2023年1月

文章编号:1000-7032(2023)01-0174-12

OLEDs中的激子及其高效利用

马东阁*

(华南理工大学 材料科学与工程学院,分子聚集发光中心,高分子光电材料与器件研究所, 广东省分子聚集发光重点实验室,发光材料与器件国家重点实验室,广东广州 510640)

摘要:有机发光二极管(OLEDs)是基于有机半导体的发光器件,由于具有自发光、响应速度快、发光颜色可调、轻薄、大面积柔性可弯曲等优点,被认为是新一代的显示和照明技术。OLEDs是通过注入的电子和空穴复合形成激子并辐射发光的过程,因此如何有效利用激子,特别是三线态激子,已经成为OLEDs材料和器件研究的重要课题。其中,如何把三线态激子能量转换成单线态激子,并最终实现100%激子的荧光发射更具有应用价值,最近几年这方面的研究已经取得了显著进展。本文从OLEDs的工作原理和发光过程出发,详细介绍了制备高效率荧光OLEDs的有效方法及其最新进展,并对未来发展方向进行了展望,为OLEDs材料和器件的研究提供重要参考。

关 键 词:有机发光;激子;高效利用;单线态和三线态 中图分类号:TN312.8 **文献标识码:** A **DOI**: 10.37188/CJL.20220259

Excitons and Their Efficient Utilization in OLEDs

MA Dongge^{*}

(Center for Aggregation-induced Emission, Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, Guangdong Provincial Key Laboratory of Luminescence from Molecular Aggregates, State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China) * Corresponding Author, E-mail: msdgma@scut. edu. cn

Abstract: Organic light emitting diodes (OLEDs) are light-emitting devices based on organic semiconductors. They are considered as a new generation of display and lighting technology because of their advantages such as self-illumination, fast response, adjustable light-emitting color, lightness, large area flexibility and foldability, *etc.* The emission of OLEDs is a process of the radiative decay of excitons formed by recombination of injected electrons and holes. Therefore, how to effectively use excitons, especially the use of triplet excitons, has become an important topic in the research on materials and devices of OLEDs. Among them, how to convert triplet exciton energies into singlet excitons and finally realize the fluorescence emission of 100% excitons has more application value. In recent years, significant progresses have been made in this field. This paper introduces the effective methods for the fabrication of high efficiency fluorescence OLEDs in detail based on working mechanism and luminescence processes of OLEDs and their latest progresses, and prospects the future development directions, which provide an important reference for the research on materials and devices of OLEDs.

Key words: organic light-emitting; excitons; efficient utilization; singlet and triplet states

收稿日期: 2022-07-01;修订日期: 2022-07-20

基金项目:国家自然科学基金(21788102);广东省分子聚集发光重点实验室(2019B030301003);广东省科技计划项目(2020A0505140002) Supported by National Natural Science Foundation of China(21788102); Guangdong Provincial Key Laboratory of Luminescence from Molecular Aggregates(2019B030301003); Guangzhou Science & Technology Plan Project(2020A0505140002)

1引言

有机发光二极管(OLEDs)由于具有自发光、 响应速度快、色彩丰富、光线柔和、无蓝光伤害、轻 薄,以及大面积柔性可弯曲等优点,被认为是新一 代显示和照明技术,已经在智能手机、电视、可穿 戴电子设备以及照明灯等产品上得到了应用^[14]。 OLEDs的实际应用需要满足高效率、长寿命和低 成本的要求,显然材料和器件非常关键,而从材料 的角度来说同时满足上述三个要求目前还非常困 难。到目前为止,大家比较公认的OLEDs发光材 料有三代:第一代有机荧光发光材料^[5]、第二代有 机磷光发光材料^[6-7]和第三代热活化延迟荧光发光 材料^[8]。

我们知道,有机荧光材料是最早报道的 OLEDs 发光材料,由于具有长寿命、良好的效率 滚降和低成本的优点被广泛研究,但受自旋统计 理论的限制,由有机荧光发光材料制成的OLEDs 只有25%的单线态激子辐射发光,而75%的三线 态激子则通过热和声子非辐射的形式浪费掉了, 大大限制了有机荧光发光材料的应用。为了提高 OLEDs 的效率,美国 Forrest 教授⁶⁰和中国马於光 教授『等设计合成了含有重金属原子的配合物发 光材料(如铂、锇、铱等),由于重金属原子的强自 旋轨道耦合作用,使三线态激子在室温下也能辐 射发光,最终导致单线态激子和三线态激子都能 以光的形式释放,实现了100%激子利用率,大大 提高了 OLEDs 的效率。目前,绿光和红光磷光发 光材料已经在OLEDs产品中得到了应用。然而, 磷光发光材料仍存在价格昂贵以及器件在高亮度 下严重效率滚降的问题,并且其蓝光器件的稳定 性也没有得到很好的解决,限制了其应用。2012 年,日本Adachi教授等¹⁸提出了热活化延迟荧光 的设计思路,通过合理的分子结构设计,减小单线 态能级和三线态能级的能级差(ΔE_{st}),使三线态 激子在热能的作用下通过反系间窜越到单线态能 级上,实现100%激子的荧光发射。可以看到,热 活化延迟荧光材料在具有高效率的同时,也有低 成本的优点,最近几年得到了广泛研究,其器件效 率也达到了磷光OLEDs的水平,但器件在高亮度 下仍然存在效率滚降严重的问题,寿命和色纯度 还没有达到产品的要求。显然,从应用的角度来 说,如果器件效率能够得到进一步提高,第一代有 机荧光发光材料更具应用价值。实际上,目前 OLEDs产品中所用的蓝光材料仍然采用属于第 一代的有机荧光发光材料,并且一直是OLEDs领 域材料发展的重要研究课题。

