙酰丙酮合铱((acppy)₂Ir(acac))作为发光层分别发射绿色荧光、蓝色荧光以及红色磷光, 另外发光层之间通过双极性 CBP 作为阻隔层, 并使用了空穴阻挡层 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BPhen)制作了结构如图 8 (b) 所示的白光 OLED, 获得了最大电流效率为 38 cd/A。

多发光层白光 OLED 通常具有良好的性能, 如具有效率高、光谱宽、稳定性较好等特点。另外, 由于发光层可控制, 颜色质量有了一定提高, 只要解决颜色偏移与各发光层寿命不均等问题, 此类器件将极具发展潜力。

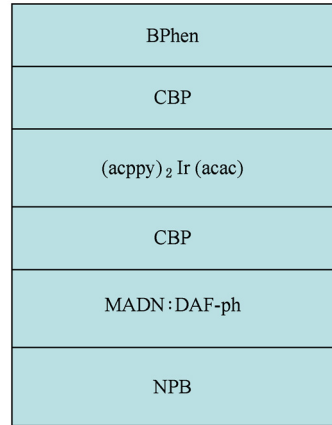
3.3. 其他结构白光 OLED

3.3.1. 下转换结构白光 OLED

为了解决各发光层工作寿命随时间衰减不均的问题, 下转换结构应运而生。此种利用电致蓝光激发涂在光转换层中的绿色、红色荧光或磷光实现白光 OLED 的方法, 称为下转换法^[41, 42]。下转换层中的材料可以是无机材料, 也可以是有机材料。图 9



(a)



(b)

图8 三基色白光器件结构 (a) 红绿蓝器件结构, (b) 荧光/磷光器件结构

为下转换器件结构示意图, 此类器件制备简单、性能稳定、输出效率高, 但同时蓝光依赖性较强, 突破点在于找到合适的蓝光材料。Krummacher 等^[41] 利用旋涂方法制备了由聚乙烯咔唑(PVK), OXD7, FIrpic 组成的蓝光发光层, 然后用无机磷光颗粒作为光转换层制作了高效的白光 OLED。此白光器件的色坐标为 (0.26, 0.40), 由于下转换层对最终效率也有贡献, 故提高了器件的效率, 最大功率效率达到 25 lm/W。

3.3.2. 叠层结构白光 OLED

叠层结构可以显著提高器件性能^[43-47], 如叠层结构能有效降低电流猝灭, 可以提高器件工作时间。Kido 等^[4] 认为 N 个结构单元的 OLED 的亮度可以达到单个 OLED 的 N 倍。图 10 为叠层白光 OLED 结构示意图, 在这种结构中多个发光单元之间用电荷产生层连接, 各发光单元互不影响, 器件的电流密度较小, 可以解决由于热效应而导致的器件寿命降低的问题。尽管器件的亮度和电流效率与叠加层数成正比关系, 但器件启动及驱动电压也将随叠加层数的增加而升高, 故多于三个单元的叠层器件的实际意义不大。Chang 等^[43] 用 Mg:Alq₃/WO₃ 作为电

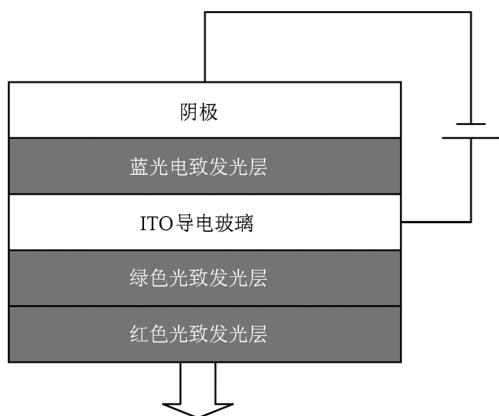


图9 下转换器件结构



图10 叠层白光器件结构

荷产生层设计的两个白光发射单元的器件,效率为 22 cd/A,且在初始亮度为 100 cd/m² 时寿命高达

80000 h. 该器件的问题是发光强度与颜色质量受视角影响显著. Kanno 等^[44]采用 MoO₃ 作为电荷产生层设计了两个单元的白光 OLED,最大功率效率为 29.8 lm/W,但 CRI 仅为 64.为了改善颜色质量,Guo 等^[45]采用优化的电荷产生层 PEGDE/Al/MoO₃,有效改善了界面处电荷载流子的注入与传输效率,获得了高质量白光 OLED,其 CRI 为 88,最大亮度时 CIE 坐标为 (0.30, 0.33). 基于叠层结构中的电荷产生层的原理,文献[46]将荧光与磷光材料混合后制作的两个白光发光单元的叠层器件,获得了颜色质量较高(CRI 为 82)的白光 OLED,在亮度为 1000 cd/m² 时器件的外量子效率为 57%,功率效率为 (22 ± 2) lm/W,但驱动电压也相对较高.

3.4. 四种不同结构白光 OLED 的比较

从结构上产生白光的方法有很多种,包括单发光层、多发光层、下转换及叠层等结构,这些结构都是基于颜色混合来获得白光.单发光层结构的白光 OLED 最为简单,易于设计与制造,但满足颜色及性能要求的材料体系难以获得;多发光层结构的白光 OLED 使用最多,性能也相对较好,可通过单独控制各发光层来改善颜色质量,但颜色与稳定性随电压有所变化;下转换结构的白光 OLED 制备也相对简单,但对蓝光材料依赖太强;叠层结构的白光 OLED 对提高器件的性能有很大帮助,但会使驱动电压上升.表 1 列出了各种结构的白光 OLED 的性能.

