

激基复合物调控的低启亮 TTA 上转换 OLEDs 的激子动力学分析及其机制探讨

姜炳春¹, 潘侃佳¹, 代岩峰^{2*}, 马东阁²

(1. 广东科技学院 机电工程学院, 广东 东莞 523083;

2. 华南理工大学 高分子光电材料与器件研究所, 发光材料与器件全国重点实验室, 广东 广州 510641)

摘要: 用三线态-三线态湮灭(Triplet-triplet annihilation, TTA)上转换发光材料可以制备超低电压有机发光二极管(Organic light-emitting diodes, OLEDs), 为高功率效率 OLEDs 的实现提供了可能, 然而这类器件的工作机制仍有待进一步研究。本文制备了 Rubrene/C70 橙光和 m-MTDATA/PIAnCN 蓝光 OLEDs, 并对它们的电致发光(Electroluminescence, EL)性能进行了研究。可以看到, 两个器件都实现了超低启亮电压, 橙光器件的启亮电压达到 1 V, 蓝光器件的启亮电压低至 2 V。实验研究表明, 由于两个有机层之间大的势垒, 在 EL 过程中首先在界面处形成激基复合物(Exciplex), 随后将激子能量传递给 Rubrene 和 PIAnCN 的三线态能级, 最终导致两个分子的 TTA 上转换发光。这一 EL 过程可以从不同电流密度的亮度非线性关系得到实验验证, 在低电流密度下, 亮度与电流密度的二次方成正比; 而在高电流密度下, 亮度随着电流密度的增大而线性增大。通过激子动力学模型的建立, 进一步证明了这一 EL 过程, 为低启亮 TTA 上转换 OLEDs 的机制探讨提供了物理依据。

关键词: 低启亮; 有机发光二极管; 三线态-三线态湮灭上转换; 激基复合物

中图分类号: O644

文献标识码:

DOI: 10. 37188/CJL. 20260077

CSTR: 32170. 14. CJL. 20260077

Exciton dynamics analysis and mechanism exploration of low-turn-on TTA up-conversion OLEDs regulated by exciplexes

Jiang Bingchun¹, Pan Kanjia¹, Dai Yanfeng^{2*}, Ma Dongge²

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Guangdong University of Science and Technology, Dongguan 523083, China;

2. State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, Institute of Polymer Photoelectric Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

* Corresponding Author, E-mail: msyfdai@scut.edu.cn

Abstract: Ultra-low voltage organic light-emitting diodes (OLEDs) can be fabricated using triplet triplet annihilation (TTA) up-conversion organic luminescent materials, which provides the possibility for the realization of high-power efficiency OLEDs. However, the working mechanism of such devices still needs further research. In this paper, we fabricated Rubrene/C70 orange and m-MTDATA/PIAnCN blue OLEDs, and studied their electroluminescence (EL) performances. It can be seen that both devices have achieved ultra-low turn-on voltages, with the orange device reaching a turn-on voltage of 1 V and the blue device as low as 2 V. Experimental studies have shown that due to the large barrier between the two organic layers, an Exciplex is first formed at the interface during the EL processes. Subsequently, the exciton energy is transferred to the triplet levels of Rubrene and PIAnCN, ultimately leading to TTA up-conversion emission of the two molecules. The EL processes can be experimentally verified from the non-linear relationship between luminance and current density at different current densities, i. e. at low current densities, luminance is proportional to the square of the current density; while at high current densities, luminance in-

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 广东省重点建设学科科研能力提升项目 (2024ZDJS070)

Supported by Guangdong Provincial Key Construction Discipline Scientific Research Capability Enhancement Project (2024ZD-JS070)

creases linearly with the increase in current density. By establishing an exciton dynamics model, the EL process is further proven, providing a physical basis for exploring the mechanism of low-turn-on TTA up-conversion OLEDs.

Keywords: Low-turn-on; Organic light-emitting diodes; Triplet-triplet annihilation up-conversion; Exciplex

1 引 言

自 1987 年邓青云等人首次以 8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 为发光材料制备出低驱动电压有机发光二极管 (Organic light-emitting diodes, OLEDs) 以来^[1], OLEDs 得到了广泛的研究, 并成为新一代显示与照明技术^[2-6]。为了降低功率损耗, 改善器件稳定性, 需要 OLEDs 在低的工作电压下工作^[7], 而 OLEDs 的工作电压通常与有机发光分子的传输带隙有关, 即有机发光分子的最低未占据分子轨道 (Lowest unoccupied molecular orbitals, LUMO) 和最高占据分子轨道 (Highest occupied molecular orbitals, HOMO) 之差^[8]。这也意味着, OLEDs 必须在高于这个能量差的工作电压下才能启亮, 带隙越宽, 开启电压越大, 尤其对于宽带隙蓝光 OLEDs, 其开启电压通常比较大, 给器件带来了稳定性问题。因此, 如何降低 OLEDs 的启亮电压成为该领域一个重要的研究课题^[7]。

大量的实验已经表明, 用具有三线态-三线态湮灭 (Triplet-Triplet Annihilation, TTA) 上转换特性的有机发光材料可以用来制备超低电压 OLEDs^[9-18]。TTA 上转换过程是将两个低能量的三线态激子上转换生成一个高能量的单线态激子的过程, 当单线态激子能量低于两倍三线态激子能量时, TTA 上转换过程更易发生。显然, TTA 上转换过程可以将激子的能量提高为原来的两倍, 一种典型的非线性发光过程, 是克服线性 OLEDs 工作电压的热力学限制的一个可行途径^[12, 19], 这样就可以用低于发光材料带隙能量的电压去驱动 OLEDs, 从而降低器件的工作电压。

