



## 基于器件结构提高TADF-OLED器件的发光性能

刘婷婷, 李淑红, 王文军, 刘云龙, 都辉, 王庆林, 赵玲, 高学喜

引用本文:

刘婷婷, 李淑红, 王文军, 等. 基于器件结构提高TADF-OLED器件的发光性能[J]. *发光学报*, 2020, 41(1): 77-85.

LIU Ting-ting, LI Shu-hong, WANG Wen-jun, et al. Enhanced Luminescent Properties of TADF-OLEDs Based on Device Structures[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(1): 77-85.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/fgxb20204101.0077>

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

### 高效率N掺杂有机电致发光器件的研制

Highly Efficient N-doped Organic Light-emitting Devices

发光学报. 2018, 39(3): 315-321 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183903.0315>

### 氟化钇电子注入层对OLED器件性能的影响

Effect of YF<sub>3</sub> Electron Injection Layer on The Performance of Organic Light-emitting Devices

发光学报. 2015(8): 912-916 <https://doi.org/10.3788/fgxb20153608.0912>

### BPhen作为发光层间隔层对黄光OLED的影响

Effects of BPhen as Spacer Layer in Light Emitting Layer on Yellow OLED

发光学报. 2016, 37(1): 38-43 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163701.0038>

### 非掺杂型高效绿色磷光有机电致发光器件

High Efficiency Green Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes Using An Ultrathin Nondoped Emitting Layer

发光学报. 2016, 37(8): 961-966 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163708.0961>

### 有机/无机复合双层电子传输层的量子点发光二极管

QLEDs with Organic/Inorganic Hybrid Double Electron Transport Layers

发光学报. 2018, 39(10): 1439-1444 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183910.1439>

Article ID: 1000-7032(2020)01-0077-09

## 基于器件结构提高 TADF-OLED 器件的发光性能

刘婷婷<sup>1,2</sup>, 李淑红<sup>1,2\*</sup>, 王文军<sup>1,2\*</sup>, 刘云龙<sup>1,2</sup>, 都 辉<sup>1,2</sup>,  
王庆林<sup>1,2</sup>, 赵 玲<sup>1,2</sup>, 高学喜<sup>1,2</sup>

(1. 聊城大学 物理科学与信息工程学院, 山东 聊城 252059; 2. 山东省光通信科学与技术重点实验室, 山东 聊城 252059)

**摘要:** 为了提高以 TADF 材料作为主体、天蓝色荧光材料作为客体的混合薄膜的 OLED 器件光电性能, 我们调整了器件结构, 使主体材料发挥其优势。制备了基本结构为 ITO/NPB(40 nm)/DMAC-DPS:  $x\%$  BUBD-1(40 nm)/Bphen(30 nm)/LiF(0.5 nm)/Al 的 OLED 器件。研究了主-客体材料在不同掺杂浓度下的 OLED 器件的光电特性。为了提高主体材料的利用率, 在空穴传输层和发光层之间加入 10 nm 的 DMAC-DPS 作为间隔层; 然后, 在阳极和空穴传输层之间加入 HAT-CN 作为空穴注入层, 形成 HAT-CN/NPB 结构的 PN 结, 有效降低了器件的启亮电压(2.7 V)。测量了有无 HAT-CN 的单空穴器件的阻抗谱。结果表明, 在最佳掺杂比例(2%)下, 器件的外量子效率(EQE)达到 4.92%, 接近荧光 OLED 的 EQE 理论极限值; 加入 10 nm 的 DMAC-DPS 作为间隔层, 使得器件的 EQE 达到 5.37%; HAT-CN/NPB 结构的 PN 结有效地降低了器件的启亮电压(2.7 V), 将 OLED 器件的 EQE 提高到 5.76%; HAT-CN 的加入提高了器件的空穴迁移率, 降低了单空穴器件的阻抗。TADF 材料作为主体材料在提高 OLED 器件的光电性能方面具有很大的潜力。

**关键词:** 热活化延迟荧光材料; TADF-OLED; 单空穴器件; 阻抗谱

中图分类号: TN383<sup>+</sup>.1

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20204101.0077

## Enhanced Luminescent Properties of TADF-OLEDs Based on Device Structures

LIU Ting-ting<sup>1,2</sup>, LI Shu-hong<sup>1,2\*</sup>, WANG Wen-jun<sup>1,2\*</sup>, LIU Yun-long<sup>1,2</sup>,  
DU Hui<sup>1,2</sup>, WANG Qing-lin<sup>1,2</sup>, ZHAO Ling<sup>1,2</sup>, GAO Xue-xi<sup>1,2</sup>

(1. School of Physical Science and Information Technology, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China;

2. Shandong Provincial Key Laboratory of Optical Communication Science and Technology, Liaocheng 252059, China)

\* Corresponding Author, E-mail: phywang@163.com

**Abstract:** In order to improve the optoelectronic properties of organic light emitting diodes (OLEDs) with a hybrid film as the light emitting layer, which included the thermally activated delayed fluorescent (TADF) as host matrix and the sky-blue fluorescent material guest, we adjusted the device structures properly to improve the utilization rate of the host material. The basic structure of OLED is ITO/NPB(40 nm)/DMAC-DPS:  $x\%$  BUBD-1(40 nm)/Bphen(30 nm)/LiF(0.5 nm)/Al. First, the optoelectronic properties of host-guest OLED devices was studied with different doping ratio. Then, the DMAC-DPS (10 nm) was evaporated between the hole transport layer and the emission layer, it improved the utilization rate of the host material. Moreover, an organic material HAT-CN was added as the hole injection layer between the anode and the hole transport layer with the method of vacuum evaporation. Finally, the hole-only devices with or without HAT-CN were

收稿日期: 2019-08-06; 修订日期: 2019-09-17

基金项目: 国家自然科学基金(61775089); 山东省重点实验室产业联盟基金(SDKL2016038); 山东省自然科学基金(ZR2017BF009)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(61775089); Industrial Alliance Fund of Shandong Provincial Key Laboratory(SDKL2016038); Natural Science Foundation of Shandong Province(ZR2017BF009)

fabricated for the impedance spectra. The results indicated that the external quantum efficiency (EQE) of 4.92% was acquired at the optimal doping ratio (2%), it approached the theoretical EQE limit of the fluorescent OLEDs. The DMAC-DPS (10 nm) between the hole transport layer and the emission layer improved the utilization rate of the host material, led to a higher EQE of 5.37%, and broke the limit of 5% of the EQE of traditional fluorescent OLEDs. The HAT-CN/NPB heterojunction units effectively reduced the driving voltage of OLEDs (2.7 V), and the maximum EQE increased to 5.76% at the same time. Additionally, From the  $\lg J$ - $\lg V$  curves and the impedance spectrum analysis, the hole-only devices with HAT-CN improved the hole mobility and reduced the impedance of the devices. This study shows that TADF materials have great potential in enhancing the optoelectronic performance of OLEDs.

