

有机电致发光的过去、现在和未来^{*}

刘琳 陈雪波[†]

(理论与计算光化学教育部重点实验室, 北京师范大学化学学院, 100875, 北京)

摘要 简要介绍了有机电致发光器件的过去、现在和未来。在激子利用机制上, 有机电致发光材料经历了3代更迭, 最近人们又提出了几种新的方法来提高激子利用率。与此同时, 结合机器学习和人工智能等新型数据驱动技术也成为目前探索新颖高效有机电致发光材料的趋势。有机电致发光器件在经历了60多年的发展后, 已经成功地从实验室走进千家万户, 正慢慢地改善着人们的生活。

关键词 有机电致发光; 荧光; 磷光; 热活化延迟荧光; 机器学习

中图分类号 TB34

DOI: 10.12202/j.0476-0301.2021129

如今, 随着5G时代的来临, 手机、平板、电脑等电子器件已经成为人们生活中不可缺少的一部分, 有机发光材料由于具有自主发光、功耗低、亮度高、响应速度快、驱动电压小以及可柔性展示等优点, 已经逐渐代替传统的液晶显示器, 占据了电子显示领域的半壁江山。

1 第1代荧光材料

半导体固体中电能直接转化为光能的现象一直被人们广泛地研究。通过向固体材料中施加电势从而使其发光的现象被称为“电致发光”。电致发光现象最早是在无机材料中观察到的, 并且已经成功实现了商业应用。由于缺乏用于制备高效电致发光器件的蓝色荧光化合物, 因此蓝色电致发光器件的发展一直停滞不前。受到无机电致发光的启发, 在20世纪50年代人们开始尝试使用有机电致发光材料。首个有机电致发光现象是由法国南锡大学的Bernanose等^[1]报道的, 他们在此基础上展开了一系列的理论研究。Bernanose等^[2]先将纤维素膜分别浸入含有吡啶橙(acridine orange)和咔唑(carbazole)等有机化合物的溶液中, 干燥除氧后, 与熔化的石蜡一起放置在铝板和云母板之间, 施加可高达2000 V的交流电压, 成功使其发出了磷光, 其中咔唑的电致发光现象尤为明显。但由于该体系需要极高的交流电压, 加之操作过程十分烦琐, 并且制得的纤维素膜的发光效率又极低, 故而并未引起人们的广泛关注。直到10年后, 即1963年, 美国纽约大学的Pope等^[3]在单晶蒽中也观察

到了电致发光现象。他们利用升华法和溶液法首先制备出了厚度为10~20 μm的蒽单晶, 在金属银浆(环氧树脂基)电极的作用下, 首次实现了400 V左右直流电压下蒽单晶的电致发光。通过对亮度与电压关系的分析, Piper等^[4]首次引入加速碰撞激发理论(acceleration-collision excitation mechanism)来解释这一现象, 提出蒽晶体内部首先产生载流子, 载流子在电场作用下加速运动获取能量, 接着具有高动能的载流子相互碰撞从而产生电子-空穴对, 最后电子-空穴对重新复合发光^[3-4]。随后十几年间, 科学家们主要围绕着具有高荧光效率的晶体蒽来对电致发光现象进行深入研究。1965年, 加拿大的Helfrich等^[5]首次使用双注入电极改进体系, 同样在单晶蒽中也观察到了电致发光现象。他们使用液体电极, 即正负蒽离子溶液, 向体系中注入稳态空间电荷限制电流(space-charge-limited, SCL)以获取高浓度的载流子, 将电子注入电极和空穴注入电极相结合, 获得了双载流子SCL电流, 伴随着电流的流动即可观察到蓝色荧光, 且在高电流的作用下, 他们发现几乎每注入1个电子, 都会发射出1个蓝光量子。结合光强度与电流的线性关系以及蒽的延迟荧光分析, 他们提出此过程是载流子在晶体内部直接复合时形成单重态和三重态激子, 单重态激子直接辐射跃迁发光, 对于高浓度的三重态激子, 通过双分子复合转化为单重态激子辐射发光, 而较低浓度的三重态激子则通过无辐射跃迁以热能的形式耗散。然而这类液体电极大多存在化学稳定性差、具有腐蚀性^[6]等问题, 且对温度十分敏感, 会随

^{*} 国家自然科学基金资助项目(21725303)

[†] 通信作者: 陈雪波(1972—), 男, 博士, 教授, 博士生导师。研究方向: 理论与计算光化学。E-mail: xuebochen@bnu.edu.cn

收稿日期: 2021-05-20

着温度变化缓慢地将晶体溶解^[7],这种有效温度范围的存在极大地限制了其在有机电致发光中的应用。随后,人们研制了各种类型的固体电极巧妙地解决了这一问题,阴极主要包括碱金属^[8]及其与蒽的化合物^[9]、Si/SiO₂^[10]、Al/Al₂O₃^[10]、碳纤维^[11]和石墨^[6]等,阳极主要包括金^[8]、银^[12]、铟^[11]、铂^[10]、石墨^[6]、导电玻璃^[9]和 Cu₂O/CuI^[10]等。在 1970 年,来自加拿大的 Williams 等^[9]使用固体电极开发了一种以晶体蒽为核心的有机发光二极管。为了免受空气的影响,他们对电极进行了封装保护,此有机二极管的电致发光颜色可以通过使用不同的芳香族化合物或调节 2 种化合物的掺杂比来控制。虽然这个有机二极管的结构、制备以及封装方式都与当今商业市场所用的相类似,但由于器件的发光效率很低,稳定性很差,再加上晶体蒽的最小厚度只能达到微米级别的限制,致使这些体系所使用的驱动电压一直很高^[11],况且晶体制备条件以及温度的改变会造成不同的晶格缺陷从而影响电致发光光谱,这些问题的存在阻碍了有机发光二极管的进一步发展。