2007 年, 在 rubrene/ C_{60} 太阳能电池的基础上发现了低启亮电压的 OLEDs, 并把其低启亮的来源归结于 TTA 上转换效应^[20]。在 TTA 上转换 OLEDs 研究中, 其低启亮电压的一个解释是^[21, 22], 首先在两个有机分子层界面处形成激基复合物, 然后激基复合物的三线态激子能量通过 Dexter 能量传递给 TTA 上转换有机发光分子的三线态能级上, 使其形成 $(\text{TT})^*$ 激发态, 之后再把激子能量传递给激发单线态并辐射发光。另一种解释是

载流子直接注入到 TTA 上转换有机发光分子上的三线态能级上, 之后形成 TTA 上转换发光^[12, 23], 其优点是可以避免 S_1 的淬灭通道, 使器件在表现低启亮电压的同时, 还可以实现更高的效率。在 TTA 上转换 OLEDs 中, 单线态激子与三线态激子都会随着电荷的注入生成。在稳态的 EL 测试中, 直接复合生成的单线态激子与通过 TTA 上转换生成的单线态激子发出的荧光都会被探测。在瞬态电致发光 (Transient electroluminescence, TREL) 测试中, 直接复合生成的单线态激子在关掉脉冲信号后会迅速衰减, 而由于三线态激子的长寿命, TREL 信号的拖尾部分均可以视为 TTA 上转换贡献^[24]。由于 TTA 上转换发光的非线性性质, 其研究在光物理与器件物理中都很重要。因为 TTA 上转换是两个三线态激子相互作用过程, 故会呈现出双分子反应的行为, 使其在稳态与瞬态情况下表现出非线性的性质, 这也是用来鉴别 TTA 上转换的一种有效方法^[24]。因此, 为了更好地探究 TTA 上转换 OLEDs 中的发光机制, 需要对 TTA 上转换的动力学过程做深入的研究^[25-27]。

本文对 Rubrene/ C_{70} 橙光和 m-MTDATA/PIAnCN 蓝光 TTA 上转换 OLEDs 的 EL 特性进行了研究, 并建立了相应的激子动力学模型, 亮度和电流密度之间呈现了很好的非线性特征。在低电流密度下, 亮度与电流密度的二次方成正比; 而在高电流密度下, 亮度随着电流密度的增加而线性增大。理论和实验表明, 两个器件的 EL 首先是在 Rubrene 与 C_{70} 和 m-MTDATA 与 PIAnCN 有机分子层之间形成激基复合物 (Exciplex), 然后 exciplex 中的激子能量传递到 Rubrene 和 PIAnCN 的三线态能级上, 使其发生 TTA 上转换, 形成 $(\text{TT})^*$ 激发态, 之后再把 $(\text{TT})^*$ 的能量传递到它们的激发单线态能级上, 最终导致荧光发光, 很好地揭示了 TTA 上转换 OLEDs 低启亮电压的物理来源。

2 实验部分

所有器件都是制备在以氧化铟锡 (Indium tin oxide, ITO, 厚度: 180 nm, 方块电阻: $10 \Omega/\square$) 为阳极的玻璃基板上。清洗和氧等离子体处理后的

ITO 玻璃基板正面朝下传入真空蒸镀室, 抽真空至小于 10^{-5} Pa 真空度, 之后开始蒸镀制备器件, 依次蒸镀有机分子层和金属层, 蒸镀速率和厚度通过频率计数器进行监测。制备的橙光器件的结构为: ITO/HAT-CN (15 nm)/Rubrene (40 nm)/C70 (20 nm)/BPhen (10 nm)/LiF (1 nm)/Al (150 nm); 蓝光器件的结构为: ITO/HAT-CN (15 nm)/m-MTDATA (40 nm)/PIAnCN (20 nm)/Bphen (15 nm)/LiF (1 nm)/Al (150 nm), 其中 Rubrene 和 PIAnCN 具有 TTA 上转换发光特性, C70 为一种具有电子传输特性的材料, m-MTDATA 为具有空穴传输特性的材料, HAT-CN 为空穴注入层, Bphen 为电子传输层。HAT-CN 的蒸镀速率控制在 $0.2-0.5 \text{ \AA}$ 之间, LiF

的蒸镀速率控制在 $0.01-0.02 \text{ \AA}$ 之间, 其它有机层的蒸镀速率控制在 $0.1-0.2 \text{ \AA/s}$ 之间, 金属 Al 的蒸镀速率在 $5-10 \text{ \AA/s}$ 之间。金属电极与 ITO 的交叉部分为发光区, 面积为 $2 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 。橙光和蓝光 TTA 上转换 OLEDs 的器件结构分别如图 1(a) 和 (b) 所示, 实验所使用的有机材料的分子结构如图 1(c) 给出。

器件的电流密度-亮度-电压 (Current density-luminance-voltage, J-L-V) 特性由通过计算机控制的 Keithley 2400 Sourcemeter 电源以及 LS-110 亮度记录, EL 光谱是由 PR650 SpectraScan Photometer 测量。所有器件的测量均是在大气环境下进行的。

