

文章编号: 1000-7032(2022)01-0085-09

激基复合物和磷光超薄层相结合的高效率非掺杂白光有机发光二极管

王 超¹, 李向峰², 刘泽美³, 赵 波^{3*}

(1. 华为技术有限公司, 广东 深圳 518129; 2. 成都中电熊猫显示科技有限公司, 四川 成都 610200;

3. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 将蓝光激基复合物 mCP: PO-T2T 和磷光超薄层结合, 分别制备了基于 Ir(pq)₂acac (~0.5 nm)/mCP: PO-T2T/Ir(pq)₂acac (~0.5 nm) 结构的双色互补色和基于 Ir(ppy)₃ (~0.5 nm)/mCP: PO-T2T/Ir(pq)₂acac (~0.5 nm) 结构的三基色非掺杂白光有机发光二极管 (White organic light emitting diodes, WOLED), 以探索超薄层在激基复合物中的应用。所制备的双色互补色 WOLED, 其最大电流效率、功率效率和外量子效率分别为 46.1 cd/A, 43.9 lm/W 和 22.2%, 而三基色 WOLED 所实现的最大电流效率、功率效率和外量子效率分别为 66.8 cd/A, 63.5 lm/W 和 24.2%。研究分析表明, 从高能蓝光激基复合物发光层向两侧低能的红光和绿光磷光超薄层有效的能量传递是实现非掺杂 WOLED 高效率的原因。

关键词: 白光有机发光二极管; 激基复合物; 超薄层; 非掺杂

中图分类号: TN312.8

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210336

High Efficiency Doping-free White Organic Light Emitting Diodes by Combining Exciplex and Phosphorescent Ultrathin Layer

WANG Chao¹, LI Xiang-feng², LIU Ze-mei³, ZHAO Bo^{3*}

(1. Huawei Technologies Co., Ltd., Shenzhen 518129, China;

2. Chengdu CEC Panda Display Technology Co., Ltd., Chengdu 610200, China;

3. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Ministry of Education,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhaobo01@tyut.edu.cn

Abstract: In this work, we prepared doping-free white organic light emitting diodes (WOLED) by combining exciplex and phosphorescent ultrathin layer. As results, high efficiency WOLED based two complementary color structure of Ir(pq)₂acac (~0.5 nm)/mCP: PO-T2T/Ir(pq)₂acac (~0.5 nm) and red-green-blue (RGB) color structure of Ir(ppy)₃ (~0.5 nm)/mCP: PO-T2T/Ir(pq)₂acac (~0.5 nm) are achieved by setting different colors phosphorescent ultrathin layer on the two sides of blue exciplex emitting layer of mCP: PO-T2T, respectively. The maximum current efficiency, power efficiency and external quantum efficiency of two complementary color WOLED are 46.1 cd/A, 43.9 lm/W and 22.2%, respectively; and the RGB WOLED are 66.8 cd/A, 63.5 lm/W and 24.2%, respectively. The discussions demonstrated the efficient energy transfer from

收稿日期: 2021-10-28; 修订日期: 2021-11-27

基金项目: 山西省基础研究计划(20210302123113); 国家自然科学基金(62074109, 61775155, 61605137); 山西省高等学校科技创新项目(2020104)资助

Supported by Fundamental Research Program of Shanxi Province(20210302123113); National Natural Science Foundation of China(62074109, 61775155, 61605137); Scientific and Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi(2020104)

high energy blue exciplex to low energy red and green phosphorescent ultrathin layer is responsible for the high efficiency of doping-free WOLED.

Key words: white organic light emitting diodes; exciplex; ultrathin layer; doping-free

1 引 言

白光有机发光二极管 (White organic light emitting diodes, WOLED) 是一种独特的面光源, 并且可以制备成柔性可弯曲器件, 因此受到研究者的广泛关注。WOLED 通常由多基色光谱构成, 比如由蓝光和黄光(橙红光)的双色互补色构成, 或者由蓝光、绿光和红光的三基色构成, 因此 WOLED 往往具有多个发光层。此外, OLED 器件的发光层通常都是主客体掺杂结构, 导致 WOLED 的器件结构更为复杂。因此, 发展非掺杂的、结构简单的 WOLED 具有重要意义。

采用超薄层的策略实现非掺杂结构的 OLED 是一种被验证过的有效方法。研究人员不再将发光材料均匀地掺杂在主体材料中形成完全的掺杂结构; 而是在主体材料中的某一位置插入薄薄的一层发光材料, 形成发光材料的超薄层。超薄层无需共蒸, 但本质上是掺杂剂分散在主体材料中, 微观上看等同于局部掺杂的等效结构。这一层薄薄的发光材料可以被插在主体材料的不同位置, 也可以在主体材料中插入多层, 从而实现效率或者光谱等电致发光性能的调节^[6-9]。因此, 利用超薄层的策略实现非掺杂结构的 OLED 是简便有效的方法。近年来, 由于三重态激子反向系间窜越的利用, 激基复合物发光又受到研究人员的关注。激基复合物是一种分子间的电荷转移发光, 由位于给体最高占据分子轨道(Highest occupied molecular orbital, HOMO)能级上的空穴和位于受体最低未占据分子轨道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能级上的电子之间的电荷转移形成的电荷转移激发态, 进而辐射跃迁实现发光。形成的这种激基复合物电荷转移激发态往往具有比较小的单重态-三重态能级间隙, 三重态激子可以通过反向系间窜越回到单重态能级, 进而从单重态能级辐射跃迁实现发光^[10-15]。这样, 就利用了本来非辐射跃迁的三重态激子, 从而提高器件发光效率。因此, 激基复合物是一种可以利用三重态激子反向系间窜越从而实现高效率