**Key words:** thermally activated delayed fluorescent (TADF); TADF-OLED; device structure hole only devices; impedance spectrum

## 1 引 言

有机电致发光二极管 (OLED) 由于其功耗低、视角宽、响应速度快、对比度高、发光色泽鲜艳等特点而备受关注。目前, 曲面 OLED 显示器在移动手机和大尺寸电视等方面已经实现了广泛的商业化应用, 可折叠的 OLED 显示器已于 2019 年上市。基于 OLED 的透明、柔性、轻薄、易弯曲的显示器正处于进一步研发阶段, 它们有望在几年内投入商业使用。因此, 在未来的显示器中, 对高效的 OLED 的研究愈加重要。然而, 根据自旋统计, 在电激发下, 空穴和电子复合将产生 25% 的单重态激子和 75% 的三重态激子, 在荧光 OLED 中, 只有 25% 的单重态是发光的, 这意味着荧光 OLED 浪费了 75% 的三重态激子。利用磷光材料可以捕获单线态激子和三重态激子, 理论上可使 OLED 器件的内量子效率达到 100%, 然而, 这种磷光发射的材料是利用不可再生的、昂贵的、稀有的重金属原子 (如 Pt、Ir 等) 合成的, 这阻碍了它们的大规模应用。为了有效地利用荧光材料的三重态激子, 并提高荧光 OLED 的效率, 许多研究小组对热活化延迟荧光 (TADF) 材料进行了一系列研究<sup>[1-3]</sup>。TADF 材料是一种不使用磷光便能达到 100% 内量子效率的有机材料, 引起了科研人员极大的研究兴趣。

TADF 材料的单重态和三重态之间较小的能量差  $\Delta E_s$  使得三重态激子在一定温度下能够通过反向系间窜越 (RISC) 被热活化到单重态, 成为单重态激子发光, 即 TADF 材料能够同时利用单重

态和三重态发光, 达到 100% 的内量子效率<sup>[4-8]</sup>。自从 2012 年 Adachi 小组将 TADF 材料 CC2TA 用于 OLED 器件获得 11% 的外量子效率<sup>[9-10]</sup> 以来, 基于 TADF 材料的 OLED 得到了广泛的应用, 被认为是第三代 OLED。荧光猝灭是影响 OLED 器件性能的重要因素之一, 人们通常选择合适的主体材料利用主客体掺杂增强 OLED 器件性能, 一方面可以降低浓度荧光猝灭, 另一方面可以通过能量转移把主体材料能量传递给客体材料, 从而提高荧光 OLED 的发光性能<sup>[11-12]</sup>。而 TADF 材料为主体时, 不仅可以像普通主体材料一样有效地减少浓度猝灭, 还可以通过 TADF 材料的 RISC 过程有效地利用其三重态激子, 进一步增强 OLED 器件的发光性能、提高 OLED 器件的外量子效率<sup>[13]</sup>。本文基于 Bis [4-(9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine) phenyl] sulfone (DMAC-DPS) 对 N, N'-(4,4'-(1E, 1'E)-2, 2'-(1,4-phenylene) bis (ethene-2, 1-diyl) bis (4, 1-phenyl-ene))-bis (2-ethyl-6-methyl-N-phenylaniline) (BUBD-1) 薄膜 ASE 性能的提高<sup>[14]</sup>, 制备了以主、客体材料分别为 DMAC-DPS 和 BUBD-1 的混合薄膜作为发光层的 OLED 器件, 研究基于 TADF 材料的 OLED 器件性能。DMAC-DPS 作为主体时, 主体的三重态激子通过 RISC 上转换为单重态激子, 上转换的激子通过 Förster 能量传输 (FET) 过程传输到客体材料 BUBD-1 的单重态, 其单重态激子通过辐射跃迁回到基态, 产生荧光。这一能量传输过程有效地利用了 DMAC-DPS 的三重态激子, 理论上能够使 OLED 器件的外量子效率不局限于传统荧光 OLED 外量子效率的极限值 (5%)。然而, 由于器件结构的

能级匹配存在缺陷,或者主、客体材料的选择不合理,容易导致激子直接在客体材料复合而未能有效地利用 TADF 材料的三重态激子<sup>[15]</sup>,导致基于 TADF 材料的 OLED 器件的外量子效率依旧不能达到 5%。我们通过合理地调整器件结构,改善了能级的匹配情况,使 TADF 材料充分发挥其优势,实现良好的 OLED 性能。

## 2 实 验

实验选择氧化铟锡 (ITO) 玻璃基板作为阳极, 购买于深圳南玻集团有限公司, 其电阻为  $5 \Omega/\square$ 。有机材料 N,N-diphenyl-N,N-(2-naphthyl)-(1,1-phenyl)-4,4-diamine (NPB)、4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (Bphen)、DMAC-DPS 以及电子注入材料 LiF