直到 LB (langmuir-blodgett)膜和真空气相沉积^[13-14]技术应用到有机电致发光器件中才打破了这一僵局,有机薄膜的使用在一定程度上降低了器件的厚度。1979 年,英国杜伦大学的 Roberts 等^[13]首次在蒽衍生物的多层 LB 薄膜中观察到了电致发光现象,与单晶蒽相比,这些短链蒽多层膜具有更高的热稳定性和折射率。他们提出,构建高品质超薄蒽薄膜将对大面积电致发光面板的制备及使用具有现实意义。1982 年,来自加拿大的 Vincett 等^[14]利用真空气相沉积技术制成厚度仅为 0.6 μm 的蒽薄膜,大幅度降低了电致发光的驱动电压,在仅约 30 V 的直流电压下,产生了清晰可见的强电致发光,实验证实了利用有机薄膜构建低驱动发光二极管的可行性。1985 年,来自波兰格但斯克技术大学的 Kalinowski 等^[15]报道了蒽掺杂并四苯薄膜的电致发光现象,并提出了初级载流子注入、载流子传输和载流子复合辐射发光的 3 步理论模型以深入解释电致发光现象。除了构建多晶蒽薄膜以外,以 Kampas 等^[16]报道了基于八乙基卟啉有机薄膜的电致发光现象,之后 Partridge 等^[17]又制备了由聚乙烯吡唑非晶聚合物薄膜构成的直流电致发光器件,这些结果表明有机薄膜都具有相似的性能。尽管有机薄膜的使用显著降低了器件的驱动电压,但是由于电子注入效率低、蒸发的薄膜品质较差且形貌不稳定,致使这些器件的发光效率仍然达不到商业应用的要求。

1987 年,来自美国伊士曼柯达公司的 Tang 等^[18]首次报道了由双层有机薄膜制成的绿色电致发光器

件,器件以氧化铟锡(ITO)作为阳极,在阳极上蒸镀一层厚度为 75 nm 的非晶无针孔芳香族二胺薄膜,用作空穴传输,接着在芳香族二胺的薄膜上再镀一层厚度为 60 nm 的 8-羟基喹啉铝薄膜,用作电子传输层兼发光层,以镁银合金作为阴极,此双层膜结构成功地将启亮电压降低至 5.5 V,实现了高辐射发光($>1\ 000\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$),波长为 550 nm,外量子效率达到 1.0%,具有很大的实用意义。这一跨越式的进展使有机材料成为显示器的现实候选材料,迅速掀起了人们对有机发光二极管的研究热潮,Tang 也因此被誉为“OLED 之父”。2 年后,Tang 等^[19]向 8-羟基喹啉铝中掺杂高荧光分子以形成主客体掺杂体系,显著地提升了载流子的传输能力,有效地限制了激子的扩散,缩小了发射区的范围,提高了电致发光的效率(EQE 为 2.5%),并且通过选择合适的掺杂剂以及改变掺杂剂的浓度,成功地将器件的电致发光颜色从蓝绿色调控至橙红色,实现了全色显示面板的制造。由于有机小分子薄膜的长期稳定性不够好,人们便将目光从小分子材料转移到含有高分子聚合物的大分子材料上,使用共轭聚合物来制备电致发光器件以期能够获得良好的电荷传输性能和较高的发光量子效率。

1990 年,来自英国剑桥大学的 Burroughes 等^[20]将具有导电性能的聚对苯撑乙烯(PPV)薄膜应用到电致发光器件当中,在 14 V 左右的直流电压下观察到黄绿色光,量子效率为 0.05%。Burroughes 等的实验证明了聚对苯撑乙烯薄膜具有良好的结构性能,且易于制造,为日后开发以高分子聚合物薄膜为核心的大面积发光显示器奠定了基础。但是由于聚对苯撑乙烯薄膜不溶于常见的有机溶剂,因此 Burroughes 等人利用旋涂法先制备前驱体薄膜,之后对前驱体薄膜进行加热退火才得到共轭结构。1 年后,来自美国加州大学的 Braun 等^[21]在此基础上,报道了基于聚 2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-苯乙炔(MEH-PPV)薄膜的有机电致发光器件,在 3 V 的交流电压下,观察到橙黄色的光。与 PPV 相比,MEH-PPV 具有以共轭形式在有机溶剂中溶解的优点,所以 MEH-PPV 薄膜通过溶液法即可制备,无需后续的加工和热处理过程,从而简化了半导体聚合物器件的制造过程。随后,来自美国普林斯顿大学的 Hebner 等^[22]提出了一种聚合物薄膜的新制备方法,采用喷墨打印技术,在低驱动电压下制成了有机电致发光器件。1992 年,美国的 Gustafsson 等^[23]以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为柔性基板,可溶性掺杂聚苯胺(PANI)作为空穴注入透明电极,MEH-PPV 作为发光层,金属钙作为电子注入

电极, 制备了柔性可弯曲的电致发光器件, 在 2~3 V 的电压下, 观察到橙黄色的光, 外量子效率约为 1.0%. Gustafsson 等的报道为机电致发光器件的应用开辟了新的领域, 给未来可折叠显示屏的使用以及柔性可穿戴器件的发展指引了方向, 并再次激起了人们对有机发光二极管的研究兴趣。

1994 年, 来自日本的 Kido 等^[24]首次制备了发白光的机电致发光器件. 他们将蓝、绿、橙 3 种颜色的荧光染料掺杂在聚 N-乙 烯基吡啶 (PVK) 薄膜中作为空穴传输层兼发射层, 将 1,2,4-三唑衍生物 (TAZ) 作为空穴阻挡层, 8-羟基喹啉铝 (Alq₃) 作为电子传输层, 器件组成为玻璃基板/ITO/PVK/TAZ/Alq₃/Mg:Ag 的多层结构, 在 14 V 的驱动电压下, 获得了覆盖可见光区域范围广且亮度高达 3400 cd · m⁻² 的白光发射, 这种高亮度的白光发射是通过在聚合物薄膜中掺杂多种颜色的荧光化合物构成单发光层来实现的. Kido 等人的这一发现, 为机电致发光的应用增添了浓墨重彩的一笔, 打开了有机发光二极管在照明领域的大门, 推动了有机发光二极管的进一步发展。

至此, 人们已经广泛研究了以有机小分子^[25]和高分子聚合物^[26]作为发光层的机电致发光器件, 并成功应用在照明、背光灯、发光标识、平板显示器等商业领域中. 20 世纪 90 年代, 机电致发光器件进入了商业应用阶段. 1997 年, 日本先锋公司的 Nagayama