发光的有效方法。前面提到, WOLED 通常是主客体掺杂的多发光层结构, 器件结构较为复杂; 而基于激基复合物的 WOLED, 作为非掺杂的新型白光 OLED 技术, 具有自身的独特研究价值。Xu 等将磷光超薄层的蓝光发光材料 FIrpic (Iridium (III) bis[(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-N, C2'] picolinate) 和橙光发光材料 PO-01 ((Acetylacetonato) bis[2-(thieno[3,2-c]pyridin-4-yl)phenyl] Iridium (III)) 分别插入 TAPC/TPBi (di-[4-(N,N-ditolyl-amino)-phenyl] cyclohexan-1,3,5-tris(N-phenyl-benzimidazol-2-yl) benzene) 界面型激基复合物的给受体中间, 制备了叠层结构的 WOLED, 其最大电流效率(Current efficiency, CE)和外量子效率(External quantum efficiency, EQE)分别为 41.5 cd/A 和 18.59%^[16]。Feng 等将荧光发光超薄层 TBRb (2,8-di(t-butyl)-5,11-di[4(t-butyl)phenyl]-6,12-di-phenylnaphthacene (tetra(t-butyl) rubrene)) 插入 CDBP/PO-T2T (4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethylbiphenyl/(1,3,5-triazine-2,4,6-triyl) tris(benzene-3,1-diyl) tris(diphenylphosphine oxide)) 界面型激基复合物的 PO-T2T 受体层, 形成 CDBP/PO-T2T/TBRb/PO-T2T 结构, 优化后实现了最大 CE 为 27.2 cd/A 和 EQE 为 11.2% 的荧光 WOLED^[17]。Zhang 等将红光、绿光和蓝光的磷光超薄层同时插入 mCBP: PO-T2T 的混合型激基复合物主体, 最终实现了最大 CE、功率效率(Power efficiency, PE)和 EQE 分别为 40 cd/A、50 lm/W 和 26.1% 的 WOLED^[18]。然而, 界面型激基复合物的效率往往比混合型的要低, 这难以充分利用激基复合物的优势; 而将超薄层插入混合型激基复合物中, 则混合型激基复合物被多个超薄层隔开, 增加了器件制备上的难度。基于此, 本文聚焦于混合型激基复合物, 将发光材料以超薄层的形式置于激基复合物发光层两侧, 利用混合型激基复合物和超薄层的优势, 简化器件结构, 制备了高效率非掺杂结构的 WOLED。

本工作将蓝光激基复合物 mCP: PO-T2T 和磷光超薄层结合起来, 构建了基于 $\text{Ir}(\text{pq})_2\text{acac}$

(~ 0.5 nm)/mCP: PO-T2T/Ir(pq)₂acac(~ 0.5 nm)结构的双色互补色和基于 Ir(ppy)₃(~ 0.5 nm)/mCP: PO-T2T/Ir(pq)₂acac(~ 0.5 nm)结构的三基色非掺杂结构 WOLED。激基复合物选取具有高效率蓝光发射的 mCP(m-bis(N-carbazolyl)benzene): PO-T2T 组合^[19], 将红光发光磷光超薄层 Ir(pq)₂acac(Iridium(III) bis(2-phenylquinoline) acetylacetonate)同时置于激基复合物发光层两侧, 形成双色互补色的 WOLED 结构; 而在激基复合物发光层两侧分别放置绿光磷光超薄层 Ir(ppy)₃(fac-tris(2-phenylpyridine) Iridium(III))和红光磷光超薄层 Ir(pq)₂acac, 则形成三基色的 WOLED。最终, 实现了高效率的双色互补色和三基色 WOLED, 同时探究了不同光色的磷光超薄层在激基复合物前后不同位置对器件性能的影响。所制备的双色互补色 WOLED, 其最大 CE、PE 和 EQE 分别为 46.1 cd/A、43.9 lm/W 和 22.2%; 而基于三基色的 WOLED 实现的最大 CE、PE 和 EQE 分别为 66.8 cd/A、63.5 lm/W 和 24.2%。

2 实 验

本文所有的 OLED 器件都制作在方块电阻为 10 Ω 的氧化铟锡(Indium tin oxide, ITO)玻璃基板上, ITO 玻璃基板先依次用丙酮、去离子水、丙酮各超声 15 min 处理, 然后放入干燥箱在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 4 h 备用。在器件开始制备之前, ITO 玻璃基板先用紫外臭氧处理 15 min, 然后将其装入真空腔体进行抽真空, 直至 $\sim 4 \times 10^{-4}$ Pa 的真空状态。在真空条件下, 按 OLED 器件结构依次热

沉积每一层, 最后的铝阴极通过掩模板沉积, 同时限定器件的有效发光面积为 3 mm \times 3 mm。紫外-可见吸收光谱通过日立 U-3900 扫描分光光度计记录得到, 而光致发光(Photoluminescence, PL)光谱则由 FluoroMax-4 荧光光谱仪(HORIBA Jobin Yvon)测得。电致发光(Electroluminescence, EL)光谱通过和电脑连接的 PR-655 光谱扫描仪测试。电流-电压-亮度特性曲线通过 Keithley 2400 电源结合 BM-7A 亮度色度计测试获得。电流效率、功率效率和 EQE 通过电流密度-电压-亮度曲线和电致发光光谱数据计算得出。所有的有机材料购买回来后直接使用, 没有进一步提纯。器件制备完成后没有封装保护, 所有的实验数据在大气室温环境下直接测试得到。

