

國立交通大學

光電系統研究所

碩士論文

高效率雙重摻雜
固態白光電化學元件



Highly Efficient Double-Doped Solid-State White
Light-Emitting Electrochemical Cells

研究生：沈宇駿

指導教授：蘇海清 助理教授

中華民國一百年六月

高效率雙重摻雜
固態白光電化學元件

Highly Efficient Double-Doped Solid-State White
Light-Emitting Electrochemical Cells

研究生：沈宇駿

Student：Yu-Chun Shen

指導教授：蘇海清

Advisor：Hai-Ching Su

國立交通大學

光電系統研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Institute of Photonic System

College of Photonics

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

In

Photonic System

June 2011

Tainan, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年六月

高效率雙重摻雜固態白光電化學元件

學生：沈宇駿

指導教授：蘇海清

國立交通大學光電系統研究所碩士班

摘 要

固態白光電化學元件由於具有簡易結構、可溶液製程、可使用非活性金屬電極與低功耗等優點，在白光照明的應用上極具潛力。本文提供了一種雙重摻雜的方式來達到高效率的固態白光電化學元件，同時引入二種客體材料來改善載子平衡，因此可提升元件效率。從光激發光量測顯示出單一摻雜薄膜與雙重摻雜薄膜有相近的白色光激發光頻譜與光激發光量子產率，然而雙重摻雜元件效率高於單一摻雜元件的效率兩倍以上，因此雙重摻雜的白光電化學元件之效率提升可合理地推測為發光層內的載子平衡被改善所致。雙重摻雜元件所達之最高外部量子效率和最高功率效率分別為 7.4 % 與 15 流明/瓦，這是目前固態白光電化學元件效率最高紀錄，因此證實了雙重摻雜的方法能有效提昇固態白光電化學元件效率。

Highly Efficient Double-Doped Solid-State White Light-Emitting Electrochemical Cells

Student : Yu-Chun Shen

Advisors : Dr. Hai-Ching Su

Institute of Photonic System
National Chiao Tung University

ABSTRACT

We report highly efficient solid-state white light-emitting electrochemical cells (LECs) based on a double-doped strategy, which additionally introduces an orange-emitting guest, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6^-)$ into a single-doped emissive layer containing an efficient blue-green emitting host, $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ and a red-emitting guest, $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{biq})]^+(\text{PF}_6^-)$ to improve carrier balance and thus to enhance the device efficiency. Photoluminescence (PL) measurements show that the single-doped (red guest) and the double-doped (red and orange guests) host-guest films exhibit similar white PL spectra and comparable photoluminescence quantum yields while device efficiencies of the double-doped white LECs are twofold higher than those of the single-doped white LECs. Therefore, such enhancement of device efficiency is rationally attributed to improved carrier balance of the double-doped emissive layer. Peak external quantum efficiency and peak power efficiency of the double-doped white LECs reach 7.4 % and 15 lm/W, respectively. These efficiencies are among the highest reported for solid-state white LECs and thus confirm that the double-doping strategy is useful for achieving highly efficient white LECs.

致謝

首先感謝成立光電學院的各位長官及學長們，讓我有機會能進入光電科技的領域裡，在這兩年修業的過程中最要感謝還是指導我的蘇海清教授，教授總是最親和的方式教導我們，而且儘可能的讓我們有更多機會去習得各項知識與技能，使我們獲益良多；同樣也要感謝一同與我做研究的廖志騰學長、李直蔚同學、何健成同學和學弟妹們，這兩年他們的陪伴讓生活變的有趣，也讓我的研究能順利完成，其中特別要感謝學長在最初指導我做全部製程，而且也很有耐心的為我解實驗的疑惑；另外要感謝提供我實驗材料的小凡學長，還有特地從新竹本部來指導我們的蘇明鑫學長。

其實最重要的還是要感謝我的父母一直支持者我，不辭辛勞的載我到高鐵站坐車到台南，也儘可能提供我所有的需求和幫助；還有要感謝我的女友，她總是在我求學的過程中包容我、陪伴我、鼓勵我，沒有她的陪伴就無法讀上研究所，對此真的要至上無盡的感謝。



目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
致謝.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
第一章 有機發光元件.....	1
1.1 有機發光元件簡介.....	1
1.2 有機化學電致發光電池的發展.....	3
1.3 白光 LEC 的發展.....	5
1.4 研究動機與目的.....	6
第二章 理論基礎.....	7
2.1 螢光及磷光發光原理.....	7
2.2 主客體發光機制.....	9
2.2.1 能量轉移方式.....	9
2.2.2 載子捕捉(carrier trapping)的方式.....	10
2.3 LECs 發光原理.....	10
2.3.1 電化學架構(Electrochemical model).....	11
2.3.2 電動力學架構(Electrodynamic model).....	11
2.4 元件效率計算.....	13
2.5 白光元件的量化方式.....	14
2.5.1 色座標.....	14
2.5.2 相對色溫度(correlated color temperature).....	14
2.5.3 演色性(color rendering).....	15
第三章 實驗內容與結果分析.....	17
3.1 實驗製程設備介紹.....	17
3.2 實驗步驟與量測.....	18
3.2.1 清洗 ITO 玻璃基板.....	18
3.2.2 元件製程.....	18
3.3 量測方式.....	19

3.4 元件結構.....	21
3.5 材料介紹及其光物理特性.....	23
3.6 元件電激發光分析.....	30
第四章 結論.....	48
參考文獻.....	49



表目錄

表 1、指數與演色性評價所適用之範圍.....	16
表 2、本文內的錯合物光物理特性整理.....	27
表 3、白光 LEC 的電激發光特性整理.....	34



圖目錄

圖 1、三層結構的有機發光二極體發光機制示意圖.....	2
圖 2、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的結構式.....	4
圖 3、Jablonski 示意圖.....	8
圖 4、電子、電洞再結合所產生的激發態.....	9
圖 5、Förster 與 Dexter 能量轉移示意圖.....	10
圖 6、電化學架構示意圖.....	11
圖 7、電動力學架構示意圖.....	12
圖 8、兩種架構的電位變化示意圖.....	12
圖 9、出光效率示意圖.....	13
圖 10、元件外部量子效率推算示意圖.....	13
圖 11、CIE 色座標示意圖.....	14
圖 12、CIE 色座標系中的普朗克黑體輻射軌跡線.....	15
圖 13、計算 CRI 所需之八個測試光源的頻譜.....	15
圖 14、鍍電極使用之金屬遮罩.....	19
圖 15、量測平台示意圖.....	20
圖 16、元件處於量測時的局部放大示意圖.....	21
圖 17、元件結構示意圖.....	21
圖 18、分子結構式分別為 1 號錯合物 $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ 、2 號錯合 物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{biq})]^+(\text{PF}_6^-)$ 和 3 號錯合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6^-)$	25
圖 19、離子性溶液 $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ 之結構式.....	26
圖 20、PEDOT:PSS 之結構式.....	26
圖 21、1 號、2 號和 3 號錯合物溶於二氯甲烷(10^{-5} M)與純膜的光激發光頻 譜.....	28
圖 22、為以下四種情況製成薄膜的光激發光頻譜：單一摻雜[2 號(0.2 wt.%)] 和雙重摻雜[2 號(0.05 wt.%)與 3 號(0.1 wt.%) 分別加入主體 1 號錯 合物並且再區分是否有摻入離子性溶液 $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ (20 wt.%)....	29
圖 23、(a) 元件 I 在不同驅動電壓下的電激發光頻譜分別與其發光層之光激 發光頻譜的比較圖.....	35
圖 24、(b) 元件 II 在不同驅動電壓下的電激發光頻譜分別與其發光層之光激 發光頻譜的比較圖.....	36

圖 25、主體材料 1 號以及客體材料 2 號與 3 號的分子能階對照圖.....	37
圖 26、雙重摻雜元件在 3.3V 驅動下的 CIE 變化圖.....	38
圖 27、雙重摻雜元件在 3.1V 驅動下的 CIE 變化圖.....	39
圖 28、單一摻雜元件在 3.3V 驅動下的 CIE 變化圖.....	40
圖 29、單一摻雜元件在 3.1V 驅動下的 CIE 變化圖.....	41
圖 30、(a)元件 I 在固動驅動電壓 2.9、3.1 和 3.3 伏特下的亮度(實心符號) 及電流密度(空心符號)對時間的變化圖.....	42
圖 31、(b)元件 II 在固動驅動電壓 2.9、3.1 和 3.3 伏特下的亮度(實心符號) 及電流密度(空心符號)對時間的變化圖.....	43
圖 32、(a)元件 I 在固動驅動電壓 2.9、3.1 和 3.3 伏特下的外部量子效率(實 心符號)及能量效率(空心符號)對時間的變化圖.....	44
圖 33、(b)元件 II 在固動驅動電壓 2.9、3.1 和 3.3 伏特下的外部量子效率(實 心符號)及能量效率(空心符號)對時間的變化圖.....	45
圖 34、(a)元件 I(空心符號)和元件 II(實心符號)與固動驅動電壓 2.9、3.1 和 3.3 伏特相依下的最大亮度(圓形符號)與點亮時間(三角形符號).....	46
圖 35、(b)元件 I(空心符號)和元件 II(實心符號)與固動驅動電壓 2.9、3.1 和 3.3 伏特相依下的最大外部量子效率(圓形符號)與生命期(三角形符 號)的變化圖.....	47

第一章 有機發光元件

近年來由小分子或高分子製成的有機發光元件因其有低成本、低驅動電壓、廣視角、可調光色、反應時間快、可製成在撓曲基板和容易大面積製程等的優點，又尤其白光有機發光元件更可被使用在彩色顯示的背光模組與照明上，以上種種優點使其在業界漸漸獲得重視。

1.1 有機發光元件簡介

第一篇有關有機發光二極體(organic light emitting diode, OLED)的文獻最早是在 1963 年時由 Martin Pope 等人所發表的[1]，其以兩片銀箔為電極而中間夾著單層的蒽(anthracene)薄膜，再以上百伏特的高電壓驅動才得以使其發出微弱的藍光，由於其過高的電壓與不佳的發光效率，在當時並未受到重視，直至 1987 年由美國柯達公司的鄧青雲博士等人將有機螢光分子材料採用熱蒸鍍的技術鍍上雙層結構[2]，而陰極採用低功函數的鎂銀合金以提高電子的注入效率，才使得此發綠光的元件在 10 V 的驅動電壓達到 1 % 的外部量子效率(每一對電子電洞對能產生之光子數)、1.5 流明/瓦特(lm/w)的能量效率和 1000 燭光/平方公尺(cd/m²)的亮度；使用小分子材料製成膜層有容易破碎和再結晶之現象，因此容易造成元件的損壞；若使用共軛高分子材料，其可經由單體的合成來修飾材料特性，而共軛高分子最早被應用在有機電激發光材料是在 1990 年，由 J. H. Burroughes 等人將共軛高分子 poly(p-phenylene vinylene) (PPV)利用旋轉塗佈的方式製成單層的高分子發光二極體(polymer light emitting diode, PLED)[3]，其為氧化銦錫(indium tin oxide, ITO)/PPV/Al 的單層結構，且外部量子效率可達到 0.05 %，因其製程簡易而廣受學術與工業界的注目；然而將發不同光色的材料以特殊比例加入原本主體材料的第一篇研究文獻是鄧青雲博士等人在 1989 年發表[4]，其內容是客體材料以微量的比例摻雜在主體材料內，依不同摻雜比例以達到調整元件光色和增加元件壽命的效果，同時客體的摻雜使得內部能量傳輸效率提高而增加外部量子效率；以小分子材料為元件的結構，經過長期的發展變成為多層結構，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，其中電洞注入層的功用為在電洞傳輸層與陽極間作為最高已填滿軌域(highest

occupied molecular orbital, HOMO)的緩衝匹配，以幫助電洞注入到有機層內；電洞傳輸層主要的功用是幫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)高於發光層的材料；電子注入層的功用類似於電洞注入層，其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；電子傳輸層是幫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[5]。

其 OLED 與 PLED 的發光原理類似，以三層結構的元件為例，當外加電壓驅動時電洞與電子分別經過電洞傳輸層的最高已填滿軌域與電子傳輸層的最低未填滿軌域，接者進入具有發光特性的有機材料內再結合形成激發光子(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，此流程示意圖如圖 1 表示：

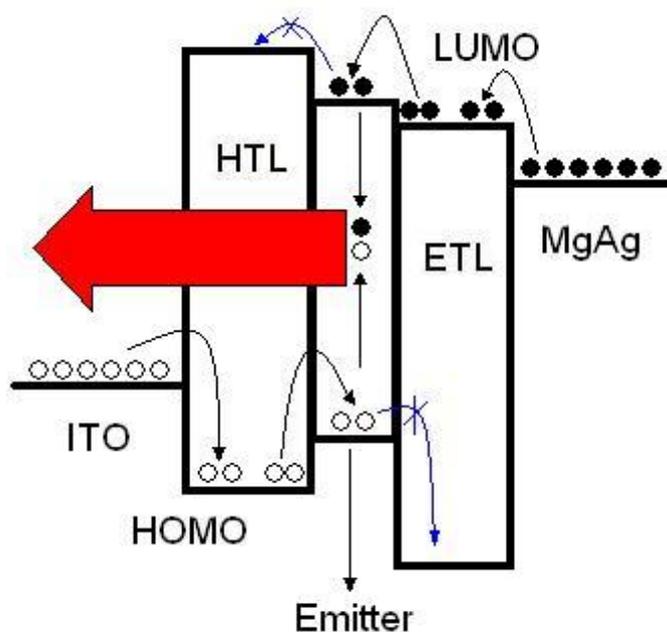


圖 1、三層結構的有機發光二極體發光機制示意圖

兩者的製程方式因其材料分子特性而有所不同，OLED 以小分子材料為主，可採用真空蒸鍍方式將材料蒸鍍在基板上，而 PLED 的材料分子龐大，所以是採用塗佈或噴墨印刷方式生產，兩者相對來說 OLED 製程較為容易且良率相對高，不過由於真空蒸鍍要使材料分布均勻在基板上並不容易，因此愈大尺寸的生產良率愈低，至於 PLED 因其塗布方式效率較佳，成本相對低則較有利於大尺寸面板生產。

有機的材料有相當多優越的地方，其分子結構的多樣性與可塑性可經由化學結構上的設計去調整其材料的熱性質、機械性質、發光性質與導電性質等，使材料對於應用上有很大的進步空間；然而在電激發光的應用上確有主要的缺點，因大部分的有機材料本身導電性質不佳，所以在固定電場下只有極少量的電流注入，而電激發光主要是靠注入的電子與電洞再結合發光所致，因此當電流太小的情況下，其電子與電洞的再結合數目就很少，若其材料偏向於電子或電洞的注入較容易時，更會造成載子注入不平衡而再結合效率不高，以上現象都會限制住元件的發光量，所以克服電流量注入和載子平衡的問題對有機發光二極體是很重要的議題。若經由化學結構的設計，使得各種材料在元件內扮演不同的角色，有些幫助電洞或電子注入，有些則幫助傳輸或是阻擋，更不用說發出各種顏色光的發光材料了，因此不同設計方向使得有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[5]。

1.2 有機化學電致發光電池的發展

第一篇關於有機化學電致發光電池(light emitting electrochemical cell, LEC)的文獻是由Qibing Pei等人在1995年發表的，其主要是由高分子組成的一個單一層結構發光元件，而發光層是由PPV、鹽類 LiCF_3SO_3 與固態電解質poly(ethylene oxide) (PEO)所組成，其中PPV為其主要的發光材料，而 LiCF_3SO_3 的摻雜以幫助載子傳輸，但因其極性的不同而容易產生相分離的現象造成元件毀損，因此須混入PEO使其相分離現象降低[6]；而離子性過渡金屬錯合物(ionic transition metal complex, iTMC)的利用為傳統的有機發光元件和有機電化學發光電池提供了另一個製程相關的方向，這些材料本身可以提供元件內部三種過程，如載子注入、載子傳輸以及載子複合發光，單一材料的元件就不會有高分子LEC因材料極性不同而有相分離的問題，而且其多重氧化還原態非常穩定使得帶有電性的載子可以非常容易的注入和傳輸，如第一篇使用這種離子性過渡金屬錯合物應用於LEC的是由Erik S. Handy等人於1996年發表的文獻，而其後在1999年的文獻中，將元件的外部量子效率提升至1%，因其利用 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6)^-$ 這種材料，其中bpy是2,2'-bipyridine而 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的結構式如下圖2。