等^[27]使用反向锥形阴极分离器进行了有机发光二极管阴极精确的微图案化, 提高了显示面板的分辨率, 从而可以自由地设计各种各样的显示图案, 并开发了首个配置为 256 像素 × 64 像素的具有高亮度和宽视角的点阵绿色有机小分子电致发光显示器^[28], 将其应用在汽车的立体音响中, 1 年后, 先锋公司又推出了有机全彩显示器^[25], 其图像品质可以与传统电视的显示器相媲美, 甚至比液晶显示面板还好, 这些应用表明了机电致发光器件在未来商业领域中的潜力是巨大的。

2 机电致发光机制

到了 21 世纪初, 机电致发光经过了 40 多年的发展研究, 已经基本确定了发光机制^[15, 29]. 如图 1 所示, 机电致发光主要分为以下 4 个过程, 分别是载流子注入、载流子传输、形成激子和激子辐射: 首先是载流子的注入过程, 对于机电致发光器件, 阴极多为低功函数的金属, 阳极多为高功函数的氧化铟锡等, 在电场的作用下, 电子和空穴克服界面能垒后, 分别从阴阳两极注入有机分子的最低空轨道 (LUMO) 和最高占据轨道 (HOMO) 的能级上; 接着是载流子传输过程, 电子和空穴在传输层分子的 LUMO 和 HOMO 能级之间跳跃传输; 某一时刻, 当电子和空穴相遇时, 会形成电子-空穴对, 即高能态的激子; 最后电子-空穴对复合, 激子辐射发光。

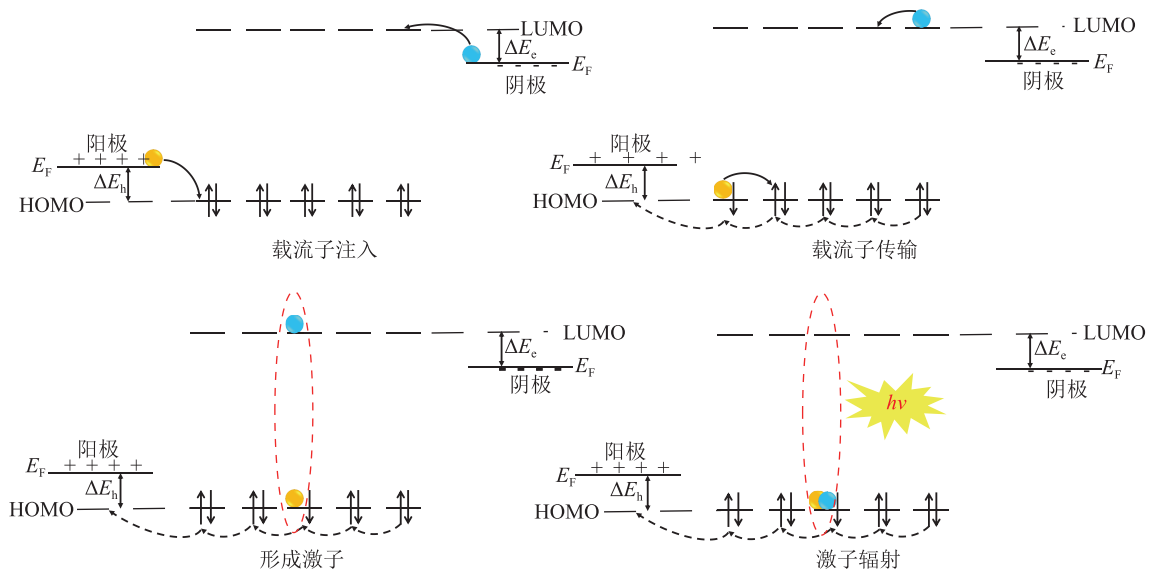


图 1 机电致发光机制

在形成激子的过程中, 我们知道, 电子和空穴分别存在 2 种可能的自旋状态—— α 和 β , 因此根据量子力学自旋-统计理论可知, 当电子和空穴复合时, 形成激子的自旋情况一共有 4 种, 矢量表示如图 2 所示^[30].

$\alpha(1)\alpha(2)$ 、 $\beta(1)\beta(2)$ 、 $\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)]$ 这 3 种情况生成三重态激子, $\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]$ 这种情况生成单重态激子. 由于每种情况等概率出

现,因此在电激发下,可以产生 25% 的单重态激子和 75% 的三重态激子^[31]. 在 1999 年,来自美国普林斯顿大学的 Baldo 等^[32]对以 Alq₃ 薄膜制成的有机电致发光器件进行了测试,结果表明单线态激子的比例为 (22±3)%,与自旋-统计理论得到的 25% 相符合,从而验证了该理论.

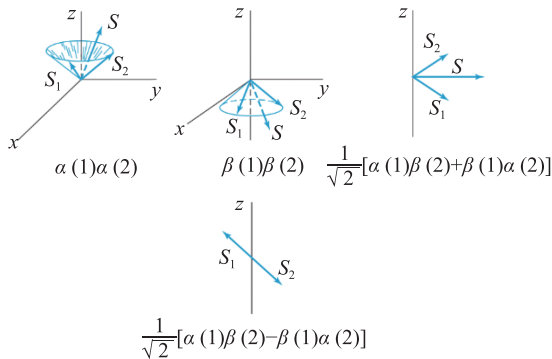


图 2 电生激子的自旋情况^[30]

3 第 2 代磷光材料

早期研究的发光材料都是荧光材料,由于只能利用单重态激子发光,理论上最大的内量子效率仅为 25%,而 75% 的三重态激子则通过非辐射跃迁的形式将能量散失了,大幅度降低了能量的利用率.基于此,人们开始研究如何利用三重态激子发光来提高激子利用率,至此有机电致发光材料进入了磷光时代. 1996 年,来自日本的 Hoshino 等^[33]将二苯甲酮(BP)掺杂在惰性聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的薄膜中,发现电致发光光谱与二苯甲酮的磷光光谱相同,这表明是二苯甲酮中三重态激子辐射发光,但由于无法确定三重态激子的来源并未引起人们的关注.到了 1998 年,吉林大学的 Ma 等^[34]将含有重金属原子铱(II)的配合物掺杂在 PVK 薄膜中作为发光层,2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)作为电子传输层,器件结构为 ITO/Os:PVK/PBD/Al,在 10 V 的直流电压下,观察到红色电致发光.虽然电致发光效率不足 1%,但是 Ma 等人的实验证明了具有高三重态光致发光效率的过渡金属材料可以作为有机电致发光器件的发光层,从而开创了重金属磷光电致发光器件的先例,为提高电致发光效率开辟了新的途径.同年,来自美国普林斯顿大学的 Baldo 等^[35]使用掺杂八乙基卟啉铂(PtOEP)的 Alq₃ 成功制备了电致磷光器件,当 PtOEP 的掺杂浓度为 6% 时,外量子效率可高达 4%,远高于目前的红色荧光有机电致发光器件.1 年后,Baldo 等^[36]使用掺杂三(2-苯基吡啶)(Ir(ppy)₃)的 4,4'-N,N'-二咔唑联苯(CBP)制备了绿色电致磷光器件,可实现