3 结果与讨论

3.1 蓝光激基复合物

无论是双色互补色还是三基色构筑 WOLED, 蓝光都必不可少。因此, 在设计非掺杂 WOLED 结构之前, 先进行蓝光发光的选择和分析。这里, 选择将给体 mCP 和受体 PO-T2T 按 1:1 的比例混合形成的激基复合物作为构建 WOLED 的蓝光部分。为了验证该组合激基复合物的形成, 首先表征了给受体单体以及混合薄膜的吸收光谱及 PL 光谱, 如图 1(a) 所示。混合薄膜的吸收光谱表现为给体 mCP 和受体 PO-T2T 吸收光谱的单纯叠加, 并未有新的吸收峰出现; 而在 PL 光谱中, 混合薄膜则呈现出一个相对于 mCP 和 PO-T2T 单体发光明显红移的独立发射峰。因此, 吸

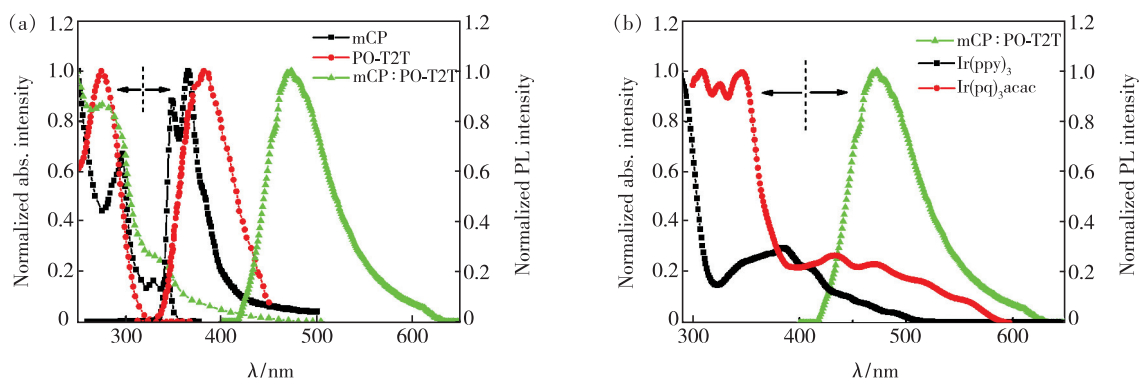


图 1 吸收光谱及 PL 光谱。(a) mCP、PO-T2T 和 mCP: PO-T2T 的吸收光谱和 PL 光谱; (b) Ir(pq)₂acac 和 Ir(ppy)₃ 的吸收光谱及 mCP: PO-T2T 的 PL 光谱。

Fig. 1 The absorption and PL spectra. (a) The absorption and PL spectra of mCP, PO-T2T and mCP: PO-T2T. (b) The absorption of Ir(pq)₂acac and Ir(ppy)₃, and the PL spectrum of mCP: PO-T2T.

收光谱和 PL 光谱测试证明了 mCP 和 PO-T2T 之间激基复合物的形成。此外,根据其他文献和本课题组之前的报道,mCP: PO-T2T 激基复合物表现出快速的和延迟的两个寿命成分,具有 TADF 特性,暗示了其高发光效率^[20-21]。而在我们之前的工作中,所制备的 mCP: PO-T2T 激基复合物器件,其发光峰位于 473 nm,实现的最大 CE、PE 和 EQE 分别为 11.1 cd/A、8.5 lm/W 和 6.0%^[22]。

基于高能蓝光激基复合物 mCP: PO-T2T,磷光超薄层选择发红光的 Ir(pq)₂acac 和发绿光的 Ir(ppy)₃ 来构筑双色互补色和三基色的非掺杂结构 WOLED。磷光发光材料的吸收谱和蓝光激基复合物的 PL 光谱如图 1(b) 所示。可以看出,两者存在一定程度的交叠,验证了从激基复合物到磷光发光材料有效的能量传递^[23]。

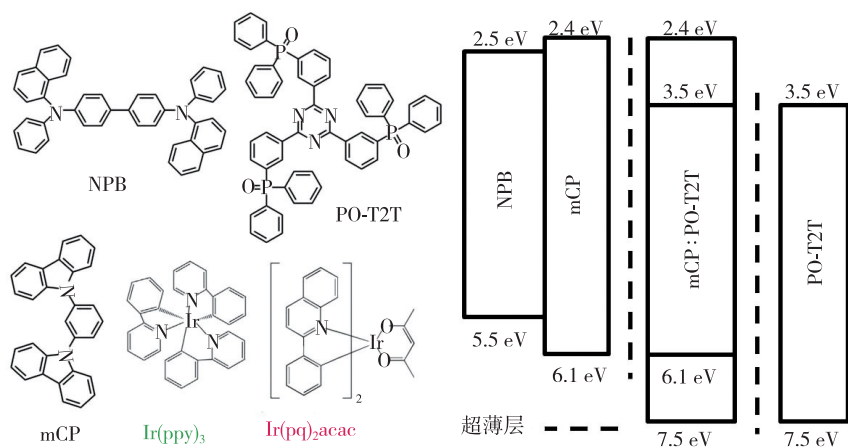


图 2 本文所用有机材料的分子结构式和器件的能级结构图

Fig. 2 The molecular structure used in this work and energy level diagram of WOLED