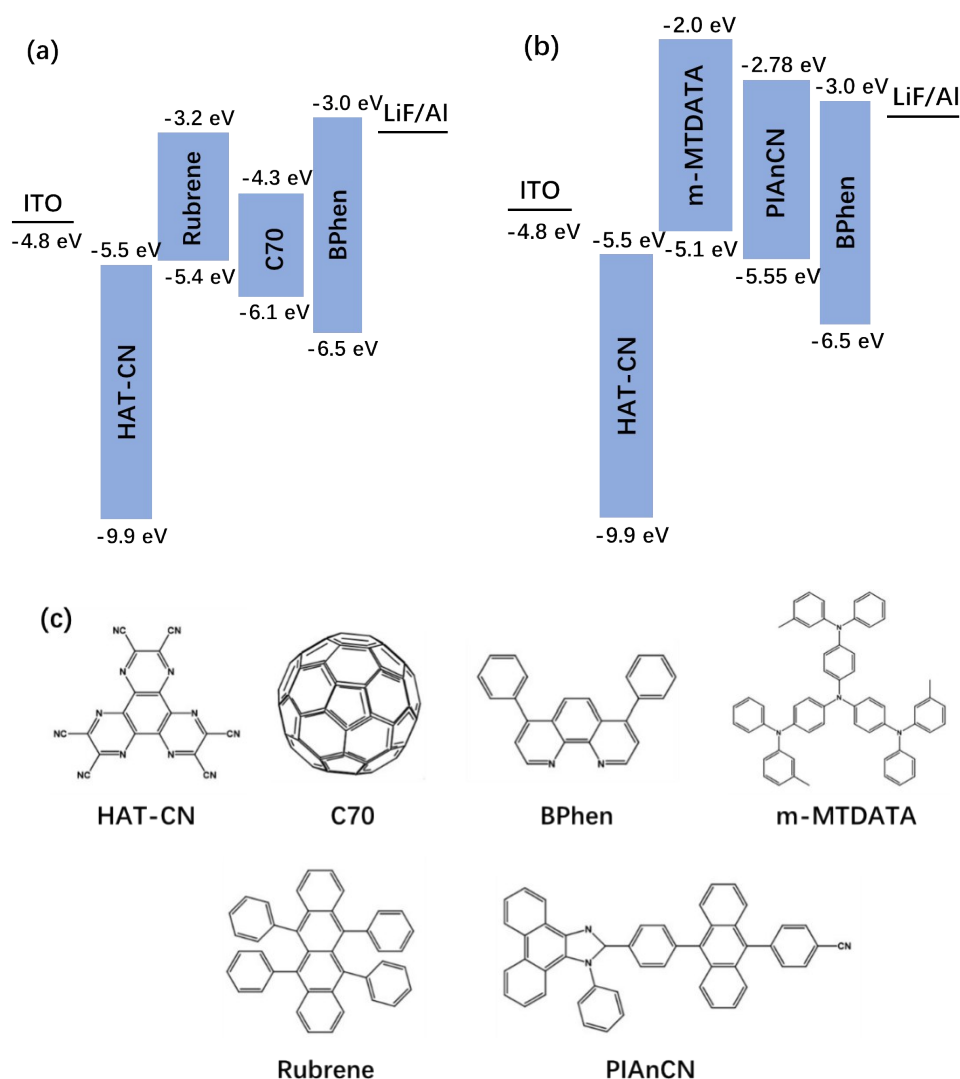


图 1 橙光(a)与蓝光(b) TTA 上转换 OLED 器件结构示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of device structures for (a) orange and (b) blue TTA up-conversion OLEDs. (c) Molecular structures of the used organic materials.

3 结果与讨论

3.1 低启亮橙光 TTA 上转换 OLEDs

在橙光 OLEDs 中,所选发光材料 Rubrene 是一种 TTA 上转换材料,其激发单线态能级 S_1 为 2.23 eV,略低于激发三线态能级 $T_1=1.14$ eV 的两倍,在能量上使得 TTA 上转换在 Rubrene 中容易发生。从图 1(a) 器件的能级可以看到,具有较低 LUMO 能级的电子传输材料 C70,由于与 Rubrene 的 LUMO 有较大的能级差,它们之间非常容易形成激基复合物^[8,19],并且对于 Rubrene/C70 激基复合物为发光层的器件,其开启电压取决于 Rubrene 的 HOMO 与 C70 的 LUMO 之间的能级差,显然该器件应该具有低的启亮电压。图 2(a) 给出了橙光 OLEDs 的电流密度-亮度-电压特性 ($J-L-V$) 曲线。可以看到,该器件显示了超低的启亮电压,其启亮电压低至 1 V (1 cd/m² 亮度),远低于 Rubrene 的带隙 2.2 eV 所需要的电压,实现了带隙的半电压。为了进一步证明橙光器件低启亮的来源,图 2(b) 和 (c) 分别给出了器件在 0.9 V 低电压下的 EL 光谱,以及在 4 V 和 5 V 电压下的近红外区 EL 光谱。