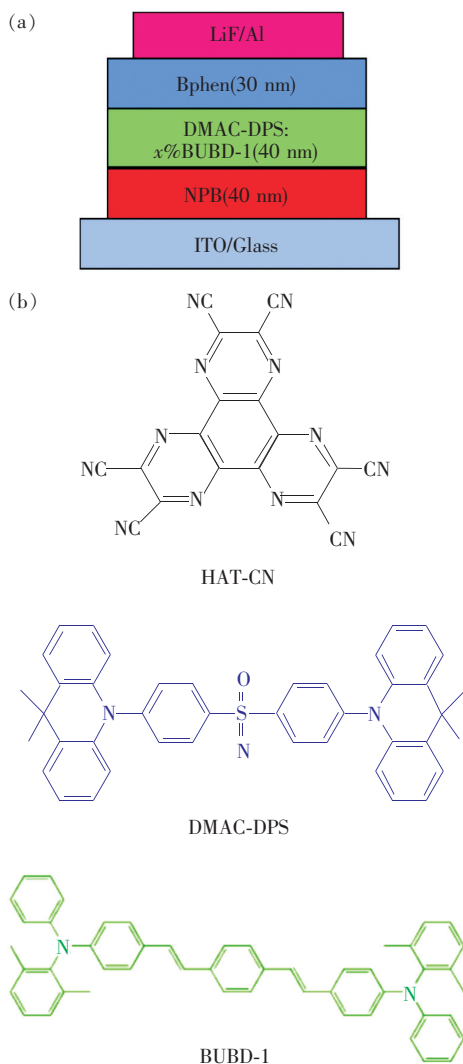


图 1 (a) OLED 器件结构示意图; (b) 相关有机材料的分子结构。

Fig. 1 (a) Schematic structure of the OLED device structure. (b) Molecular structures of organic materials.

均购买于西安宝莱特光电科技有限公司, 有机材料 BUBD-1 购自昱镭光电科技股份有限公司。所有的材料均未进一步提纯直接使用。

实验前,对 ITO 玻璃基板进行常规清洗。首先用 ITO 玻璃清洗液清洗;然后分别在二次去离子水、清洗剂、乙醇溶液中对 ITO 玻璃基板超声处理 15 min;最后用氮气吹干,并用氧等离子体处理 15 min 以改善其电极特性、粘附性和亲水性<sup>[16]</sup>。有机 OLED 器件的制备在有机热蒸发系统中进行,在  $5 \times 10^{-4}$  Pa 的真空环境下进行蒸镀,有机材料的蒸发速率均控制在 0.03 nm/s, LiF 的蒸镀速率为 0.02 nm/s, Al 的蒸镀速率控制在 0.1 nm/s。利用石英晶体振荡片来监测薄膜厚度。OLED 器件的光电特性通过 Keithley 2400 Source Meter 和 PR655 光谱辐射计进行测量。单载流子器件的阻抗谱是通过 Soulartron 1260 阻抗分析仪进行测量,在样品上施加 0.1 V 的正弦信号电压,频率范围为  $1 \sim 10^7$  Hz。

图 1 为 OLED 基本器件的结构示意图以及本次实验中部分有机分子的化学结构。OLED 器件的基本器件结构为: ITO/NPB (40 nm)/DMAC-DPS:  $x\%$  BUBD-1 (40 nm)/Bphen (30 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (器件 A1:  $x=0$ ; 器件 A2:  $x=1$ ; 器件 A3:  $x=2$ ; 器件 A4:  $x=6$ )。其中, ITO 为阳极, NPB、Bphen 分别为空穴、电子传输层, DMAC-DPS:  $x\%$  BUBD-1 为发光层, Al 为阴极。器件的有效面积为  $0.04 \text{ cm}^2$ 。所有的测量均在大气环境中进行, 未经过任何封装处理。

## 3 结果与讨论

我们对制备的 OLED 器件的性能进行研究, 结果如表 1 所示。以 TADF 材料 DMAC-DPS 纯膜作为发光层的 OLED 器件 (A1), 其外量子效率和电流效率分别达到了 21.25% 和 39.5 cd/A, 但器件具有较大的启亮电压 (11 V), 最大亮度较低, 仅有  $5075 \text{ cd/m}^2$ 。器件 A1 具有较高的外量子效率, 是由于发光层 DMAC-DPS 是一种热延迟荧光材料, 其最低的单重态与三重态激发态 ( $S_1$  和  $T_1$ ) 的能级差只有 0.01 eV, 容易实现由  $T_1$  到  $S_1$  的反向系间窜越 (RISC), 从而可以同时利用 25% 的单重态激子和 75% 的三重态激子, 提高了器件的内量子效率, 同时提高外量子效率至 21.25%。但是纯 DMAC-DPS 薄膜作为发光层时, 具有较强



的浓度猝灭效应,致使器件的发光亮度较低。而荧光材料 BUBD-1 作为发光层时,由于浓度猝灭以及 BUBD-1 仅能够利用单重态发光,其最大发光亮度、最大电流效率和最大外量子效率较低,分别为  $3\ 183\ \text{cd}/\text{m}^2$ 、 $6.06\ \text{cd}/\text{A}$  和  $2.93\%$ 。

为了减弱发光层薄膜的浓度猝灭效应,又要利用 TADF 的反向系间窜越过程提高 BUBD-1 的发光性能,我们制备了以 TADF 材料 DMAC-DPS 为主体、天蓝色荧光材料 BUBD-1 为客体的混合薄膜为发光层的 OLED 器件(A2, A3, A4),研究主-客体不同掺杂比例对器件光电性能的影响,从而获得降低浓度猝灭效应的最优掺杂比例。OLED 器件的发光峰位由 DMAC-DPS 的  $480\ \text{nm}$  转变为 BUBD-1 的  $500\ \text{nm}$ ,如图 2 所示,意味着混合薄膜作为发光层时,在 DMAC-DPS 和 BUBD-1 之间进行了能量转移, OLED 器件的发光为 BUBD-1 客体发光。获得器件 A2、A3、A4 的性能列在表 1 中,可以看出,采用主-客体掺杂薄膜作为发光层,相较于纯 BUBD-1 作为发光层的 OLED 器件,器件的亮度都得到了一定程度的提高。一方面主客体掺杂有效地抑制了发光层的浓度猝灭;另一方面,器件发光由 TADF 材料发光转变为小分子荧光材料发光,实现了部分的能量转移。而器件 A4 的启亮电压明显降低,我们认为这是由于空穴传输层 NPB 向主体材料的传输有较大的势垒( $0.5\ \text{eV}$ ),而客体材料浓度较大时,一定程度上空穴直接由 NPB 没有任何势垒地进入客体 BUBD-1 复合发光而不经主体材料 DMAC-DPS,如图 3(a)所示。综合考虑,当客体材料的掺杂比例为 2% 时,器件的发光性能较好,这与我们之前对薄膜研究的最佳掺杂比例一致<sup>[14]</sup>,因此,我们选择器件 A2 进行接下来的研究。器件 A3