表1 各种结构白光 OLED 的性能

器件结构	发光材料类型	功率效率/lm · W ⁻¹	发光亮度/cd · m ⁻²	外量子效率/%	器件寿命/h	CIE 坐标	CRI	资料来源
单发光层	小分子全荧光	18.9	100	—	—	(0.33, 0.40)	—	文献[20]
单发光层	小分子磷光	40.9	—	18.9	—	(0.43, 0.48)	—	文献[24]
单发光层	聚合物	14.8	1000	—	—	(0.33, 0.43)	—	文献[21]
多发光层	全荧光	15.9	—	8.4	3500	(0.41, 0.41)	84	文献[30]
多发光层	全磷光	90	1000	34	—	(0.41, 0.49)	69	文献[85]
多发光层	荧光/磷光混合	57.6	—	20.3	—	(0.44, 0.47)	86	文献[74]
下转换	磷光	25	—	—	—	(0.26, 0.40)	—	文献[36]
叠层器件	荧光/磷光混合	38	1000	—	100000	(0.43, 0.44)	90	文献[8]

4. 提高白光 OLED 性能的途径

以上主要介绍了利用不同的结构来获得白光

OLED 的方法,下面将讨论各种提高白光 OLED 性能的途径.从发光机理出发,白光 OLED 的性能主要由发光材料性质、载流子注入方式及传输效率、激子产生效率、光输出耦合效率等因素决定.为了获

得稳定高效的白光 OLED,需分别考虑这些因素.同时,这些因素也是相互影响的,综合考虑各种因素才能得到最佳的白光 OLED 性能.

4.1. 利用三线态激子

Adachi 等^[5]利用重金属配合物的磷光发射使 OLED 突破了荧光 OLED 内量子效率 25% 的极限,充分利用了激发三重态 T_1 向基态 S_0 的跃迁,使内量子效率达到 100% 成为可能.因此,利用磷光材料的白光 OLED 通常具有较高的效率^[48].引入三线态激子后,无论单发光层、多发光层还是叠层等结构的磷光器件通常要比荧光器件效率高很多^[27-40].Sun 等^[49]把红绿蓝三种磷光染料掺杂到具有阶梯结构的最高已占分子轨道(HOMO)/最低未占分子轨道(LUMO)能级的不同主体材料中,这种结构将激子产生区域扩展到三种主体材料获得了高效白光 OLED,器件的 CRI 为 81,最大外量子效率和功率效率分别为 $(16.6 \pm 0.8)\%$ 和 (32 ± 1) lm/W.进一步对电子传输层 n 型掺杂后,功率效率可增加到 (64 ± 3) lm/W.尽管对器件性能有了很大提升,但磷光材料本身同时存在着瓶颈,例如蓝色磷光寿命较短,使得器件存在色稳定性与器件寿命等方面的隐患,尤其在高亮度时,强烈的三线态激子猝灭使器件的效率衰减很快.

解决磷光猝灭的方法也有很多.主要包括对激子进行限域^[35,50-52]、扩大发光复合区域^[6,53]及利用三线态寿命短的磷光材料^[54,55]等.文献[35]报道了一种三基色的荧光/磷光混合结构的白光 OLED,并在磷光与荧光发光层之间加入掺杂有 TPBi 的超薄间隔层 4,4',4"-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)来限制三线态激子复合区域,获得了高效的白光器件,在发光亮度为 100 cd/m^2 时,功率效率为 17.4 lm/W ,CRI 为 85.

Sun 等^[6]提出使用稳定的蓝色荧光材料替代寿命较短的蓝色磷光材料,制作出荧光/磷光混合体系的高效稳定白光 OLED,这种结构器件的单线态与三线态可同时用于白光发射,因此获得了比全磷光器件高 20% 的功率效率.另外,文献[56]将荧光/磷光材料混合设计了高效、颜色稳定且高亮度时衰减小的白光 OLED,并着重研究了空穴注入方式、缓冲层、发光层厚度等对器件性能的影响,结果显示谨慎地调整单线态与三线态的激子发射比例和平衡电荷载流子注入及传输是获得高效的关键.

基于此研究结果,文献[56]报道的白光 OLED 最大电流效率为 42.5 cd/A ,当亮度为 1000 cd/m^2 时电流效率衰减到 40.0 cd/A .同样为了解决蓝色磷光这一瓶颈,Chu 等^[57]把载流子传输层掺杂到常规蓝色磷光中构成新的复合层作为替代,当亮度为 1000 cd/m^2 时驱动电压仅为 4.2 V ,功率效率达到 20 lm/W .可见这种方法不仅降低了驱动电压,提高了功率效率,同时还有效地抑制了蓝色磷光的衰减.最近,在蓝色磷光材料方面也有突破,Chopra 等^[58]将电子传输材料 2,8-二(二苯基磷酸基-P-)苯并噻吩(PO15)与空穴传输材料 4,4'-环己基二[N,N-(4-甲基苯基)苯胺](TAPC)混合后作为磷光主体,得到了高效率(亮度为 100 cd/m^2 时功率效率为 59 lm/W)、低衰减的蓝光器件.这对于蓝色磷光材料是可喜的突破,相信对白光 OLED 中蓝光组分的设计有很好的借鉴作用.

4.2. 提高载流子注入效率

载流子注入效率是决定器件中正负电荷注入是否足够与均衡的主要因素之一^[59-68].对于载流子注入而言,最大的挑战是位于金属电极与有机层界面之间的能级势垒.能级差越大,电子和空穴越难注入.降低电极注入势垒有多种途径,一种方法是选择功函数高的阳极材料与功函数低的阴极材料^[59]来提高载流子注入效率.另外,较为简单的方法是通过 ITO 表面进行适当的氧等离子处理来改善表面平整度以提高阳极功函数,从而增加空穴的注入.文献[60]指出,在其实验系统条件下,射频功率为 100 W ,氧等离子处理 25 s 后的器件性能较佳.Benor 等^[61,62]报道了在 ITO 表面加入空穴注入层 PEDOT:PSS,并进行臭氧处理后,提高了阳极功函数,空穴注入得到增加,使得荧光与磷光器件的效率都提高了 100% 以上.此外,也可对电极与有机层之间界面进行修饰,如在阴极与电子注入层之间加入缓冲层 LiF ^[63], CsF 或 CsCO_3 可使有机层的 HOMO 能级降低,使电子注入性能得到改善.在阳极与空穴注入层之间加入缓冲层 ZnO , MnO_x ^[64-66]等作为增透膜或电荷产生层来增加功函数,以提高空穴注入效率,降低启动电压,提高器件效率.一般情况下,缓冲层发挥良性作用的最佳厚度在 1 nm 左右.