低电压的橙色 EL 显然来源于 Rubrene 的发射,而高电压的 900 nm 近红外 EL 与 Rubrene 和 C70 之间形成的激基复合物发射相一致。如此可以推断出橙光 OLEDs 的 EL 过程为:电子与空穴分别从阴极与阳极注入,在传输至 Rubrene 与 C70 的界面处时,由于界面处较大的势垒,C70 的 LUMO 上的电子与 Rubrene 的 HOMO 上的空穴首先在界面处形成激基复合物,并随后将其激子能量传递给 Rubrene 的三线态能级,从而形成 TTA 上转换,并最终导致 Rubrene 的橙光荧光发射。除了 TTA 的橙光发射,部分激子也会在激基复合物上辐射发光,导致 900 nm 处的近红外发射。

图 2(d) 给出了橙光器件的亮度-电流密度 ($L-J$) 特性在双对数下的曲线。可以看到,亮度随着电流密度的增加而增大,并表现出两个不同斜率的区域。在低电流密度下,其斜率为 1.80,近似等于 2;在高电流密度下,其斜率为 0.86,近似等于 1,呈现了很好的非线性特征,这与 TTA 上转换发光的超线性特性完全一致^[19]。这也进一步证明了 Rubrene/C70 橙光 OLEDs 的低启亮是由于激基复合物的形成和 TTA 上转换发光的结果。

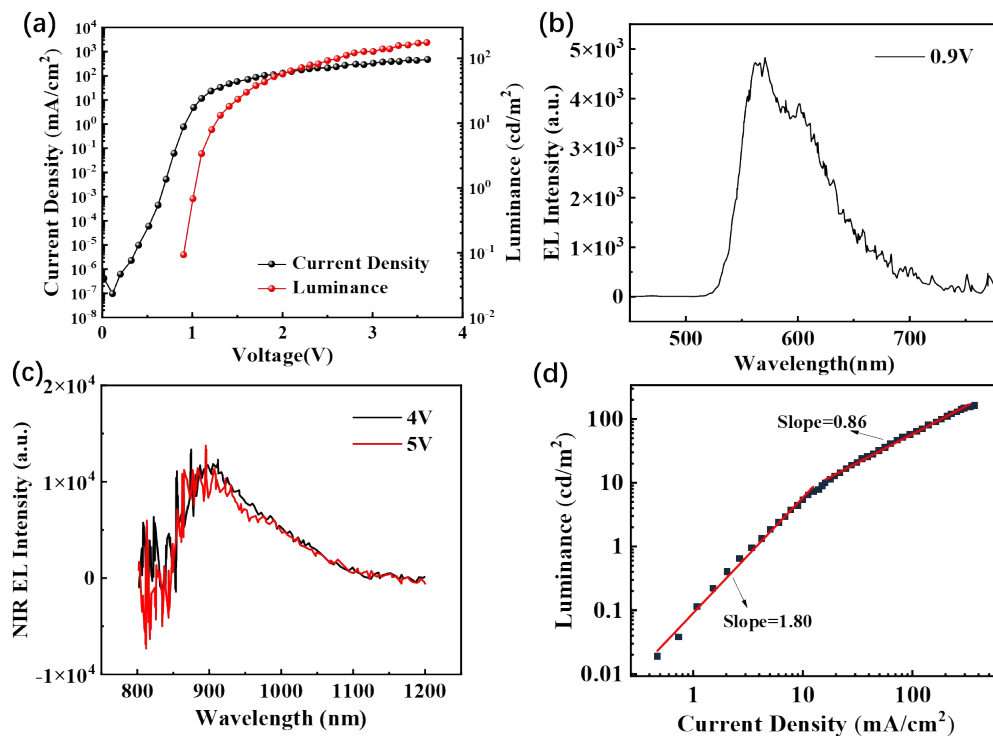


图 2 低开启电压橙光 TTA 上转换 OLED 的电致发光特性。(a) 电流密度 - 亮度 - 电压特性, (b) 0.9 V 电压下的电致发光光谱, (c) 4 V 和 5 V 电压下的电致发光光谱, (d) 亮度 - 电流密度特性。

Fig. 2 EL characteristics of low-turn-on orange TTA up-conversion OLEDs. (a) $J-L-V$ characteristics, (b) EL spectrum at 0.9 V voltage, (c) EL spectra at 4 V and 5 V voltages, and (d) $L-J$ characteristic.

3.2 低启亮蓝光 TTA 上转换 OLEDs

在实际应用中,如何降低蓝光 OLEDs 的启亮电压更加重要。因此,希望通过蓝光 TTA 上转换材料来实现低于带隙的超低启亮电压蓝光 OLEDs。这里我们选用发蓝光的蒽类材料 PIANCN 为研究对象,已报道 PIANCN 具有 TTA 上转换发光特性^[21],其激发单线态能级 S_1 为 2.86 eV,激发三线态能级 T_1 为 1.74 eV, T_1 能级略低于 S_1 能级的二分之一,非常有利于 TTA 上转换过程。如图 1 (b)所示,制备的蓝光器件中引入了具有较高 LUMO 的空穴传输材料 m-MTDATA。图 3(a)给出了蓝光器件的 J - L - V 特性曲线。可以看到,该器件也显示了较低的启亮电压,其值仅为 2.2 V (1 cd/m^2