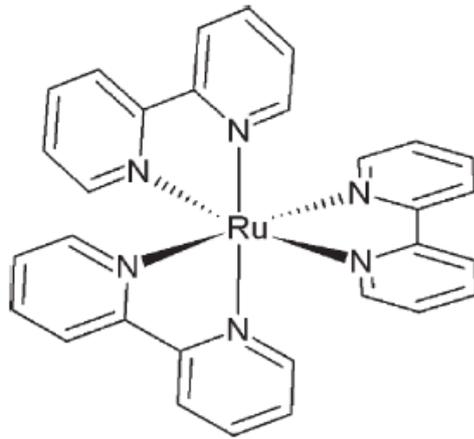


圖2、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的結構式

其在電壓驅動下會解離出負離子 PF_6^- 使其變的有導電性，且電壓驅動下會造成元件內部有電場形成而使離子漂移， $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 因為其空間結構較 PF_6^- 巨大而不易隨元件內電場飄移至陰極，相對於 PF_6^- 則比較容易會往陽極附近累積，所以看似 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 也在陰極附近累積，這些過程就如同電極附近形成類似摻雜的區間，且區間會使載子容易從電極注入至有機層內，再者，離子性過度金屬錯合物比起一般螢光元件而言，可利用三重態的能量使其擁有接近 100 % 的內部量子效率 (internal quantum efficiency) [7]，因此此種材料製成的元件發光效率可以非常的高，且可將不同的這種離子性過度金屬錯合物溶於溶劑中，再利用旋轉塗布的方式製造出單層的元件，對於製程而言會比起傳統有機元件簡易許多；一般 OLED 的電極需求是高功函數的陽極與低功函數的陰極搭配才能使得元件在受電壓驅動時，有足夠大的電流確保載子能有效率的注入，但是使用低功函數的金屬作為陰極材料如鈣，往往是在空氣中不穩定的材料，當使用在元件上時就會使其變的不穩定且壽命較短，因此電極材料的選擇變得很重要；然而 LEC 可使用在一般空氣下穩定的金屬做為電極，因此其電極材料的選擇相當廣泛，並且驅動元件的方式可以是逆偏、順偏甚至交流電。

1.3 白光 LEC 的發展

白光元件在現今已被廣泛利用在生活的各處，又尤其固態白光元件更是應用在許多科技產品，如液晶電視和液晶螢幕的背光、固態照明設備等，而基於高分子和小分子材料所構成的白色有機發光元件在平面顯示和固態照明裡有其吸引人的潛力[8]~[11]，相較於一般的白光 OLED 而言[12][13]，LEC 擁有幾項發展前景的優點，如一般 LEC 結構上為單一發光層，意指容易使用溶液件製程，且可使用一般在大氣中呈穩定態的金屬作為電極層；LEC 的發光層是由可自由移動之離子所組成，當正負離子受外在偏壓便會往正負兩極漂移，而於正負兩極和發光層界面上行氧化及還原反應，此離子漂移分散的現象如同在電極附近做 p 型和 n 型摻雜[6]，摻雜區間會和電極形成歐姆接觸進而助於電洞與電子的注入，使得電洞與電子在 p 型和 n 型之間的復合區復合；因此，LEC 單層元件在載子注入平衡之情況下擁有低操作電壓(E_g/e , E_g 為發光材料的發光能階大小； e 為單位電荷)和高發光效率特性，此外電極金屬之功函數數值對於 LEC 的載子注入並無明顯的影響，所以可以使用在空氣中穩定的金屬，如金、銀。

在 1997 年 Yang 等人發表了一固態白光 LEC[14]，以基於一種相分離 polyfluorene/PEO 混合物的元件達到外部量子效率 2.4 %，而近年來 Sun 等人以芴噁二唑共聚物之激子發光的白光 LEC 達到電流效率 0.15 燭光/安培(cd/A)[15]，然而高分子的 LEC 顯示出共軛高分子的自然螢光會因電子自旋態的量子規則而限制其電激發光的效率；為了使效率提升，磷光性的離子性過渡金屬錯合物已在固態白光 LEC 領域裡被強烈地重視[16]~[56]，且因其本質為離子性錯合物，相較於傳統的高分子 LEC 就不再需要離子傳導性材料如 PEO，如 2008 年 Su 等人的文獻中藉由利用激發光為藍綠光的離子性過渡金屬錯合物材料當作主體和另一個發紅光的離子性過渡金屬錯合物材料為客體所調變出白光 LEC，可達到外部量子效率 4 %和能量效率 7.8 lm/W[41]；而最近 He 等人的文獻發表中，以離子性過渡金屬錯合物材料做為主客體之白光 LEC 的外部量子效率和能量效率提升至 5.6 %和 11.2 lm/W[47][51]；然而為了使 LEC 能被應用在實際產品上，其效率還需要有更多的進步。

1.4 研究動機與目的

提高以離子性過渡金屬錯合物為主之白光 LEC 的效率可以理解為提升其中的主體(藍綠光)和客體(紅光)的發光效率，如利用主體材料上有更好的空間障礙結構，藉此可降低分子間的自我猝熄而達到離子性過渡金屬錯合物的純藍綠光元件發光效率改進；另一方面，離子性過渡金屬錯合物的紅光材料因其發光能階較小導致其中不發光衰變比例增高而元件效率降低，所以有極為不良的光激發光量子產率，即便將其稀釋在溶液中也低於 20%，因此被當作客體摻雜在主體材料中是會阻礙提升發光效率。

在本文中將展示雙重摻雜之概念來提升以離子性過渡金屬錯合物材料為基礎的白光 LEC 元件效率，同時也引出一高效率橘光離子性過渡金屬錯合物材料，其被摻雜於含有高效率藍綠光主體材料和紅光客體材料的元件發光層。



第二章 理論基礎

2.1 螢光及磷光發光原理

有機材料的吸收與放光特性，分別可用紫外光或可見光光譜儀(UV/Vis spectrophotometer)與螢光光譜儀(photoluminescence spectrometer or fluorimeter)來測量[5]，這些特性則是由材料的分子軌域決定，根據泡利不相容原理(Pauli exclusion principle)，每一軌域最多只能容納自旋方向相反的兩個電子，也就是說具有相同量子數的兩個電子是不可能同時存在的，同一原子中的任一個電子，其在原子軌域中的 4 個量子數（主量子數 n 、副量子數 l 、磁量子數 m_l 和自旋量子數 m_s ）不可能完全相同，以氦(He)為例，氦擁有兩個電子，而其四個量子數的排列（ n, l, m_l, m_s ）分別為（ $1, 0, 0, -1/2$ ）和（ $1, 0, 0, +1/2$ ），其中不相同的地方為自旋量子數 m_s ， $-1/2$ 和 $+1/2$ 代表電子在軌域中的自旋方向為逆時針旋轉和順時針旋轉，也就是說同一軌域中的兩個電子其自旋方向必不相同；當電子均成對且反向自旋於基態時，稱之為單重基態(singlet ground state, S_0)，若分子吸收能量時，位於基態的電子將被激發至較高的能階形成非自旋對稱(anti-symmetry)激態電子的單重激發態(singlet excited state, S_n)，其會以螢光的形式釋放出能量回到基態，或是被激發至較高的能階形成自旋對稱(spin-symmetry)激態電子的三重激發態(triplet excited state, T_n)，則是以磷光的形式釋放能量回到基態。

如下 Jablonski 示意圖，一個受到激發的分子會經由幾種途徑來釋放能量回到其基態，這些途徑部分是發光的形式或非發光的形式；因三重激發態中的電子自旋方式是對稱的，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小；電子由單重激發態回到基態的過程是可允許的，故電子待在單重激發態的時間較短，所以一般常看到分子產生螢光，但從三重激發態回到基態的過程，是違反了泡利不相容原理而無法順利回到基態，使得電子停留在三重激發態的時間較長，因此電子在三重激發態的生命週期間，分子容易藉由分子鍵的旋轉、伸縮或分子間相互碰撞的形式，將能量轉以熱這種非發光機制來釋放出能量，所以常溫下很難觀察到磷光[5]。

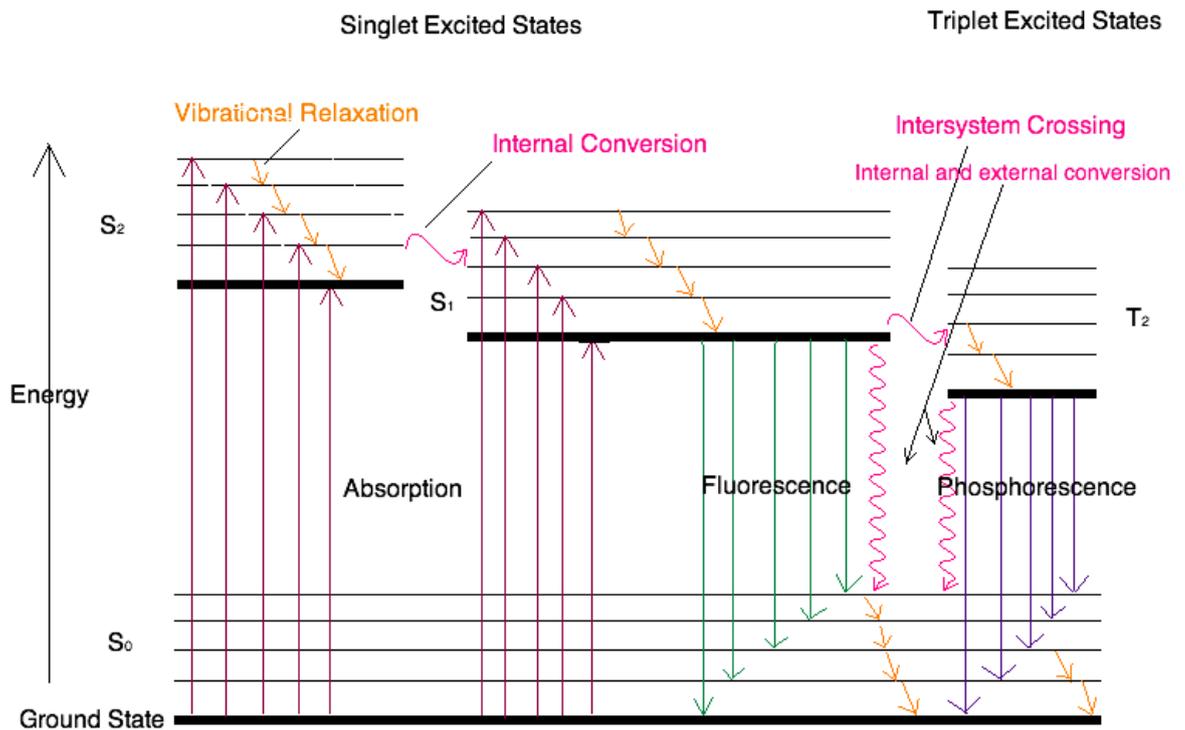


圖 3、Jablonski 示意圖

雖然磷光的激子生命期較長且發光效率低，但由於電子與電洞的再結合引起的單重激發態與三重激發態的比例為1：3，如圖4所示，其螢光發光的比率僅為全部25 %的能量，其餘的75 %的能量則在三重激發態經由非發光機制而損失掉，所以一般螢光材料的內部量子效率極限為25 %。為了能提升元件發光效率，因此需要藉由重金屬原子所組成的錯合物，利用其重原子效應的強烈自旋軌域偶合作用 (spin-orbital coupling) 造成單重激發態與三重激發態的能階互相混合，使得原本被禁止的三重態能量得以磷光的形式放光[5]。

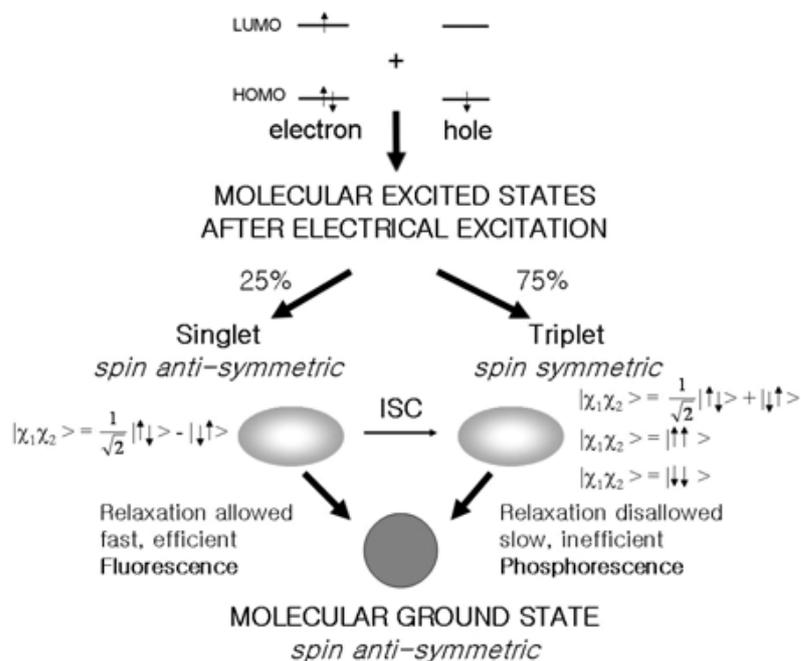


圖 4、電子、電洞再結合所產生的激發態

2.2 主客體發光機制

目前白光有機發光元件幾乎都使用主客體系統，即是在主發光體材料中摻雜客發光體材料，所以可藉由選擇不同的客體材料來調配元件光色並提升效率。而磷光的主客體系統有下兩種發光機制：

2.2.1 能量轉移方式

能量轉移又可分為兩種，如下圖5所示，分別是Förster能量轉移和Dexter能量轉移。Förster能量轉移是藉由較長距離的偶極-偶極感應來傳遞能量，若主發光體的發光頻譜與客發光體的吸收頻譜有重疊，且兩者之間的躍遷是被允許的，則主客發光體間將產生快速且不放光的能量轉移。Dexter能量轉移則是藉由短距離內的電子交換方式來傳遞能量，而電子轉移時須遵守Wigner-Witmer選擇定則，也就在轉移過程前後電子自旋參數是保持固定的，因此只發生在單重態對單重態和三重態對三重態間的能量轉移，此機制只與鄰近分子有作用，所以此程序是較為緩慢。在發光層中，主體的單重激發態與三重激發態的能量可分別藉由Förster和Dexter的能量轉移傳遞到磷光客體的單重激發態和三重激發態中，再經由其內部快速的系間跨越(intersystem crossing)將單重激發態的能量轉換到三重激發態進而放出磷光，因此幾乎充分利用單重激發態和三重激發態的能量使得內部量子效率可接近100% [5]。

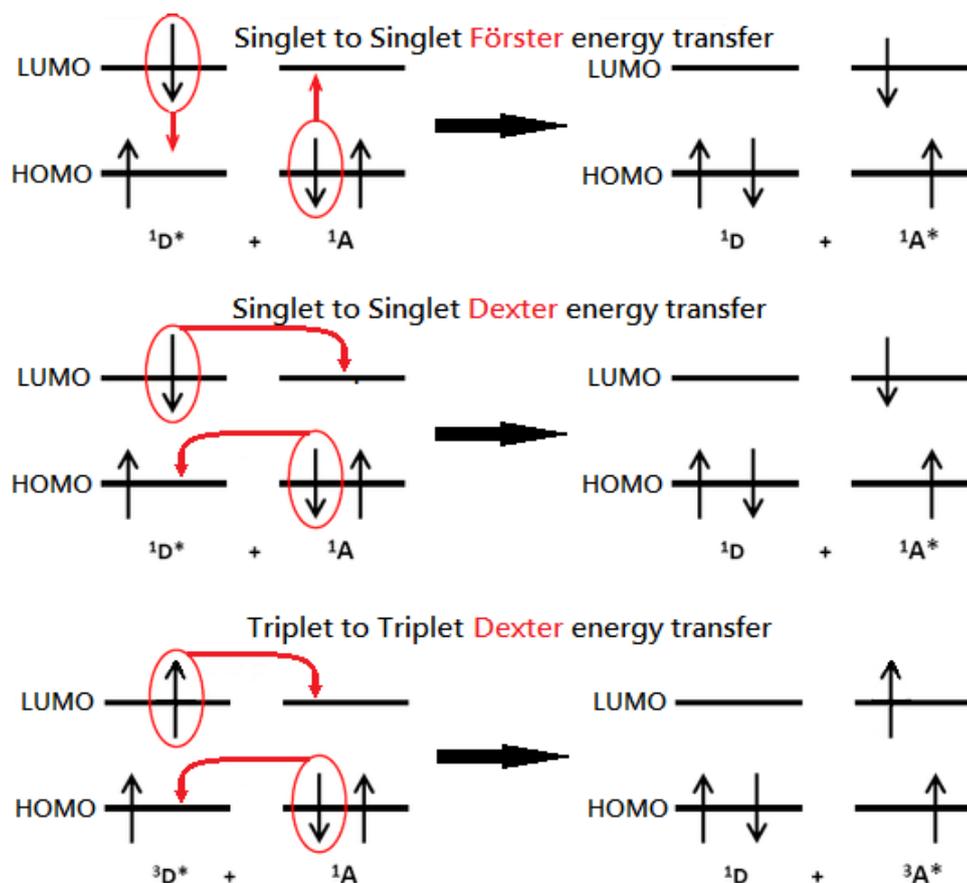


圖5、Förster與Dexter能量轉移示意圖

2.2.2 載子捕捉(carrier trapping)的方式

此機制會發生在當客體摻雜在能隙較大的主體中，且客體的HOMO與LUMO能階都被包含在主體的HOMO與LUMO能階內，尤其當主體的能隙過大時，電子與電洞不易注入到主體而容易直接注入到客體上，使得電子與電洞直接在客發光體上再結合形成Frenkel形式的激子，其意指電子電洞對是在同一個分子內進而激發客體放光。如果客體的HOMO或LUMO能階只有其中一個包含在主體的HOMO與LUMO能階內，則需瞭解客體Frenkel激子是否處於較低的能態，如果是則會傾向於形成客體激放光，如果不是則會形成主客體間的電子電洞對而不利放光[5]。