另外,电荷传输层与发光层之间的势垒通常相差也较大,导致电荷不易注入到发光层而使驱动电

压升高. 因此, 一个重要的方法是减小能级差, 使能级间匹配. 同时, 要减少三线态激子的猝灭. Gao 等^[67] 合成了与传输层 CBP 能级相差较小的绿色磷光材料 Ir(BPPya)₃, 并证明了当主体能级与掺杂材料能级匹配时可以有效避免三线态激子的猝灭. 同样基于能级匹配的思想, Kondakova 等^[68] 选择了与主体材料能级相差不大的蓝光材料, 获得了高效白光 OLED, 在器件发光亮度为 1000 cd/m² 时, 外量子效率为 13.6%, 功率效率为 30.1 lm/W.

4.3. 平衡载流子传输

理想 OLED 的工作情况是电子与空穴的注入、传输数目恰好相同, 且能完全被限制在发光层以内, 这样可形成最多的电子空穴对, 经激子跃迁后发光效率最高. 但是由于载流子在各功能层间传输性能相差很大以及各层间不匹配的能级势垒存在, 很难实现发光层内载流子的平衡. 当载流子注入得以优化后, 平衡载流子传输成为影响载流子均衡的决定因素.

有机材料中电子与空穴的迁移率有很大不同, 甚至相差若干个数量级, 与空穴的传输能力相比, 通常电子的传输效率更低, 严重影响了载流子的平衡. 解决此难题的方法主要包括合成高迁移率的载流子传输材料^[46, 69, 70]、加入载流子阻挡层^[21-23] 及利用双极性主体材料等^[71, 72]. Su 等^[69] 设计了电子传输材料 1,3,5-三对(吡啶-3-基)苯基苯(TpPyPB) 和 1,3,5-三[(3-吡啶基)-3-苯基]苯(TmPyPB), 当电场强度为 6.4×10^5 V/cm 左右时, 这两种材料的电子迁移率高达 7.9×10^{-3} cm²/Vs 和 1×10^{-3} cm²/Vs, 比同等条件下 Alq₃ 的电子迁移率高 3 个数量级. 利用这两种材料制作了绿色磷光器件, 当亮度为 1000 cd/m² 时分别获得 102 和 89 lm/W 的功率效率, 这比类似的 PIN 结构的器件效率还高. 由此可见, 电子迁移率的改善对器件的效率有很大提升, 利用高电子迁移率材料制作的白光 OLED 也取得了很好的结果^[51]. 阻挡层的引入对载流子平衡也有很大影响, 例如 Jou 等^[20] 在空穴传输层与发光层之间又加入一层空穴传输层 NPB, 阻挡了多余空穴的注入使得载流子更加平衡并提升了 81% 的效率; 文献^[21] 通过增加电子传输效率、利用电子注入层、空穴阻挡层^[70] 获得亮度为 1000 cd/m² 时功率效率为 14.8 lm/W 的白光 OLED; Baek 等^[22] 则通过调整红绿蓝发光排列顺序提高了电荷载流子的传

输特性, 并且按照红绿蓝发光顺序的器件比其他顺序的器件寿命更长. 另外, 双极性材料对电子与空穴都有良好的传输效果, 能够降低两种载流子浓度的差异. Tao 等^[71] 合成了一种既是电子传输又是空穴阻挡的材料三(2-(2-羟基)苯并噻唑)铝(AILO3), 比传统的 Alq₃, BCP 等传输材料效果要好. Gao 等^[72] 利用电子传输特性很好的邻菲罗啉与空穴传输性能优良的外围带咪唑的衍生物, 设计了同时具有良好电子与空穴迁移率的双极性磷光主体材料 4,7-二咪唑基菲咯啉(BUPH1). 图 11(a) 所示为 BUPH1 的分子结构及构成的器件能级, 若在器件中引入该主体材料(图 11(b)), 就可以有效降低空穴注入层与发光层之间的注入势垒, 在亮度为 100 cd/m² 时获得了功率效率为 33 lm/W 的白光 OLED.

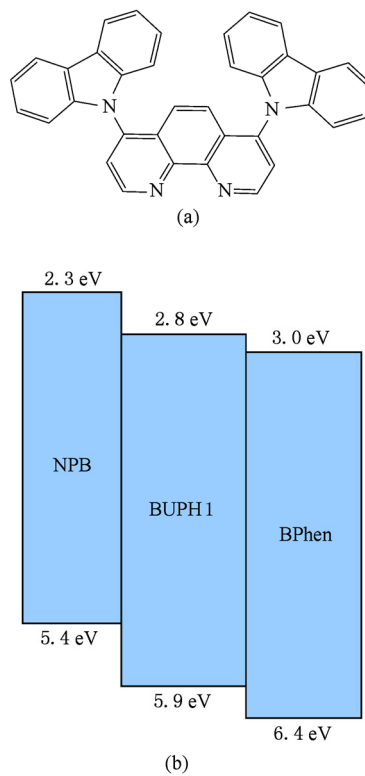


图 11 BUPH1 分子结构及引入 BUPH1 的器件能级
(a) BUPH1 分子结构, (b) 引入 BUPH1 的器件能级

除了在载流子传输材料方面的进步以外, 新结构器件的设计也有突破. 文献^[73-75] 采用 p 型材料掺杂空穴传输层、n 型材料掺杂电子传输层设计了 PIN 结构的器件, 并将 TPBi, Alq₃, BAlq 与 BPhen 作为空穴阻挡层组制备了白光 OLED, 获得 20.3% 的外量子效率且最大功率效率为 57.6 lm/W, 当亮

度为 100 cd/m^2 时功率效率为 37.5 lm/W , 且电压仅为 2.4 V , 已经接近热力学极限. 基于此结构思想, He 等^[81] 又加入电荷产生层, 有效增加了电荷载流子的注入与传输效率, 同时分别利用蓝色荧光、红色和绿色磷光作为发光单元制作了 PIN 型白光叠层结构器件. 此器件在发光亮度为 1000 cd/m^2 时功率效率为 38 lm/W , CIE 坐标为 $(0.43, 0.44)$, CRI 为 90, 因采用了 PIN 技术, 此亮度下驱动电压降低至 8.5 V , 寿命在 100000 h 以上, 可以满足绝大多数的应用.