如何把三线态激子能量转换成单线态激子 并实现100%的激子荧光发射是有机荧光发光材 料发展的关键。为了更好地理解影响 OLEDs 效 率的因素,我们首先了解下器件的工作原理。通 常 OLEDs 的发光过程包括:载流子的注入、载流 子的传输、载流子的复合形成激子以及激子辐射 衰减发光四个过程¹⁹。因此,器件的外量子效率 η_{EOE} 可以写成如下公式: $\eta_{\text{EOE}} = \eta_{\text{IOE}} \cdot \eta_{\text{out}} = r_{\text{e-h}} \cdot \gamma_{\text{exciton}}$. η_{PL} · η_{out} ,其中, η_{IOE} 为内量子效率, η_{out} 为光耦合输 出效率, r_{eh} 为电子和空穴平衡因子, $\gamma_{exciton}$ 为每单 位注入电荷形成的激子数, ŋ_{PL}为有机发光材料 薄膜的荧光量子效率。可以看到,器件效率公式 中与材料相关的参数有 γ_{exciton} 和 η_{PL} 。因此,在设 计高效的器件结构提高 r_{eh} 和 η_{out} 的同时,选择具 有高η-L和良好三线态激子能量转移特性的有机 荧光发光材料对制备高效率的荧光 OLEDs 非常 重要。

可以看到,随着OLEDs材料和器件的不断发展,人们已经提出了许多方法和材料体系提高荧光OLEDs的效率,如具有三线态-三线态湮灭(TTA)上转换特性的TTA有机荧光发光材料^{II0]}、 TADF材料敏化荧光发光材料的方法^{IIII}、激基复合物(Exciplex)作为荧光发光材料的主体^{II2}以及热激子(Hot exciton)有机荧光发光材料^{II3]}和聚集诱导发光(AIE)有机荧光发光材料^{II4]},极大地推动了荧光OLEDs的发展。特别是热激子和聚集诱导发光材料在OLEDs的应用及其效率的不断提高,有望成为新一代OLEDs材料体系,打破国外垄断,为我国OLEDs产业的发展奠定材料基础。

2 荧光OLEDs材料与器件

2.1 TTA 材料与高效 OLEDs

TTA上转换有机荧光发光材料是 OLEDs 中 最实用的一种有机发光材料,目前 OLEDs 产品中 的蓝光发光材料就是采用的这种 TTA 材料。如 图 1 所示,它是通过三线态激子-三线态激子相互 作用产生聚变并形成较高激发态能级的(TTA)* 态,之后再通过反系间窜越把能量转移到 S₁能级 上,并辐射发光的一个过程。这类材料的一个基 本条件是低的 T₁能级,其位置基本是 S₁能级的一 半,保证形成的 TTA 能量有效地转移到 S₁能级 上,形成更多的单线态激子能量。可以看到,由 于两个三线态激子转换成了一个单线态激子能 量,因此用 TTA 材料制成的 OLEDs 的内量子效率 最大可达 62.5%,远远超过了传统荧光材料的 25%。因为 TTA 上转换过程在高电流密度下更 为有效,因此其器件通常在高亮度下表现出高效 率的特点,使器件具有良好的稳定性。TTA 有机 荧光发光材料的激子能量传递和辐射发光过程 可以表示为:T₁+T₁→(TTA)*(37.5%)→S₁(37.5%), S₁(25%) + S₁(37.5%)→S₀ + $h\nu$ (62.5%)。



图 1 TTA 有机荧光发光材料的电致发光机理图 Fig.1 Electroluminescence mechanism diagram of TTA organic fluorescence luminescence materials

由于高效率和低效率滚降特性,TTA有机荧 光发光材料得到了广泛研究^[15-23]。通常芳香单元, 如芘基、蒽基和菲基,以及长 π 共轭结构,如二苯 乙烯和三苯胺,可以很好地用来设计 TTA 材料, 确保分子具有足够低的 T_1 能级和足够高的 S_1 与 $T_n(n>2)$ 能级差。因此,设计合成 TTA 分子时,应 避免强分子间电荷转移态的形成。

近年来,蓝光TTA有机荧光发光材料得到了 广泛研究。如吉林大学路萍教授等¹¹⁸¹合成的邻菲 咪唑-蒽衍生物蓝光发光材料(简称 PIAnCN)显示 了很好的TTA 特性,分子结构如图 2 所示,其S₁和 T₁分别为2.86 eV 和 1.74 eV,薄膜荧光量子效率 η_{PL} 为50%,是典型的TTA 材料。该材料发射很好 的蓝光,用其制备的非掺杂 OLEDs 发射的峰值波 长为470 nm,相应的色度坐标 CIE 为(0.14, 0.19),最大 η_{EOE} 达到了9.44%,在1000 cd/m²亮 度下仍维持9.44%,没有效率滚降,这也是TTA材料的显著特征。



图 2 蓝光TTA有机荧光发光材料 PIAnCN的分子结构图 Fig.2 Molecular structure diagram of blue fluorescence organic luminescence material PIAnCN