亮度),也低于 PIANCN 的带隙宽度 ($E_g=2.77 \text{ eV}$)。图 3(b)给出了该器件在不同电压下的归一化 EL 光谱。可以看到,EL 光谱包括了两个发射峰,分别在 460 nm 和 580 nm,460 nm 蓝光发射峰源于 PIANCN,而 580 nm 橙光发射归于 m-MTDATA 和 PIANCN 之间形成的激基复合物。这可以证明,在 m-MTDATA/PIANCN 器件的 EL 中,由于 m-MTDATA 和 PIANCN 大的能级差,注入的电子和空穴首先在 m-MTDATA 和 PIANCN 界面处形成激基复合物,随后其激子能量传递给 PIANCN 的 T_1 能级,并形成 TTA 上转换,最终上转换能量传递给 PIANCN 的 S_1 导致 460 nm 的蓝光发射,而激基复合物 S_1 的辐射过程导致了 580 nm 的橙光发射。

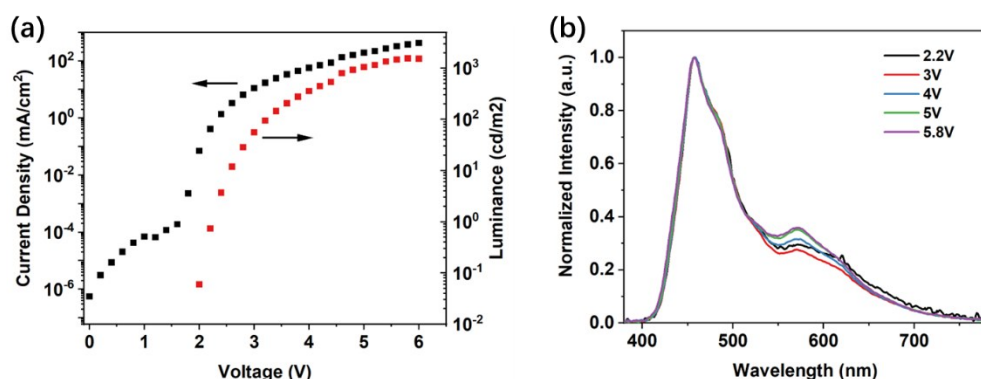


图 3 低开启电压蓝光 TTA 上转换有机发光二极管的电致发光特性。(a) 电流密度 - 亮度 - 电压特性, (b) 不同电压下高于开启电压的电致发光光谱。

Fig. 3 EL characteristics of low-turn-on blue TTA up-conversion OLEDs. (a) J - L - V characteristics, and (b) EL spectrum at different voltages over turn-on voltage.

图 4 给出了蓝光器件在启亮电压之上的 L - J 特性曲线。可以看到,亮度和电流密度呈现了线性关系,其斜率为 1.14,近似等于 1。而在较高电流密度下,亮度随电流密度缓慢增加,这是由于高亮度下器件退化的结果。从图 3(a)可以看到,该蓝光器件在低于 2 V 电压时已经有光发射,图 5 (a)给出了低于 2 V 电压下的 EL 光谱。可以看到,在 1.85 V 电压下已经检测到了激基复合物的发光峰,并也观察到了微弱的蓝光发射峰,且随着电压的逐步升高,蓝光发光峰相对激基复合物的发光峰越来越强,在 2 V 时成为主要发光,其开始发光的电压远小于根据 PIANCN 带隙所计算的电压 (2.77 V)。图 5(b)给出了低于 2 V 电压下蓝光器件的 L - J 特性曲线,其斜率为 1.83,近似等于 2。可以看到,蓝光器件的亮度与电流密度之间也呈现了很好的非线性关系,是典型的 TTA 上转换发光特征。这也意味着, m-MTDATA/PIANCN 蓝光

OLEDs 的低启亮特性也是由于激基复合物的形成和 TTA 上转换过程的结果。

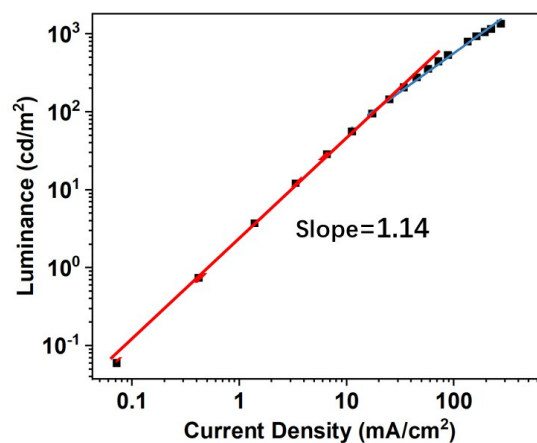


图 4 开启电压超过 2.2 V 的低开启电压蓝光 TTA 上转换 OLED 的亮度-电流密度特性。

Fig. 4 L - J characteristic of low-turn-on blue TTA up-conversion OLEDs over turn-on of 2.2 V.