4.4. 提高光取出效率

尽管内量子效率为 100% 的有机电致磷光器件已经实现, 并且功率效率也已接近荧光灯的效率^[76], 然而有机材料本身具有很高的折射率, 又因光学限制以及内反射等因素造成激子产生的光很多无法经基底正常出射, 使得器件的外量子效率最大仅为 20% 左右^[77]. 因此, 提高器件的外量子效率变得十分迫切, 许多研究者通过设计新结构的器件或者通过改变基底的粗糙程度来提高器件的光取出效率. 如今已经有许多技术可用于提高器件的外量子效率, 例如通过对基底表面修饰^[78,79] 获取来自基底的光, 利用引入光子晶体^[80, 81]、采用纳米线结构^[82]、波纹加工技术^[83]、周期绝缘棱镜技术^[84]、低折射网格技术^[85]、微腔共振技术^[86-91] 等来增强光耦合. 到目前为止, 上述方法中有的改善效果有限^[78-84], 有的造成输出光谱发生偏移^[82], 有的仅在有限的视角内增强^[83], 还有的制备成本很高^[80-82, 84]. 微透镜技术是表面修饰技术中一种用于提高基底光取出的常用方法, 其主要思想是通过在基底背面覆盖有序或无序的微透镜阵列来减少光的全反射, 从而提高光取出效率. 文献[79]利用微透镜技术, 获得了外量子效率为 $(14.3 \pm 0.3)\%$, CRI 为 87 的白光 OLED. 光子晶体技术方面, 2009 年 Ji 等^[80] 采用一维光子晶体作为顶发射器件的阳极, 使器件的效率提高了 2 倍. 文献[82]使用周期性的纳米线结构, 使得来自玻璃基底的光取出效率达到 46%, 有机层的输出效率达到 80%. 相比较而言, 低折射网格与微腔共振技术既能显著增强光的输出耦合, 又具有良好的工业生产前景, 因而备受青睐.

图 12 为低折射网格结构的原理示意图, 一般网

格长度是可见光波长的 10 倍左右, 图中给出了光从波导模式传输到玻璃基底以及空气中的取出机理, 即当折射网格的折射率不大于玻璃基底的折射率时, 大角度的光先经内部反射进入网格结构, 再折射成向着基底的正常光射出. 同时, 网格不会影响原来进入视角内的光. Sun 等^[85] 结合微透镜技术与低折射网格创造了光谱不发生偏移、外量子效率为 $(34 \pm 2)\%$ 、功率效率为 $(68 \pm 4) \text{ lm/W}$ 的白光 OLED 新纪录.

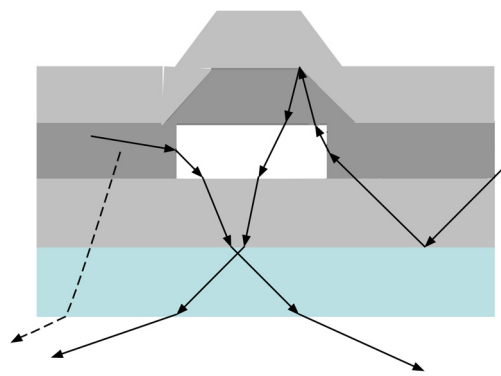


图 12 低折射网格原理示意图

另外, 微腔共振技术也是提高输出效率非常有效的技术之一. 微腔是由发光物质和反射镜组成的系统, 图 13 为三种微腔结构示意图, 与法布里-珀罗谐振腔相一致, 其中两个反射镜既可以是金属, 又可以由介质层堆积的分布式布拉格反射器 (DBR). 因金属镜的透射率普遍不高, 故一般采用反射率可达 99.9% 的 DBR 结构. 通过改变腔长, 把不必要的光溢出, 从而获得所需的各种波长的光.

与非微腔结构相比, 采用微腔结构的器件效率有很大提高^[86-91], 但光谱在一定程度上变窄. Jordan 等^[87] 证明在某一角度的微腔结构可使发光效率增强 4 倍. Cok 等^[88] 设计了单层微腔结构的薄膜晶体管 OLED, 该器件不仅有效地提高了器件效率而且使平均电功率损耗减少了 35%, 但此结构的白光器件存在色域不足的问题. 通过在下转换器件中引入微腔与光再生过滤结构, Cho 等^[89] 获得了效率增加 1.92 倍, 相关色温为 4800 K, 视角可接受的白光 OLED. 顶发射器件中微腔效应较为明显, 所以微腔共振技术目前大多应用于顶发射器件. 如 Liu 等^[90] 在顶发射器件顶部加入了散射层, 不仅使视角有很大改善, 也使效率提高到原来的 2.1 倍. 此外, 2008 年 Sun 等^[91] 用乙酰丙酮双(2-(吡啶基 2))-苯

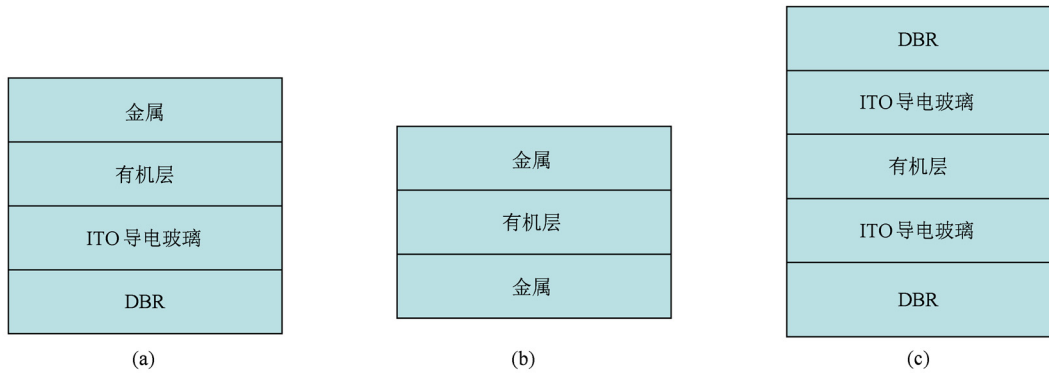


图 13 三种微腔结构 (a) 金属/有机层/DBR 的微腔结构, (b) 金属/有机层/金属的微腔结构, (c) DBR/有机层/DBR 的微腔结构

并噻吩(N, C3)合铱((btp)₂Ir(acac))作为掺杂,制作了用半透明金属 Ag 做电极的双金属微腔顶发射结构器件,最大亮度比原来提高了 1.7 倍,且无颜色失真. 根据文献[79—83, 85—91]对各种 OLED 的光取出技术进行了总结和比较,结果如表 2 所列.