最大外量子效率为 8.0%,峰值亮度为 100 000 cd·m⁻². 2001 年,美国 UDC(Universal Display Corporation)公司和 Baldo 等^[37]报道了蓝色磷光有机电致发光器件(FIrpic),他们在 2-苯基吡啶配体的苯环上引入 2 个吸电子基团氟原子来提高铱配合物三重态激子的能量,从而获得了天蓝色(波长为 475 nm)的有机电致发光器件,色坐标为(0.16, 0.29),外量子效率为(5.7±0.3)%.随后,人们不断对器件结构进行优化,到了 2016 年,韩国首尔国立大学的 Kim 等^[38]将以 FIrpic 为发光材料的电致发光器件外量子效率提高到 34.1%.较高的外量子效率是由于重金属原子会导致强烈的自旋轨道耦合效应,提高了系间窜跃的速率,可将单重态激子转化为三重态激子,理论上此类磷光材料的内量子效率可以达到 100.0%,最大的外量子效率为 30.0%~40.0%^[39],大幅度提高了发光效率.该实验也证明了有三重态激子参与的磷光材料使电致发光效率显著提高成为可能, Ma 等和 Baldo 等的报道也再次引起了人们的广泛关注.

对于磷光电致发光器件,发光材料的浓度过高,往往会发生浓度猝灭和三重态-三重态湮灭从而降低发光效率,因此在磷光器件中多采用主客体掺杂的形式,这就导致掺杂体系内激子的形成方式有 2 种:一种是激子直接被客体分子所捕获,客体分子直接发光^[40];另一种则是激子被主体分子所捕获,主体分子将能量转移给客体分子,进而发光^[41].由于客体分子的浓度往往不高于 20%,在掺杂体系中,能量转移机制占主导.在这种情况下,主客体分子之间有效的能量转移对电致发光效率十分重要,常见的能量转移的方式有 2 种:分子内 Förster 共振能量转移^[42]和分子间 Dexter 电子交换能量转移^[43].对于 Förster 共振能量转移是主体分子通过偶极-偶极相互作用将能量传递给客体分子,由于是分子内自身的电子跃迁,因此这种能量转移是一种长程相互作用,距离≤10 nm.对于 Förster 能量转移一般需要满足几个条件:第一,主体分子的能量要高于客体分子才有可能发生能量转移;第二,能量转移前后主体分子和客体分子的自旋各自保持不变;第三,主体分子的发射光谱和客体分子的吸收光谱之间存在一定的光谱重叠或跃迁耦合.对于第 2 种 Dexter 能量转移则是主体分子与客体分子之间发生电子交换的过程,由于是不同的分子之间电子发生交换,因此这种能量转移对于二者分子之间的距离有要求,主客体分子要挨得足够近能量转移才能够发生,一般分子之间距离要<1 nm.此外, Dexter 能量转移还需要满足以下条件:首先,主体分子的能量也得高于客体分子;其次,能量转移前后电子的总自

旋要保持守恒, 即主体和客体分子在能量转移前后自旋总和保持不变; 最后, 除了要求主体分子的发射光谱和客体分子的吸收光谱之间存在一定的光谱重叠

或跃迁耦合之外, 主客体分子之间轨道波函数也要存在一定的重叠. 2 种能量转移机制下符合的自旋规则如图 3 所示.