2.3 LEC 發光原理

目前學術界有兩種 LEC 發光原理的架構：電化學架構(Electrochemical model)和電動力學架構(Electrodynamic model)，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。

2.3.1 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[6]；以下兩式為在不同電極附近的反應式[58]，而下圖 6 為發光原理示意圖。

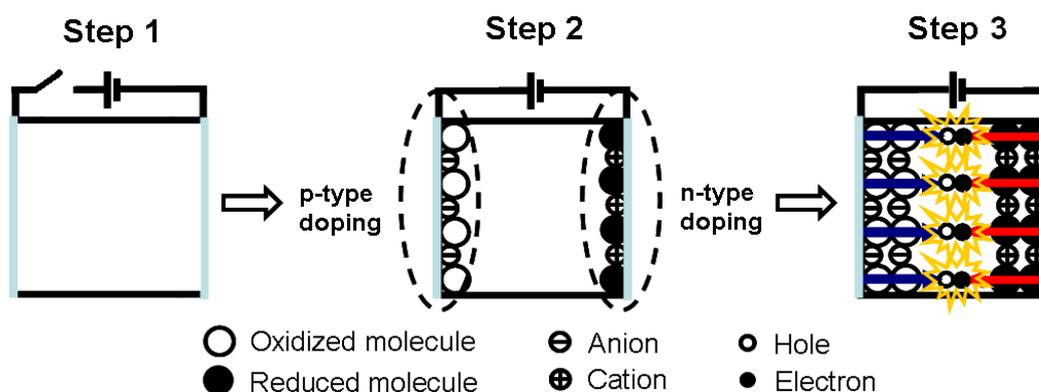
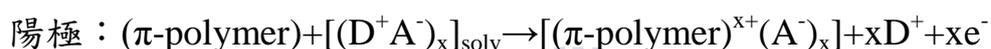


圖 6、電化學架構示意圖

2.3.2 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；下圖 7 為此架構之示意圖[57]。

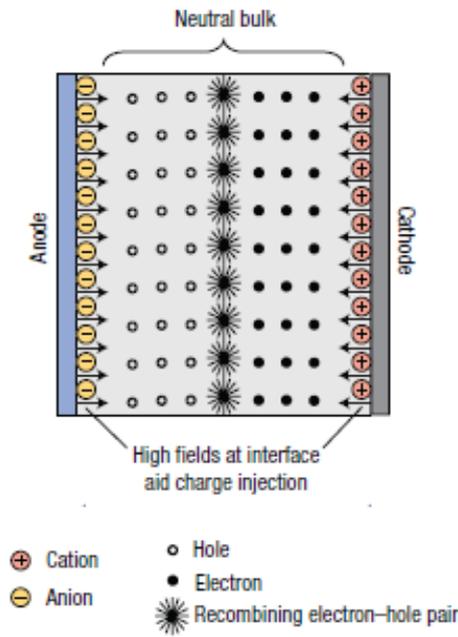


圖 7、電動力學架構示意圖[57]

此兩種架構從元件內的電位來分析是有部分相同與部分不同之處，從下圖 8 所示，其中的黑線為電位隨位置不同的變化，且兩圖皆會顯示當元件施予電壓驅動後靠近電極的區會因陰陽離子的累積形成一層薄膜以促進載子的注入，也同樣在該處的電位變化最劇烈，但是在主動層中間兩種架構的電位就不相同，電化學架構的中間會有高電位區，其餘部分就和電動力學架構依樣為正負離子互相抵償的自由場區。

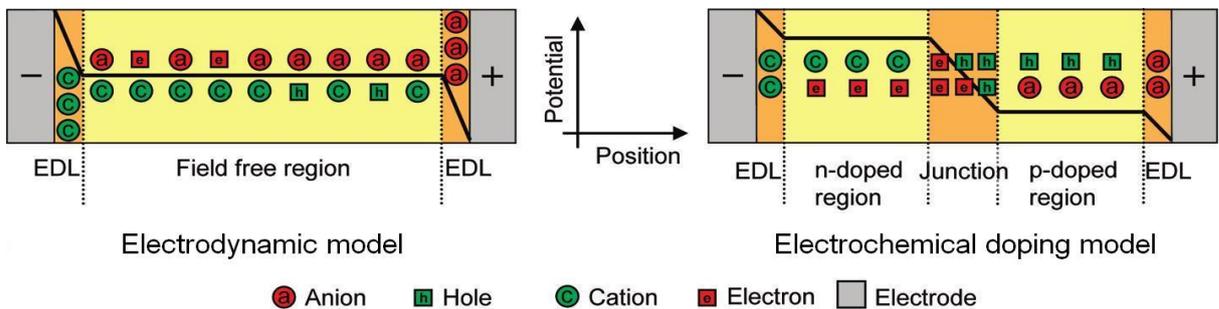


圖 8、兩種架構的電位變化示意圖[59]

2.4 元件效率計算：

有機光電元件的外部量子效率計算可依照各種物理理論將其分成幾個部份來討論，其算式如下： $\eta_{\text{eqe}} = \alpha \cdot \gamma \cdot \eta_{\text{ex}} \cdot \Phi_{\text{pl}}$

α ：光從發光層內經過有機材料與玻璃等層面後到達量測儀器的比例係數，其式子為 $1/(2n^2)$ 而數值會約略等於 20%，式子內的 n 為材料折射率。

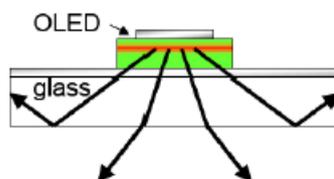


圖 9、出光效率示意圖

γ ：載子注入至主動層內的再複合機率，若元件內的電子與電洞注入達平衡，其再複合率可視為 100%。

η_{ex} ：激子發光效率，其依照前文所提到的電子激發態為單重態或為三重態會有所區分，若激子為單重激發態則機率為 25%，而三重激發態則為 75%，所以當為純螢光元件的情況時， η_{ex} 就約略為 25%；當為磷光元件時， η_{ex} 則可達到約 100%。

Φ_{pl} ：螢光或磷光的光激發光量子產率，與材料內部能量傳輸路徑有關。

根據上述四個部份可推出，螢光元件的外部量子效率理論最大值約為 5%，而磷光元件的則約為 20%。

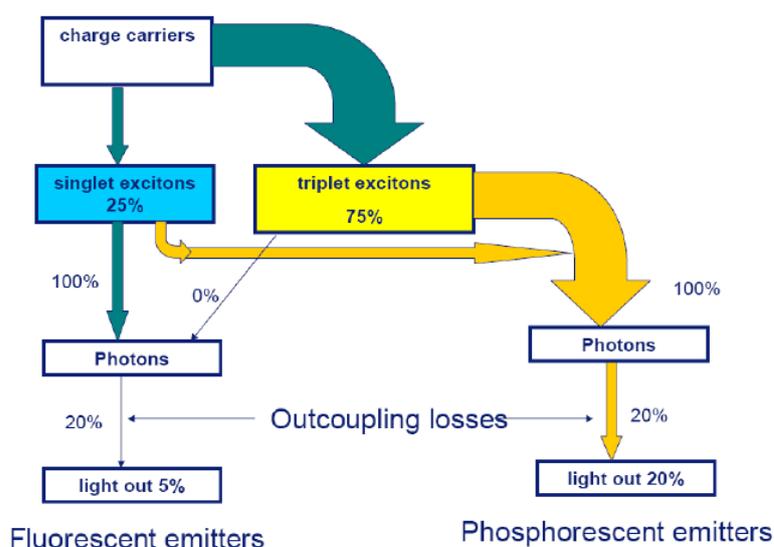


圖 10、元件外部量子效率推算示意圖

2.5 白光元件的量化方式

2.5.1 色座標

國際照明委員會(Commission Internationale de l'Eclairage, CIE)[60]是針對光學、照明的國際標準化、權威組織，其主要任務在於制訂照明領域的基礎標準與度量方式，並制訂此領域的國際標準和提供技術交流平台。其所制定的色座標系統發展於 1931 年，為以科學化方法標示顏色的基本規範之一，說明一光源的顏色或在給定照明情況下物體表面所反射的光的顏色；在色座標圖 11(chromaticity diagram)中馬蹄型範圍內為可見光譜的所有顏色，而馬蹄型邊緣則為飽合的單色波長。此系統以光色座標 (x,y,z) 標示可由三主色組合成某一色的相對比例，而座標圖 11 上僅有 x 及 y 座標，其 z 值則可由恆等式 $x + y + z = 1$ 導出。中央部份通稱白光，如白熾燈的白光其實散發較多的紅與極少的藍光，而冷白色螢光燈則正好相反。

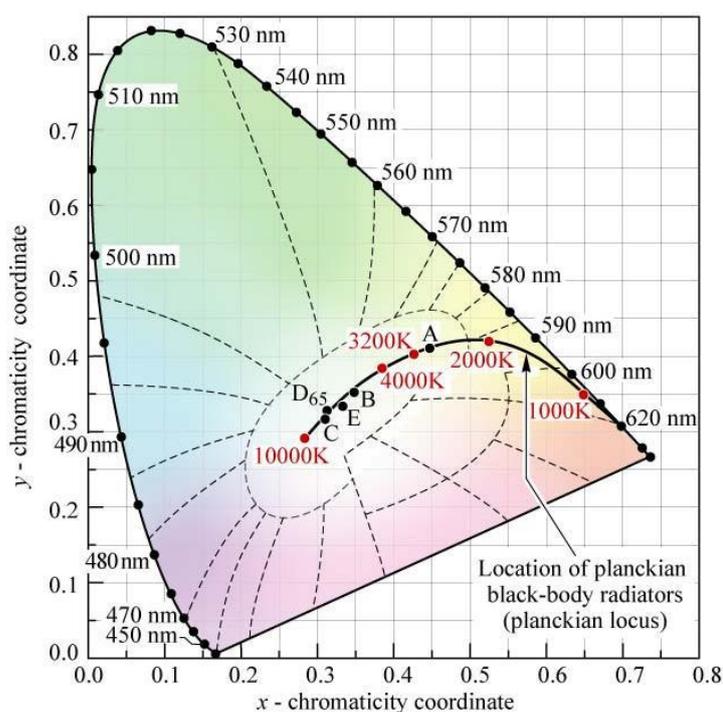


圖 11、CIE 色座標示意圖

2.5.2 相對色溫度(correlated color temperature)

因為大部份光源所發出的光皆通稱為白光，故光源的絕對色溫或相對色溫度即用以量化光源的光色表現和其光色相對白的程度。根據普朗克的黑體輻射理論，將一具完全吸收與放射能力的標準黑體加熱，溫度逐漸升高光色亦隨之改變，以圖 12 上從右衍生到圖左下的曲線是為普朗克黑體

輻射軌跡線，在該線上的所有色座標即為絕對色溫。黑體加溫到出現與光源相同或接近光色時的溫度，定義為該光源的相對色溫，以絕對溫度 K 為單位。

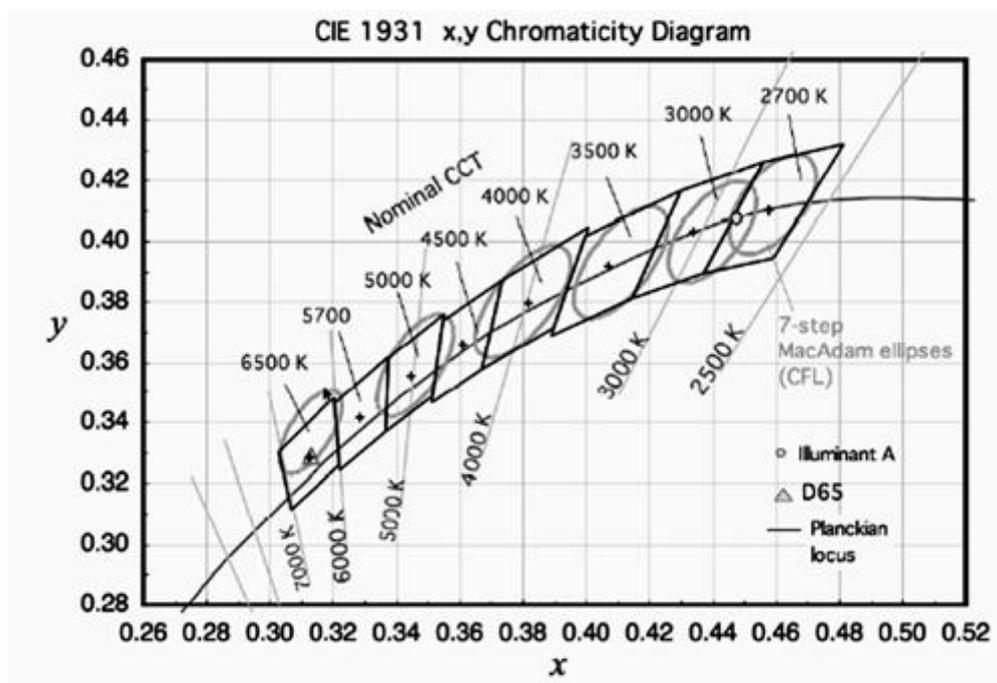


圖 12、CIE 色座標系中的普朗克黑體輻射軌跡線

光色愈偏藍，色溫愈高；偏紅則色溫愈低。以一天當中晝光的光色隨時間變化為例：日出後 40 分鐘光色較黃，色溫 3000 K；正午陽光雪白，上升至 4800~5800 K，陰天正午時分則約 6500 K；日落前光色偏紅，色溫又降至約 2200 K。

2.5.3 演色性(color rendering)

光源對物體的顯色能力稱為演色性[61]，係通過與同色溫的參考或基準光源(白熾燈或晝光)下物體外觀顏色的比較。光所發射的光譜內容決定光源的光色，但同樣光色可由許多、少數甚至僅僅兩個單色光波組合而成，影響所及，對各個顏色的演色性亦大不相同。二相同光色的光源會有相異的光譜組成，光譜組成較廣的光源較有可能提供較佳的演色品質。

當光源的光譜中很少或缺乏物體在基準光源下所反射的主波時會使顏色產生明顯的色差(color shift)，當色差程度愈大代表光源對該色的演色性愈差。目前定義光源演色性評價普遍仍使用演色指數系統的方法：

演色指數(Color Rendering Index, CRI)：演色性指數為物件在某光源照射

下顯示之顏色與其在參照光源照射下之顏色兩者之相對差異，其數值評定法為分別以參照光源及待測光源照在 DIN 6169 所規定之八個色樣(圖 13)上逐一作比較並以下列式子來量化其差異性：

$$R_i = 100 - 4.6\Delta E_i \quad ; \quad R_a = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 R_i$$

當 R_a 差異性越小，即代表待測光源之演色性越好，CRI 為 100 之光源可以讓各種顏色呈現出如同被參照光源所照射之顏色。CRI 值越低，所呈現之顏色越失真。太陽光之 CRI 為 100，螢光燈為 60-85，螢光粉白光 LED 為 60-90，雙色白光 LED 在 10-60 間。一般 CRI 值大於 85 可適用於大部分之應用，下表 1 為各演色指數與演色性評價所適用之範圍。

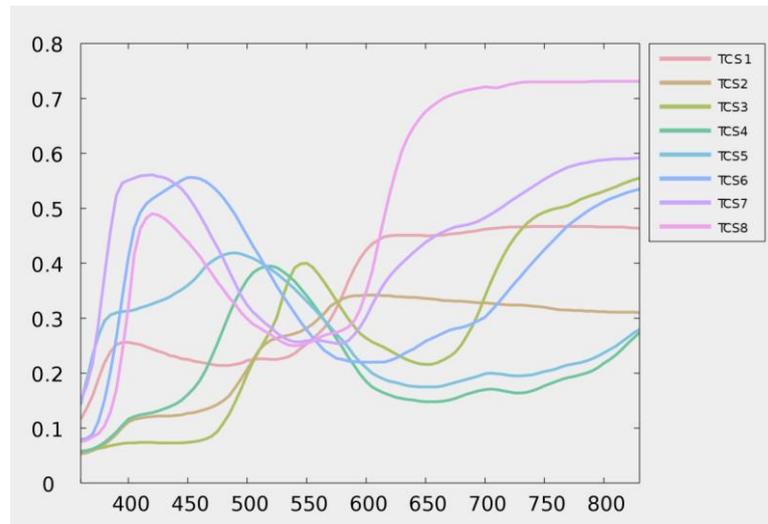


圖 13、計算 CRI 所需之八個測試光源的頻譜

表 1、演色指數與演色性評價所適用之範圍

指數(Ra)	等級	演色性評價	一般應用
90~100	1A	優	需要色彩精確比對與檢核之場所
80~89	1B	良	需要色彩正確判斷及討好表觀之場所
60~79	2	普	需要中等演色性之場所
40~59	3	通	演色性的要求較低，唯色差不可過大之場所
20~39	4	較差	演色性不重要，明顯色差亦可接受之場所

第三章 實驗內容與結果分析

3.1 實驗製程設備介紹

1. 超音波洗淨器(DELTA D150)

超音波洗淨是以每秒 43 KHz 的振動傳導，在清洗液內反覆產生空洞的微細真空氣泡，稱之為孔蝕效應(cavitations)；當空洞相互撞擊時，其局部性的高壓將物件表面的髒物帶走，同時間產生極為細小的水柱，衝擊 ITO 基板表面，從而產生清洗作用。

2. 紫外光臭氧清洗機(Novascan PSD-UV3)