表 2 各种 OLED 光取出技术比较

光取出技术	外量子效率增强倍数	技术评价	资料来源
微透镜技术	1.5—1.7	光谱有偏移,成本高	文献[79]
光子晶体	2	成本高	文献[80, 81]
纳米线结构	2.2	成本高,光谱有变化	文献[82]
散射层	2.1	视角有所变化	文献[90]
波纹加工技术	2—4	宽光谱内增强,成本高	文献[83]
低折射率网格	2.3	非常有效的技术	文献[85]
微腔共振技术	1.7—5	有效的技术,光谱偏移	文献[86—91]

4.5. 多种技术的综合

为了获得更加理想的性能,往往需要将各种提高白光 OLED 性能的途径进行综合考虑,如既要提高载流子平衡,又要充分利用三线态激子. 图 14 为 Lee 等^[50]设计的具有激子限制结构的白光 OLED. 此器件采用超薄夹层与阶梯式空穴阻挡层结构,使掺杂材料 FIrpic, Bt₂Ir(acac)产生的三线态激子限制在宽带隙的发光层 UGH3 内,这种设计大大提高了单发光层白光 OLED 的性能,进一步采用阶梯式能级结构后可将器件的功率效率提高 40%. 在没有输出耦合增强的情况下,当亮度为 100 cd/m² 时器件的功率效率为 37.5 lm/W,且 CIE 坐标基本没有变化. 此外, Wang 等^[92]在主体 mCP 中分别利用蓝色磷光 FIrpic、黄色磷光染料 (fbi)₂Ir(acac)的主客

体能量间转移和直接激子形成过程来获得白光发射. 由于橙光染料同时起到空穴限制与电子传输功能,改善了电荷平衡并扩大了复合区域,减少了不必要的能量损失,获得外量子效率为 19.3%、最大功率效率为 42.5 lm/W 的白光 OLED.

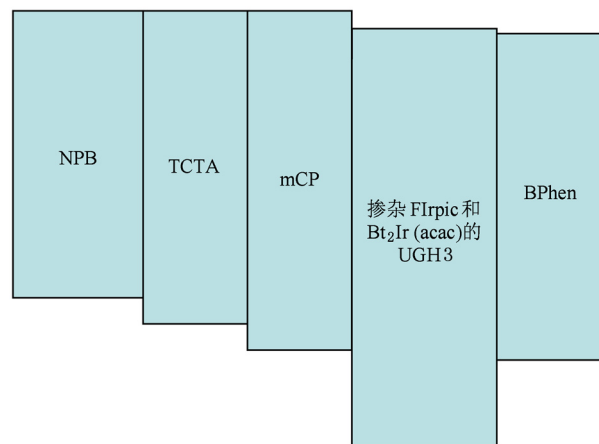


图 14 激子限制结构的白光 OLED 结构

文献[51]利用以上所述电子传输性能很好的 BmPyPB,并借助蓝色磷光 FIrpic 与超薄黄光层(2, 2,6,6,-四甲基-3,5-庚二酮-双 2-苯基异噻啉(N, C2)铱(PQ2Ir)设计了具有电荷与激子限制结构的高效白光 OLED,能级如图 15 所示. 该白光 OLED 在亮度为 100 cd/m² 时,功率效率为 55 lm/W;当亮度为 1000 cd/m² 时,功率效率衰减为 44 lm/W. 文献[51]提出了如下获得高效白光 OLED 的设计原则: (1) 为了降低驱动电压,发光层要薄;(2) 空穴传输材料的 HOMO, LUMO 能级要呈阶梯式变化;(3) 通过加入载流子传输层以减少载流子注入难度;(4) 双发光层及具有双极性的主体可扩大激子复

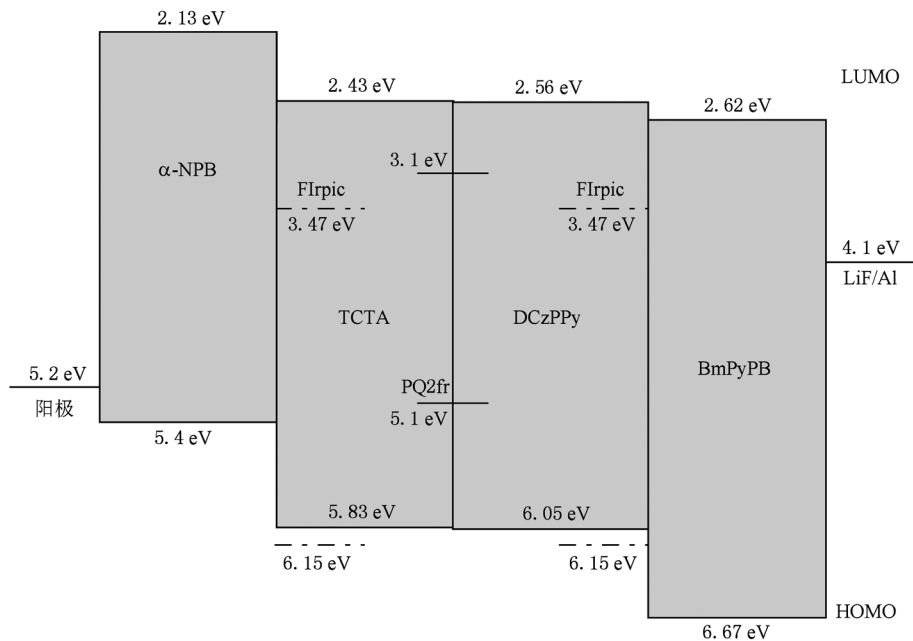


图 15 高效白光 OLED 结构能级

合区域;(5) 采用宽能级,高 LUMO,低 HOMO 能级的空穴传输层、电子传输层,使传输层能级尽量与发光层匹配以便限制载流子与三线态激子. 在充分利用了三线态发光、提高载流子注入及平衡载流子技术后,文献[73]利用蓝色荧光 N,N'-二-(1-萘基)-N,N'-二苯基-[1,1':4',1'':4'',1''':4''']-四联苯]4,4''-二胺基(4P-NPB)与黄色磷光制作了 PIN 结构的白光 OLED. 在没有输出耦合结构的情况下,亮度为 1000 cd/m² 时外量子效率与功率效率分别达到 24.1% 和 49.3 lm/W. 后来,Reineke 等^[93]在设计了内量子效率和外量子效率都很高的器件基础上,通过选择了具有高折射参数的基底,利用了周期性的光输出耦合结构来提高光取出效率,获得的白光

OLED 最大外量子效率为 34%,在亮度为 1000 cd/m² 时功率效率高达 90 lm/W. 图 16 给出了此器件的光取出模式.