除了自身表现良好的电致发光特性外,TTA 材料也可以作为荧光发光客体分子的主体实现高 性能荧光OLEDs。在这种情况下,注入的电子和 空穴首先在TTA主体分子上形成激子,其T₁上的 三线态激子能量还是通过形成的(TTA)^{*}态系间 窜越到单线态能级上,然后主体单线态上的激子 能量再通过Förster传递给客体上的单线态激子, 并最终实现 62.5% 激子的客体的荧光发射。如 图 3 所示为TTA主体掺杂荧光客体的电致发光机 理,其激子能量传递和辐射发光过程可以表示 为:T₁^{*}+T₁^{*}→(TTA)^{**}(37.5%)→S₁^{**}(37.5%)→S₁^{**}(62.5%)→ S₀[°]+ $h\nu$ (62.5%)。



- 图 3 TTA 主体掺杂有机荧光发光材料的电致发光机 理图
- Fig.3 Electroluminescence mechanism diagram of TTA host doped organic fluorescence luminescence materials

大量的实验结果表明,用TTA上转换材料作 为有机荧光发光客体材料的主体,不但保持了高 效率和低效率滚降的电致发光特性,而且大大提 高了器件的稳定性。日本半导体能源实验室有限 公司 Suzuki 等^[16]用 TTA 材料 CzPA 主体掺杂一种 荧光发光客体分子制备出了高效率、长寿命蓝光 荧光 OLEDs,主体 CzPA 和发光客体的分子结构如 图 4 所示,CzPA 的 S₁和 T₁分别为 2.95 eV 和 1.74 eV,客体发光分子的 S₁和 T₁分别为 2.68 eV 和 1.84 eV,主客体材料均表现一定的 TTA 特性。通 过优化器件结构,制备的蓝光荧光 OLEDs 在 1 000 cd/m²亮度下取得了最大 η_{EQE} ,达到 11.9%, 基本达到了 TTA 材料的理论极限值,峰值发射波 长为 466 nm,色度坐标 CIE 为(0.14,0.17)。该器 件也表现了非常好的稳定性,其半衰期寿命 T_{50} 在 1 000 cd/m²亮度下达到了 8 000 h,充分体现了 TTA 材料作为主体的优越性。



图 4 Suzuki 等器件中所用的 TTA 主体 CzPA 和荧光发光 客体材料的分子结构图

Fig.4 Molecular structure diagram of TTA host CzPA and fluorescence luminescence guest materials used in device by Suzuki *et al.*

用 TTA 材料制备的 OLEDs 还有一个非常重要的特性,即低工作电压特性,这也是 TTA 材料 不同于其他有机发光材料的显著特点,因此 TTA 器件通常具有高的功率效率。美国北卡罗莱纳州 立大学 So 教授等¹⁹⁹对此进行了详细研究,他们把 一种蓝光荧光有机发光材料(简称 BCzVBi, *S*₁= 3.03 eV 和 *T*₁=1.94 eV,分子结构在图 5(b)中)掺 杂在 TTA 材料 CzPA(*S*₁=3.17 eV 和 *T*₁=1.77 eV) 主体中作为发光层制备了蓝光荧光 OLEDs,并与 CBP 为主体的器件进行了比较,图 5(a)、(b)分别 显示了两个器件的电流密度-亮度-电压和功率效 率-亮度特性对比曲线。可以看到,TTA 器件的开 启电压降到了 2.4 V,这对蓝光器件来说是非常 低的,其器件的最大功率效率达到了 16.4 lm/W, 最大 η_{EQE} 也有 9.8%,在1000 cd/m²亮度下仍保持 14.5 lm/W 和 9.8% 的高效率,这种低电压特性对 于 OLEDs 照明应用来说非常有用。关于 TTA 器件低工作电压的机理问题,目前仍存在争议^[2426]。 So 教授等的研究认为,TTA 器件中的三线态激子 是电子直接注入到 TTA 分子的三线态能级形成 的。因此,TTA 器件的开启电压是由空穴注入势 垒 ϕ_h 和 TTA 分子的三线态能级 T_1 决定的,即 $V_{un}\sim\phi_h+T_1$ 。



- 图 5 So 等制备的 TTA 蓝光荧光 OLEDs 的电流密度-亮度-电压(a)和功率效率-亮度(b)特性曲线,图(b)中为 BCzVBi的分子结构^[19]。
- Fig.5 Current density-luminance-voltage(a) and power efficiency-luminance(b) characteristics of TTA-based blue fluorescence OLEDs fabricated by So *et al.*. The inset of (b) is the molecular structure of BCzVBi^[19].

2.2 TADF 敏化与高效 OLEDs

敏化概念最早是由美国 Forrest 教授等^[27]提出 来的,他们设计了一种磷光层/荧光层(CBP: Ir(ppy)₃/CBP: DCM2)交替发光层结构,通过把磷 光层的三线态激子能量传递给荧光层的 DCM2, 实现了高效率的红光荧光 OLEDs。后来这个概 念被应用到 TADF 材料体系^[11,28],把传统的荧光有 机发光材料和 TADF 材料混合在一起,即 TADF 敏 化方法。这里的 TADF 材料也称为敏化剂,利用 TADF 材料反系间窜越过程将三线态激子能量传 递给单线态激子的特性,同样可以实现100%激子效率的荧光OLEDs。图6给出了TADF敏化有机荧光发光材料的电致发光机理,注入的电子和空穴首先在TADF敏化分子上形成激子,其75%的三线态激子能量通过反系间窜越过程传递到单线态激子的能级上,之后再通过Förster过程传递给发光客体分子。可以看到,通过调节TADF敏化材料的混合浓度,在实现激子有效利用率的同时,也避免了三线态激子在TADF分子上的猝灭。因此,制备的荧光器件不但具有高效率,也表现了良好的稳定性。TADF敏化体系激子能量传递和辐射发光过程可以表示为: $T_1^{TADF}(75\%) \rightarrow S_1^{c}(100\%), S_1^{c}(10\%), S_1^{c}(10\%),$