基板上的有機污染分子(如光阻劑、人類表皮油脂、清潔劑殘留物等)經吸收短波長之紫外光即變成激發狀態之分子，同時氧分子經紫外光照射而分解為氧原子，而氧原子與另一氧分子結合即生成臭氧，而部份未形成臭氧的氧原子與有機污染分子反應結合，即形成易揮發之分子離開基板表面，如此即達到其清洗之效果，而且也會提升 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(TOP TECH TR15)

旋轉塗佈機的軸心裡將連接幫浦提供適當的真空度以吸住置於其上方的基板，而當軸心旋轉帶動基板旋轉之後，滴在基板表面的有機材料溶液因為離心力(Centrifugal Force)而往基板的外圍移動，最後形成厚度幾乎均勻的一層，其厚度除了溶液本身的黏性(Viscosity)有關之外，亦受軸心的轉動速度的影響。

4. 真空蒸鍍機

本實驗室使用機械幫浦與擴散幫浦組合之抽氣系統，是先由機械幫浦將腔體抽至中度真空，再開啟擴散幫浦將真空鍍抽至高度真空，而其擴散幫浦的原理是利用高分子量高速運動之蒸氣分子，經由碰撞把動量轉移給待抽氣體，賦予被抽氣體單一方面的動量，並將之排往較高壓力之區域再經由機械幫浦帶出，其過程中加入液態氮可凝結待抽氣體子使其容易被蒸氣分子包覆，在腔體達高真空的時候，將置於鎢舟上的欲蒸鍍材料加熱直至汽化昇華，並使此氣體附著於預渡的基板表面上型成一層薄膜。

3.2 實驗步驟與量測

3.2.1 清洗 ITO 玻璃基板

1. 將切割好的 ITO 玻璃基板以介面活性劑沾溼棉花棒與基板，用乾淨棉花棒仔細且小心刷去基板兩面上的污漬與水痕，刷完再用介面活性劑沖洗並用氮氣槍吹乾，重複以上動作直至肉眼看不見任何污染存在。
2. 準備好五個乾淨之震洗壺，並依序裝入介面活性劑、去離子水、CMOS 丙酮兩壺和甲醇，且確保溶液量 ITO 玻璃基板在震洗期間可以完全浸泡到。
3. 將刷洗完畢的基板傾斜放置於裝好介面活性劑的震洗壺裡，且確保 ITO 面朝下，將震洗壺置於震洗槽內震洗十分鐘，結束後依序同上方法放入裝好去離子水和 CMOS 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 CMOS 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。
4. 將依序經過三次不同溶液震洗完的基板夾起，置入裝有已煮沸的 CMOS 丙酮震洗壺裡，同樣 ITO 面朝下並持續煮沸二十分鐘。
5. 將上步驟完的基板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。
6. 將上步驟完的基板慢慢從煮沸的甲醇中夾起，其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就可確保無任何甲醇或溶液痕跡殘留。
7. 夾起之基板迅速置於紫外光臭氧清洗機上(UVO-zone)，且確保 ITO 面朝上面對燈管，蓋上清洗機上蓋並設定操作時間三十分鐘後開始照射。

3.2.2 元件製程

1. 在臭氧清洗機運作的三十分鐘內，調配好定量的 PEDOT:PSS 溶液，並過濾完用乾淨且不透光的樣品瓶裝；將照射完的基板夾起置於旋轉塗佈機上，期間若 ITO 面上粉塵，可用氮氣槍清潔。
2. 用滴管吸取一些 PEDOT:PSS 溶液後，均勻滴滿在 ITO 面上，並確保無氣泡殘留之後即可啟動旋轉。
3. 將以上完 PEDOT:PSS 溶液的基板夾至乾淨培養皿中，並於加熱平

- 台上以攝氏一百五十度烤三十分鐘。
4. 在上步驟的三十分鐘期間，調配好主動層所需之溶液；烤好之基板需降溫十五分鐘。
 5. 將上步驟降溫完的基板夾至旋轉塗佈機上，並迅速均勻滴上主動層材料後馬上啟動旋轉塗佈。
 6. 上完主動層後須在元件一角使用溶劑擦拭，使 ITO 面露出當作基板陽極接觸點，接者置入手套箱內的位於加熱平台上之培養皿中，以攝氏六十度烤至少六小時。
 7. 鋁電極是使用蒸鍍方式，使用如圖 14 的金屬遮罩遮蓋上元件，且使之只露出預鍍區面，當腔體抽至高度真空時，以適當穩定的輸出電流操控鍍率來鍍上平坦且均勻的電極薄膜，最後便完成一片含有數十顆元件的基板。



圖 14、鍍電極使用之金屬遮罩

3.3 量測方式

本實驗所使用之錯合物的光物理特性量測方法是將錯合物在室溫底下溶於濃度為 10^{-5} M 的二氯甲烷溶劑裡，並置於一公分寬的石英製容槽裡用光譜儀量測；單一錯合物薄膜態以及各種摻雜條件之主客體薄膜的光物理特性則是將溶質溶於一定比例的乙氫，再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大的石英玻璃基板上，之後仍是使用光譜儀量測；然而 LEC 加入 20 wt.% 的 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ($\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$) 離子性溶液可提高元件內的離子遷移率及反應速度[27]，所以內有摻雜 $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ 的主客體薄膜也使用同樣方式塗佈在石英片基板上來量測其光物理特性；以上各種條件的材料溶液及薄膜的光激發光量子產率皆是使用積分球(HAMAMATSU C9920)量測

所得到的數值。

元件的效率及電激發光頻譜量測平台如圖 15 所示，而元件探觸的量測方式也如圖 16 所示；將待量測基板置於與 Agilent 4155C 通道三所連接的光電二極體上方，而通道二連接的導線之探針視為陽極端，將直接接觸基板上露出 ITO 的表面上，另外通道一連接的導線之探針尖端處用鉚錫故定延伸出一條金線，此金線視為陰極端並直接接觸元件的鋁電極表面，接者經由電腦內的 Agilent Desktop EasyEXPER 程式透過 GPIB 卡來遙控 Agilent 4155C，並以固定驅動電壓輸出做十小時的元件光和電性量測，接者將基板移至光纖上方，並選擇一未操作過的元件以同上的方式連接陰陽極，在以電腦內的 EasyEXPER 使用同上的條件驅動元件，同時以 OOIBase32 程式與 Ocean Optical USB2000+ 紀錄頻譜變化，經過以上步驟可得到元件在固定驅動電壓下隨時間變化的電流、光電流以及頻譜。

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，因此會得到數個不同時間效率數據，再依時間順序依序接起則可得到一完整十小時數據變化。

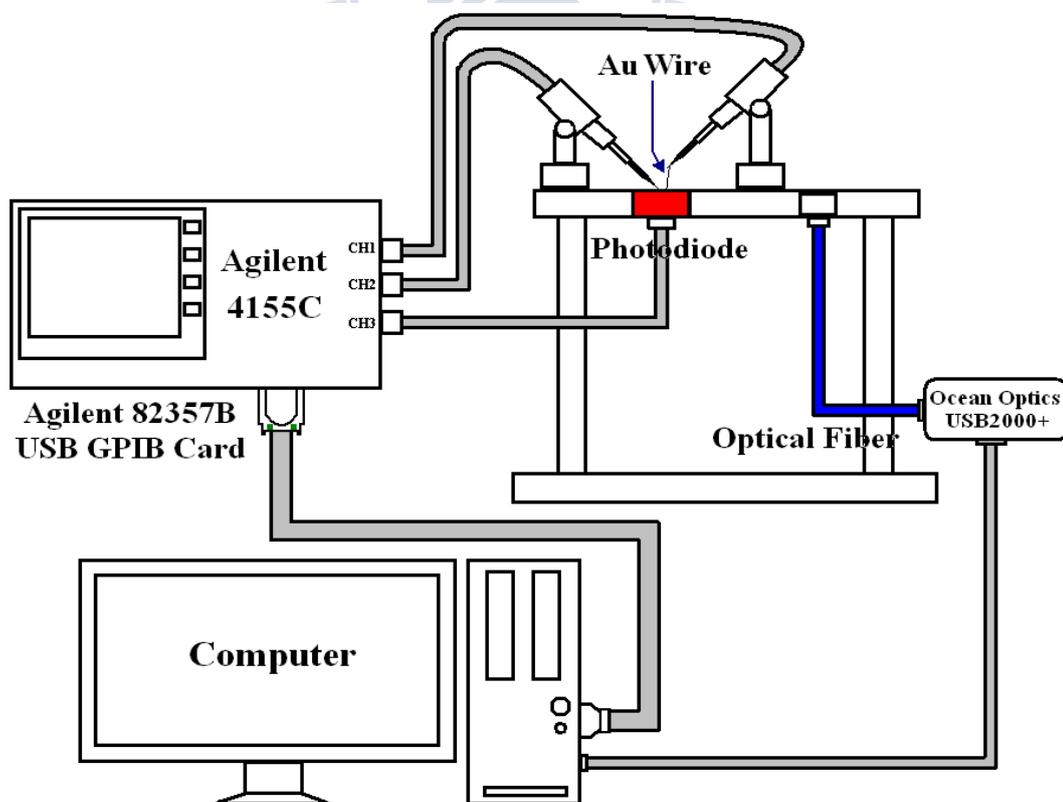


圖 15、量測平台示意圖

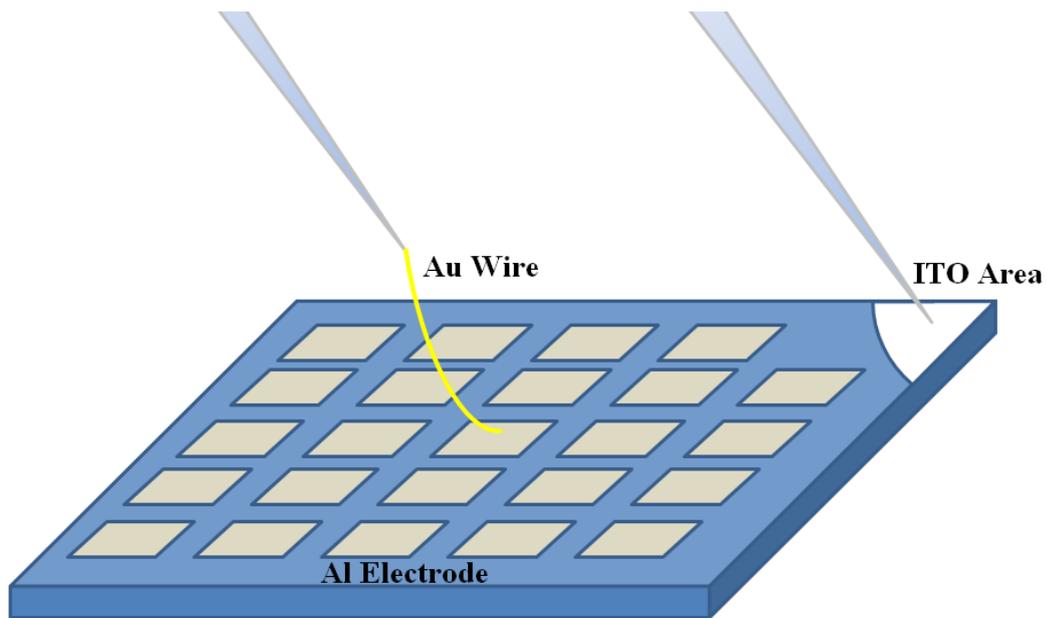


圖 16、元件處於量測時的局部放大示意圖

3.4 元件結構

本文的 LEC 元件皆是如三明治一般將發光層用陰、陽電極夾於中心的結構，且為下發光元件的形式，當發光層被驅動後光會朝四面八方發射，而金屬陰極會將光反射至朝下；本文內的白光 LEC 元件的各層結構如下表示：ITO/poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) (30 nm)/發光層(200 nm)/鋁(100 nm)

其示意圖如下圖 17 所示：

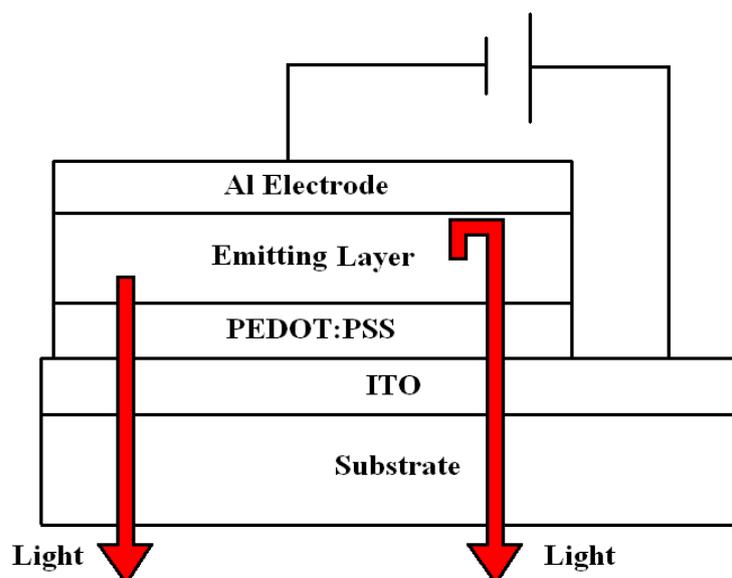


圖 17、元件結構示意圖

1. 陰極(Al Cathode)：一般有機元件為了能使電子有效的注入發光層的最底未填滿軌域，通常都會使用低功函數的金屬當做電極，如：鋁(4.3 eV)、鎂(3.7 eV)和鈣(2.9 eV)等，但低功函數之金屬往往具有高活性，且易與環境中之水氧起反應，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，但這些方法都會造成製程上的複雜性；對於LEC而言，陰極的功函數並不是主要影響電子注入的原因，因此可使用一般低活性的金屬，如金、銀等，在本文中的LEC卻使用鋁作為電極是因其取得容易且單價便宜，且本文的量測是處於極低水氧的環境，因此鋁金屬不易與水氧發生作用。
2. 陽極(ITO Anode)：陽極的材料選擇須滿足導電性佳、化學與型態上的穩定好以及功函數要與有機材料的最高已填滿軌域能階匹配，而且元件為下發光的結構，其發光會經過陽極穿透元件外，所以必須使用會透光的導電層作為陽極，其演變從最先使用的氧化銦、氧化鋁至目前的氧化銦錫，皆示具有透光性質的固態導電薄膜。
3. PEDOT:PSS 層：為了提高電洞注入至發光層的最高已填滿軌域的效率而在發光層與陽極間夾入此層，因 ITO 陽極為高功函數的導電層，其與發光層的最高已填滿軌域之間有相當大的能障，會造成元件有較高的驅動電壓，因此加入一層其材料的最高已填滿軌域介於陽極和發光層之間，一來可以增加電洞注入效率使其元件效率提升，又可降低驅動電壓，且因大部分 ITO 陽極的表面平整度不佳，在其上方塗佈上 PEDOT:PSS 可使其表面平整並減少元件短路的機率。
4. 發光層：發光層為離子性過渡金屬錯合物和離子性溶液的混合層，又可依單一摻雜或雙重摻雜來區分之。
單一摻雜(元件 I)：發光層含 **1** 號錯合物(79.8 wt.)、**2** 號錯合物(0.2 wt.) 和 $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ (20 wt.)。
雙重摻雜(元件 II)：發光層含 **1** 號錯合物(79.85 wt.)、**2** 號錯合物(0.05 wt.)、**3** 號錯合物(0.1 wt.)和 $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ (20 wt.)。

3.5 材料介紹及其光物理特性

在本文中主動層所使用之主體及客體錯合物材料的化學結構式如圖 18 所示，且所有的錯合物材料皆已在過去的文獻中被發表過[29][36][41]，其餘材料的結構示意圖也如圖 19 和圖 20。

1. 1 號錯合物 $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ 為其中發藍綠光含銨的離子錯合物，其中的 dfppz 為 1-(2,4-difluorophenyl)pyrazole 而 dtb-bpy 為 [4,4'-di(tert-butyl)-2,2'-bipyridine]，此材料於先前的文獻 Tamayo 等人做為主體材料而被發表[29]。
2. 2 號錯合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{biq})]^+(\text{PF}_6^-)$ 為發紅光的錯合物，其中的 ppy 為 2-phenylpyridine 而 biq 為 2,2'-biquinoline，此材料於 Su 等人的白光 LEC 文獻被作為發紅光的客體材料[41]。
3. 3 號錯合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6^-)$ 為發橘光的高效率錯合物，其中的 dasb 為 4,5-diaza-9,9'-spirobifluorene，此材料在文獻中作為主客體 LEC 元件的客體材料，因其可調整白光 LEC 內的載子平衡而提升元件效率，使元件外部量子效率大於 10%[37]。
4. $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ 其中的 BMIM 為 1-butyl-3-methylimidazolium 而 PF_6^- 為 hexafluorophosphate，材料的結構式如圖 18 所示；此材料為一種黏稠、無色且不溶於水的離子性液體，其可為 LEC 元件提供額外離子以幫助傳輸。
5. PEDOT:PSS 為高分子聚合物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)。