图 3 展示了器件的电致发光性能,包括电流密度-电压-亮度曲线、效率曲线和发光光谱等。W1 器件实现了一个比较低的启亮电压(2.9 V)和高发光亮度(17 000 cd/m²)。效率方面,其最大 CE、PE 和 EQE 分别为 46.1 cd/A、43.9 lm/W 和 22.2%,即使在 1 000 cd/m² 的亮度下,效率依旧维持在 38.5 cd/A、29.6 lm/W 和 18.5%。低启亮电压和高效率预示着器件实现了高效的电荷注入、传输和复合。如图 2 中器件能级图所示,由于空穴传输层和给体材料均为 mCP,而电子传输层和受体材料均为 PO-T2T,则空穴和电子可实现从传输层到激基复合物发光层无势垒的电荷注入。另外,激基复合物发光层由 mCP 和 PO-T2T

3.2 基于双色互补色的 WOLED

首先,构建了基于双色互补色的非掺杂结构 WOLED,所设计的器件结构为:ITO/MoO₃(3 nm)/NPB(20 nm)/mCP(10 nm)/Ir(pq)₂acac(~0.5 nm)/mCP: PO-T2T(20 nm)/Ir(pq)₂acac(~0.5 nm)/PO-T2T(40 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm),该 WOLED 定义为 W1。其中,mCP: PO-T2T 为激基复合物发光层,实现蓝光发射;而激基复合物两侧的 Ir(pq)₂acac 为磷光超薄层,实现红光发射。利用激基复合物层和磷光超薄层的同时发光构筑白光。NPB(N,N'-bis-(1-naphthyl)-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine)/mCP 和 PO-T2T 层分别为空穴和电子传输层,而 ITO/MoO₃ 和 LiF/Al 分别为器件的复合阳极和复合阴极。图 2 给出了所用有机材料的分子结构式和器件的能级结构图。

按 1:1 比例混合,具有电荷传输的双极性特征,可实现电荷平衡高效的传输和复合。而 22.2% 的 EQE 也从侧面表明器件中产生的所有激子几乎都得到了有效的利用,实现了激子的辐射跃迁发光。

图 3(b) 中插图 of 器件在不同电压下的发光光谱。可以看到,该白光光谱由位于 ~480 nm 处的蓝光激基复合物发光和位于 ~590 nm 处的磷光超薄层发光构成,虽然色坐标在不同电压下略有偏移,但整体位于(0.51,0.38)附近;而相关色温(Correlated color temperature, CCT)在 2 000 K 左右,属于暖白光发射。由此,成功构建了基于激基复合物和磷光超薄层的高效率双色互补色发光

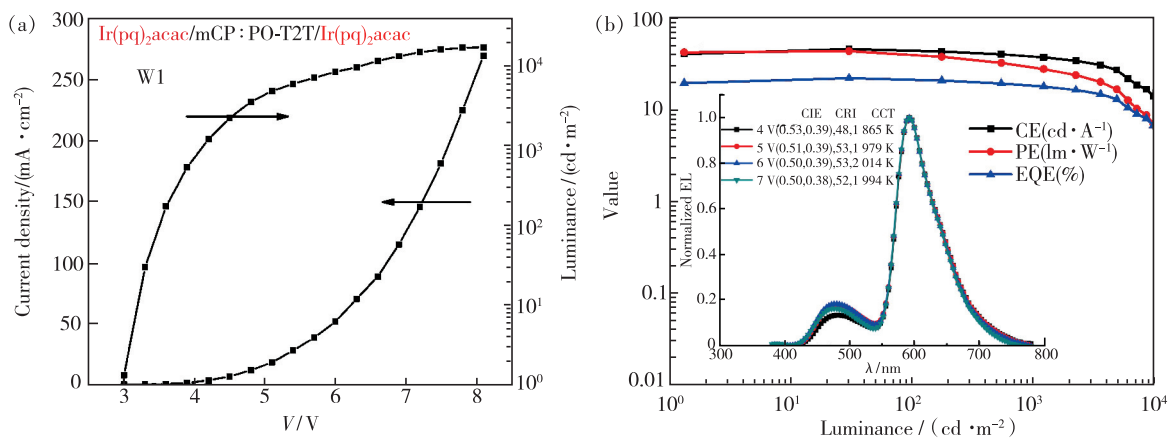


图 3 双色互补色 WOLED 电致发光性能 (W1)。(a) 电流密度-电压-亮度曲线;(b) CE、PE 和 EQE 曲线, 插图为不同电压下的 EL 光谱。

Fig. 3 The EL performance of WOLED with two complementary colors (W1). (a) Current density-voltage-luminance curves. (b) CE, PE and EQE curves. Insert is the EL spectra with different voltages.