的最大亮度和最大电流效率分别达到  $8\ 820\ \text{cd}/\text{m}^2$  和  $7.98\ \text{cd}/\text{A}$ ,最大外量子效率(EQE)为  $4.91\%$ 。理论上讲, OLED 器件的 EQE 可以利用以下公式进行估算<sup>[17-18]</sup>:

$$\eta_{\text{EQE}} = \gamma \times \eta_r \times q_{\text{eff}} \times \eta_{\text{out}} = \eta_{\text{int}} \times \eta_{\text{out}}, \quad (1)$$

其中,  $\gamma$  表示载流子平衡,  $\eta_r$  为激子辐射部分,  $\eta_{\text{eff}}$  为有效辐射量子效率,  $\eta_{\text{int}}$  表示内量子效率,  $\eta_{\text{out}}$  表示光的耦合输出效率。DMAC-DPS: 2% BUBD-1 薄膜的光致发光效率(PLQE)为  $82.31\%$ <sup>[14]</sup>。通过计算, DMAC-DPS: 2% BUBD-1 作为发光层时,其最大 EQE 为  $4.12\%$ 。显然,客体掺杂比例为 2% 时, OLED 器件(A3)的 EQE 高于理论值,但是仍未突破荧光 OLED 器件 EQE 的理论极限值。这表明,该器件结构下,部分 DMAC-DPS 的三重态通过 RISC 参与了发光过程,但是参与率较低。如图 3(a)所示, NPB、BUBD-1 及 DMAC-DPS 的 HOMO 分别为  $-5.4$ ,  $-5.1$ ,  $-5.9\ \text{eV}$ ,由 NPB 传输过来的空穴可以没有任何势垒地传递给 BUBD-1,从而不能有效利用到主体材料 DMAC-DPS,这里主体材料的最大功能是稀释了发光分子,降低了浓度猝灭。

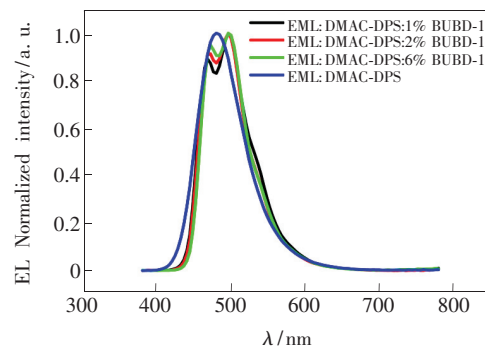


图 2 OLED 器件 A1、A2、A3 及 A4 归一化的 EL 光谱。  
Fig. 2 Normalized EL spectra of OLED devices A1, A2, A3 and A4.

表 1 器件 A1, A2, A3, A4 的性能参数

Tab. 1 Performance of devices A1, A2, A3, A4

器件	启亮电压/ V	最大亮度/ ( $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ )	最大电流效率/ ( $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$ )	最大外量子效率/%
器件 A1 (EML: DMAC-DPS)	11	5 075	39.5	21.25 %
器件 A2 (EML: DMAC-DPS: 1% BUBD-1)	8.52	6 979	7.65	4.13 %
器件 A3 (EML: DMAC-DPS: 2% BUBD-1)	8.26	8 820	7.98	4.92 %
器件 A4 (EML: DMAC-DPS: 6% BUBD-1)	3.9	6 841	7.52	3.56 %

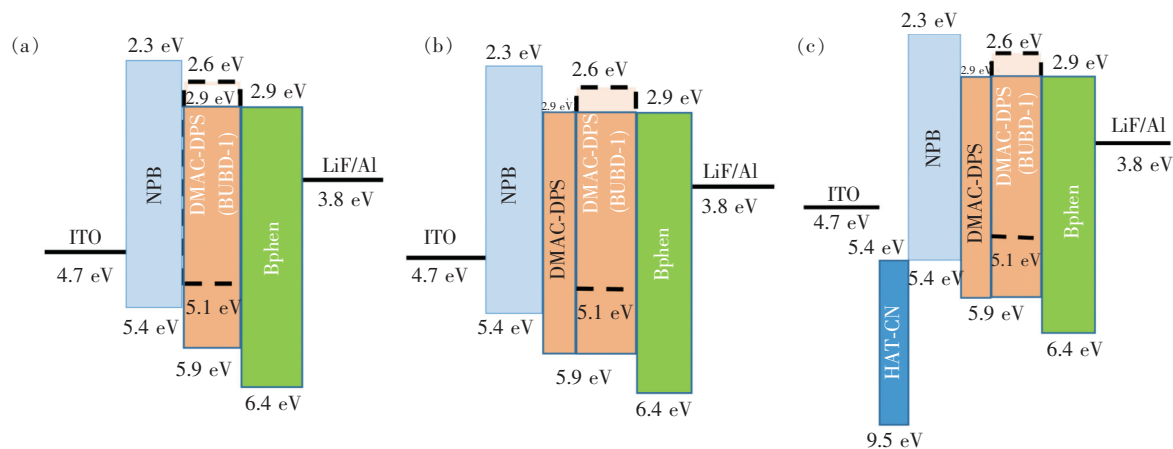


图 3 OLED 器件的能级图

Fig. 3 Energy level diagram of OLED devices

由于 DMAC-DPS 分子中的电子给体和受体基团具有双极电荷转移性质, 有利于空穴和电子的传输<sup>[19-20]</sup>, 为了改善空穴被客体材料直接捕获的情况, 使得空穴有较大部分能够到达主体材料与电子复合, 并且基于 DMAC-DPS 的较深的 HOMO 能级, 我们在空穴传输层和混合发光层之间加入了 10 nm 的 DMAC-DPS 作为间隔层同时作为空穴传输层, 制备了 OLED 器件 B: ITO/NPB (40 nm)/DMAC-DPS (10 nm)/DMAC-DPS: 2% BUBD-1 (40 nm)/Bphen (30 nm)/LiF (0.5 nm)/