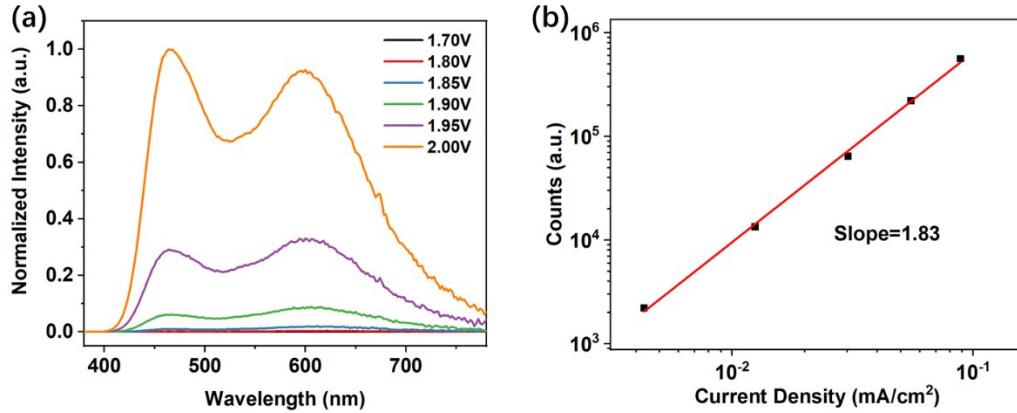


图 5 (a)开启电压低于 2.2 V 的低开启电压蓝光 TTA 上转换 OLED 的电致发光光谱和(b)电流密度 - 电压特性。

Fig. 5 (a) EL spectra at different voltages and (b) L - J characteristic of low-turn-on blue TTA up-conversion OLEDs below turn-on of 2.2 V.

3.3 激子动力学分析

对于 TTA 上转换而言,其最独特的性质是双分子非线性的 EL 发光过程,为了对上述橙光和蓝光 TTA 上转换 OLEDs 的 EL 特性有更深入的理解,我们建立了激子动力学方程。

图 6 给出了橙光和蓝光 TTA 上转换 OLEDs 中的激子演化过程。其中的激基复合物是通过界面电荷转移 (Charge transfer, CT) 形成的,因此 CT 态激子密度 $[CT]$ 、三线态激子密度 $[T]$ 和单线态激子密度 $[S]$ 的衰减过程可以用下列速率方程来表示:

$$\frac{d[CT]}{dt} = \frac{\alpha(J)J}{qd} - k_{ir}[CT] - k_{cr}[CT] \quad (1)$$

$$\frac{d[T]}{dt} = k_{ir}[CT] - k_T[T] - fk_{TTA}[T]^2 \quad (2)$$

$$\frac{d[S]}{dt} = fk_{TTA}[T]^2 - k_{nr}[S] - k_r[S] \quad (3)$$

由于 CT 态激子进行的激子演化过程均为单

分子过程,为了运算方便,令 $[CT]$ 代表 CT 态的单线态激子与三线态激子密度, k_{cr} 指包含其单线态与三线态激子辐射跃迁、无辐射跃迁的速率常数, J 为电流密度, $\alpha(J)$ 为电子空穴的平衡系数, q 为电子电荷量, d 为激子复合区的宽度, f 为 TTA 上转换过程中两个三线态激子转换生成一个单线态激子的概率, k_{ir} 、 k_r 、 k_{nr} 、 k_T 以及 k_{TTA} 分别表示 CT 态三线态激子向 TTA 分子三线态激子传递的速率常数、TTA 分子单线态激子辐射跃迁的速率常数、TTA 分子单线态激子无辐射跃迁的速率常数、TTA 分子三线态激子单分子复合的速率常数以及 TTA 上转换过程的速率常数。

对上述方程进行稳态求解,由公式(1)可以得到 CT 态激子密度的表达式为:

$$[CT] = \frac{\alpha(J)J}{(k_{ir} + k_{cr})qd} \quad (4)$$

由公式(3),可以得到 TTA 分子上单线态激子密度的表达式:

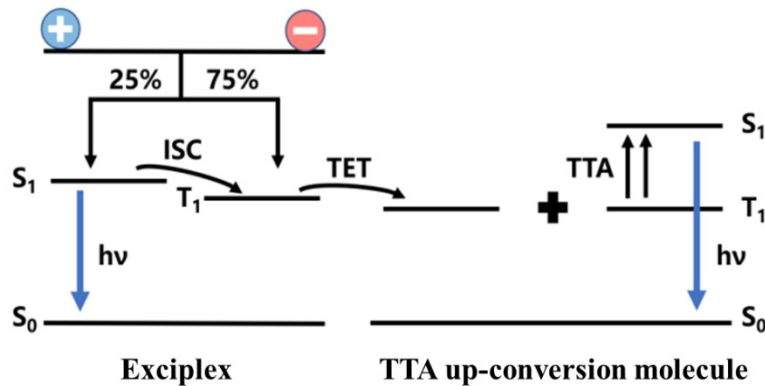


图 6 低开启电压橙光和蓝色 TTA 上转换 OLED 的激子演化过程示意图。

Fig. 6 Schematic diagram of exciton evolution processes of low-turn-on organic and blue TTA up-conversion OLEDs.

$$[S] = \frac{fk_{TTA}[T]^2}{k_{nr} + k_r} \quad (5)$$

对于公式(2), 由于 TTA 上转换过程是一个双分子过程, 因此在求解三线态激子密度时可以在低电流密度下与高电流密度下两个范围内进行简化处理。

在低电流密度下, TTA 上转换分子上的三线态激子密度较低, 三线态激子彼此之间距离较大, TTA 过程发生不充分, 三线态激子的主要退激发方式为自身的单分子复合过程。因此, 公式(2)中的代表 TTA 双分子过程的二次项可以忽略, 此时三线态激子密度的表达式为:

$$[T] = \frac{k_{ir}[CT]}{k_T} \quad (6)$$

在高电流密度下, 此时 TTA 上转换分子上的三线态激子主要退激发方式为 TTA 双分子过程, 因此其自身单分子复合过程可以被忽略, 此时三线态激子密度的表达式为:

$$[T] = \left(\frac{k_{ir}[CT]}{fk_{TTA}} \right)^{1/2} \quad (7)$$

因此, 可以得到单线态激子密度与电流密度的关系式。

在低电流密度下, 将公式(4)与公式(6)代入公式(5), 可以得到:

$$[S] = \frac{fk_{TTA}k_r^2[\alpha(J)]^2}{(k_{nr} + k_r)k_T^2q^2d^2(k_{ir} + k_{CT})^2} J^2 \quad (8)$$