前三種錯合物於薄膜態及溶於溶劑(10^{-5} M 的二氯甲烷)的光物理特性皆統整於表格 2 中，而光激發光的頻譜統整於圖 22，其中 1 號錯合物顯現出材料不管在薄膜態或是溶劑中(10^{-5} M 的二氯甲烷)的藍綠色光激發光頻譜幾乎相同，此現象也許是因為 1 號材料有一個聯吡啶配位的立體龐大 di-tert-butyl 基團，使分子間距拉大而減少了分子間作用力[29]，上述立體基團也減少了此材料在薄膜態裡的自我猝熄現象，使得薄膜態的光激發光量子產率(0.75)相較於在溶劑裡的光激發光量子產率(1.00)仍可以維持較高的數值，因此 1 號材料非常適合作為白光 LEC 的主體材料；2 號材料不僅是在薄膜態和溶劑裡皆可發出相當飽和的紅色光激發光頻譜，所以適合

摻雜在白光 LEC 作為發紅光的客體材料[41]；3 號錯合物的橘色光激發光頻譜不管在薄膜態和溶劑裡皆擁有部分覆蓋到紅光材料頻譜範圍，因此要在不改變白光的光激發光頻譜下摻雜 3 號錯合物，須調整單一摻雜主(1)客(2)體中的 2 號材料且配合適當濃度的 3 號錯合物摻雜，然而 2 號及 3 號錯合物的能階差異也是調整載子捕捉現象達到元件內的載子更加平衡的一個方法。

為了研究 2 號錯合物的濃度對於已摻雜 3 號錯合物之主(1)客(2)體薄膜的光激發光頻譜影響，已下將設定兩種摻雜的條件主客體薄膜：單一摻雜[2 號 (0.2 wt.%)]、雙重摻雜[2 號 (0.05 wt.%) 和 3 號 (0.1 wt.%)]，並於表格 2 中紀錄和統整以上條件的量測結果，且從光激發光頻譜強度已對紅光波峰做歸一化的圖 21 來看，以上的摻雜濃度設定是被選擇為單一摻雜和雙重摻雜薄膜的光激發光紅光($\lambda > 600$ nm)數值要幾乎相同，此圖即顯示出不管是單一或雙重摻雜的條件下，紅光波峰與藍綠光波峰的相對強度是幾乎相同的，因此可以發現雖然在雙重摻雜的薄膜條件中，發紅光客體的濃度(0.05 wt.%)相較於單一摻雜薄膜的紅光客體濃度(0.2 wt.%)要低，但藉由雙重摻雜薄膜中的發橘光客體提供了部份光激發光的紅光，因而提升整體光激發光在紅光的部份的強度以達到和單一摻雜薄膜相同光激發光的紅光數值；由表格 2 可發現雙重摻雜的薄膜和比起單一摻雜的薄膜有較高的光激發光量子產率(0.64:0.61)，藉此也可以證實在低濃度摻雜的情況下 3 號錯合物有比 2 號錯合物還要高的效率，同時 3 號錯合物也貢獻部分光激發光中紅光頻譜區段的強度。

以上結果顯示出可藉由調整雙重摻雜薄膜裡的兩種客體濃度使得其白光頻譜顯得像單一摻雜薄膜的白光頻譜，同時外加一種客體作摻雜使原本單一摻雜的主客體間能階差異變的較為平緩，之後製成元件便可使載子捕捉現象減少，藉此調整薄膜內的載子平衡；在薄膜裡可加入 20 wt.% 的離子性溶液 $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ ，此材料的加入可用來提升 LEC 元件內的離子遷移率和縮短元件的反應時間[27]，在表格 2 標示出 $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ 混合進單一摻雜和雙重摻雜的主客體元件內會有些許不同的光物理特性，但是都會因為 $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ 抑制了分子間的相互作用使得元件的光激發光頻譜有些微的藍位移同時也會提高些許的光激發光量子產率[37]。

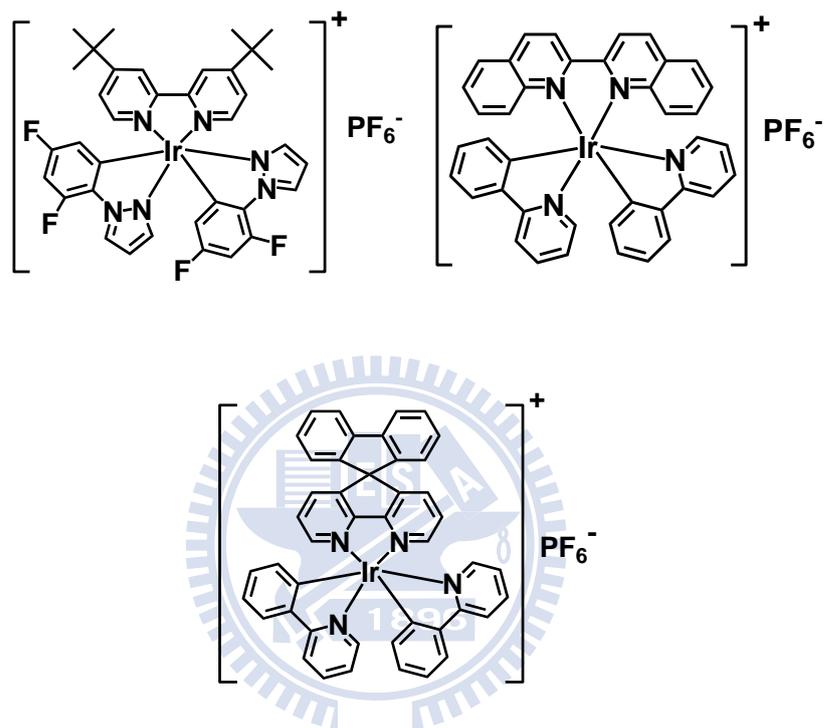


圖 18、分子結構式分別為 1 號錯合物 $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ 、2 號錯合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{biq})]^+(\text{PF}_6^-)$ 和 3 號錯合物 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6^-)$

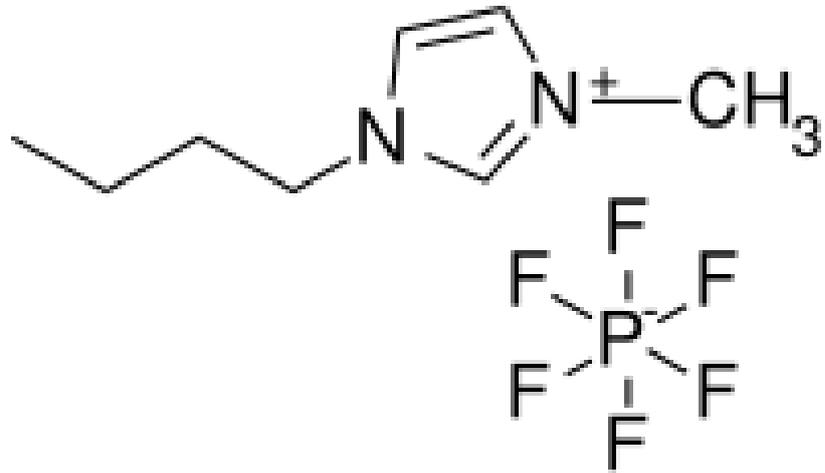


圖 19、離子性溶液 $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ 之結構式

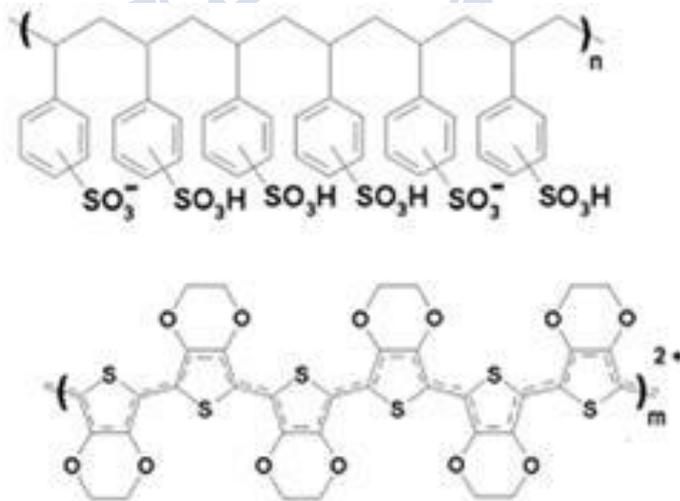


圖 20、PEDOT:PSS 之結構式

表 2、 本文內的錯合物光物理特性整理

Complex	$\lambda_{\max, PL} \text{ (nm)}^a, \Phi^b$		
	Solution ^c	Neat film or host-guest film	Film with BMIM ⁺ (PF ₆ ⁻) ^d
1	492, 1.00	492, 0.75	—
2	656, 0.20	672, 0.09	—
3	558, 0.52	593, 0.32	—
2 (0.2 wt.%) : 1	—	(487, 600), 0.61	(485, 598), 0.64
2 (0.05 wt.%) and 3 (0.1 wt.%) : 1	—	(506, 592), 0.64	(505, 592), 0.69

^a 光激發光頻譜峰值的波長數值。 ^b 光激發光的量子產率。 ^c 材料在溶於二氯甲烷(10⁻⁵ M)的情況下。 ^d 薄膜內除了主要材料外含有 20 wt.% 的 BMIM⁺(PF₆⁻) 鹽類情況下。

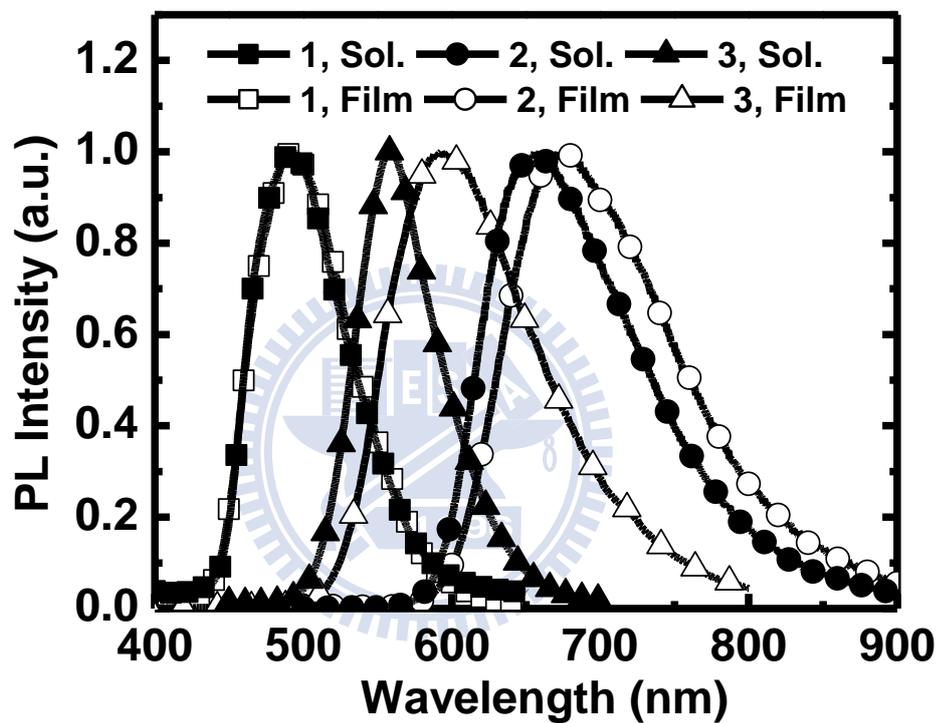


圖 21、1 號、2 號和 3 號錯合物溶於二氯甲烷(10^{-5} M)與純膜的光激發光頻譜

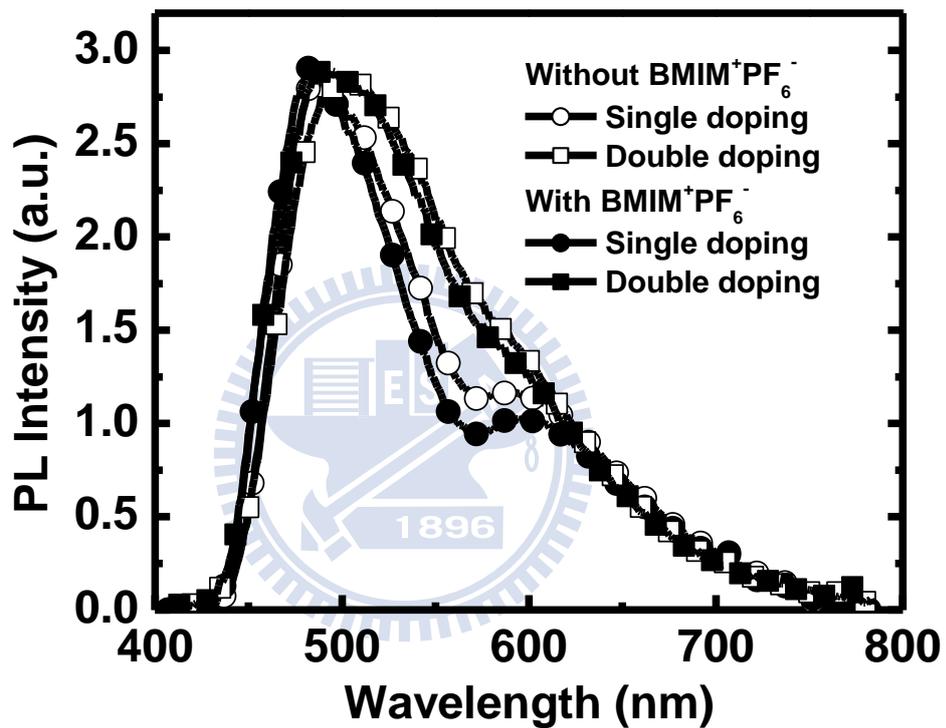


圖 22、為以下四種情況製成薄膜的光激發光頻譜：單一摻雜[2 號(0.2 wt.%)]
和雙重摻雜[2 號(0.05 wt.%)與 3 號(0.1 wt.%) 分別加入主體 1 號錯合物並
且再區分是否有摻入離子性溶液 $\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$ (20 wt.%)

3.6 元件電激發光分析

為了闡明雙重摻雜的薄膜比單一摻雜的薄膜有更好的載子注入平衡，其以單一摻雜和雙重摻雜為發光層之白光 LEC 的量測結果統整在表格 3 內。

元件 I 及元件 II 皆有摻入 20 wt.% 的離子性溶液($\text{BMIM}^+(\text{PF}_6^-)$)，藉此增加發光層內離子遷移率和元件反應時間[27]，而圖 23(a)和圖 24(b)記錄了在不同電壓下元件 I 和 II 的電激發光頻譜，其頻譜已對紅光(610 nm)做歸一化以強調藍光波段的變化，並且分別與其發光層的光激發光頻譜做比較，可以發現電激發光頻譜裡的紅光和橘光相對於藍綠光的強度比在光激發光頻譜要來的強烈，而且隨者電壓下降其紅光和橘光的相對強度隨之提升，相同現象也在先前同樣以離子過渡金屬錯合物作為主客體結構的白光 LEC 文獻中被發現[41][47]，此現象可以搭配圖 25 材料的能階圖作解釋，低電壓驅動下載子注入時，大部分的載子容易被較低能階的客體捕捉並傾向在客體上再結合發光而不在主客體間傳輸，所以低電壓下會有絕大部分是由客體發光，然而在高電壓驅動下，元件 I 和 II 的白光仍可達到 CIE 座標(0.328, 0.423)和(0.318, 0.427)，再者對固態照明極為重要的演色性係數(CRI)而言，兩種元件在 3.1 伏特到 3.3 伏特間的演色性係數都可以維持在 70 以上；值得注意的是比較元件 I 和 II 在光激發光頻譜 550nm 波段附近的強度，因元件 II 有 3 號錯合物額外提供的光強度使得該區段光強較元件 I 的高，又因此元件 II 有比較好的光激發光頻譜和光度函數的匹配而得到較高的流明數值[62]，以上雙重摻雜元件的光激發光頻譜特性是對提升元件能量效率的優點，因此非常重要且值得用在白光的固態照明元件上。

圖 26、27、28 和 29 分別顯示了在元件 I 與元件 II 分別以 3.3 或 3.1 伏特驅動時在色度座標下的變化曲線，其中三個紅色並且相連方框代表的是本文所使用的主體與兩種客體材料，這四張圖都是從元件以達足夠亮度開始紀錄直到頻譜不再改變為止，可發現其元件光色都會從初始偏紅色的區域以同樣的曲線方式移動至白光區域，且電壓越高者其元件最後穩定的色度座標會越靠近主體材料的色度座標，而比較單一摻雜元件與雙重摻雜元件的變化曲線可以發現雙重摻雜元件的光色曲線會以較彎曲的方式靠近 3 號錯合物的色度座標，其以上的種種現象說明了在元件驅動的初始階段其電流密度尚未達到高峰，因而在低電流密度的情況下載子捕捉會是主要的發光機制，所以在初始情況下的元件光色會是由 2 號客體發光為主，

當電流密度漸增且載子注入越多的情況下，載子就越容易能填入較高的 3 號客體或更高 1 號主體能階上，因此元件 II 的光色才會漸漸趨向橘色區域，而元件 I 無 3 號錯合物的摻雜，所以其趨勢便不會曲向橘光區域；另外不管式元件 I 或元件 II，在 2.9 伏特的驅動下都不會有同上明顯的曲線變化，其有可能是因為驅動電壓偏低且甚至低於主體材料的能隙，導致電流密度過低的情況下載子幾乎直接在最低能隙的紅光客體上複合且發光。