图6 TADF敏化有机荧光发光材料的电致发光机理图

Fig.6 Electroluminescence mechanism diagram of TADF sensitized organic fluorescence luminescence materials

日本九州大学 Adachi 教授等¹¹¹将蓝、绿、黄、 红荧光有机发光分子(分别简称为 TBPe、TTPA、 TBRb和DBP)和相应的 TADF 敏化剂(分别简称 为ACRSA、ACRXTN、PXZ-TRZ和tri-PXZ-TRZ)分 别掺杂在不同的主体(分别简称为DPEPO、mCP、 mCBP和CBP)中作为发光层,制备出了高效率荧 光OLEDs。图7给出了荧光有机发光材料和 TADF 敏化剂的分子结构式,相应的器件的电致 发光性能总结在表1中。可以看到,TADF 敏化后 器件效率得到了显著提高,蓝、绿、黄、红光器件的 最大 η_{EQE} 分别达到了13.4%、15.8%、18.0% 和 17.5%,在1000 cd/m²亮度下仍有8.8%、11.7%、 17.2%和10.9%,这对荧光OLEDs来说是非常高 的效率,预示着激子利用率几乎达到了100%。并 且敏化器件的稳定性也得到了显著改善,制备的 敏化黄光荧光器件在初始亮度3225 cd/m²下的半 衰期寿命 *T*₅₀达到了194 h,比非敏化黄光荧光器 件提高了近20倍,进一步阐明了TADF敏化方法 对改善荧光 OLEDs器件性能的有效性及其未来 应用价值。



- 图 7 Adachi等制备的 TADF 敏化荧光 OLEDs 中所用的荧 光有机发光材料和 TADF 敏化剂的分子结构图
- Fig.7 Molecular structure diagram of the used fluorescence organic luminescence materials and TADF sensitizers in TADF-sensitized fluorescence OLEDs by Adachi *et al.*

清华大学段炼教授等^[29]系统地研究了不同宽带隙主体对TADF敏化荧光OLEDs性能的影响。图 8 给出了器件中所用的荧光发光客体(简称 PhtBuPAD)、TADF敏化剂(简称DACT-II)和4个不同主体(分别简称m32aICT(S₁=2.90 eV, T₁=

表1 TADF 敏化的蓝光、绿光、黄光和红光荧光 OLEDs 的电致发光性能^[11]

Tab. 1 Electroluminescence performances of TADF-sensitized blue, green, yellow and red fluorescence OLEDs^[11]

器件	$V_{_{\mathrm{on}}}/$	最大效率/%/	1000 cd·m ⁻² 下的效率/
	V	$(\operatorname{cd}\boldsymbol{\cdot} \operatorname{A}^{\scriptscriptstyle -1})/(\operatorname{lm}\boldsymbol{\cdot} \operatorname{W}^{\scriptscriptstyle -1})$	$\%/(\operatorname{cd} \boldsymbol{\cdot} \operatorname{A}^{\scriptscriptstyle -1})/(\operatorname{lm} \boldsymbol{\cdot} \operatorname{W}^{\scriptscriptstyle -1})$
蓝光	4.7	13. 4/27. 0/18. 0	8.8/18.0/7.0
绿光	3.0	15.8/45.0/47.0	11.7/38.0/30.0
黄光	3.2	18.0/60.0/58.0	17. 2/56. 0/33. 0
红光	3.0	17. 5/25. 0/28. 0	10. 9/20. 0/10. 0



- 图 8 段炼等制备的不同主体下TADF敏化荧光OLEDs中 所用的有机荧光发光材料、TADF敏化剂和四个主 体材料的分子结构图。
- Fig.8 Molecular structure diagram of the used organic fluorescence luminescence materials, TADF sensitizer and four host materials in TADF-sensitized fluorescence OLEDs by Duan *et al.*.

2.89 eV)、m23bICT(*S*₁=2.92 eV, *T*₁=2.72 eV)、 CPyBP(*S*₁=3.09 eV, *T*₁=2.88 eV)和CBP(*S*₁=2.90 eV, *T*₁=2.89 eV))材料的分子结构式。研究发现, 通过控制电荷在主体和敏化分子上的复合可以很 好地调控激子损耗,从而提高激子的利用率和器 件效率。可以看到,如果把激子复合控制在主体 上,对于TADF主体情况(类型 I),所有复合的激 子都能有效地通过TADF敏化剂最终传递给荧光 客体分子并发光;而对于非TADF主体情况(类型

Ⅱ),由于其大的S₁和T₁能级差,主体上的三线态 激子会通过敏化剂传递给荧光客体分子的三线 态能级,造成激子的大量损耗。如果电荷直接在 TADF 敏化剂上复合,无论是TADF 主体(类型 Ⅲ),还是非TADF主体(类型N),在TADF敏化 剂上复合的三线态激子能量都会有部分通过 Dexter 传递给荧光客体而损耗掉。因此,制备高效率 TADF敏化荧光 OLEDs,除了敏化材料的能级匹配 和三线态激子能量的有效转移外,主体的特性也非 常重要。表2总结了用4个不同主体制备的TADF 敏化荧光OLEDs的电致发光效率。可以看到,类型 I的器件显示了最大效率,并通过优化电子传输层材 料,其最大 n EOE 达到了 24.2%,在 5 000 cd/m²亮度下 仍保持有 21.1%, 在初始亮度 2 000 cd/m²下的半衰 期寿命T50达到了400h,器件性能远远高于其他三 种主体的情况,充分显示了主体选择和激子复合区 位置控制的重要性。