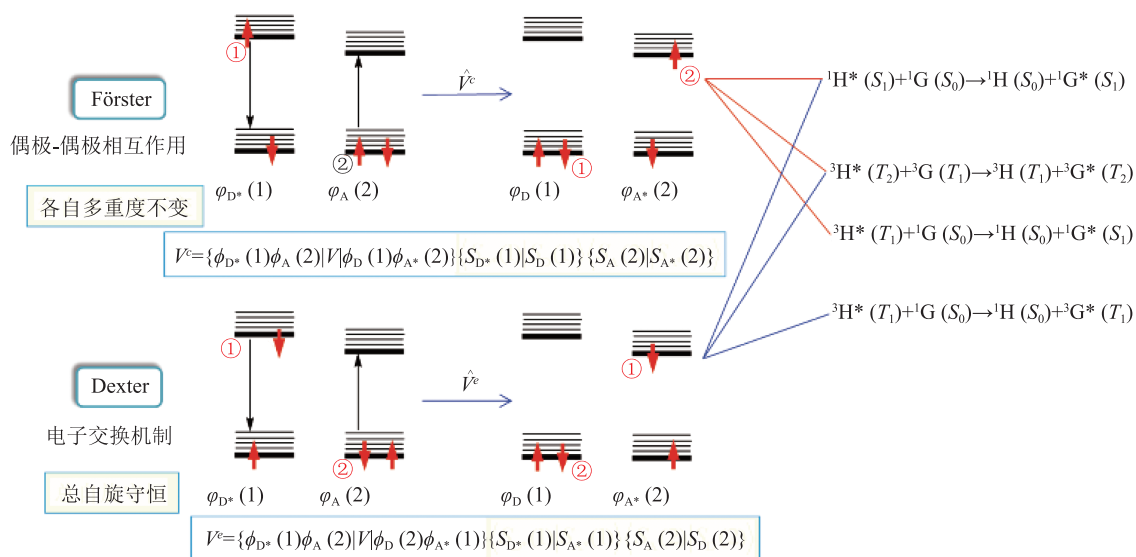


图 3 2 种能量转移机制下的自旋规则

4 第 3 代热活化延迟荧光材料

从结构上看, 磷光材料主要是由 4 d 和 5 d 过渡金属原子以及有机骨架构成的, 这些含有重金属原子的配合物主要包括具有平面结构的铂(II)^[35]、钯(II)^[44]、金(III)^[45] 以及具有八面体结构的铱(II)^[34]、钇(II)^[46]、铱(III)^[36] 等(如图 4 所示), 这些配合物的颜色很大程度上取决于环金属配体的能量^[47], 因此可以通过改变环金属配体以及辅助配体来调控器件的发光颜色. 然而磷光电致发光器件所使用的贵金属属于不可再生资源^[48-49], 这对成本的降低以及可持续发展十分不利, 因此第 3 代发光材料热活化延迟荧光材料便应运而生, 图 5 中展示了 3 代有机发光材料. 热活化延迟荧光材料具有独特的能级结构, 激发单重态(S_1)和激发三重态(T_1)之间的能级差较小, 三重态激子可以通过反向系间窜越回到单重态进而发荧光, 从而实现 100.0% 的内量子效率. 首个机电致发光热活化延迟荧光体系是由 2009 年来自日本的 Adachi 课题组^[50] 报道的, 他们研究了 6 种类型的二氟化锡(IV)卟啉配合物的热活化延迟荧光现象, 将 $\text{SnF}_2\text{-OEP}$ 复合物掺杂在聚乙烯基咔唑(PVCz)薄膜中, Adachi 等人发现, 随着温度的升高, 热活化延迟荧光的成分显著增加, 在 $T=400\text{ K}$ 时可观察到强烈的热活化延迟荧光现象, 发光量子效率为 2.43%, 外量子效率仅为 0.3%, 虽然发光效率不高, 但是开辟了一种新的途径. 1 年后, 来自美国的 Deaton 等^[51] 报道了双(膦)二芳酰胺基双核铜(I)络合物的热活化延迟荧光现象, 利用气相沉积

在含有 25% 1,1-双(4-N,N'-二(对甲苯基氨基)苯基)环己烷(TAPC)的 4,4'-双(N-咔唑)-1,1'-联苯(CBP)主体材料中制成了电致发光器件, 在低电流密度下最大外量子效率达 16.1%, Deaton 等人的工作结果表明可以通过热活化延迟荧光高效地利用三重态激子. 随后, Adachi 课题组报道了备受人们关注的不含金属的纯有机热活化延迟荧光电致发光器件^[52], 并提出了设计理念: 其一是将材料的电子波函数和空穴波函数分离, 以获得较小的单三态能隙, 从而有利于在热激活下反向系间窜跃的实现; 其二是采用密集的供受体单元增加电子和空穴波函数的重叠和结构刚性, 从而有效抑制非辐射跃迁, 提高辐射效率. 2012 年, Adachi 等^[52] 设计了一系列基于咔唑二氰基苯(CDCB)的高效热活化延迟荧光电致发光器件, 其中咔唑为电子供体, 二氰基苯为电子受体, 可以通过改变咔唑基或取代基的数目从而改变器件的发光颜色, 最终得到绿色电致发光器件的最大外量子效率为(19.3±1.5)%, 橙色电致发光器件的最大外量子效率为(11.2±1.0)%, 天蓝色电致发光器件的最大外量子效率为(8.0±1.0)%. 2015 年, 韩国檀国大学 Lee 课题组^[53] 利用 3CzPFP [3-(3-(咔唑-9-基)苯基)吡啶基 [3',2':4,5] 咪唑 [2,3-b] 吡啶] 作为 4CzIPN[(4s,6s)-2,4,5,6-四(9H-咔唑-9-基)-间苯二甲腈] 的双极性主体材料, 在 1% 的低掺杂浓度下, 设计出了外量子效率高达(31.2±0.5)% 的绿色热活化延迟电致发光器件. 1 年后, 台湾大学吴忠帆课题组^[54] 报道了基于螺环吡啶三嗪的分子的蓝色热活

化延迟电致发光器件,最大外量子效率可达 36.7%。随后在 2019 年,苏州大学廖良生课题组^[55]设计并合成了以 TPA-PZCN [11,12-双(4-(二苯氨基)苯基)二苯并[a,c]吩嗪-3,6-二甲腈]为发光材料的红色热活化延迟电致发光器件,最大外量子效率为 28.1%。虽然基于热活化延迟荧光材料的电致发光器件可以获得较高的外量子效率,但是由于单三重态能隙与电致发光效率之间的关系尚不清楚,器件在色纯度、发

光寿命以及效率滚降等方面仍存在诸多问题亟待解决,因此热活化延迟荧光材料整体性能有待进一步提高,以期满足实际应用的需要。另一种利用三重态激子的策略是通过三重态-三重态湮灭(TTA)来产生单重态激子,进而提高激子利用率,但 TTA 与 TADF 都存在类似的问题,因此目前磷光电致发光材料在商业领域中的地位依旧是不可动摇的,仍被认为是最具商业前景的发光材料。