元件 I 和 II 在驅動電壓 2.9 伏特至 3.1 伏特間與時間相依的亮度和電流密度皆記錄在圖 30(a)和 31(b)，兩種元件皆顯示了與時間相依的亮度和電流密度有相同的特性，一開始施予電壓如 2.9 伏特、3.0 伏特或 3.1 伏特去驅動時，亮度會隨電流增加而逐漸到達最大亮度，如元件 I 在 2.9 伏特、3.0 伏特和 3.1 伏特下會達到 0.2、3.7 和 6.0 cd/m^2 ，而元件 II 則會達到 1.2、11.5 和 20.2 cd/m^2 ，達最大值之後亮度會開始下降且依不同電壓會有不同下降的比例，通常電壓越大下降比例會越大。

兩種元件其三種驅動電壓下與時間相依的外部量子效率和能量效率的變化圖如圖 32(a)和 33(b)所示，剛開始施與電壓時只有少量的載子注入，所以外部量子效率很低，直到內部摻雜區間逐漸形成提高了載子注入率，隨之外部量子效率也會攀升的很快而達到最高值，其元件 I 在各驅動電壓下最大的外部量子效率、電流效率及能量效率如表格 3 所示，分別為 2.9 伏特的(1.7 %、1.7 cd/A 、1.9 lm/W)、3.0 伏特的(3.2 %、5.4 cd/A 、5.4 lm/W)和 3.1 伏特的(3.2 %、6.2 cd/A 、5.9 lm/W)，而元件 II 的情況分別為 2.9 伏特的(5.6 %、9.2 cd/A 、10.0 lm/W)、3.0 伏特的(7.4 %、14.8 cd/A 、15.0 lm/W)和 3.1 伏特的(6.3 %、13.4 cd/A 、12.8 lm/W)，其單一摻雜元件 I 的效率就和先前離子過渡金屬錯合物為基準的單一摻雜白光 LEC 約略相同，而雙重摻雜元件 II 的效率卻高於單一摻雜元件 I 的兩倍多，且比現有文獻發表的白光 LEC 還要高[14][15][41][47][51]，由於雙重摻雜薄膜和單一摻雜薄膜的光激發光效率相差不是很大，但在元件發光效率卻有極大的差距，此種效率增益證實了 3 號錯合物的摻雜使載子濃度獲得更好的平衡，況且摻雜區間靠近 LEC 元件兩側的電極也確保了載子注入的平衡[6]~[56]。

單一摻雜薄膜內 1 號主體材料和 2 號客體材料的最低已填滿軌域(LUMO)相差 0.46 電子伏特，而兩個材料間的最高未填滿軌域(HOMO)則相差了 0.39 電子伏特，其中最低已填滿軌域能階落差大於最高未填滿軌域的能階差，此結果造成電子比電洞容易被捕捉，而電洞較電子容易在能

階上傳輸；相較於單一摻雜薄膜而言，雙重摻雜薄膜內的 2 號客體材料與 3 號客體材料間的最低已填滿軌域相差 0.39 電子伏特，大幅縮短 1 號主體材料和 2 號客體材料的最低已填滿軌域差距，使電子捕捉現象減少則電子與電洞有更好的平衡濃度，因而獲得較高元件效率。

元件效率及亮度達最大值後的衰減現象在固態 LEC 元件是常見的 [6]~[56]，此現象可能是由下列因素造成的：在元件電流達穩定值之前，載子的複合區會因電子和電洞的遷移率不一致而有可能往某一邊電極移動，而在電極和有機層界面存在者界面偶極，當激子在尚未發光前漂移至界面處時，其界面偶極就像電場一般的作用力將激子拆開成電子與電洞，將導致激子無法發光，另外元件的光波射入電極時也會產生表面電漿現象，使發光效率降低，再者 LEC 在固定電壓驅動下其發光材料會漸漸損壞且是無法恢復的，所以其亮度和效率也會隨時間漸漸衰弱[21]。

兩種白光 LEC 的最大亮度和點亮時間(達最大亮度所需時間)隨三種不同驅動電壓下的變化可用近似方程式呈現在圖 34，當元件在電壓驅動時，其主動層內會在 p 型摻雜區和 n 型摻雜區中間產生一個電化學界面，隨電壓增高其電化學界面的寬度會因摻雜區的擴張而縮短[23]，因此造成高電壓下會有較高的電流密度和亮度如圖 31，又由於元件 I 在同樣的電壓驅動下顯現出比元件 II 還要低的電流密度及元件效率，所以其最大亮度也比元件 II 的最大亮度還要低，而元件 I 是因 2 號客體材料其擁有較小的能階間隙如圖 25，且摻雜濃度高，載子捕捉現象更明顯，所以電流密度相對較低；圖 34 顯示出較高的電壓會有較快的元件反應，是因為高電壓下元件內形成會較強的電場，使離子遷移率上升，同時加速了摻雜界面的形成，造成有機層與電極的歐姆接觸越快形成，但是因為元件 I 有較嚴重的載子捕捉現象，所以隨電壓增高的情況下，元件反應速度皆比元件 II 來的慢；如圖 35 所示，若將元件生命期定為最高效率起至效率只剩最高效率一半所需之時間，可發現當驅動電壓升至 3.3 伏特時，兩種白光 LEC 的最高效率與生命期皆衰弱與多，此說明了越高的驅動電壓帶來越快的反應速度和越高的亮度都會犧牲掉元件的穩定性，其中是因為 LEC 內的電場與電流密度會隨驅動電壓上升而增加，加速了離子過渡金屬錯合物的多重氧化然後分解使 LEC 元件毀損[27]，再去比較元件 I 與元件 II 又可發現，因元件 I 的電流密度皆比元件 II 較低以至於元件毀損率會比元件 II 小；若驅動電壓太低則電激發光頻譜會是由較低效率的紅光客體為主導，所以兩

種白光 LEC 在 2.9 伏特驅動下皆顯示低弱的外部量子效率，為了使離子過渡金屬錯合物為材料的白光 LEC 元件能達到更好的生命期，其元件毀損的機制細節仍然有待釐清和更詳細的研究。



表 3、白光 LEC 的電激發光特性整理

Device ^a	Bias (V)	CIE (x, y) ^b	CRI ^b	t _{max} (min) ^c	L _{max} (cd/m ²) ^d	η _{ext, max} , η _{L, max} , η _{p, max} (% , cd/A, lm/W) ^e	t _{1/2} (min) ^f	CCT (K) ^b
I	2.9	(0.576, 0.382)	— ^g	397	0.2	(1.7, 1.7, 1.9)	1312 ^h	— ^g
	3.1	(0.391, 0.440)	83	95	3.7	(3.2, 5.4, 5.4)	227	4144
	3.3	(0.328, 0.423)	76	80	6.0	(3.2, 6.2, 5.9)	102	5640
II	2.9	(0.532, 0.444)	84	280	1.2	(5.6, 9.2, 10.0)	446 ^h	2116
	3.1	(0.365, 0.451)	75	60	11.5	(7.4, 14.8, 15.0)	120	4744
	3.3	(0.318, 0.427)	70	29	20.2	(6.3, 13.4, 12.8)	37	5933

^a 元件結構為 ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/emissive layer (200 nm)/Al (100 nm)，其中元件 I 的發光層內含 **1** (79.8 wt.%)、**2** (0.2 wt.%)和 BMIM⁺(PF₆⁻) (20 wt.%)，而元件 II 的發光層內含 **1** (79.85 wt.%)、**2** (0.05 wt.%)、**3** (0.1 wt.%)和 BMIM⁺(PF₆⁻) (20 wt.%)。 ^b 將以達到穩定的電激發光頻譜代入程式並計算得之。 ^c 元件達最大亮度所需之時間。 ^d 在固定驅動電壓下元件達其最大亮度的數值。 ^e 在固定驅動電壓下元件達其最大外部量子效率、電流效率和能量效率數值。 ^f 在固定驅動電壓下其元件從最大亮度衰退至最大亮度的一半所需之時間。 ^g 無法定義。 ^h 經由數據外插所得之。