表 2 四种不同主体下的 TADF 敏化荧光 OLEDs 的电致 发光性能比较^[28]

Tab. 2 Electroluminescence performances of TADF-sensitized fluorescence OLEDs with four different hosts^[29]

器件	传输层	最大效率/	5000 cd·m ⁻² 下的效率/
		$\%/(\mathrm{lm} \cdot \mathrm{W}^{-1})$	$\%/(\mathrm{lm} \cdot \mathrm{W}^{-1})$
类型I	BPhen	23. 2/76. 9	20.0/46.4
类型Ⅱ	BPhen	16. 1/58. 2	14. 5/34. 5
类型Ⅲ	BPhen	18.5/65.1	13. 5/28. 1
类型Ⅳ	BPhen	19.4/52.1	17.2/33.1
类型I	DPPyA	24. 2/89. 5	21. 1/51. 3

2.3 Exciplex 主体与高效 OLEDs

激基复合物(简称 Exciplex)即激发态电荷转 移复合物,是分子激发后电子给体分子和电子受 体分子之间在激发态发生部分电荷转移而形成 的。激基复合物一个重要特征是其单线态激子和 三线态激子具有非常小的能级差,具有热活化延 迟荧光发射的特性,类似 TADF 材料,可以实现 100% 的激子利用率,因此在 OLEDs 上得到了广 泛研究^[12,30-32]。

激基复合物除了自身良好的发光特性,也是 非常好的主体材料,由于其热活化延迟荧光特性, 用作荧光发光分子的主体理论上也可以实现 100%激子效率的荧光OLEDs^[33]。激基复合物是 通过电子传输材料与空穴传输材料简单混合而 成,除了具有高效率的特点,其制备的器件还具有 低工作电压特性,可显著提高器件的功率效率和 稳定性。在激基复合物掺杂荧光发光客体分子的 器件中,注入的电子和空穴在发光层中沿着电子 传输材料的LUMO和空穴传输材料的HOMO传输 并复合形成激子,其T₁上的三线态激子能量通过 反系间窜越到其S₁能级上,最后再通过Förster能 量传递给荧光客体分子并发光。电致发光机理如 图9所示,其激子能量传递和辐射发光过程可以表示 为:T₁^E(75%)→S₁^E(75%),S₁^E(25%)+S₁^E(75%)→ S₁^c(100%),S₁^c(100%)→S₀^c+hv(100%)。





Fig.9 Electroluminescence mechanism diagram of exciplex host organic fluorescence luminescence materials

韩国首尔国立大学 Kim 教授等^[34]用一种空穴 传输材料(简称 TCTA)和一种电子传输材料(简 称 B4PYMPM)按1:1质量比混合构成的激基复合 物(*S*₁= 2.436 eV,*T*₁=2.428 eV)为主体,掺杂一种 红光荧光发光客体分子(简称 DCJTB),成功制备 出了高效率红光荧光 OLEDs,所用材料的分子结 构如图 10所示。该器件发射了很好的 DCJTB 红 光,并显示了高效率,最大 η_{EQE}达到了 10.6%,远 远超过了传统荧光 OLEDs 的效率,预示着激基复 合物作为荧光发光材料的主体制备高效率荧光 OLEDs 的可行性。

中国台湾大学 Wong 教授等^[35]用一种双咔唑 给体材料(简称 BCzPh)和一种三嗪受体材料(简 称 3P-T2T)混合构成的高效激基复合物(*S*₁=2.70 eV,*T*₁=2.67 eV),作为一种绿光荧光发光客体分 子(简称 C545T)的主体,成功地制备出了高效率 绿光荧光 OLEDs,所用材料分子结构如图 11 所 示。可以看到,由于 BCzPh-3P-T2T 单线态和三线



图 10 DCJTB、TCTA 和 B4PYMPM 的分子结构图。

Fig.10 Molecular structure diagram of DCJTB, TCTA and B4PYMPM.

态能级差小,在激基复合物上的三线态激子能有效地传递到其单线态能级上,并进一步传递给C545T客体分子,导致有效的绿光发射,该器件最大 η_{EQE} 达到了15.5%,在1000 cd/m²亮度下 η_{EQE} 仍有12.3%,表现了良好的效率和效率滚降特性。3个对比器件的电致发光性能如表3所示,激基复合物主体的使用显著提高了器件效率。



图 11 C545T、BCzPh和 3P-T2T的分子结构图。

Fig.11 Molecular structure diagram of C545T, BCzPh and 3P-T2T.