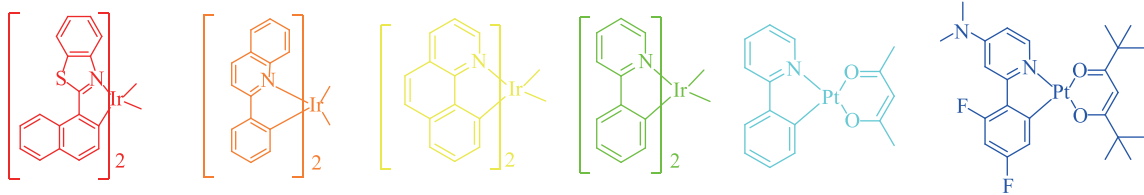
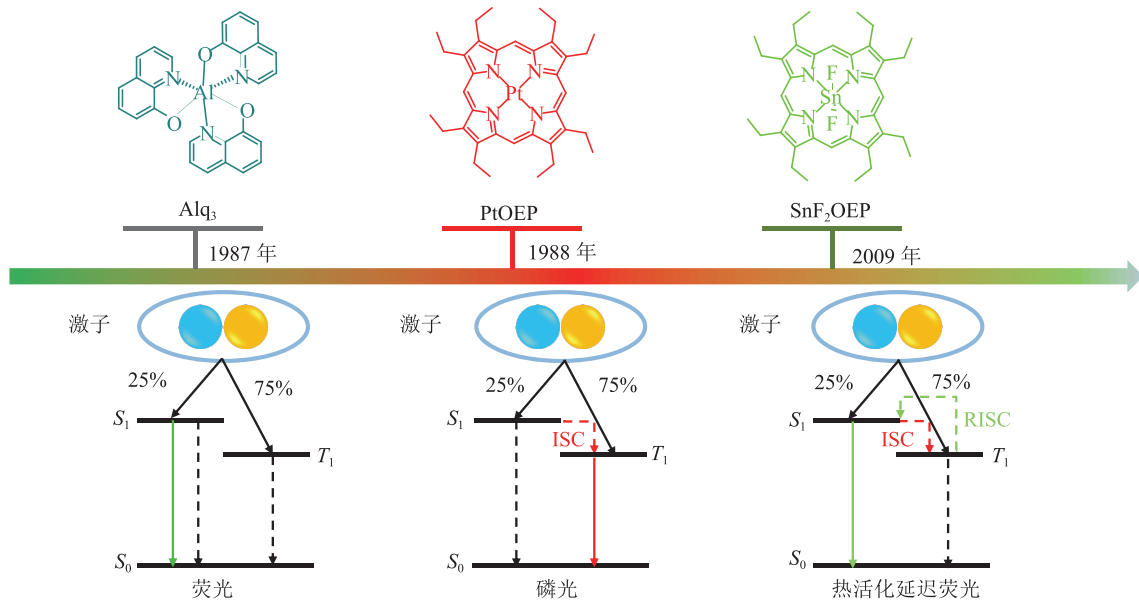


图 4 一些典型的波长可调的金属配合物的化学结构



ISC: 系间窜越, RISC: 反向系间窜越。

图 5 3 代有机电致发光材料

5 其他提高激子利用的机制

除荧光、磷光和热活化延迟荧光以外,近几年人们还提出了几种其他的机制来提高有机电致发光器件的激子利用率。其中广受人们讨论的就是杂化局域-电荷转移激发态理论^[56]。在 2012 年,马於光课题组^[56]提出了杂化局域-电荷转移激发态理论并将其应用于电致发光器件当中,他们发现由三苯胺(TPA)和 1,2-二苯基-1H-菲 [9,10-d] 咪唑(PPI) 组成的扭曲供-受体分子具有交叉和耦合的电荷转移(CT)和局域(LE)激发态,二者形成了混合的局部电荷转移态(HLCT):一方面对于电荷转移态,其单三重态之间能级

差较小,三重态激子容易转化为单重态,因而保证了高比例单重态激子的产生;另一方面对于局域激发态,因其具有较大的跃迁矩和轨道重叠,从而确保了高效荧光的产生。2 个态共存,使得高 $T_1 \rightarrow S_1$ 转换率和高 $S_1 \rightarrow S_0$ 辐射率相协同,进而产生了极高的荧光量子产率,将其应用在电致发光器件当中,最大量子效率可达 7.8%^[57]。其他机制如单重态分裂(STT)^[58],中性 π 自由基^[59],极性三重态诱导(TPI)^[60]以及旋转获得自旋反转态(RASI)^[61]等也被用于有机电致发光器件当中,由于外量子效率 $<10.0\%$,因而并未引起人们的广泛研究。

6 有机电致发光器件的发展趋势

至今,有机电致发光已经经历了60多年的发展,然而发光材料和器件性能之间的关系仍尚未明确.随着大数据时代的到来,利用机器学习进行高通量筛选,进而探索潜在的新型高效有机电致发光材料已经成为大势所趋.2016年来自美国哈佛大学的Alán Aspuru-Guzik课题组^[62]利用计算机进行高通量虚拟筛选,搜索出了高效的蓝色热活化延迟荧光电致发光材料,结果表明预测的候选分子最高外量子效率可达22.0%,这足以证明高通量筛选方法能够得到有前途的新分子.随后,他们课题组^[63]提出了监督学习、逆分子设计和贝叶斯优化等新的数据驱动方法用于材料设计.然而,作为一种数据驱动技术,其性能和优越性在很大程度上取决于数据的数量和质量^[64].如何大规模生成、收集以及合并材料数据?如何自动

识别和纠正数据集中的不良数据?如何得到更符合材料物理化学特性的描述?这些问题仍有待进一步解决.

7 结论与展望

综上所述,自1953年有机电致发光现象被报道以来,器件大多以高荧光蒽为核心发光层,在此阶段,器件的研究和制备一直停留在实验室中,直到1987年邓青云等人成功将其推广至商业化,接着高分子、柔性和白光有机电致发光器件相继被报道;在激子的利用机制上经历了荧光、磷光和热活化延迟荧光3代发光材料的更替,最近几年更是提出了杂化局域电荷转移等新的激子利用机制(图6).未来,有机电致发光必将会与数据驱动相结合,机器学习将替代人工分析进而探索出更具潜力的新型有机电致发光材料.