在高电流密度下, 将公式(4)与公式(7)代入公式(5), 可以得到:

$$[S] = \frac{k_{ir}\alpha(J)}{(k_{nr} + k_r)(k_{ir} + k_{CT})qd} J \quad (9)$$

如公式(8)和(9)所示, 其系数项均为常数。可以看到, 在低电流密度下, 单线态激子密度与电流密度的二次方成正比; 而在高电流密度下, 单线

态激子密度与电流密度的一次方成正比。在 OLEDs 中, EL 强度与单线态激子的密度成正比。因此, 可以得到器件 EL 强度与电流密度的关系: 在低电流密度下, $L \propto J^2$; 在高电流密度下, $L \propto J$, 理论上很好地呈现了我们制备的橙光和蓝光 TTA 上转换 OLEDs 其 EL 强度与电流密度的超线性变化关系, 揭示了 TTA 上转换 OLEDs 低启亮电压的物理来源。

4 结 论

本文用具有 TTA 上转换特性的 Rubrene 橙光有机发光材料和 PIANCN 蓝光有机发光材料制备了超低启亮电压的 OLEDs, 启亮电压分别低至 1 V 和 2.2 V。EL 发光光谱和亮度-电流密度特性结果清楚地表明, 器件的 EL 包含了激基复合物和 TTA 上转换的形成及其发光过程, 揭示了器件低启亮的物理机制。建立的激子动力学模型很好地阐述了器件亮度-电流密度的超线性关系, 在低电流密度下, 亮度与电流密度的二次方成正比; 而在高电流密度下, 亮度随着电流密度的增大而线性增大, 证明了实验结果, 为低启亮 TTA 上转换 OLEDs 的机制探讨和材料开发提供了理论依据。然而, 可以看到, 为了实现 TTA 上转换发光过程, 制备的这类 OLEDs 通常采用非掺杂 TTA 上转换材料作为发光层, 由于 TTA 上转换材料在薄膜下的荧光量子效率偏低, 导致器件的效率和亮度较低。未来将重点设计合成高效、稳定的 TTA 上转换有机发光材料及其配套的传输材料, 从而制备出高效率、高稳定性的超低电压 TTA 上转换 OLEDs, 推动 TTA 上转换 OLEDs 的发展和运用, 尤其对于超低电压蓝光 OLEDs 的发展及其在微型显示和照明领域的应用无疑具有重要意义。

参 考 文 献:

- [1] Tang C. W., VanSlyke S. A., Organic Electroluminescent Diodes, *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913.
- [2] S. R. Forrest, *Organic Electronics: Foundations to Applications*. United Kingdom: Oxford University Press, 2020.
- [3] Hong G., Gan X., Leonhardt C., Zhang Z., Seibert J., Busch J. M., Bräse S., A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones, *Adv. Mater.* 2021, 33, 2005630.
- [4] Wang Q., Ma D. G., Management of Charges and Excitons for High-Performance White Organic Light-Emitting Diodes, *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 2387.
- [5] Forrest S. R., Arneson C., Zhao H. N., Perspective: OLED Displays Singing with the Blues, *Adv. Mater.* 2026, 38, e19327.
- [6] 徐孟鑫, 刘士浩, 张乐天, 等. 高色纯度有机发光器件研究进展[J]. *液晶与显示*, 2023, 38(4):432-447.