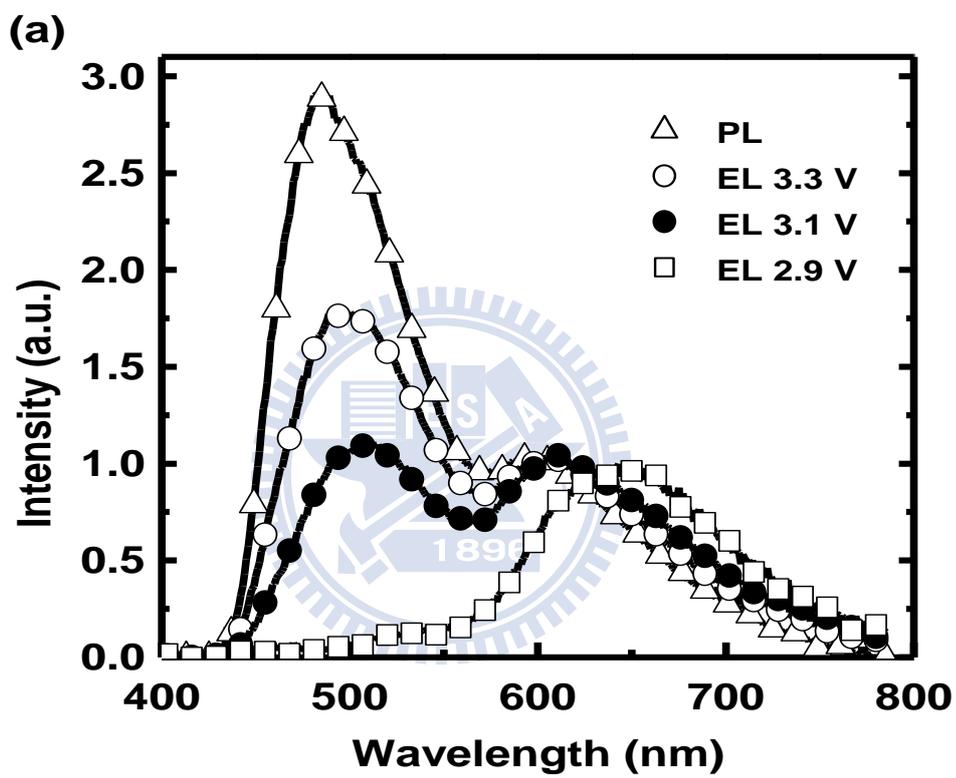


圖 23、(a)元件 I 在不同驅動電壓下的電激發光頻譜分別與其發光層之光激發光頻譜的比較圖

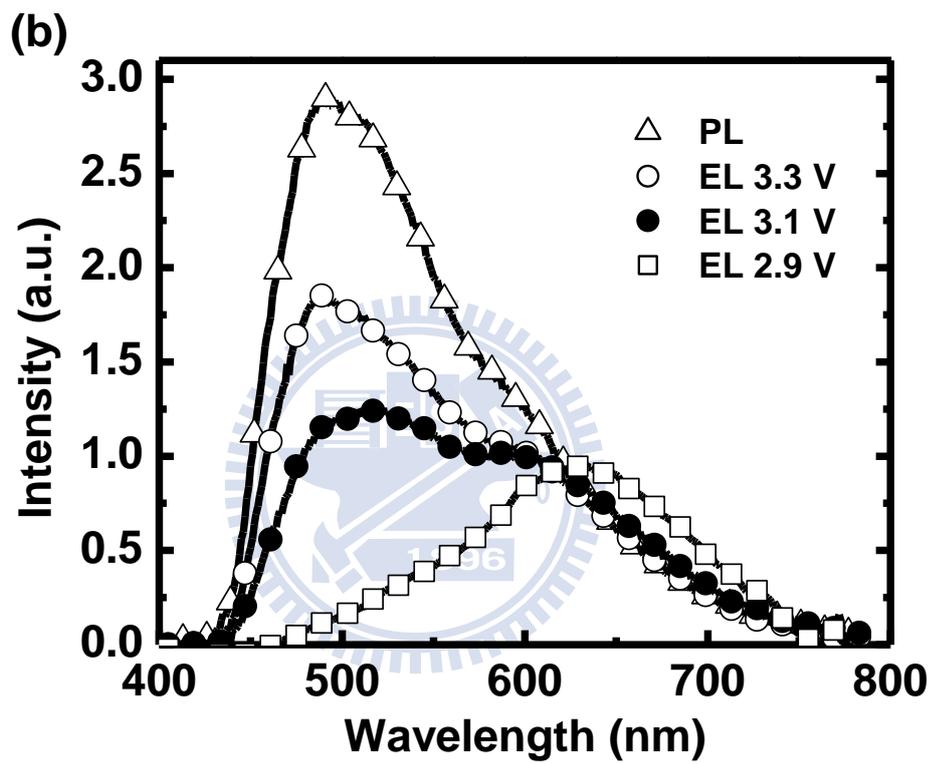


圖 24、(b)元件 II 在不同驅動電壓下的電激發光頻譜分別與其發光層之光激發光頻譜的比較圖

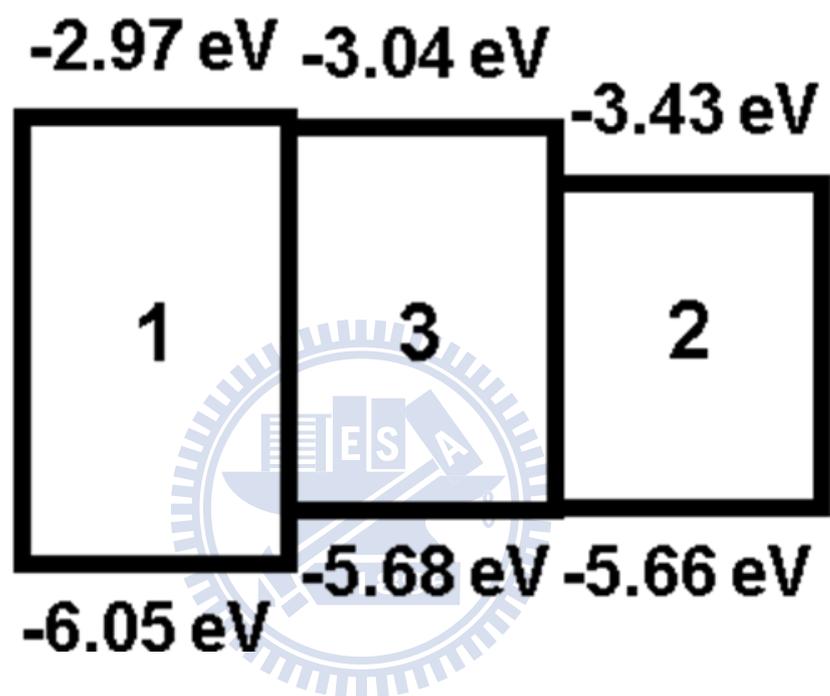


圖 25、主體材料 1 號以及客體材料 2 號與 3 號的分子能階對照圖

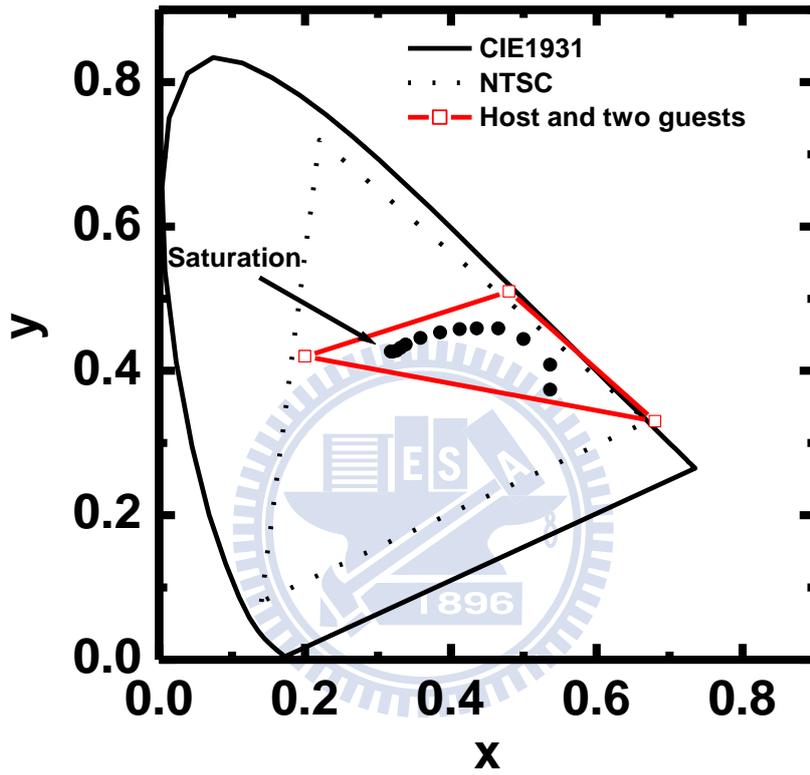


圖 26、雙重摻雜元件在 3.3V 驅動下的 CIE 變化圖

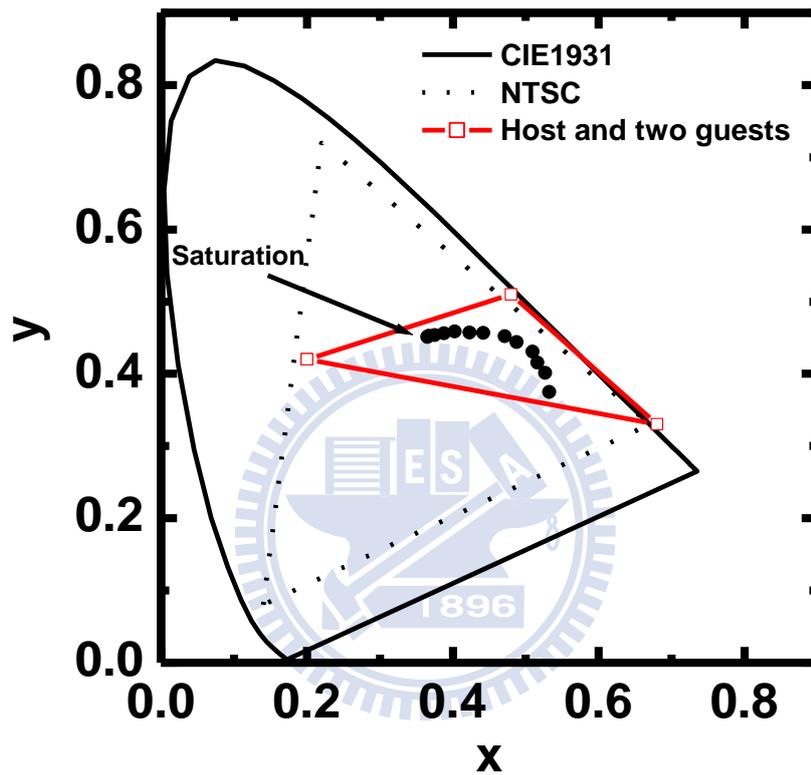


圖 27、雙重摻雜元件在 3.1V 驅動下的 CIE 變化圖

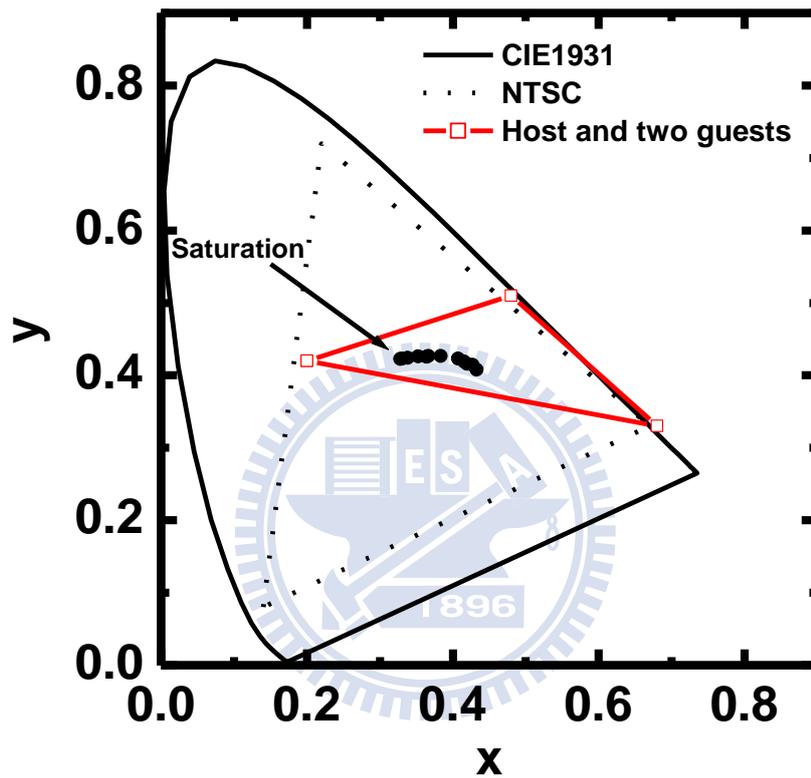


圖 28、單一摻雜元件在 3.3V 驅動下的 CIE 變化圖

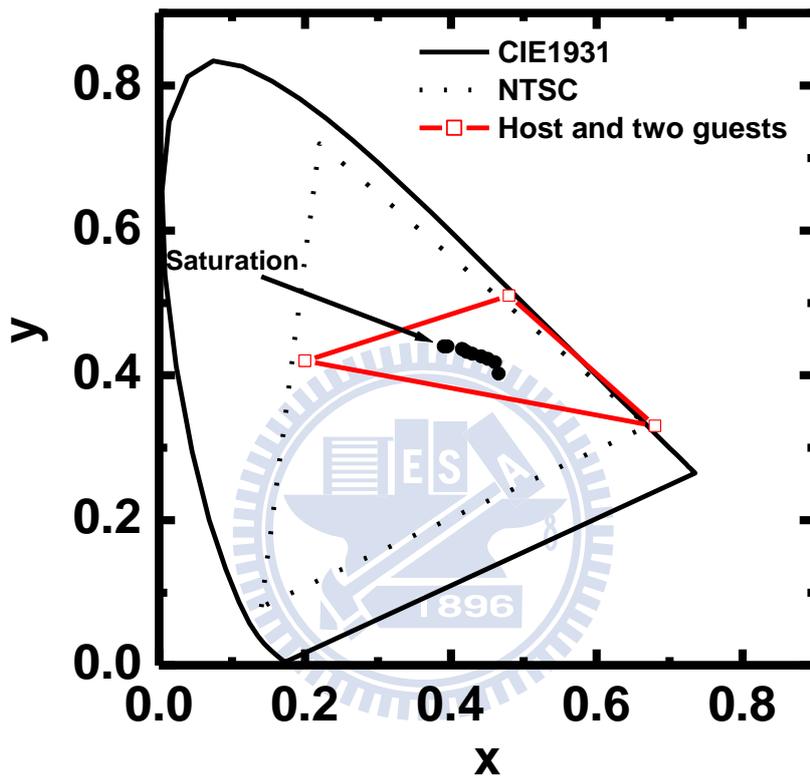


圖 29、單一摻雜元件在 3.1V 驅動下的 CIE 變化圖

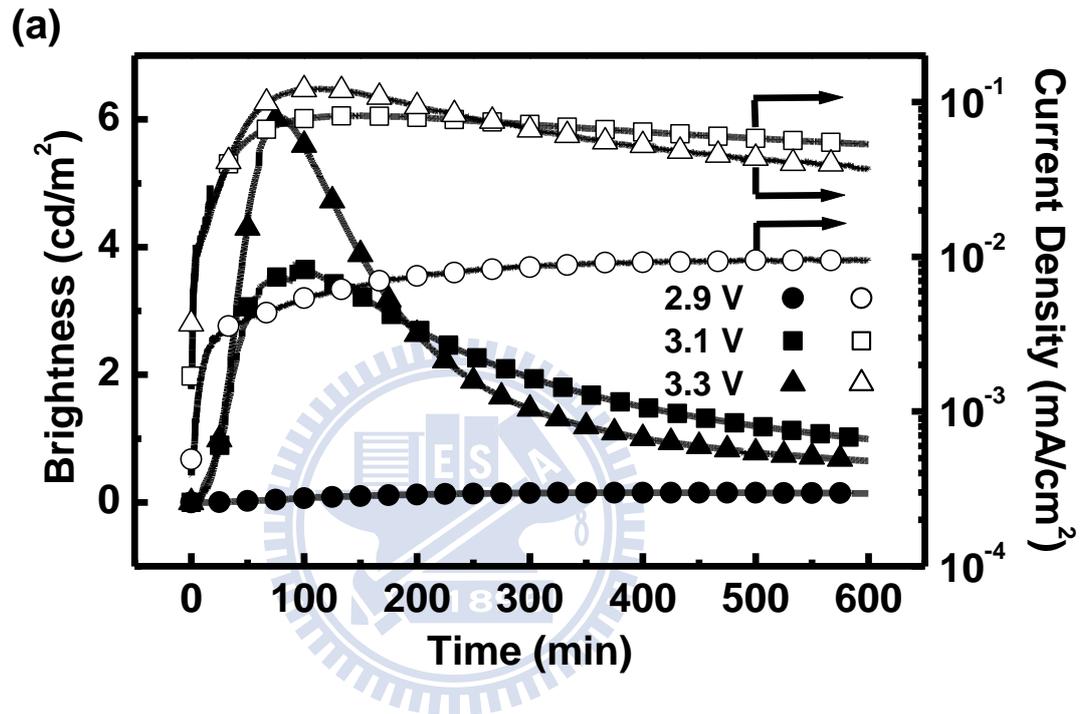


圖 30、(a)元件 I 在固動驅動電壓 2.9、3.1 和 3.3 伏特下的亮度(實心符號)及電流密度(空心符號)對時間的變化圖

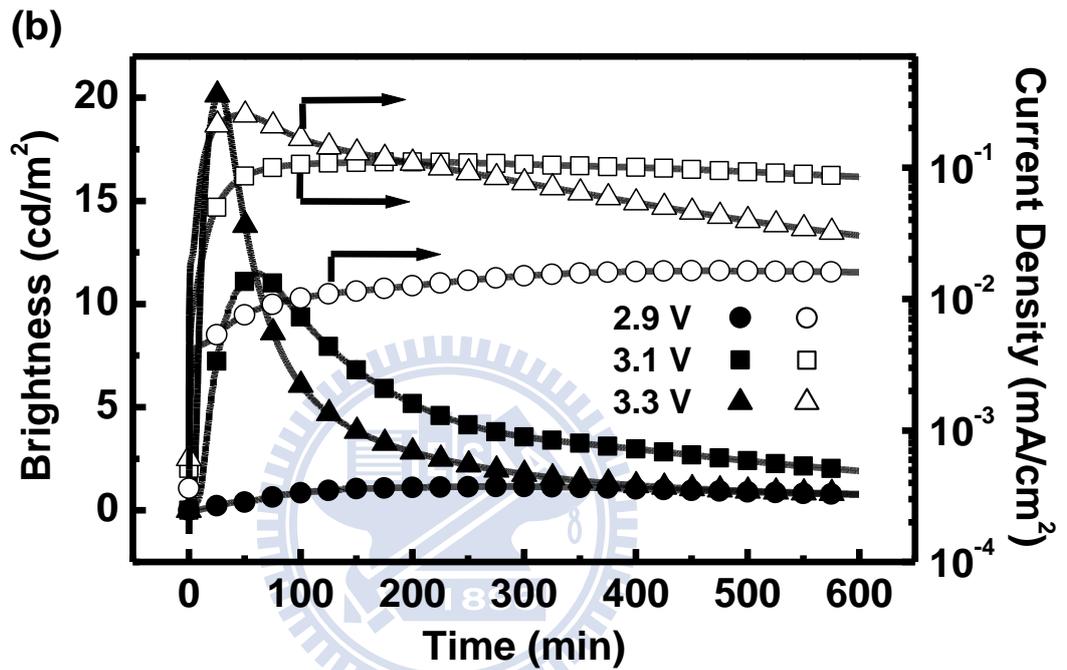


圖 31、(b)元件 II 在固動驅動電壓 2.9、3.1 和 3.3 伏特下的亮度(實心符號)及電流密度(空心符號)對時間的變化圖

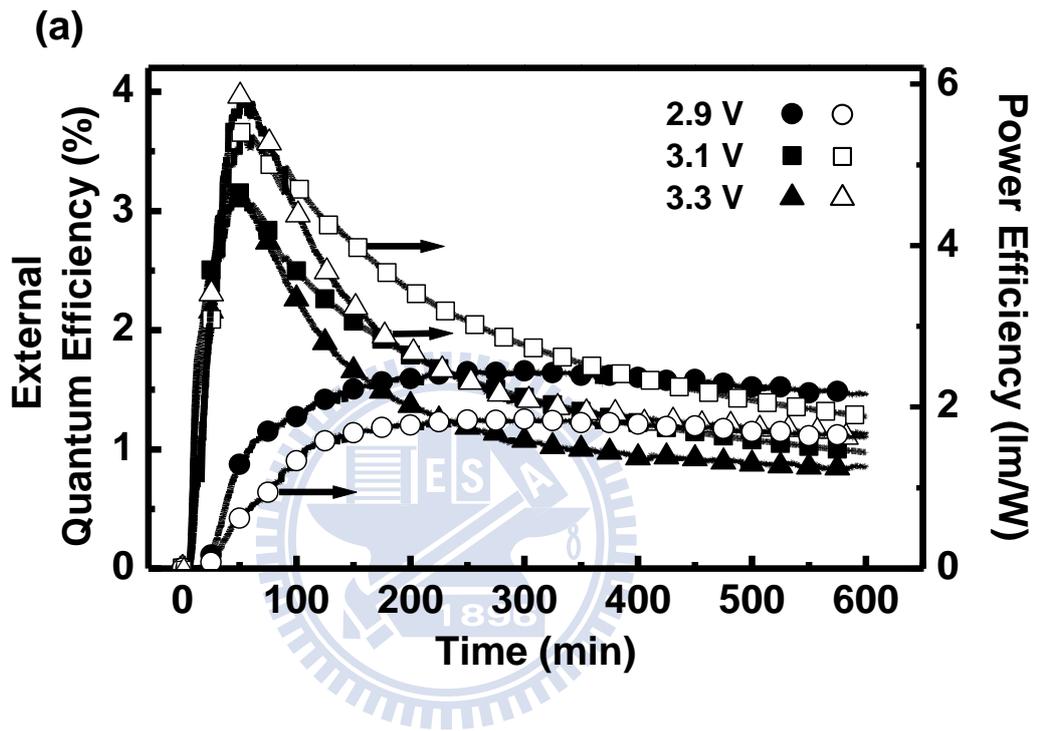


圖 32、(a)元件 I 在固動驅動電壓 2.9、3.1 和 3.3 伏特下的外部量子效率(實心符號)及能量效率(空心符號)對時間的變化圖

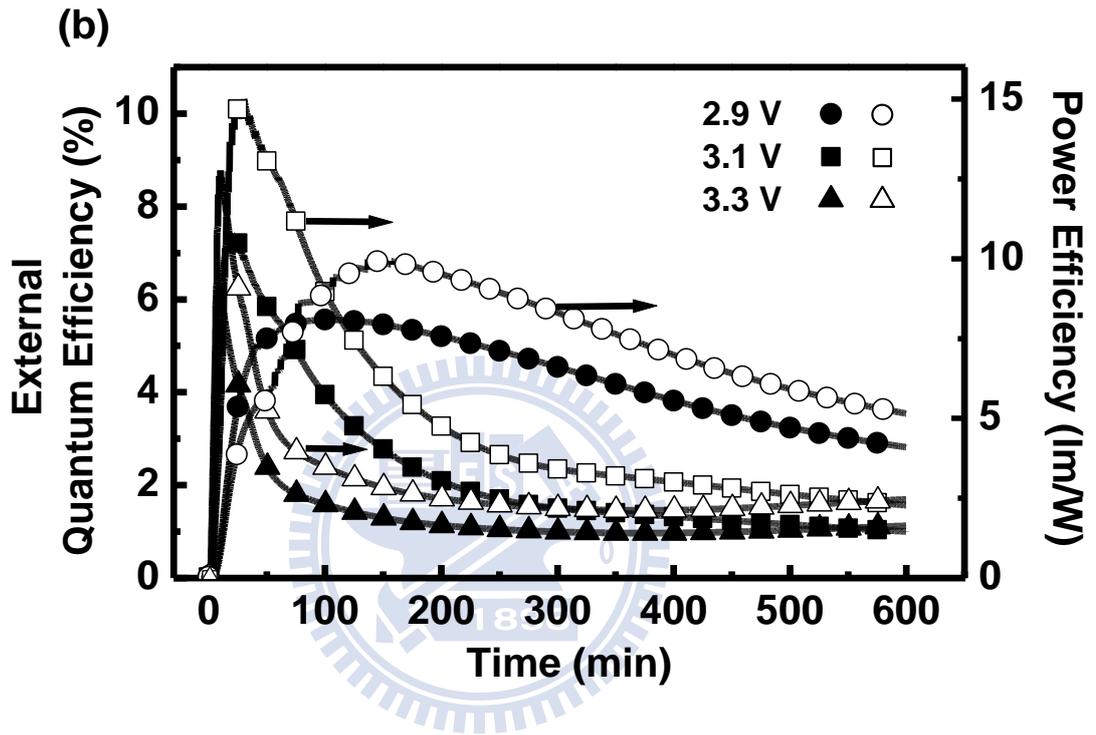


圖 33、(b)元件 II 在固動驅動電壓 2.9、3.1 和 3.3 伏特下的外部量子效率(實心符號)及能量效率(空心符號)對時間的變化圖

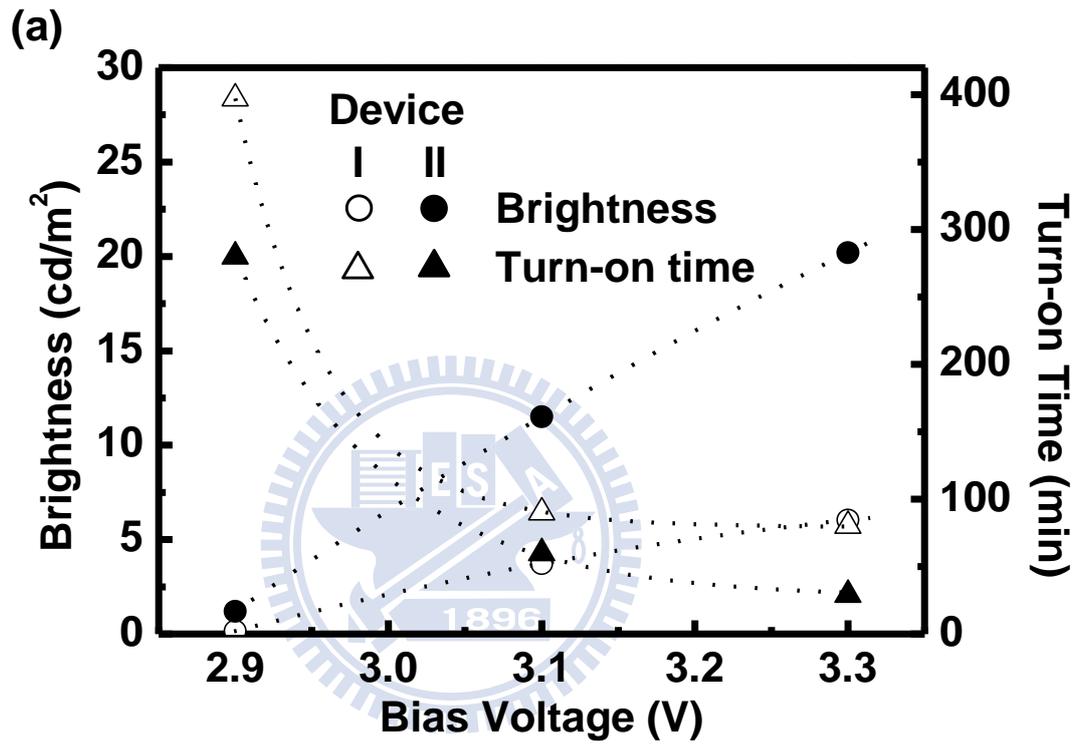


圖 34、(a)元件 I(空心符號)和元件 II(實心符號)與固動驅動電壓 2.9、3.1 和 3.3 伏特相依下的最大亮度(圓形符號)與點亮時間(三角形符號)