5. 总结与展望

效率、稳定性、制造成本这三大因素决定着白光 OLED 的商业化前景. 到目前为止,白光 OLED 已经取得了一些令人振奋的结果,例如:器件的效率可以超过荧光灯管^[93],器件寿命可以达到 100000 h^[8],通过使用廉价的电极材料及滚轴印刷方式^[94],成本也有所下降. 但白光 OLED 的商业化仍面临着巨大的挑战,需要在保持长寿命、高颜色质量的前提下,尽可能提高器件的功率效率、降低生产成本.

今后白光 OLED 的研究将主要集中在如下几个方面:就材料而言,具有高载流子迁移率、短发射时间、双极传输特性、高量子发光效率的材料是极具潜力的^[95]. 在器件结构方面,需要设计出在电流较大时仍能保持电荷平衡又能有效避免激子猝灭、减少发光衰减的器件结构;通过改善输出耦合来减少不必要的漏光以获取更高效率和高寿命的器件,争取实现在功率效率 100—150 lm/W 情况下可正常工作 100000 h 的白光 OLED. 在工艺方面,仍需要探索更加简单与廉价的技术^[96],探索提高成品率的生产方法,同时采用的封装材料既要轻薄、廉价,又要

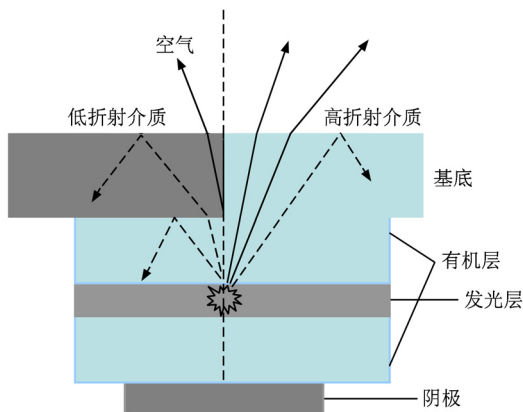


图 16 文献[93]所设计的白光 OLED 光取出模式

使器件能有效地隔离水汽的影响. 另外, 还应借助计算机对白光 OLED 进行模拟^[97, 98], 进一步探索载流子工作机制, 以便为器件结构的设计提供指导.

伴随着新材料^[99]、新结构、新工艺以及模拟技

术^[100]的发展, 我们有理由相信, 颜色质量高且效率与寿命表现出众的白光 OLED 一定可以在未来照明与显示领域占有一席之地. 通过自主创新, 提高我国竞争力, 有力推动低碳社会的不断发展.

- [1] Mi B X, Gao Z Q, Liao Z J, Huang W, Chen C H 2010 *Sci. China B* **53** 1
- [2] Cao J S, Guan M, Cao G H, Zeng Y P, Li J M, Qin D S 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2725
- [3] Nakayama T, Hiyama K, Furukawa K, Ohtani H 2008 *Konica Minolta Tech. Rep.* **5** 115
- [4] Kido J, Hongawa K, Okuyama K, Nagai K 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 815
- [5] Adachi C, Baldo M A, Thompson M E, Forrest S R 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5048
- [6] Sun Y, Giebink N C, Kanno H, Ma B, Thompson M E, Forrest S R 2006 *Nature* **440** 908
- [7] D'Andrade B W, Esler J, Lin C, Adamovich V, Xia S, Weaver M S, Kwong R, Brown J J 2008 *Proc. SPIE* **7051** 70510
- [8] He G F, Rothe C, Murano S, Werner A, Zeika O, Birnstock J 2009 *J. Soc. Inf. Display* **17** 159
- [9] Kohnen A, Irion M, Gather M C, Rehmann N, Zacharias P, Meerholz K 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 3301
- [10] Lin M F, Wang L, Wong W K, Cheah K W, Tam H L, Lee M T, Ho M H, Chen C H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 073517
- [11] Liu Y, Nishiura M S, Wang Y, Hou Z M 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 5592
- [12] Wang L, Lin M F, Wong W K, Cheah K W, Tam H L, Gao Z Q, Chen C H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 183504
- [13] Chen F P, Xu B, Zhao Z J, Tian W J, Lü P, Im C 2010 *Chin. Phys. B* **19** 037801
- [14] Liu J, Shao S Y, Chen L, Xie Z Y, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Jing X B, Wang F S 2007 *Adv. Mater.* **19** 1859
- [15] Liu J, Guo X, Bu L J, Xie Z Y, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Jing X B, Wang F S 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 1917
- [16] Liu J, Xie Z Y, Cheng Y X, Geng Y H, Wang L X, Jing X B, Wang F S 2007 *Adv. Mater.* **19** 531
- [17] Guo X, Qin C J, Cheng Y X, Xie Z Y, Geng Y H, Jing X B, Wang F S, Wang L X 2009 *Adv. Mater.* **21** 3682
- [18] Niu X D, Zhang B H, Xie Z Y, Cheng Y X, Wang L X 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 073303
- [19] Jou J W, Wang C J, Lin Y P, Chung Y C, Chiang P H, Wu M H, Wang C P, Lai C L, Chang C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 223504
- [20] Jou H J, Shen S M, Chen C C, Chung Y C, Wang C J, Hsu M F, Wang W B, Wu M H, Yang C J, Liu C P 2008 *Proc. SPIE* **6999** 69992S
- [21] Huang J S, Hou W J, Li J H, Li G, Yang Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 133509
- [22] Baek H I, Lee C H 2008 *J. Phys. D* **41** 105101
- [23] Hou L D, Duan L, Qiao J, Zhang D J, Dong G F, Wang L D, Qiu Y 2010 *Org. Electron.* **11** 1344
- [24] Lee J, Lee J I, Chu H Y 2009 *ETRI J.* **31** 642
- [25] Wu F I, Yang X H, Neher D, Dodda R, Tseng Y H, Shu C F 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 1085
- [26] Choukri H, Fischer A, Forget S, Chénais S, Castex M C, Adès D, Siove A, Geffroy B 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 183513
- [27] Wang Y, Hua Y L, Wu X M, Zhang L J, Hou Q C, Liu Q 2008 *Org. Electron.* **9** 273
- [28] Xue Q, Xie G H, Chen P, Lu J H, Zhang D D, Tang Y N, Zhao Y, Hou J Y, Liu S Y 2010 *Synth. Met.* **160** 829
- [29] Chang C H, Chen C C, Wu C C, Chang S Y, Hung J Y, Chi Y 2010 *Org. Electron.* **11** 266
- [30] Zhang Z Q, Wang Q, Dai Y F, Liu Y P, Wang L X, Ma D G 2009 *Org. Electron.* **10** 491
- [31] Wen W, Wang B, Li L, Yu J S, Jiang Y D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8014 (in Chinese) [文雯、王博、李璐、于军胜、蒋亚东 2009 物理学报 **58** 8014]
- [32] Fukagawa H, Watanabe K, Tokito S 2009 *Org. Electron.* **10** 798
- [33] Cheng G, Zhang Y F, Zhao Y, Lin Y Y, Ruan C Y, Liu S Y, Fei T, Ma Y G, Cheng Y X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 043504
- [34] Park Y S, Kang J W, Kang D M, Park J W, Kim Y H, Kwon S K, Kim J J 2008 *Adv. Mater.* **20** 1957
- [35] Schwartz G, Fehse K, Pfeiffer M, Walzer K, Leo K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 083509
- [36] Zhang L J, Hua Y L, Wu X M, Wang Y, Yin S G 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3097
- [37] Zhang G H, Hua Y L, Wu X M, Yin S G, Niu X, Hui J L, Wang Y, Zhang L J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5408 (in Chinese) [张国辉、华玉林、吴晓明、印寿根、牛霞、惠娟利、王宇、张丽娟 2007 物理学报 **56** 5408]
- [38] Wu X M, Hua Y L, Yin S G, Zhang G H, Hui J L, Zhang L J, Wang Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1150 (in Chinese) [吴晓明、华玉林、印寿根、张国辉、惠娟利、张丽娟、王宇 2008 物理学报 **57** 1150]
- [39] Seo J H, Seo J H, Park J H, Kim Y K, Kim J H, Hyung G W, Lee K H, Yoon S S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 203507
- [40] Zhang L J, Hua Y L, Wu X M, Zhang G H, Wang Y, Yin S G 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1913 (in Chinese) [张丽娟、华玉林、吴晓明、张国辉、王宇、印寿根 2008 物理学报 **57** 1913]
- [41] Krummacker B C, Choong V E, Mathai M K, Choulis S A, So F, Jermann F, Fiedler T, Zachau M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 113506