Al, 器件能级结构如图 3(b) 所示。加入 10 nm 的 DMAC-DPS 作为间隔层后, 器件性能得到一定的提高, 如表 2。器件 B 的最大 EQE 由器件 A3 中的 4.92% 提高到 5.37%, 突破了普通荧光 OLED 器件 EQE 的理论极限, 意味着在电致发光过程中, 利用到了 DMAC-DPS 中三重态到单重态的 RISC 过程, 同时最大电流密度也由器件 A3 中的 7.98 cd/A 提高到 12.14 cd/A。然而器件的启亮电压仍然较高 (8.32 V), 发光亮度仍然较低 (5995 cd/m<sup>2</sup>), 如图 4 所示。

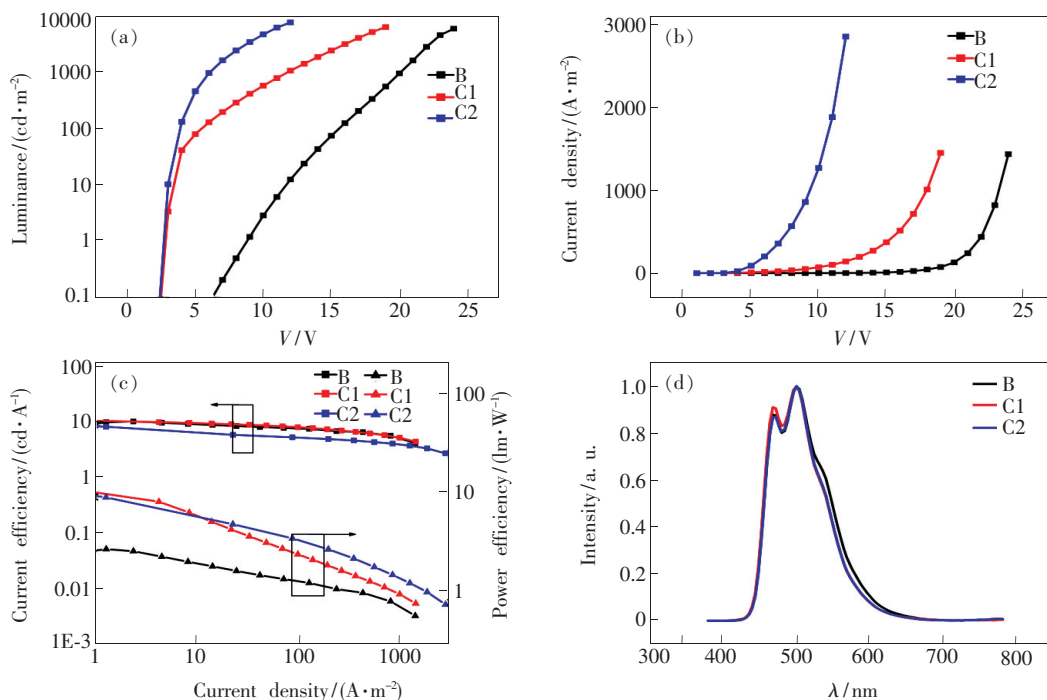


图 4 OLED 器件的亮度-电压特性关系 (a)、电流密度-电压特性关系 (b)、电流效率/光功率效率-电流密度特性关系 (c) 及归一化 EL 光谱 (d)。

Fig. 4 EL characteristics of the OLEDs. (a) Luminance-voltage ( $L-V$ ). (b) Current density-voltage ( $J-V$ ). (c) Current efficiency and power efficiency *versus* current density. (d) Normalized EL spectra for devices B, C1 and C2.

为进一步提高该 OLED 器件的发光性能,降低启亮电压,我们引入了 HAT-CN 作为空穴注入层,与 NPB 形成单层有机异质结 HAT-CN/NPB,制备了 HAT-CN 厚度为 5 nm 的 OLED 器件 C1、C2 和厚度为 10 nm 的器件 C3、C4、C5:ITO/HAT-CN( $x$  nm)/NPB( $y$  nm)/DMAC-DPS(10 nm)/DMAC-DPS:2% BUBD-1(40 nm)/Bphen(30 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(C1: $x=5, y=40$ ; C2: $x=5, y=30$ ; C3: $x=10, y=40$ ; C4: $x=10, y=35$ ; C5: $x=10, y=30$ ),其能级结构如图 3(c)所示。

图 4 为 OLED 器件 B、C1、C2 的亮度-电压特性、电流密度-电压特性、电流效率/光功率效率-电流密度特性以及 EL 光谱曲线。由图 4(a)、(b)可以看出,相较于器件 B,加入 HAT-CN 后,器件 C1、C2 的启亮电压由 8.32 V 分别降低到 2.76 V 和 2.71 V,发光亮度也由 5 995  $\text{cd}/\text{m}^2$  分别提高到 6 393  $\text{cd}/\text{m}^2$  和 7 743  $\text{cd}/\text{m}^2$ 。其中,NPB 厚度为 40 nm 时,器件具有较大的 EQE(5.72%)和电流效率(12.34  $\text{cd}/\text{A}$ ),如图 4(c)所示。器件 C3、C4 和 C5 为 HAT-CN 的厚度为 10 nm 的 OLED 器件,其光电特性曲线如图 5 所示。相同电压下,器件 C4 具有更高的发光亮度、电流密度和 EQE,分别为 8 082  $\text{cd}/\text{m}^2$ 、21.78  $\text{cd}/\text{A}$ 、5.76%,以及最低的启亮电压(2.73 V)。即当 NPB 的厚度为 35 nm 时,OLED 器件的发光性能最佳。由此我们可以看出,当空穴注入层和空穴传输层的总厚度为 45 nm 时,可以得到性能较好的 OLED