的 WOLED。为了进一步探究激基复合物和磷光超薄层构成的非掺杂结构 WOLED, 接下来制备基于三基色发光的 WOLED。

3.3 基于三基色的 WOLED

在前文双色互补色非掺杂结构 WOLED 的基础上, 又进一步制备了基于激基复合物和磷光超薄层构成的三基色非掺杂结构 WOLED, 以深入探究激基复合物和磷光超薄层相结合的应用。三基色 WOLED 的结构和 W1 类似, 将两个 Ir(pq)₂acac 超薄层的其中一个换成发射绿光的 Ir(ppy)₃ 超薄层。

首先, 将激基复合物发光层和电子传输层

PO-T2T 之间的 Ir(pq)₂acac 超薄层换成 Ir(ppy)₃ 超薄层, 器件结构如下: ITO/MoO₃ (3 nm)/NPB (20 nm)/mCP (10 nm)/Ir(pq)₂acac (~0.5 nm)/mCP: PO-T2T (20 nm)/Ir(ppy)₃ (~0.5 nm)/PO-T2T (40 nm)/LiF (0.8 nm)/Al (100 nm), 该 WOLED 定义为 W2-1。器件电流密度、亮度和效率等电致发光性能如图 4 所示。W2-1 同样实现了低启亮电压和高发光亮度, 而最大 CE、PE 和 EQE 分别为 42.6 cd/A、40.5 lm/W 和 18.3%, 在 1 000 cd/m² 下, 相应的效率分别为 32.4 cd/A、23.6 lm/W 和 14%。

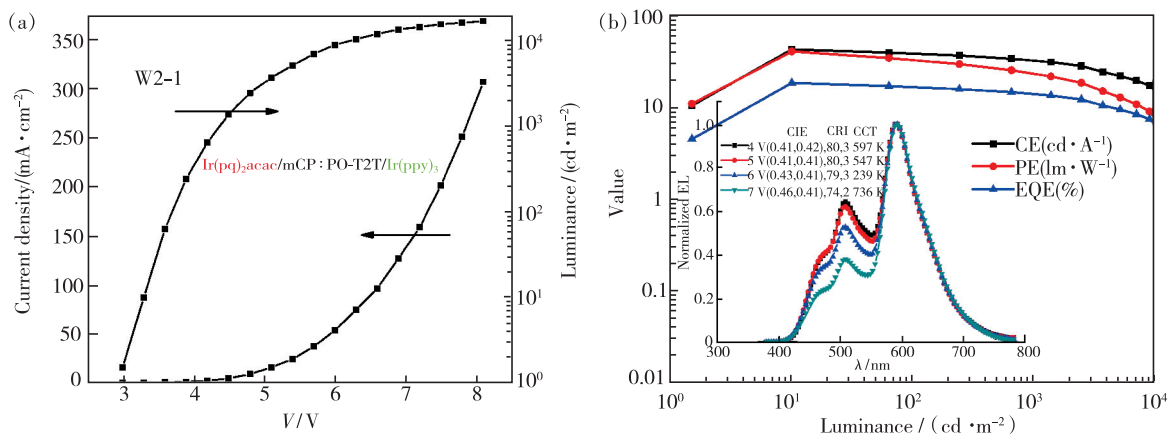


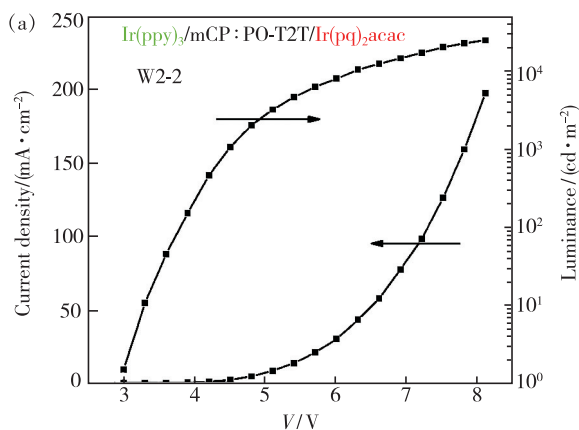
图 4 三基色 WOLED 电致发光性能 (W2-1)。(a) 电流密度-电压-亮度曲线;(b) CE、PE 和 EQE 曲线, 插图为不同电压下的 EL 光谱。

Fig. 4 The EL performance of WOLED with three primary colors (W2-1). (a) Current density-voltage-luminance curves. (b) CE, PE and EQE curves. Insert is the EL spectra with different voltages.

白光器件 W2-1 的 EL 光谱如图 4(b) 所示, 可以看到, 实现了红、绿、蓝三色发光, 分别是红

光和绿光的磷光超薄层发光以及中间蓝光激基复合物的发光。并且, 红光的发光强度最大, 占

据主要发射峰,并随着电压升高,绿光和蓝光的发光强度相对于红光在逐渐减弱,同时也引起了色坐标的较大变化。这是由于红光磷光超薄层的发光主要来源于中间更高能量蓝光激基复合物层的 Dexter 能量传递。随着电荷注入的增加,可传递的激基复合物激发态电荷数增加,红光变强,从而导致绿光和蓝光相对发光强度减弱。由于中间激基复合物发光层的厚度有 20 nm,而且形成了高能量的蓝光激子,因此很难发生绿光到红光的能量传递。最终,在 6 V 的电压下,W2-1 实现了色坐标位于(0.43,0.41)、CCT 为 3 239 K、显色指数(Color Rendering Index, CRI)为 79 的暖白光发射。