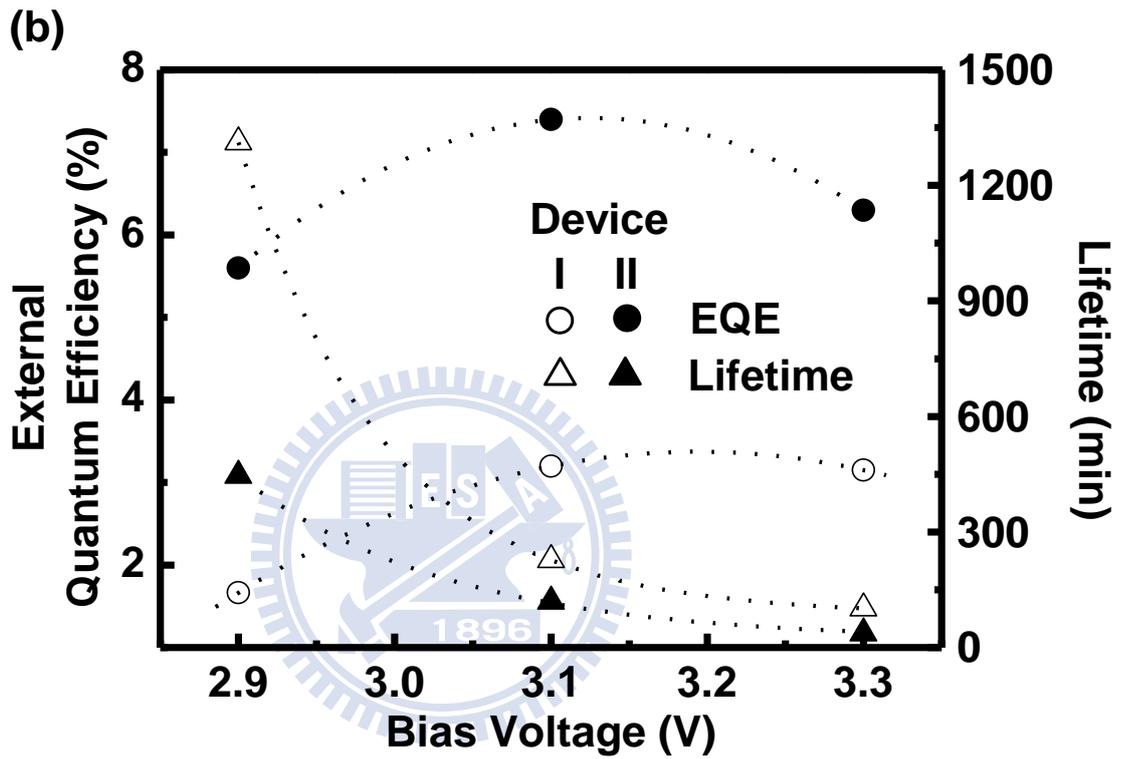


圖 35、(b)元件 I(空心符號)和元件 II(實心符號)與固動驅動電壓 2.9、3.1 和 3.3 伏特相依下的最大外部量子效率(圓形符號)與生命期(三角形符號)的變化圖

第四章 結論

本文提供了一種雙重摻雜的方式來達到高效率的固態白光 LEC 元件，發光層的材料上使用效率很好且發藍綠光的 $[\text{Ir}(\text{dfppz})_2(\text{dtb-bpy})]^+(\text{PF}_6^-)$ 作為主體，同時引出一高效率且發橘光的 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dasb})]^+(\text{PF}_6^-)$ 材料與發紅光的 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{biq})]^+(\text{PF}_6^-)$ 材料作為客體摻雜，從光激發光頻譜各方面的量測顯示出高效率，而且發橘光客體材料的發光頻譜因涵蓋了部份紅光波段，所以提高了在紅光波段的效率，同時也提升了整個白光主客體薄膜的光激發光量子產率，證實雙重摻雜的方法是具有提昇白光 LEC 效率的可行性。

本文使用雙重摻雜的白光 LEC 元件可達到最大外部量子產率 7.4 % 與最大能量效率 15 lm/W，這些效率數值高於目前所有文獻上同樣使用離子性過渡金屬錯合物製成的白光 LEC 元件，此一再表示雙重摻雜的方式是種達到高效率白光 LEC 元件非常可行的技術。

不管是單一摻雜或是雙重摻雜的白光 LEC 元件，其對於實際產品應用上皆有同樣的一些缺點，首先是 LEC 元件本身有點亮速度慢和生命週期短的不良特性，目前學術界已有滿多研究以改變元件材料或結構來針對點量速度或生命期作改善，再來是本文的白光元件的頻譜特性，其頻譜圖形在不同驅動電壓和不同時間點下皆不相同，如前章分析的結果指出，在高驅動電壓下為偏藍的白光，而低驅動電壓下則為偏紅的白光，且同一元件在起始驅動至量測結束的期間內頻譜變化也相當劇烈，因此對於一般固態白光產品在使用期間內是要維持固定光色的需求下，本文的白光元件仍有很大的改善空間；此外，若未來可使用波長更長且效率更高的紅光客體作摻雜，將能夠提高白光元件的 CRI 值、亮度以及效率的表現；從元件效率的計算式裡也可以發現，若藉由將出光面做表面處理等的程序以提高出光效率，可使得元件的亮度及效率有所提升，以上的改進都對未來產品應用上有更多的使用空間。

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 J. H. Burroughes, et al., "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", Nature, 347, 539, October 1990
- 4 C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, "Electroluminescence of doped organic thin film", Journal of Applied Physics, 65, 3610, January 1989
- 5 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
- 6 Q. Pei, et al., "Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells", Science, 269, 1086, August 1995
- 7 J. D. Slinker, et al., "Electroluminescent devices from ionic transition metal complexes", Journal of Materials Chemistry, 17, 2976, June 2007
- 8 J. Kido, et al., "White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly(N-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes", Applied Physics Letters, 64, 815, November 1993
- 9 B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, "White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting", Advanced Materials, 16, 1585, September 2004
- 10 X. Gong, et al., "Multilayer Polymer Light-Emitting Diodes: White-Light Emission with High Efficiency", Advanced Materials, 17, 2053, September 2005
- 11 J. Huang, et al., "Achieving High-Efficiency Polymer White-Light-Emitting Devices", Advanced Materials, 18, 114, January 2006
- 12 C. W. Tang, S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", Applied Physics Letters, 51, 913, July 1987
- 13 J. H. Burroughes, et al., "Light-emitting diodes based on conjugated

- polymer", Nature, 347, 539, October 1990
- 14 Y. Yang, Q. Pei, "Efficient blue-green and white light-emitting electrochemical cells based on poly[9,9-bis(3,6-dioxaheptyl)-fluorene-2,7-diyl]", Journal of Applied Physics, 81, 3294, December 1996
 - 15 M. Sun, et al., "A Fluorene–Oxadiazole Copolymer for White Light-Emitting Electrochemical Cells", Macromolecules, 43, 1714, January 2010
 - 16 J.-K. Lee, et al., "Thin film light emitting devices from an electroluminescent ruthenium complex", Applied Physics Letters, 69, 1686, July 1996
 - 17 C. H. Lyons, E. D. Abbas, J.-K. Lee, M. F. Rubner, "Solid-State Light-Emitting Devices Based on the Trischelated Ruthenium(II) Complex. 1. Thin Film Blends with Poly(ethylene oxide)", Journal of the American Chemical Society, 120, 12100, November 1998
 - 18 F. G. Gao, A. J. Bard, "Solid-State Organic Light-Emitting Diodes Based on Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Complexes", Journal of the American Chemical Society, 122, 7426, July 2000
 - 19 H. Rudmann, M. F. Rubner, "Single layer light-emitting devices with high efficiency and long lifetime based on tris(2,2' bipyridyl) ruthenium(II) hexafluorophosphate", Journal of Applied Physics, 90, 4338, August 2001
 - 20 H. Rudmann, S. Shimada, M. F. Rubner, "Solid-State Light-Emitting Devices Based on the Tris-Chelated Ruthenium(II) Complex. 4. High-Efficiency Light-Emitting Devices Based on Derivatives of the Tris(2,2'-bipyridyl) Ruthenium(II) Complex", Journal of the American Chemical Society, 124, 4918, April 2002
 - 21 G. Kalyuzhny, et al., "Stability of Thin-Film Solid-State Electroluminescent Devices Based on Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) Complexes", Journal of the American Chemical Society, 125, 6272, April 2003

- 22 J. D. Slinker, et al., "Solid-state electroluminescent device based on transition metal complexes", Chemical Communications, 2392, July 2003
- 23 H. Rudmann, S. Shimada, M. F. Rubner, "Operational mechanism of light-emitting devices based on Ru(II) complexes: Evidence for electrochemical junction formation", Journal of Applied Physics, 94, 115, April 2003
- 24 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
- 25 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
- 26 J. D. Slinker, "Green electroluminescence from an ionic iridium complex", Applied Physics Letters, 86, 173506, April 2005
- 27 S. T. Parker, et al., "Improved Turn-on Times of Iridium Electroluminescent Devices by Use of Ionic Liquids", Chemistry of Materials, 17, 3187, June 2005
- 28 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
- 29 A. B. Tamayo, et al., "Cationic Bis-cyclometalated Iridium(III) Diimine Complexes and Their Use in Efficient Blue, Green, and Red Electroluminescent Devices", Inorganic Chemistry, 44, 8723, November 2005
- 30 N. Armaroli, et al., "Highly Luminescent Cu^I Complexes for Light-Emitting Electrochemical Cells", Advanced Materials, 18, 1313, May 2006
- 31 H. J. Bolink, et al., "Efficient and Stable Solid-State Light-Emitting Electrochemical Cell Using Tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)ruthenium(II)

- Hexafluorophosphate", Journal of the American Chemical Society, 128, 46, December 2005
- 32 H. J. Bolink, et al., "Stable Single-Layer Light-Emitting Electrochemical Cell Using 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline-bis(2-phenylpyridine)iridium(III) Hexafluorophosphate", Journal of the American Chemical Society, 128, 14786, October 2006
- 33 Q. Zhang, et al., "Highly Efficient Electroluminescence from Green-Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Cu^I Complexes", Advanced Functional Materials, 16, 1203, May 2006
- 34 Md. K. Nazeeruddin, et al., "Efficient Green-Blue-Light-Emitting Cationic Iridium Complex for Light-Emitting Electrochemical Cells", Inorganic Chemistry, 45, 9245, October 2006
- 35 H. J. Bolink, et al., "Green Light-Emitting Solid-State Electrochemical Cell Obtained from a Homoleptic Iridium(III) Complex Containing Ionically Charged Ligands", Chemistry of Materials, 18, 2778, May 2006
- 36 H.-C. Su, et al., "Highly Efficient Orange and Green Solid-State Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Cationic Ir(III) Complexes with Enhanced Steric Hindrance", Advanced Functional Materials, 17, 1019, April 2007
- 37 H.-C. Su, et al., "Efficient solid-state host-guest light-emitting electrochemical cells based on cationic transition metal complexes", Applied Physics Letters, 89, 261118, December 2006
- 38 J. D. Slinker, et al., "Electroluminescent devices from ionic transition metal complexes", Journal Materials Chemistry, 17, 2976, 2007
- 39 L. He, et al., "Blue-Emitting Cationic Iridium Complexes with 2-(1*H*-Pyrazol-1-yl)pyridine as the Ancillary Ligand for Efficient Light-Emitting Electrochemical Cells", Advanced Functional Materials, 18, 2123, July 2008
- 40 E. Zysman-Colman, et al., "Improved Turn-On Times of Light-Emitting

- Electrochemical Cell", Chemistry of Materials, 20, 388, December 2008
- 41 H.-C. Su, et al., "Solid-State White Light-Emitting Electrochemical Cells Using Iridium-Based Cationic Transition Metal Complexes", Journal of American Chemical Society, 130, 3413, February 2008.
- 42 S. Graber, et al., "A supramolecularly-caged ionic iridium(III) complex yielding bright and very stable solid-state light-emitting electrochemical cells", Journal of American Chemical Society, 130, 14944, October 2008
- 43 H. J. Bolink, et al., "Long-Living Light-Emitting Electrochemical Cells – Control through Supramolecular Interactions", Advanced Materials, 20, 3910, October 2008
- 44 H. J. Bolink, et al., "Near-Quantitative Internal Quantum Efficiency in a Light-Emitting Electrochemical Cells" , Inorganic Chemistry, 47, 9149, September 2008
- 45 H.-C. Su, et al., "Decreased Turn-On Times of Single-Component Light-Emitting Electrochemical Cells by Tethering an Ionic Iridium Complex with Imidazolium Moieties", Chemistry an Asian Journal, 3, 1922, November 2008.
- 46 T.-H. Kwon, et al., "New Approach Toward Fast Response Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Neutral Iridium Complexes via Cation Transport", Advanced Functional Materials, 19, 711, March 2009
- 47 L. He, et al., "Toward Highly Efficient Solid-State White Light-Emitting Electrochemical Cells: Blue-Green to Red Emitting Cationic Iridium Complexes with Imidazole-Type Ancillary Ligands", Advanced Functional Materials, 19, 2950, September 2009
- 48 C. Rothe, et al., "Ionic Iridium(III) Complexes with Bulky Side Groups for Use in Light Emitting Cells: Reduction of Concentration Quenching", Advanced Functional Materials, 19, 2038, July 2009
- 49 R. D. Costa, et al., "Archetype Cationic Iridium Complexes and Their Use in Solid-State Light-Emitting Electrochemical Cells", Advanced Functional

- Materials, 19, 3456, 2009
- 50 R. D. Costa, et al., "Two are not always better than one: ligand optimisation for long-living light-emitting electrochemical cells", Chemical Communications, 2009, 2009
- 51 L. He, et al., "Highly Efficient Blue-Green and White Light-Emitting Electrochemical Cells Based on a Cationic Iridium Complex with a Bulky Side Group", Chemistry of Materials, 22, 3535, May 2010
- 52 R. D. Costa, et al., "Intramolecular pi-stacking in a phenylpyrazole-based iridium complex and its use in light-emitting electrochemical cells", Journal of American Chemical Society, 132, 5978, May 2010
- 53 R. D. Costa, et al., "Efficient and Long-Living Light-Emitting Electrochemical Cells", Advanced Functional Materials, 20, 1511, May 2010
- 54 M. Mydlak, et al., "Positively Charged Iridium(III) Triazole Derivatives as Blue Emitters for Light-Emitting Electrochemical Cells", Advanced Functional Materials, 20, 1812, June 2010
- 55 H.-C. Su, et al., "Solid-state light-emitting electrochemical cells employing phosphor-sensitized fluorescence", Journal Materials Chemistry, 20, 5521, 2010
- 56 C.-H. Yang, et al., "Iridium metal complexes containing N-heterocyclic carbene ligands for blue-light-emitting electrochemical cells", Inorganic Chemistry, 49, 9891, November 2010
- 57 J. C. deMello, "Organic electronics: What's in a name? ", Nature Materials, 6, 796, November 2007
- 58 C. Yumusak, N. S. Sariciftci, "Organic electrochemical light emitting field effect transistors", Applied physics letters, 97, 033302, June 2010
- 59 S. 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
- 60 Colorimetry, Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), Paris, 1986.

- 61 Method of Measuring and Specifying Colour Rendering Properties of Light Sources, Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), Paris, 1974.
- 62 G. Wyszecki, and W. S. Stiles, Color Science - Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae, Wiley-Interscience, New York, 2nd edn, 2000.