- [42] Duggal A R, Shiang J J, Heller C M, Foust D F 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3470
- [43] Chang C C, Chen J F, Hwang S W, Chen C H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 253501
- [44] Kanno H, Holmes R J, Sun Y, Kena-Cohen S, Forrest S R 2006 *Adv. Mater.* **18** 339
- [45] Guo T F, Wen T C, Huang Y S, Lin M W, Tsou C C, Chung C T 2009 *Opt. Express* **17** 21205
- [46] Kanno H, Giebink N C, Sun Y, Forrest S R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 023503
- [47] Cao J, Liu X, Zhang X B, Wei F X, Zhu W Q, Jiang X Y, Zhang Z L, Xu S H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1088 (in Chinese) [曹进、刘向、张晓波、委福祥、朱文清、蒋雪茵、张志林、许少鸿 2007 物理学报 **56** 1088]
- [48] D'Andrade B W, Brooks J, Adamovich V, Tompson M E, Forrest S R 2002 *Adv. Mater.* **14** 1032
- [49] Sun Y, Forrest S R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 263503
- [50] Lee J H, Lee J I, Chu H Y 2009 *Synth. Met.* **159** 991
- [51] Su S J, Gonmori E, Sasabe H, Kido J 2008 *Adv. Mater.* **20** 4189
- [52] Wei B, Liao Y J, Liu J Z, Lu L, Cao J, Wang J, Zhang J H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 037105
- [53] Hsiao C H, Chen Y H, Lin T C, Hsiao C C, Lee J H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 163511
- [54] Kalinowski J, Stampor W, Szymkowski J, Virgili D, Cocchi M, Fattori V, Sabatini C 2006 *Phys. Rev. B* **74** 085316
- [55] Bhansali U S, Jia H, Quevedo M A, Gnade B E, Chen W H, Omary M A 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 203501
- [56] Wang Q, Hob C L, Zhao Y B, Ma D G, Wong W Y, Wang L X 2010 *Org. Electron.* **11** 238
- [57] Chu M T, Lee M T, Chen C H, Tseng M R 2009 *Org. Electron.* **10** 1158
- [58] Chopra N, Swensen J S, Polikarpov E, Cosimbescu L, So F, Padmaperuma A B 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 033304
- [59] Cao G H, Qin D S, Guan M, Cao J S, Zeng Y P, Li J M 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1911
- [60] Mi B X, Lu X L, Gao Z Q, Xie G W 2008 *J. Nanjing Univ. Posts Telecommun.* (Nat. Sci.) **28** 49 (in Chinese) [密保秀、陆希朗、高志强、谢国伟 2008 南京邮电大学学报(自然科学版) **28** 49]
- [61] Benor A, Takizawa S Y, Bolívar C P, Anzenbacher P 2010 *Org. Electron.* **11** 938
- [62] Benor A, Takizawa S Y, Chen P, Bolívar C P, Anzenbacher P 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 193301
- [63] Zhou E Y, Deng Z B, Lü Z Y, Chen Z, Xu D H, Wang Y S 2009 *Curr. Appl. Phys.* **9** 1365
- [64] Tadayyon S M, Grandin H M, Griffiths K, Norton P R, Aziz H, Popovic Z D 2004 *Org. Electron.* **5** 157
- [65] Jiang X Y, Zhang Z L, Cao J, Khan M A, Haq K U, Zhu W Q 2007 *J. Phys. D* **40** 5553
- [66] Huang H H, Chu S Y, Kao P C, Chen Y C, Yang M R, Tseng Z L 2009 *J. Alloys Compd.* **479** 520
- [67] Gao Z Q, Mi B X, Tam H L, Cheah K W, Chen C H, Wong M, Lee S T, Lee C S 2008 *Adv. Mater.* **20** 774
- [68] Kondakova M E, Deaton J C, Pawlik T D, Giesen D J, Kondakov D Y, Young R H, Royster T L, Comfort D L, Shore J D 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 014515
- [69] Su S J, Chiba T, Takeda T, Kido J 2008 *Adv. Mater.* **20** 2125
- [70] Huang J S, Li G, Wu E, Xu Q F, Yang Y 2006 *Adv. Mater.* **18** 114
- [71] Tao S L, Lai S L, Yu J S, Jiang Y D, Zhou Y C, Lee C S, Zhang X H, Lee S T 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 16792
- [72] Gao Z Q, Luo M M, Sun X H, Tam H L, Wong M S, Mi B X, Xia P F, Cheah K W, Chen C H 2009 *Adv. Mater.* **21** 688
- [73] Meerheim R, Scholz S, Olthof S, Schwartz G, Reineke S, Walzer K, Leo K 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 014510
- [74] Schwartz G, Pfeiffer M, Reineke S, Walzer K, Leo K 2007 *Adv. Mater.* **19** 3672
- [75] Schwartz G, Reineke S, Walzer K, Leo K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 053311
- [76] Williams E L, Haavisto K, Li J, Jabbour G E 2007 *Adv. Mater.* **19** 197
- [77] Chutinan A, Ishihara K, Asano T, Fujita M, Noda S 2005 *Org. Electron.* **6** 3
- [78] Nakamura T, Tsutsumi N, Juni N, Fujii H 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 054505
- [79] Sun Y, Forrest S R 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 073106
- [80] Ji W Y, Zhang L T, Zhang T Y, Liu G Q, Xie W F, Liu S Y, Zhang H Y, Zhang L Y, Li B 2009 *Opt. Lett.* **34** 2703
- [81] Lin H, Liu S, Zhang X S, Liu B L, Ren X C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 959 (in Chinese) [林瀚、刘守、张向苏、刘宝林、任雪畅 2009 物理学报 **58** 959]
- [82] Hsu S Y, Lee M C, Lee K L, Wei P K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 013303
- [83] Feng J, Okamoto T 2005 *Opt. Lett.* **30** 2302
- [84] Agrawal M, Sun Y, Forrest S R, Peumans P 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 241112
- [85] Sun Y, Forrest S R 2008 *Nat. Photon.* **2** 483
- [86] Kim H Y, Cho S H, Oh J R, Lee Y H, Lee J H, Lee J G, Kim S K, Park J W, Do Y R 2010 *Org. Electron.* **11** 137
- [87] Jordan R H, Dodabalapur A, Slusher R E 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1997
- [88] Cok R S, Shore J D 2009 *J. Soc. Inf. Display* **17** 617
- [89] Cho S H, Oh J R, Park H K, Kim H K, Lee Y H, Lee J G, Do Y R 2010 *Opt. Express* **18** 1099
- [90] Liu C C, Liu S H, Tien K C, Hsu M H, Chang H W, Chang C K, Yang C J, Wu C C 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 103302
- [91] Sun X Y, Li W L, Xu M L, Chu B, Bi D F, Li B, Hu Y W, Zhang Z Q, Hu Z Z 2008 *Solid-State Electron.* **52** 211
- [92] Wang Q, Ding J Q, Ma D G, Cheng Y X, Wang L X, Jing X B, Wang F S 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 84
- [93] Reineke S, Lindner F, Schwartz G, Seidler N, Walzer K, Leo K 2009 *Nature* **459** 234