- XU M, LIU S, ZHANG L, *et al.* Research progress in high colour purity organic light emitting devices[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2023, 38(4): 432-447. (in Chinese)
- [7] FukagawaH. , SasakiT. , OkadaT. , ShimizuT. , OonoT. , Interface Engineering for Low-Voltage Operation of Organic Light-Emitting Diodes, *Appl. Phys. Rev.* 2025, 12, 011338.
- [8] YersinH. , Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties, Transition Metal and Rare Earth Compounds. 2004, 1-26.
- [9] PandeyA. K. , NunziJ. M. , Rubrene/Fullerene Heterostructures with a Half-Gap Electroluminescence Threshold and Large Photovoltage, *Adv. Mater.* 2007, 19, 3613.
- [10] SasabeH. , NakanishiH. , WatanabeY. , YanoS. , HirasawaM. , PuY. -J. , and KidoJ. , Extremely Low Operating Voltage Green Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices, *Adv. Funct. Mater.* 2013, 23, 5550.
- [11] XiangC. Y. , PengC. , ChenY. , SoF. , Origin of Sub-Bandgap Electroluminescence in Organic Light-Emitting Diodes, *Small* 2015, 11, 5439.
- [12] SalehiA. , DongC. , ShinD. H. , ZhuL. , PapaC. , BuiA. T. , CastellanoF. N. , SoF. , Realization of High-Efficiency Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes with Low Driving Voltage, *Nat. Commun.* 2019, 10, 2305.
- [13] VasilopoulouM. , Mohd YusoffA. R. B. , DabocziM. , ConfortoJ. , GavimA. E. X. , da SilvaW. J. , MacedoA. G. , SoutatiA. , PistolisG. , SchneiderF. K. , DongY. , JacoutotP. , RotasG. , JangJ. , VougioukalakisG. C. , ChochoC. L. , KimJ. S. , and GaspariniN. , High Efficiency Blue Organic Light-Emitting Diodes with Below-Bandgap Electroluminescence, *Nat. Commun.* 2021, 12, 4868.
- [14] LianY. X. , LanD. C. , XingS. Y. , GuoB. B. , RenZ. X. , LaiR. C. , ZouC. , ZhaoB. D. , FriendR. H. , and DiD. W. , Ultralow-Voltage Operation of Light-Emitting Diodes, *Nat. Commun.* 2022, 13, 3845.
- [15] IzawaS. , MorimotoM. , FujimotoK. , BannoK. , MajimaY. , TakahashiM. , NakaS. , and HiramotoM. , Blue Organic Light-Emitting Diode with a Turn-on Voltage of 1.47V, *Nat. Commun.* 2023, 14, 5494.
- [16] ShuiQ. -J. , IwasakiH. , NakahigashiD. , MajimaY. , and IzawaS. , Narrow-Band Deep Blue Emission in Organic Light-Emitting Diode at 1.5 V, *Adv. Optical Mater.* 2025, 13, e01576.
- [17] YangY. Y. , ShuiQ. -J. , IwasakiH. , NakahigashiD. , MajimaY. , NakayamaK. -ichi, AizawaN. and IzawaS. , White Organic Light-Emitting Diodes with Extremely Low Turn-on Voltage at 1.5 V, *Mater. Chem. CJ.* , 2025, 13, 16963.
- [18] S. -X. Gong, SunS. -Q. , SunQ. , XieY. -M. , and M. -K. Fung, Triplet Exciton Energy Manipulation Toward Low Turn-on Voltage and Efficient Fluorescent Blue Organic Light-Emitting Diodes, *Appl. Phys. Lett.* 2026, 128, 093301.
- [19] BalushevS. , MitevaT. , YakutkinV. , NellesG. , YasudaA. , WegnerG. , FluorescenceUp-Conversion: Noncoherent Excitation by Sunlight, *Phys. Rev. Lett.* 2006, 97, 143903
- [20] PandeyA. K. , NunziJ. M. , Upconversion Injection in Rubrene/Perylene-Diimide-Heterostructure Electroluminescent Diodes, *Appl. Phys. Lett.* 2007, 90, 263508.
- [21] LinB. Y. , EasleyC. J. , ChenC. H. , TsengP. C. , LeeM. Z. , SherP. H. , WangJ. K. , ChiuT. L. , LinC. F. , BardeenC. J. , Exciplex-Sensitized Triplet-Triplet Annihilation in Heterojunction Organic Thin-Film, *applied ACS Mater. & interfaces* 2017, 9, 10963.
- [22] ChenC. H. , TierceN. T. , LeungM. K. , ChiuT. L. , LinC. F. , BardeenC. J. , LeeJ. H. , Efficient Triplet-Triplet Annihilation Up-conversion in an Electroluminescence Device with a Fluorescent Sensitizer and a Triplet-Diffusion Singlet-Blocking Layer, *Adv. Mater.* 2018, 30, 1804850.
- [23] KimuraK. , MiwaK. , ImadaH. , Imai-ImadaM. , KawaharaS. , TakeyaJ. , KawaiM. , GalperinM. , KimY. , Selective Triplet Exciton Formation in a Single Molecule, *Nature*, 2019, 570, 210.
- [24] QiaoX. F. , Yuan PP. S. , MaD. G. , AhamadT. , AlshehriS. M. , Electrical Pumped Energy up-Conversion: A Non-Linear Electroluminescence Process Mediated by Triplet-Triplet Annihilation, *Org. Electron.* 2017, 46, 1.
- [25] JankusV. , SneddenE. W. , BrightD. W. , WhittleVictoria L. , WilliamsJ. A. C. , MonkmanA. , Energy Up-conversion Via Triplet Fusion in Super Yellow PPV Films Doped with Palladium Tetraphenyltetrabenzoporphyrin: A Comprehensive Investigation of Exciton Dynamics, *Adv. Funct. Mater.* 2013, 23, 384.
- [26] PanJ. H. , LiuW. , YingL. , YuY. , QiaoX. F. , YangD. Z. , MaY. G. , and MaD. G. , Revealing the Effect of Triplet - Triplet Annihilation Up-Conversion and Improving the Operational Lifetime by Exciton Management in Anthracene- and Pyrene-Based Blue Fluorescent OLEDs, *Adv. Optical Mater.* 2025, 13, 2403102.

- [27] ChenY. C, QiaoX. F., LiM. K., XieD., YangD. Z., DaiY. F., SunQ., YingL., and MaD. G., Investigation of Exciton Dynamics on High-Lying Excited Triplet States in Anthracene-Based Derivatives, *Adv. Optical Mater.* 2026, 14, e03658.



姜炳春(1987-),男,福建三明人,博士研究生,副教授,2014年于湖南科技大学获得硕士学位,主要从事材料制备与性能检测技术的研究。

E-mail: jiangbingchun_2008@163.com



代岩峰(1980-),男,吉林松原人,硕士研究生,工程师,2016年于中国科学院大学获得硕士学位,主要从事有机发光二极管的研究。

E-mail: msyfdai@scut.edu.cn