西南大学熊祖洪教授等^[36]通过掺杂黄光荧光 发光客体分子红荧烯(简称 Rubrene)在空穴传输 材料(简称 TCTA)和电子传输材料(简称 PO-T2T) 混合组成的激基复合物(S_1 =2.71 eV, T_1 =2.70 eV) 主体中,把制备的黄光荧光 OLEDs 的最大 η_{EQE} 高到了 16.1%,最大电流效率和功率效率也分别 达到了 46.8 cd/A 和 56.1 lm/W,在 1 000 cd/m²亮 度下仍分别保持在 15.2% 、43.8 cd/A 和 32.5 lm/

表 3 制备的不同主体荧光 OLEDs 的电致发光性能比较^[35] Tab. 3 Comparison of the electroluminescence performances of the fabricated fluorescence OLEDs with different hosts^[35]

器件	$V_{_{ m on}}/$	$oldsymbol{\eta}_{_{\mathrm{P}}}/$	${m \eta}_{ m\scriptscriptstyle EQE}$ /
	V	$(lm \cdot W^{-1})$	%
BCzPh: 3P-T2T	2.36	44.9/45.9	11.7/13.5
BCzPh: 3P-T2T: C545T	2.33	66.5/58.3	15.2/15.5
Alq_3 : C545T	2.77	14.9/10.4	5.0/5.5

其中, V_{on} :开启电压, η_p :功率效率(在100 cd/m²和1000 cd/m²亮 度下), η_{EOE} :外量子效率(在100 cd/m²和1000 cd/m²亮度下)。

W。研究发现,在Rubrene中从高能级三线态 T_2 到 S_1 的反系间窜越HL-RISC过程对实现高效率非常重要,因此需要把激子能量有效地限制在Rubrene的 T_2 能级上。

图 12 给出了该激基复合物主体掺杂 Rubrene 黄光荧光 OLEDs 中的激子能量传递机制和电致 发光过程。可以看到,由于 TCTA: PO-T2T 激基复 合物高的 T₁和 S₁(图中分别为 EX₃和 EX₁)能级,在



- 图 12 熊祖洪等制备的 Exciplex 黄光荧光 OLEDs 的激子能量传递机理和发光过程。图中给出了 Rubrene、 TCTA 和 PO-T2T 的分子结构。DF 表示延迟荧光, PF 表示瞬态荧光^[36]。
- Fig.12 Schematic diagram of exciton energy transfer mechanism and luminescence processes in exciplex host yellow fluorescence OLEDs by Xiong et al.. The molecular structures of rubrene, TCTA and PO-T2T are given. DF: delayed fluorescence, PF: prompt fluorescence^[36].

其T₁上的三线态激子能量很容易通过Dexter传递 到 Rubrene的T₂上,从而实现Rubrene上的HL-RISC过程;而激基复合物本身又可以通过RISC 过程把T₁上的三线态激子能量传递到其S₁上,并 最终再通过Förster能量传递给Rubrene的S₁。这 种双通道激子能量传递过程保证了激子的高效利 用,也降低了激子的聚集猝灭,使器件表现了高效 率和低效率滚降的特性。

2.4 热激子材料与高效 OLEDs

热激子指的是在较高激发态能级 $(S_n \downarrow T_n)$ n≥2)上的激子。根据卡沙定则,在有机分子的发 光过程中,电子往往被激发到较高的激发态能级 (S_n或T_n, n≥2),之后迅速弛豫到最低激发态能级 $(S_1 或 T_1)$,再辐射衰减到基态 (S_0) 而发光,显然这 个过程不能100%地利用激子(荧光发射)或激子 猝灭(磷光发射)的问题。然而,如果高能级上的 激子如T2上的三线态激子能直接反系间窜越到 单线态 S₁能级上并发光,则可以实现 100% 激子 的荧光发射,这个发光过程也就是所说的热激子 机理。2012年,华南理工大学马於光教授等^[37]把 热激子的概念用于 OLEDs 发光材料的合成中,突 破了荧光OLEDs效率的激子统计理论限制。之 后其得到了广泛研究,大量热激子有机发光材料 被设计合成出来,实现了高效率器件13,有望成为 新一代 OLEDs 有机电致发光材料。

图 13 给出了热激子有机发光材料的电致发 光机理。在热激子 OLEDs 中, 注入的电子和空穴 在热激子分子的S1上形成25%的单线态激子,在 T2上形成75%的三线态激子,由于T2能级高于S1 能级,因此T2上的三线态激子能量通过反系间窜 越又转移到S₁能级上,最后再辐射衰减到基态S₀, 实现100%激子的荧光发射。如果用热激子材料 作为荧光有机发光客体分子的主体,则在热激子 分子 S₁上的激子会通过 Förster 能量传递给客体 分子的S₁,之后再激子辐射衰减到基态S₀,从而导 致客体的荧光发射。可以看到,为了减小T,能级 上的激子损耗,通常把热激子材料的T₁设计得很 低,类似TTA上转换材料,避免从T2到T1的内转 换(IC)造成的损耗。热激子材料的激子能量传递 和辐射发光过程可以表示为: $T_{2}^{\text{HE}}(75\%) \rightarrow S_{1}^{\text{HE}}$ (75%), S₁^{HE}(25%)+S₁^{HE}(75%)→S₀^{HE}+ $h\nu$ (100%) 或 $S_1^{HE}(25\%) + S_1^{HE}(75\%) \rightarrow S_1^{C}(100\%), S_1^{C}(100\%) \rightarrow$ $S_0^{G} + h\nu (100\%)_{\circ}$





华南理工大学马於光教授等^[38]设计合成了一种高效蓝光热激子有机发光发材料(简称 PAC), 其分子结构和能级如图 14 所示。可以看到,该分 子的 T₂高于并接近 S₁,且 T₁远离 S₁,保证了有效的 热激子过程。因此,PAC 的发光包含了从 T₂到 S₁ 反系间窜越过来的热激子,瞬态荧光衰减和磁电 致发光特性测量很好地证明了这一点,并且也证 明这种热激子反系间窜越是个数纳秒的快速过 程,有效地避免了长寿命三线态激子的聚集。如 此制备的非掺杂 PAC 为发光层的蓝光 OLEDs 显 示了高效率和低效率滚降的特性。该器件发射 很好的蓝光,色度坐标 CIE 为(0.15,0.13),最大 η_{EQE} 达到了 10.48%,在 1 000 cd/m²亮度下仍有 7.54%,这对蓝光荧光 OLEDs 来说应该是非常好 的性能。