器件。相比于器件 B,加入 HAT-CN 后器件的启亮电压都大大减低,同时发光亮度得到增强,如表 2 所示。原因在于,加入 HAT-CN 后的器件,由于 HAT-CN 是具有极深的最低未占据分子轨道(LUMO)能级的 n 型材料,它和具有良好输运特性的 p 型材料,如 NPB 之间形成了单层有机异质结 HAT-CN/NPB,有机异质结具有有效电荷生成、高电导率和良好的注入性能等优势,对 OLED 器件的性能有积极的提高作用,而且异质结的厚度对器件性能的影响较大<sup>[21-22]</sup>。当有机异质结的厚度符合器件结构所需最佳厚度时,电荷在 HAT-CN/NPB 异质结界面的电荷重组在电压很小的情况下就可以高效地主导电荷传输效率,得到较高的电流密度以及较低的启亮电压,如器件 C1、C4;当异质结较厚时,HAT-CN/NPB 异质结界面上过量注入电荷的积累会导致激发猝灭,不利于提高电荷传输效率,如器件 C3。而异质结的厚度过薄不足以积累足够的电荷时,电荷输运就不再有效。另外,由于异质结过薄,则不能有效地产生电荷。因此,电流密度逐渐饱和,导致器件性能降低,如器件 C2、C5。

根据上文的分析,通过改变空穴的注入和传输,可以改变器件的 EQE 和发光亮度,也就意味着该器件中空穴为少子。因此我们对载流子(空穴)的传输进行了研究。我们根据器件 A3、器件 B 以及器件 C4(由于器件 C4 在器件 C1~C5 中具有最佳发光性能)分别制备了单空穴器件(HOD):

表 2 不同厚度 HAT-CN/NPB 的 OLED 器件性能

Tab. 2 Performance of OLEDs with different thicknesses of HAT-CN/NPB

器件	启亮电压/ V	最大亮度/ ( $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ )	最大电流效率/ ( $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$ )	最大外量子效率/ %
器件 B HIL: NPB(40 nm)	8.32	5 995	12.14	5.37
器件 C1 HIL: HAT-CN(5 nm)/NPB(40 nm)	2.76	6 393	12.34	5.72
器件 C2 HIL: HAT-CN(5 nm)/NPB(30 nm)	2.71	7 743	8.49	5.29
器件 C3 HIL: HAT-CN(10 nm)/NPB(40 nm)	4.57	7 529	8.33	3.94
器件 C4 HIL: HAT-CN(10 nm)/NPB(35 nm)	2.73	8 082	21.78	5.76
器件 C5 HIL: HAT-CN(10 nm)/NPB(30 nm)	3.97	6 279	9.29	4.64

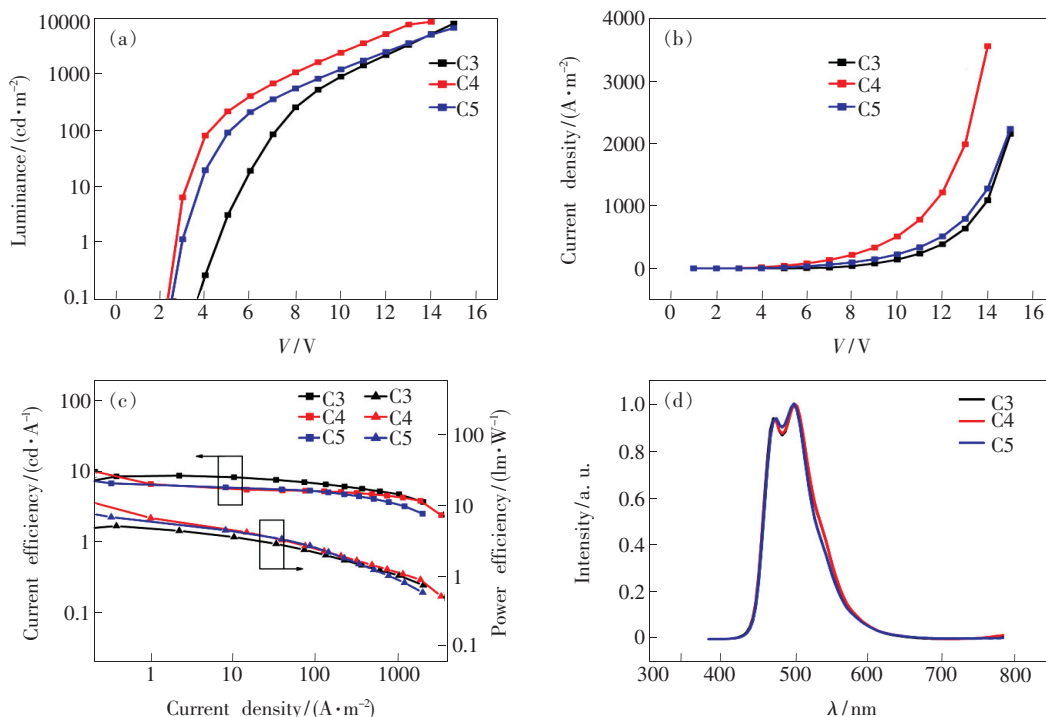


图 5 OLED 器件的亮度-电压特性关系 (a)、电流密度-电压特性关系 (b); 电流效率/光功率效率-电流密度特性关系 (c) 及归一化 EL 光谱 (d)。

Fig. 5 EL characteristics of the OLEDs. (a) Luminance-voltage ( $L$ - $V$ ). (b) Current density-voltage ( $J$ - $V$ ). (c) Current efficiency and power efficiency *versus* current density. (d) Normalized EL spectra for devices C3, C4 and C5.