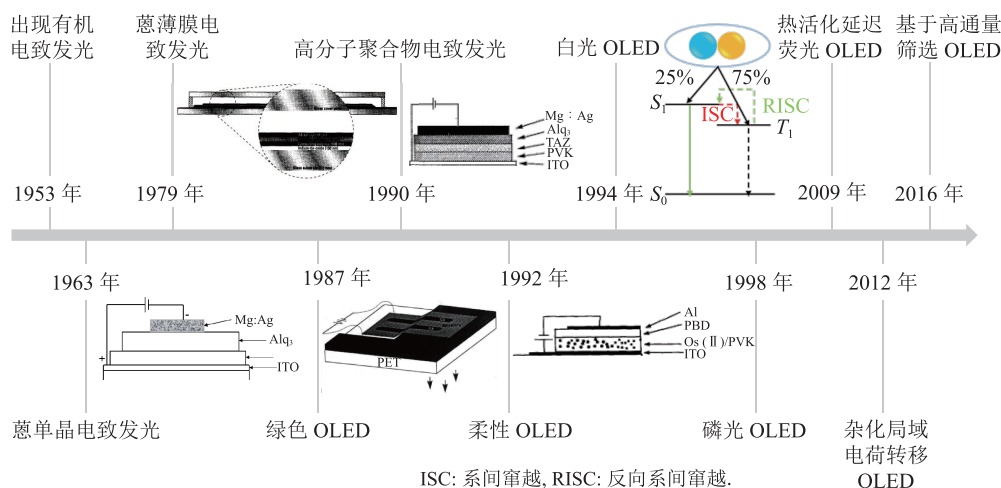


图6 一些典型的波长可调的金属配合物的化学结构

总之,有机电致发光器件在电子产品中的广泛应用,使其有望成为新一代主流的显示和照明器件,特别是基于柔性钙钛矿基板和可伸缩有机发光二极管的开发,更是催生了曲面显示器、电子报纸、可穿戴显示器和概念照明等新型技术的出现,在不久的将来,机器学习将会带来有机电致发光领域的又一次革命性创新,期待着数据驱动能够挖掘出更新颖、更高效、更稳定的有机电致发光器件,进而可以造福人类,更好地改善人们的生活.

8 参考文献

- [1] BERNANOSE A, VOUAUX P. Électroluminescence organique: étude du mode d'émission[J]. Journal de Chimie Physique, 1953, 50: 261
- [2] BERNANOSE A. Electroluminescence of organic compounds[J]. British Journal of Applied Physics, 1955, 6(S4): S54
- [3] POPE M, KALLMANN H P, MAGNANTE P. Electroluminescence in organic crystals[J]. The Journal of Chemical Physics, 1963, 38(8): 2042
- [4] PIPER W W, WILLIAMS F E. The mechanism of electroluminescence of zinc sulphide[J]. British Journal of Applied Physics, 1955, 6(S4): S39
- [5] HELFRICH W, SCHNEIDER W G. Recombination radiation in anthracene crystals[J]. Physical Review Letters, 1965, 14(7): 229
- [6] GU J, KAWABE M, MASUDA K, et al. Electroluminescence of anthracene with powdered graphite electrodes and ambient gas effects on the electrodes[J]. Journal of Applied Physics, 1977, 48(6): 2493

- [7] SCHADT M, WILLIAMS D F. Low-temperature hole injection and hole trap distribution in anthracene[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1969, 50(10): 4364
- [8] KAWABE M, MASUDA K, NAMBA S. Electroluminescence of green light region in doped anthracene[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1971, 10(4): 527
- [9] WILLIAMS D F, SCHADT M. A simple organic electroluminescent diode[J]. *Proceedings of the IEEE*, 1970, 58(3): 476
- [10] DRESNER J, GOODMAN A M. Anthracene electroluminescent cells with tunnel-injection cathodes[J]. *Proceedings of the IEEE*, 1970, 58(11): 1868
- [11] WILLIAMS W G, SPONG P L, GIBBONS D J. Double injection electroluminescence in anthracene and carrier injection properties of carbon fibres[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1972, 33(10): 1879
- [12] KUNKEL H P, KAO K C. Electroluminescence in anthracene crystals under time-varying electric fields[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1976, 37(9): 863
- [13] ROBERTS G G, MCGINNITY M, BARLOW W A, et al. Electroluminescence, photoluminescence and electroabsorption of a lightly substituted anthracene Langmuir film[J]. *Solid State Communications*, 1979, 32(8): 683
- [14] VINCETT P S, BARLOW W A, HANN R A, et al. Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films[J]. *Thin Solid Films*, 1982, 94(2): 171
- [15] KALINOWSKI J, GODLEWSKI J, DREGER Z. High-field recombination electroluminescence in vacuum-deposited anthracene and doped anthracene films[J]. *Applied Physics A*, 1985, 37(3): 179
- [16] KAMPAS F J, GOUTERMAN M. Porphyrin films. Electroluminescence of octaethylporphyrin[J]. *Chemical Physics Letters*, 1977, 48(2): 233
- [17] PARTRIDGE R H. Electroluminescence from polyvinylcarbazole films: 3. Electroluminescent devices[J]. *Polymer*, 1983, 24(6): 748
- [18] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 1987, 51(12): 913
- [19] TANG C W, VANSLYKE S A, CHEN C H. Electroluminescence of doped organic thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1989, 65(9): 3610
- [20] BURROUGHS J H, BRADLEY D D C, BROWN A R, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers[J]. *Nature*, 1990, 347(6293): 539
- [21] BRAUN D, HEEGER A J. Visible light emission from semiconducting polymer diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 1991, 58(18): 1982
- [22] HEBNER T R, WU C C, MARCY D, et al. Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(5): 519
- [23] GUSTAFSSON G, CAO Y, TREACY G M, et al. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers[J]. *Nature*, 1992, 357(6378): 477
- [24] KIDO J, HONGAWA K, OKUYAMA K, et al. White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly(N-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes[J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 64(7): 815
- [25] KIDO J. Organic displays[J]. *Physics World*, 1999, 12(3): 27
- [26] FRIEND R, BURROUGHS J, SHIMODA T. Polymer diodes[J]. *Physics World*, 1999, 12(6): 35
- [27] NAGAYAMA K, YAHAGI T, NAKADA H, et al. Micropatterning method for the cathode of the organic electroluminescent device[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, 36(Part 2, No. 11B): L1555
- [28] WAKIMOTO T, MURAYAMA R, NAGAYAMA K, et al. Organic EL cells with high luminous efficiency[J]. *Applied Surface Science*, 1997, 113/114: 698
- [29] KALINOWSKI J. Electroluminescence in organics[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1999, 32(24): R179
- [30] LEVINE I N. *Quantum Chemistry*[M]. Upper-Saddle River: Prentice Hall, 2013
- [31] HELFRICH W, SCHNEIDER W G. Transients of volume-controlled current and of recombination radiation in anthracene[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1966, 44(8): 2902
- [32] BALDO M A, O'BRIEN D F, THOMPSON M E, et al. Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film[J]. *Physical Review B*, 1999, 60(20): 14422
- [33] HOSHINO S, SUZUKI H. Electroluminescence from triplet excited states of benzophenone[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(2): 224
- [34] MA Y G, ZHANG H Y, SHEN J C, et al. Electroluminescence from triplet metal-ligand charge-transfer excited state of transition metal complexes[J]. *Synthetic Metals*, 1998, 94(3): 245
- [35] BALDO M A, O'BRIEN D F, YOU Y, et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices[J]. *Nature*, 1998, 395(6698): 151