图 14 蓝光热激子有机发光材料 PAC 的能级和分子结构图

Fig.14 Schematic diagrams of the energy level and molecular structure of hot exciton organic luminescence material PAC

根据引言中的效率公式可以估算出 PAC 器 件的内量子效率约为52.4%,这也意味着PAC器 件内存在激子损耗。为了揭示这个损耗机制,我 们测量了PAC器件的瞬态电致发光特性,如图15 所示[39]。可以看到,除了荧光发射的快速衰减部 分,还存在一个衰减寿命长达91.7 µs的部分,远 远超过了通常TTA上转换产生的延迟时间。我 们把这部分超长荧光发射归于T2上的激子部分 内转换到T₁并产生的TTA上转换过程,显然这是 一个慢过程,也造成了激子损耗。为了进一步提 高器件效率,我们在PAC中掺杂了一种高效荧光 有机发光客体分子(简称BD),制备了PAC掺杂蓝 光荧光 OLEDs, 最大 η_{EOE} 达到了 17.4%, 在1000 cd/m²亮度下也有11.6%。激子动力学研究表明, 荧光客体 DB 的掺杂加速了 PAC 分子内从 T₂到 S₁ 的反系间窜越速率,降低了到T1的内转换激子损 耗,该结果为高效率热激子有机发光材料的设计 提供了思路。



图 15 非掺杂 PAC 蓝光荧光 OLEDs 的瞬态电致发光衰减 特性,其中红色短线是 TTA 模型的拟合结果。图 内给出了 PAC 器件的电致发光过程^[39]。

Fig.15 Transient electroluminescence decay curve of the non-doped PAC blue fluorescence OLEDs. The red dashed line is the fitting result using the TTA model. The inset gives the electroluminescence processes of the PAC-based device^[39].

热激子的高效发光特性在 AIE 材料中也得 到了很好的验证。最近的研究发现^[14,40-43],许多用 AIE 材料为发光层制备的蓝光荧光 OLEDs,其 η_{EQE} 都超过了 5%的理论极限。除了在薄膜状态 下具有高的 η_{PL} 外,能级图清楚地表明了 AIE 材 料的电致发光包括了从 $T_n(n \ge 2)$ 到 S₁的热激子过 程,并且发现高激发态 T_n 的能级位置对器件效率 有很大影响^[43]。图 16 给出了两个 AIE 材料(简称 CN-TPB-TPA 和 TPBCzC1)的分子结构及其理论 计算的能级图,它们都具有热激子发射的特征, CN-TPB-TPA 是从 T_3 到 S_1 ,而 TPBCzC1 是从 T_4 到 S_1 。通过比较可以看到, CN-TPB-TPA 的器件效 率达到了 8.5%,远远高于 TPBCzC1 的 4.5%。因 此,设计热激子材料时,应充分考虑能级的 影响。



- 图 16 CN-TPB-TPA 和 TPBCzC1 的理论计算的能级和分 子结构图
- Fig.16 Schematic diagrams of the calculated energy levels and molecular structures of CN-TPB-TPA and TPB-CzC1

3 总结与展望

作为新一代显示和照明技术,OLEDs迫切需 要开发高效率、长寿命和低成本有机电致发光材料,材料作为OLEDs的重要组成部分,也是最核 心技术,直接制约OLEDs产业的发展。磷光有机 发光材料具有高效率的特点,但其高昂的成本和 严重的效率滚降,以及蓝光材料寿命短等问题,大 大限制了OLEDs的发展;虽然热活化延迟荧光有 机发光材料具有高效率和低成本的优点,但严重 的效率滚降和寿命问题使其还无法在 OLEDs 产品上进行应用;传统荧光有机发光材料虽然具有低效率滚降、长寿命、低成本的优点,但低效率也限制了其应用。更为重要的是,这些材料的核心专利大部分被国外企业所垄断,严重制约了我国OLEDs 产业的发展,我国迫切需要发展具有自主知识产权的 OLEDs 材料,实现材料国产化,解决"卡脖子"的问题。

如上所述,目前有多种手段和方法通过实现 三线态激子能量到单线态能级的转换来提高荧光 有机发光材料的效率,特别是热激子和聚集诱导 发光材料的成功开发,为高效率、长寿命、低成本 OLEDs材料的设计与合成提供了新的思路,也为 材料国产化奠定了基础。

热激子和聚集诱导发光的概念是由我国科学 家提出并应用在OLEDs中,目前还需要我国科研 工作者和企业共同努力,开展深入研究,提高材料 性能。热激子材料具有100%激子发射的特性, 但存在薄膜荧光量子效率偏低的问题;而聚集诱 导发光材料具有在薄膜状态下高荧光量子效率的 优点,但器件中仍存在激子损耗,如果能把热激子 和聚集诱导发光材料的优点结合在一起,通过调 控三线态激子与单线态激子的能级位置,设计合 成更高性能的荧光有机发光材料,应该是未来的 发展方向。

总之,热激子和聚集诱导发光材料展现了美好的应用前景,我们有理由相信,随着材料性能的不断提高,未来在OLEDs产品中会有更多材料、 工艺,甚至器件和装备等实现国产化,这对推动我国OLEDs产业的发展无疑具有重要意义。

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.20220259.