接下来,基于双色互补色 W1 的白光器件结构,将激基复合物发光层和空穴传输层 mCP 之间的 Ir(pq)₂acac 超薄层换成绿光 Ir(ppy)₃ 超薄层,所得器件结构如下:ITO/MoO₃(3 nm)/NPB(20 nm)/mCP(10 nm)/Ir(ppy)₃(~0.5 nm)/mCP:PO-T2T(20 nm)/Ir(pq)₂acac(~0.5 nm)/PO-T2T(40 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm),该 WOLED 定义为 W2-2。器件电致发光性能如图 5 所示。令人惊喜的是,除了低启亮电压和高发光亮度,W2-2 实现了更高的效率,其最大 CE、PE 和 EQE 分别达到了 66.8 cd/A、63.5 lm/W 和 24.2%,而在 1 000 cd/m² 下,相应效率依然保持在 47.9 cd/A、33.6 lm/W 和 17.3%。

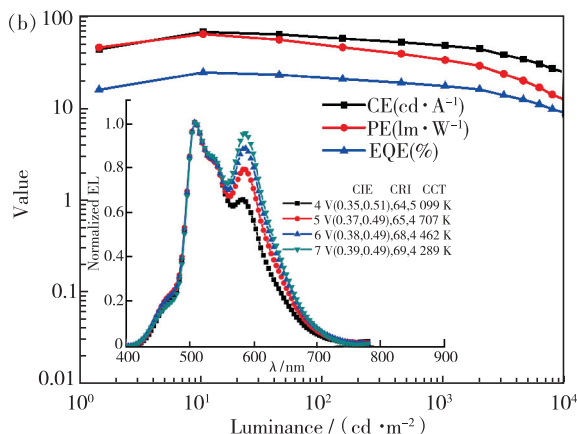


图 5 三基色 WOLED 电致发光性能(W2-2)。(a)电流密度-电压-亮度曲线;(b)CE、PE 和 EQE 曲线,插图为不同电压下的 EL 光谱。

Fig. 5 The EL performance of WOLED with three primary colors(W2-2). (a) Current density-voltage-luminance curves. (b) CE, PE and EQE curves. Insert is the EL spectra with different voltages.

进一步对其 EL 光谱的测试可以看到,蓝光和绿光的相对发光强度随电压的升高几乎不变,而红光的相对发光强度随电压的升高增加,如图 5(b)插图所示。相比于 W2-1 的 EL 光谱,该光谱的主发射峰变成了绿光和红光,并且蓝光激基复合物的相对发光强度明显降低,绿光和红光的相对发光强度变得更大。蓝光相对发光强度的降低则表明在激基复合物层产生的高能蓝光激子被更多地传递到了绿光和红光,从而实现了更高强度的绿光和红光发射。而磷光材料更高的发光效率使以绿光和红光为主发射峰的 W2-2 实现了器件效率极大的提升。红光发射峰相对强度随电压的升高而增强同样是由于随着电荷注入的增加,可传递的激基复合物激发态电荷数增加,导致红光变强。表 1 总结了本文中所有 WOLED 的性能参数以及已报道的部分激基复合物

与磷光超薄层结合的 WOLED。

为了深入综合阐述本文中激基复合物和磷光超薄层相结合的双色互补色 W1 和三基色 W2 中的能量传递和发光过程,我们进一步给出了如图 6 所示的能量传递和发光过程示意图。在所设计的激基复合物和磷光超薄层相结合的非掺杂结构 WOLED 中,白光的获得是由于中间蓝光荧光激基复合物和两侧的红/绿光磷光超薄层的共同发光,而激子复合区域位于整个激基复合物 mCP:PO-T2T 发光层。磷光超薄层的发光来源于中间高能蓝光激基复合物的能量传递,同时由于红光磷光的吸收光谱和该激基复合物的光致发光光谱具有更大程度的重叠,致使更多的能量传递到了红光,导致白光光谱中红光相对强度随电压的升高而增强。同时,由于 mCP:PO-T2T 激基复合

表 1 本文中所有 WOLED 及已报道的部分激基复合物与磷光超薄层结合的 WOLED 性能总结

Tab. 1 A summary EL performances of all the WOLED in this paper and previous WOLED based exciplex and phosphorescent ultrathin layer

	$CE_{Max.}/PE_{Max.}/EQE_{Max.}^{(a)}$ ($cd \cdot A^{-1}/lm \cdot W^{-1}/\%$)	$CE_{1000}/PE_{1000}/EQE_{1000}^{(b)}$ ($cd \cdot A^{-1}/lm \cdot W^{-1}/\%$)	CIE	CRI	CCT/K
W1	46.1/43.9/22.2	38.5/29.6/18.5	(0.50, 0.39)	53	2 014
W2-1	42.6/40.5/18.3	32.4/23.6/14.0	(0.43, 0.41)	79	3 239
W2-2	66.8/63.5/24.2	47.9/33.6/17.3	(0.38, 0.49)	68	4 462
Ref. 24	17.8/19.04/13.6	-/-/-	(0.497, 0.426)	97	2 383
Ref. 16	41.5/18.92/18.59	-/-/-	(0.36, 0.41)	-	4 700
Ref. 18	40.0/50.1/26.1	36.0/29.7/18.9	(0.459, 0.426)	81	2 827
Ref. 25	63.41/83.04/22.42	53.99/49.88/-	-	-	-
Ref. 26	64.5/75.3/20.0	62.8/63.1/19.5	(0.410, 0.508)	-	-
Ref. 27	74.2/97.1/22.45	50.0/39.8/16.05	(0.397, 0.484)	-	4 220
Ref. 28	14.11/16.11/-	-/-/-	(0.47, 0.38)	95	2 322