D1 (ITO/NPB (40 nm)/Al)、D2 (ITO/NPB (40 nm)/DMAC-DPS (10 nm)/Al)、D3 (ITO/HAT-CN (10 nm)/NPB (35 nm)/DMAC-DPS (10 nm)/Al), 分析器件结构对空穴传输能力的影响。从单空穴器件的  $\lg J$ - $\lg V$  曲线 (图 6) 可以看到, 相同电压下, 单空穴器件 D3 的电流密度明显高于单空穴器件 D1、D2 的电流密度, 即加入 HAT-CN 后的单空穴器件具有较高的电流密度, 表明 HAT-CN 的加入有利于器件中空穴的传输。根据 Mott-Gurney 方程 (即空间电荷限制电流 SCLC 的数学表达式), 可以利用如下公式拟合单空穴器件的空

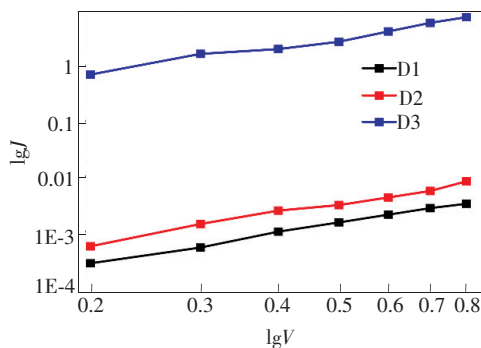


图 6 单空穴器件 D1、D2、D3 的  $\lg J$ - $\lg V$  曲线。

Fig. 6  $\lg J$ - $\lg V$  curves of hole only devices D1, D2 and D3.

穴迁移率<sup>[23-24]</sup>:

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3}, \quad (2)$$

其中,  $J$  是电流密度;  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} \text{ C}/(\text{V} \cdot \text{cm})$  为真空介电常数;  $\epsilon_r$  为活性层材料的相对介电常数, 对于有机材料来说  $\epsilon_r = 3$ ;  $d$  为活性层厚度;  $V$  为外加电压;  $\mu$  表示迁移率。通过计算, 单空穴器件 D1、D2 的空穴迁移率分别为  $2.15 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 、 $4.22 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , 可以看出, 间隔层 DMAC-DPS 的加入对器件的空穴迁移率影响较小; 单空穴器件 D3 的空穴迁移率为  $2.03 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , 相对于单空穴器件 D2 提高了 4 个数量级, 表明 HAT-CN 在提高 OLED 器件的载流子迁移率方面起到了非常大的积极作用。

为了进一步研究单载流子器件的电学特性, 我们测量了单空穴器件 D2、D3 的阻抗谱, 分析了器件的电学特性<sup>[25]</sup>。图 7 为单空穴器件 D2、D3 的阻抗谱。阻抗谱分析所用的等效电路 (图 7 插图) 由两个串联电路构成,  $R_1$  和  $R_2$  分别表示体电阻和界面电阻, 器件的总电阻为体电阻和界面电阻之和; CPE 为恒定相位元件, 阻抗由  $Z_{\text{CPE}} = B^{-1}(j\omega)^{-n}$  表示, 其中  $B$  表示与频率无关的常数。



等效电路的拟合数据与实验数据较高的相关性表明,该等效电路能够有效地反映实验数据的电阻特性。拟合的单空穴器件 D2 的体电阻  $R_1$  和界面电阻  $R_2$  分别为  $1.4042 \times 10^6 \Omega$  和  $2678 \Omega$ , 界面电阻相对较小,单空穴器件 D2 的总电阻主要由其体电阻决定。当在 ITO 和 NPB 之间插入有机层 HAT-CN 时,拟合得到器件的体电阻和界面电阻大大降低,分别为  $R_1 = 49896 \Omega$ 、 $R_2 = 3526 \Omega$ , 此时界面电阻相对较大,器件总电阻由体电阻

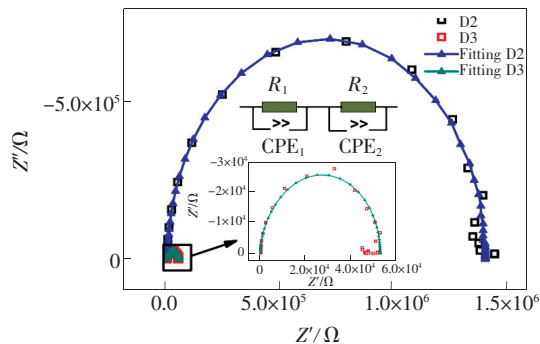


图 7 单空穴器件 D2、D3 的 Nyquist 图(插图为拟合的等效电路图,放大的单空穴器件 D3 的 Nyquist 图)。

Fig. 7 Nyquist plots of hole only devices D2 and D3 (The fitted equivalent circuit diagram and megascopic Nyquist plots of D3 were showed in the illustration)

和界面电阻同时决定。总电阻降低导致更高的空穴迁移率,在相同电压下提供更高的电流密度,如图 4(b)以及表 2 所示。通过单空穴器件空穴迁移率和阻抗谱的定量比较可以看到,HAT-CN 的加入促进了空穴的注入和传输,提高了 OLED 器件的光电特性。