- [94] Jain K, Klosner M, Zemel M, Raghundan S 2005 *Proc. IEEE* **93** 1500
- [95] Kamtekar K T, Monkman A P, Bryce M R 2010 *Adv. Mater.* **22** 572
- [96] Singh M, Haverinen H M, Dhagat P, Jabbour G E 2010 *Adv. Mater.* **22** 673
- [97] Peng Y Q, Zhang F J, Tai X S, He X Y, Zhang X 2002 *Chin. Phys.* **11** 1076
- [98] Peng Y Q, Zhang F J, Li C A 2003 *Chin. Phys.* **12** 796
- [99] Du P, Zhang X J, Sun X B, Yao Z G, Wang Y S 2006 *Chin. Phys.* **15** 1370
- [100] Mazhari B 2005 *Org. Electron.* **6** 229

Progress of white organic light-emitting device *

Wang Xu-Peng¹⁾²⁾ Mi Bao-Xiu¹⁾²⁾ Gao Zhi-Qiang^{1)†} Guo Qing¹⁾ Huang Wei²⁾

1) (Engineering Center for Flat-Panel Displays and Solid-State Lighting of Jiangsu Province, School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210046, China)

2) (Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays of Jiangsu Province, Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210046, China)

(Received 20 September 2010; revised manuscript received 15 December 2010)

Abstract

White organic light-emitting device (OLED) has potential of producing highly efficient saturated white light with the advantages of low-driving voltage, large area available, and flexible display, hence presenting many potential applications in solid state lighting and display industry. At present, the architecture of white OLED device includes mainly single emission layer, multilayer, down-conversion, stacked OLED, etc. which possess their own benefits, and it has attracted much attention respectively. In this paper after introducing the performance standards of white light, we review the development of white OLED in the aspects of architecture and performance. After that, we summarize the approaches to obtaining the high-performance white OLED. Meanwhile, we discuss the challenges to improving white OLED performance. Finally we look forward to the development of white OLED in the future.

Keywords: white organic light-emitting device, solid lighting, electrophosphorescence, light out-coupling

PACS: 78.60.Fi, 72.80.Le, 85.60.Jb

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2009CB930600), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20974046, 61077021, 61076016), the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education, China (Grant No. NCET-08-0697) and the Natural Science Basic Research Program of Institution of Higher Education of Jiangsu Province, China (Grant No. 08KJB430011).

† Corresponding author. E-mail: iamzqgao@njupt.edu.cn