^(a)最大 CE、PE 和 EQE; ^(b)1 000 cd/m^2 亮度下的 CE、PE 和 EQE。

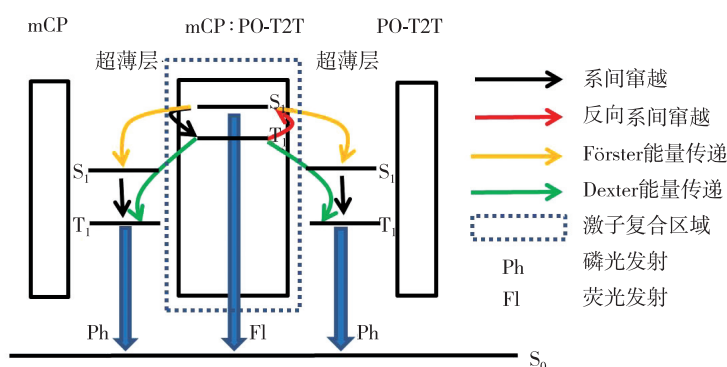


图 6 激基复合物和磷光超薄层相结合的 WOLED 中能量传递和发光过程示意图

Fig. 6 The schematic diagram of energy transfer and luminescence process in the WOLED based exciplex and phosphorescent ultrathin layer

物具有三重态激子的反向系间窜越特性,使得形成的激基复合物三重态激子或者直接通过 Dexter 能量传递到达磷光超薄层辐射跃迁发光;或者先进行反向系间窜越,进而通过 Förster 能量传递到达磷光超薄层辐射跃迁发光,从而实现对三重态激子充分的收集和利用^[22,29],最终实现 WOLED 的高电致发光效率。由于双色互补色 WOLED 中,激基复合物两侧都是 $Ir(pq)_2acac$ 的超薄层,即使出现了不平衡的能量传递,依然能实现比较稳定的白光发射光谱。但是,三基色的 WOLED 则由于激子不平衡的复合,以及多重的能量传递过程,导致白光光谱随电压升高发生变化。因此,在 WOLED 中,平衡的电荷注入、传输和复合能实现平衡的多色发光,从而稳定白光光谱。另一方

面,宽的激子复合区域能避免激子复合区域随电荷的注入而移动,可稳定多色发光,实现稳定的白光光谱。

4 结 论

本文将蓝光激基复合物 $mCP:PO-T2T$ 和磷光超薄层结合起来制备了非掺杂结构的 WOLED。通过在蓝光发射的 $mCP:PO-T2T$ 激基复合物两侧同时设置 $Ir(pq)_2acac$ 超薄层或者一侧 $Ir(ppy)_3$ 超薄层、另一侧 $Ir(pq)_2acac$ 超薄层,分别实现了基于双色互补色和三基色的高效率 WOLED。所得互补色 WOLED 的最大 CE、PE 和 EQE 分别为 46.1 cd/A 、43.9 lm/W 和 22.2%,而三基色的 WOLED 实现的最大 CE、PE 和 EQE 分别为 66.8

cd/A, 63.5 lm/W 和 24.2%。分析研究表明,高效率的实现归因于蓝光激基复合物向相邻两侧绿光和红光磷光超薄层的有效能量传递。可见,将激基复合物和磷光超薄层结合起来制备非掺杂结构的 WOLED 是一种行之有效的方法,相信该方法在未来

WOLED 的推广应用中将起到一定的促进作用。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210336>.

参 考 文 献:

- [1] KIDO J, HONGAWA K, OKUYAMA K, *et al.* White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly (*N*-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 64(7):815-817.
- [2] SUN Y R, GIEBINK N C, KANNO H, *et al.* Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices [J]. *Nature*, 2006, 440(7086):908-912.
- [3] SUN N, WANG Q, ZHAO Y B, *et al.* High-performance hybrid white organic light-emitting devices without interlayer between fluorescent and phosphorescent emissive regions [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(10):1617-1621.
- [4] NISHIDE J I, NAKANOTANI H, HIRAGA Y, *et al.* High-efficiency white organic light-emitting diodes using thermally activated delayed fluorescence [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 104(23):233304-1-5.
- [5] 王培, 王振, 郑新, 等. 中间层对三原色白光 OLED 的影响 [J]. *发光学报*, 2018, 39(6):809-814.
WANG P, WANG Z, ZHENG X, *et al.* Effects of interlayer on white organic light-emitting diodes based on three primary colors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(6):809-814. (in Chinese)
- [6] CHOUKRI H, FISCHER A, FORGET S, *et al.* White organic light-emitting diodes with fine chromaticity tuning *via* ultrathin layer position shifting [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(18):183513-1-3.
- [7] ZHAO Y B, CHEN J S, MA D G. Ultrathin nondoped emissive layers for efficient and simple monochrome and white organic light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5(3):965-971.
- [8] ZHAO B, ZHANG H, WANG Z Q, *et al.* Non-doped white organic light-emitting diodes with superior efficiency/color stability by employing ultra-thin phosphorescent emitters [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(15):4250-4256.
- [9] XUE C, JIANG X, ZHANG G, *et al.* Bipolar TADF interlayer for high performance hybrid WOLEDs with an ultrathin non-doped emissive layer architecture [J]. *Opt. Mater.*, 2021, 111:110592-1-8.
- [10] ZHAO B, ZHANG T Y, CHU B, *et al.* Highly efficient tandem full exciplex orange and warm white OLEDs based on thermally activated delayed fluorescence mechanism [J]. *Org. Electron.*, 2015, 17:15-21.
- [11] 袁青松, 付祥恩. 基于激基复合物的高效单色和白色有机发光二极管 [J]. *液晶与显示*, 2020, 35(9):892-899.
YUAN Q S, FU X E. High efficient monochromatic and white organic light-emitting diodes based on exciplex [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2020, 35(9):892-899. (in Chinese)
- [12] LIU W, CHEN J X, ZHENG C J, *et al.* Novel strategy to develop exciplex emitters for high-performance OLEDs by employing thermally activated delayed fluorescence materials [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(12):2002-2008.
- [13] CHAPRAN M, PANDER P, VASYLIEVA M, *et al.* Realizing 20% external quantum efficiency in electroluminescence with efficient thermally activated delayed fluorescence from an exciplex [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(14):13460-13471.
- [14] 高浩锋, 方圣欢, 张叶峰, 等. 激基复合物给体作间隔层对激子复合区域的调节 [J]. *发光学报*, 2017, 38(4):514-520.
GAO H F, FANG S H, ZHANG Y F, *et al.* Adjustment of exciton recombination zone by utilizing the donor of exciplex as spacer layer [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(4):514-520. (in Chinese)
- [15] ZHANG M, ZHENG C J, WANG K, *et al.* Hydrogen-bond-assisted exciplex emitters realizing improved efficiencies and stabilities in organic light emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(13):2010100-1-10.
- [16] XU T, ZHOU J G, FUNG M K, *et al.* Simplified efficient warm white tandem organic light-emitting devices by ultrathin emitters using energy transfer from exciplexes [J]. *Org. Electron.*, 2018, 63:369-375.
- [17] FENG D X, DONG D, LIAN L, *et al.* High efficiency non-doped white organic light-emitting diodes based on blue exciplex