- [36] BALDO M A, LAMANSKY S, BURROWS P E, et al. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 75(1): 4
- [37] ADACHI C, KWONG R C, DJUROVICH P, et al. Endothermic energy transfer: a mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic materials[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(13): 2082
- [38] SHIN H, LEE J H, MOON C K, et al. Sky-blue phosphorescent OLEDs with 34.1% external quantum efficiency using a low refractive index electron transporting layer[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(24): 4920
- [39] KIM K H, AHN E S, HUH J S, et al. Design of heteroleptic Ir complexes with horizontal emitting dipoles for highly efficient organic light-emitting diodes with an external quantum efficiency of 38%[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(20): 7505
- [40] HOLMES R J, D'ANDRADE B W, FORREST S R, et al. Efficient, deep-blue organic electrophosphorescence by guest charge trapping[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(18): 3818
- [41] HOLMES R J, FORREST S R, TUNG Y J, et al. Blue organic electrophosphorescence using exothermic host-guest energy transfer[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(15): 2422
- [42] FÖRSTER T. 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation[J]. *Discuss Faraday Soc*, 1959, 27: 7
- [43] DEXTER D L. A theory of sensitized luminescence in solids[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1953, 21(5): 836
- [44] FLEETHAM T, LI G J, LI J. Phosphorescent Pt(II) and Pd(II) complexes for efficient, high-color-quality, and stable OLEDs[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(5): 1601861
- [45] BEUCHER H, KUMAR S, KUMAR R, et al. Phosphorescent κ^3 -(N^CC^C)-gold(III) complexes: synthesis, photophysics, computational studies and application to solution-processable OLEDs[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2020, 26(72): 17604
- [46] ZHU Y Y, GU C, TANG S, et al. A new kind of peripheral carbazole substituted ruthenium(II) complexes for electrochemical deposition organic light-emitting diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(23): 3941
- [47] LAMANSKY S, DJUROVICH P, MURPHY D, et al. Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated iridium complexes[J]. *Inorganic Chemistry*, 2001, 40(7): 1704
- [48] YOON K S, LEE J Y. Organic materials for deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes[J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla)*, 2012, 24(24): 3169
- [49] XU H, CHEN R F, SUN Q, et al. Recent progress in metal-organic complexes for optoelectronic applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(10): 3259
- [50] ENDO A, OGASAWARA M, TAKAHASHI A, et al. Thermally activated delayed fluorescence from Sn⁴⁺-porphyrin complexes and their application to organic light emitting diodes-A novel mechanism for electroluminescence[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(47): 4802
- [51] DEATON J C, SWITALSKI S C, KONDAKOV D Y, et al. E-type delayed fluorescence of a phosphine-supported Cu₂(μ -NAr₂)₂ diamond core: harvesting singlet and triplet excitons in OLEDs[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(27): 9499
- [52] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence[J]. *Nature*, 2012, 492(7428): 234
- [53] LEE D R, KIM B S, LEE C W, et al. Above 30% external quantum efficiency in green delayed fluorescent organic light-emitting diodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(18): 9625
- [54] LIN T A, CHATTERJEE T, TSAI W L, et al. Sky-blue organic light emitting diode with 37% external quantum efficiency using thermally activated delayed fluorescence from spiroacridine-triazine hybrid[J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla)*, 2016, 28(32): 6976
- [55] ZHANG Y L, RAN Q, WANG Q, et al. High-efficiency red organic light-emitting diodes with external quantum efficiency close to 30% based on a novel thermally activated delayed fluorescence emitter[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(42): 1902368
- [56] LI W J, LIU D D, SHEN F Z, et al. A twisting donor-acceptor molecule with an intercrossed excited state for highly efficient, deep-blue electroluminescence[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(13): 2797
- [57] ZHANG S T, YAO L, PENG Q M, et al. Achieving a significantly increased efficiency in nondoped pure blue fluorescent OLED: a quasi-equivalent hybridized excited state[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(11): 1755
- [58] TANG X T, HU Y Q, JIA W Y, et al. Intersystem crossing and triplet fusion in singlet-fission-dominated rubrene-based OLEDs under high bias current[J]. *ACS Applied*

- Materials & Interfaces, 2018, 10(2): 1948
- [59] PENG Q M, OBOLDA A, ZHANG M, et al. Organic light-emitting diodes using a neutral π Radical as emitter: the emission from a doublet[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(24): 7091
- [60] OBOLDA A, PENG Q M, HE C Y, et al. Triplet-polaron-interaction-induced upconversion from triplet to singlet: a possible way to obtain highly efficient OLEDs[J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla)*, 2016, 28(23): 4740
- [61] DI D W, ROMANOV A S, YANG L, et al. High-performance light-emitting diodes based on carbene-metal-amides[J]. *Science*, 2017, 356(6334): 159
- [62] GÓMEZ-BOMBARELLI R, AGUILERA-IPARRAGUIRRE J, HIRZEL T D, et al. Design of efficient molecular organic light-emitting diodes by a high-throughput virtual screening and experimental approach[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(10): 1120
- [63] POLLICE R, dos PASSOS GOMES G, ALDEGHI M, et al. Data-driven strategies for accelerated materials design[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2021, 54(4): 849
- [64] ZHOU Q H, LU S H, WU Y L, et al. Property-oriented material design based on a data-driven machine learning technique[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(10): 3920

Organic electroluminescence: past, present and future

LIU Lin CHEN Xuebo[†]

(Key Laboratory of Theoretical and Computational Photochemistry of Ministry of Education, College of Chemistry, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China)

Abstract Organic electroluminescent materials went through two stages of development in terms of morphology (single crystals and thin films) and three generations of materials in terms of exciton utilization mechanism. Several new methods have appeared in recent years to improve the utilization rate of excitons. For novel organic electroluminescent materials the trend now is to integrate new data-driven technologies such as machine learning and artificial intelligence. Six decades of development has now made organic electroluminescent devices household items, to steadily improve people's everyday life.

Keywords organic electroluminescence; fluorescence; phosphorescence; thermally activated delayed fluorescence; machine learning

【责任编辑: 武 佳】