## 4 结 论

本文制备了以 TADF 材料 DMAC-DPS 为主体、BUBD-1 为客体的混合膜为发光层的 OLED 器件,基本器件结构为:ITO/NPB(40 nm)/DMAC-DPS: x% BUBD-1(40 nm)/Bphen(30 nm)/LiF(0.5 nm)/Al,通过加入 10 nm 的 DMAC-DPS 作为间隔层进行空穴传输,提高了主体材料的利用率从而提高器件的性能,使得器件的外量子效率高于传统荧光 OLED 5% 的限制。加入 HAT-CN 作为空穴注入层,形成 HAT-CN/NPB 结构的 PN 结,有效地降低了器件的启亮电压和单空穴器件的阻抗,提高了 OLED 器件的空穴迁移率,进一步提升了 OLED 器件的发光性能,达到 5.76% 的外量子效率。研究表明,以 TADF 材料作为主体材料的 OLED 器件,可以通过合理设计器件结构,利用 TADF 材料中的 RISC 过程,实现良好的 OLED 性能。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] AHN D H, MOON J S, KIM S W, *et al.*. Effect of various host characteristics on blue thermally activated delayed fluorescent devices [J]. *Org. Electron.*, 2018, 59:39-44.
- [ 2 ] SIDDIQUI Q T, AWASTHIA A, BHUI P, *et al.*. Thermally activated delayed fluorescence (green) in undoped film and exciplex emission (blue) in acridone-carbazole derivatives for OLEDs [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(2):1003-1014.
- [ 3 ] CHEN J X, WANG K, ZHENG C J, *et al.*. Red organic light-emitting diode with external quantum efficiency beyond 20% based on a novel thermally activated delayed fluorescence emitter [J]. *Adv. Sci.*, 2018, 5(9):1800436-1-7.
- [ 4 ] NIKOLAENKO A E, CASS M, BOURCET F, *et al.*. Thermally activated delayed fluorescence in polymers: a new route toward highly efficient solution processable OLEDs [J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(44):7236-7240.
- [ 5 ] LEE S Y, YASUDA T, KOMIYAMA H, *et al.*. Thermally activated delayed fluorescence polymers for efficient solution-processed organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(21):4019-4024.
- [ 6 ] ZHU Y H, ZHANG Y W, YAO B, *et al.*. Synthesis and electroluminescence of a conjugated polymer with thermally activated delayed fluorescence [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(11):4373-4377.
- [ 7 ] BELL B M, CLARK T P, DE VRIES T A, *et al.*. Boron-based TADF emitters with improved OLED device efficiency roll-off and long lifetime [J]. *Dyes Pigm.*, 2017, 141:83-92.
- [ 8 ] ZHANG T Y, ZHAO B, CHU B, *et al.*. Efficient exciplex emission from intramolecular charge transfer material [J]. *Org. Electron.*, 2015, 25:6-11.
- [ 9 ] LEE S Y, YASUDA T, NOMURA H, *et al.*. High-efficiency organic light-emitting diodes utilizing thermally activated delayed fluorescence from triazine-based donor-acceptor hybrid molecules [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(9):093306-1-4.
- [ 10 ] GOUSHI K, YOSHIDA K, SATO K, *et al.*. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion [J]. *Nat. Photon.*, 2012, 6(4):253-258.
- [ 11 ] LIU N, SHI W X, ZHOU Y M, *et al.*. Impact of dopant aggregation on the EL of blue fluorescent host-dopant emitters [J].

- IEEE Electron Device Lett.*, 2019,40(5):750-753.
- [12] CHEN S, ZENG P J, WANG W G, *et al.*. Naphthalimide-arylamine derivatives with aggregation induced delayed fluorescence for realizing efficient green to red electroluminescence [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019,7:2886-2897.
- [13] ZHANG Y G, ZHANG D D, TSUBOI T, *et al.*. Simultaneous enhancement of efficiency and stability of OLEDs with thermally activated delayed fluorescence materials by modifying carbazoles with peripheral groups [J]. *Sci. China Chem.*, 2019,62(3):393-402.
- [14] LIU T T, LI S H, WANG W J, *et al.*. Reduced optically pumped amplified spontaneous emission threshold of BUBD-1 thin films by thermally activated delayed fluorescent materials [J]. *J. Lumin.*, 2019,212:76-82.
- [15] ZHANG D D, DUAN L, LI C, *et al.*. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using sensitizing hosts with a small singlet-triplet exchange energy [J]. *Adv. Mater.*, 2014,26(29):5050-5055.
- [16] ZHONG Z Y, ZHONG Y X, LIU C, *et al.*. Study on the surface wetting properties of treated indium-tin-oxide anodes for polymer electroluminescent devices [J]. *Phys. Stat. Solidi A*, 2003,198(1):197-203.
- [17] MAYR C, TANEDA M, ADACHI C, *et al.*. Different orientation of the transition dipole moments of two similar Pt(II) complexes and their potential for high efficiency organic light-emitting diodes [J]. *Org. Electron.*, 2014,15(11):3031-3037.
- [18] MAYR C, SCHMIDT T D, BRÜTTING W. High-efficiency fluorescent organic light-emitting diodes enabled by triplet-triplet annihilation and horizontal emitter orientation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2014,105(18):183304.
- [19] WANG Z J, ZHAO J, ZHOU C, *et al.*. Enhancement of Förster energy transfer from thermally activated delayed fluorophores layer to ultrathin phosphor layer for high color stability in non-doped hybrid white organic light-emitting devices [J]. *Chin. Phys. B*, 2017,26(4):047302-1-7.
- [20] ZHAO J, WANG Z J, WANG R, *et al.*. Hybrid white organic light-emitting devices consisting of a non-doped thermally activated delayed fluorescent emitter and an ultrathin phosphorescent emitter [J]. *J. Lumin.*, 2017,184:287-292.
- [21] SUN H D, GUO Q X, YANG D Z, *et al.*. High efficiency tandem organic light emitting diode using an organic heterojunction as the charge generation layer: an investigation into the charge generation model and device performance [J]. *ACS Photon.*, 2015,2(2):271-279.
- [22] GUO Q X, DAI Y F, SUN Q, *et al.*. Properties of highly efficient charge generation and transport of multialternating organic heterojunctions and its application in organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Electron. Mater.*, 2018,4(9):1800177-1-11.
- [23] AZIMI H, SENES A, SCHARBER M C, *et al.*. Charge transport and recombination in low-bandgap bulk heterojunction solar cell using bis-adduct fullerene [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2011,1(6):1162-1168.
- [24] MIHAILETCHI V D, VAN DUREN J K J, BLOM P W M, *et al.*. Electron transport in a methanofullerene [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2003,13(1):43-46.
- [25] GUO Y Y, WANG W J, LI S H, *et al.*. Improved efficiency of organic light emitting devices using graphene oxide with optimized thickness as hole injection layer [J]. *Solid-State Electron.*, 2019,153:46-51.



刘婷婷(1994 -),女,山东济宁人,硕士研究生,2017年于聊城大学获得学士学位,主要从事光电子材料与器件等方面的研究。  
E-mail: luckyliutingting@163.com



王文军(1962 -),男,山东烟台人,博士,教授,博士研究生导师,2001年于复旦大学获得博士学位,主要从事有机光电子材料与器件/激光技术及非线性光学等方面的研究。  
E-mail: phywwang@163.com



李淑红(1974 -),女,山东聊城人,博士,副教授,硕士研究生导师,2011年于中国科学院上海光学精密机械研究所获得博士学位,主要从事光学薄膜、有机光电子材料与器件等方面的研究。  
E-mail: lishuhong@lcu.edu.cn