- emission [J]. *Org. Electron.*, 2018,56:216-220.
- [18] ZHANG S, YAO J W, DAI Y F, *et al.* High efficiency and color quality undoped phosphorescent white organic light-emitting diodes based on simple ultrathin structure in exciplex [J]. *Org. Electron.*, 2020,85:105821-1-7.
- [19] HUNG W Y, FANG G C, LIN S W, *et al.* The first tandem, all-exciplex-based WOLED [J]. *Sci. Rep.*, 2014,4:5161-1-6.
- [20] LIAO X Q, AN K G, LI Y, *et al.* Blocking energy-loss pathways for phosphorescent organic light emitting devices with novel exciplex-forming host [J]. *Dyes Pigm.*, 2020,182:108694-1-8.
- [21] ZHAOY P, ZHANG J, MIAO Y Q, *et al.* All-fluorescent white organic light-emitting diodes with EQE exceeding theoretical limit of 5% by incorporating a novel yellow fluorophor in co-doping forming blue exciplex [J]. *Org. Electron.*, 2020,83:105746-1-8.
- [22] ZHANG H, WANG Z Q, GAO L, *et al.* Low efficiency roll-off and high color stability pure fluorescent white organic light-emitting diode based exciplex host [J]. *RSC Adv.*, 2018,8(2):954-959.
- [23] WANG Z Q, LIU Z M, ZHANG H, *et al.* Highly efficient and spectra stable warm white organic light-emitting diodes by the application of exciplex as the excitons adjustment layer [J]. *Org. Electron.*, 2018,62:157-162.
- [24] WANG L J, KOU Z Q, WANG B Q, *et al.* Realizing high efficiency/CRI/color stability in the hybrid white organic light emitting diode by manipulating exciton energy transfer [J]. *Opt. Mater.*, 2021,115:111059.
- [25] LIAO X Q, AN K G, LI Y, *et al.* Exciplex interlayer switch surface charge effect on ultra-thin non-doping WOLEDs [J]. *Mater. Today Commun.*, 2020,25:101413.
- [26] WANG J X, CHEN J S, QIAO X F, *et al.* Simple-structured phosphorescent warm white organic light-emitting diodes with high power efficiency and low efficiency roll-off [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016,8(16):10093-10097.
- [27] YING S A, YAO J W, CHEN Y W, *et al.* High efficiency ($\sim 100 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$) hybrid WOLEDs by simply introducing ultrathin non-doped phosphorescent emitters in a blue exciplex host [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018,6(26):7070-7076.
- [28] 付祥恩, 杨飞宇, 唐宇. 基于激基复合物的高显色指数白光有机发光二极管 [J]. *激光与光电子学进展*, 2020,57(21):212303-1-6.
- FU X E, YANG F Y, TANG Y. White organic light-emitting diodes with high color-rendering index based on exciplex [J]. *Laser Optoelectron. Prog.*, 2020,57(21):212303-1-6. (in Chinese)
- [29] LEE J H, CHENG S H, YOO S J, *et al.* An exciplex forming host for highly efficient blue organic light emitting diodes with low driving voltage [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2015,25(3):361-366.



王超(1986 -), 男, 陕西西安人, 博士, 主任工程师, 2017 年于电子科技大学获得博士学位, 主要从事液晶显示和充电技术领域的研究。
E-mail: chaowang-alvin@outlook.com



赵波(1987 -), 男, 河北正定县人, 博士, 副研究员, 2015 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位, 主要从事有机光电材料与器件方面的研究。
E-mail: zhaobo01@tyut.edu.cn