参考文献:

- [1] FORREST S R. Organic Electronics: Foundations to Applications [M]. Oxford, United Kingdom: Oxford University Press, 2020.
- [2] 彭俊彪, 兰林锋. 印刷显示材料与技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2019.

PENG J B, LAN L F. Printed Display Materials and Technology [M]. Beijing: Science Press, 2019. (in Chinese)
[3]于军胜,黄维. OLED显示技术 [M]. 北京:电子工业出版社, 2021.

YUJS, HUANG W. OLED Display Technology [M]. Beijing: Electronic Industry Press, 2021. (in Chinese)

[4] WUZB, MADG. Recent advances in white organic light-emitting diodes [J]. Mater. Sci. Eng. R, 2016, 107: 1-42.

- [5] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes [J]. Appl. Phys. Lett., 1987, 51(12): 913-915.
- [6] BALDO M A, O'BRIEN D F, YOU Y, et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. Nature, 1998, 395(6698): 151-154.
- [7] MAYG, ZHANGHY, SHENJC, et al. Electroluminescence from triplet metal-ligand charge-transfer excited state of transition metal complexes [J]. Synth. Met., 1998, 94(3): 245-248.
- [8] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. Nature, 2012, 492(7428): 234-238.
- [9] BRÜTTING W, FRISCHEISEN J. Device efficiency of organic light-emitting diodes [M]. BRÜTTING W, ADACHI C. Physics of Organic Semiconductors. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- [10] KIDO J, IIZUMI Y. Fabrication of highly efficient organic electroluminescent devices [J]. Appl. Phys. Lett., 1998, 73 (19): 2721-2723.
- [11] NAKANOTANI H, HIGUCHI T, FURUKAWA T, et al. High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters [J]. Nat. Commun., 2014, 5: 4016-1-7.
- [12] WANG Q, TIAN Q S, ZHANG Y L, et al. High-efficiency organic light-emitting diodes with exciplex hosts [J]. J. Mater. Chem. C, 2019, 7(37): 11329-11360.
- [13] XU Y W, XU P, HU D H, et al. Recent progress in hot exciton materials for organic light-emitting diodes [J]. Chem. Soc. Rev., 2021, 50(2): 1030-1069.
- [14] MA D G. Status and prospects of aggregation-induced emission materials in organic optoelectronic devices [J]. Top. Curr. Chem., 2021, 379(3): 16.
- [15] CHIANG C J, KIMYONOK A, ETHERINGTON M K, et al. Ultrahigh efficiency fluorescent single and Bi-layer organic light emitting diodes: the key role of triplet Fusion [J]. Adv. Funct. Mater., 2013, 23(6): 739-746.
- [16] SUZUKI T, NONAKA Y, WATABE T, et al. Highly efficient long-life blue fluorescent organic light-emitting diode exhibiting triplet-triplet annihilation effects enhanced by a novel hole-transporting material [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2014, 53 (5): 052102-1-6.
- [17] KUKHTA N A, MATULAITIS T, VOLYNIUK D, et al. Deep-blue high-efficiency TTA OLED using para- and meta-con-jugated cyanotriphenylbenzene and carbazole derivatives as emitter and host [J]. J. Phys. Chem. Lett., 2017, 8(24): 6199-6205.
- [18] TANG X Y, BAI Q, SHAN T, et al. Efficient nondoped blue fluorescent organic light-emitting diodes (OLEDs) with a high external quantum efficiency of 9. 4%@1 000 cd m⁻² based on phenanthroimidazole-anthracene derivative [J]. Adv. Funct. Mater., 2018, 28(11): 1705813-1-8.
- [19] SALEHI A, DONG C, SHIN D H, et al. Realization of high-efficiency fluorescent organic light-emitting diodes with low driving voltage [J]. Nat. Commun., 2019, 10(1): 2305-1-9.
- [20] LIU F T, LIU H, TANG X Y, et al. Novel blue fluorescent materials for high-performance nondoped blue OLEDs and hybrid pure white OLEDs with ultrahigh color rendering index [J]. Nano Energy, 2020, 68: 104325-1-10.
- [21] NALAOH P, SUNGWORAWONGPANA N, CHASING P, et al. A dimeric π-stacking of anthracene inducing efficiency enhancement in solid-state fluorescence and non-doped deep-blue triplet-triplet annihilation organic light-emitting diodes
 [J]. Adv. Opt. Mater., 2021, 9(17): 2100500-1-13.
- [22] LIM H, WOO S J, HA Y H, et al. Breaking the efficiency limit of deep-blue fluorescent OLEDs based on anthracene derivatives [J]. Adv. Mater., 2022, 34(1): 2100161-1-8.
- [23] XIAO S, QIAO X F, LIN C W, et al. In situ quantifying the physical parameters determining the efficiency of OLEDs relying on triplet-triplet annihilation up-conversion [J]. Adv. Opt. Mater., 2022, 10(6): 2102333-1-8.
- [24] XIANG C Y, PENG C, CHEN Y, et al. Origin of sub-bandgap electroluminescence in organic light-emitting diodes [J]. Small, 2015, 11(40): 5439-5443.
- [25] CHEN Q S, JIA W Y, CHEN L X, et al. Determining the origin of half-bandgap-voltage electroluminescence in bifunctional rubrene/C60 devices [J]. Sci. Rep., 2016, 6: 25331-1-9.
- [26] QIAO X F, YUAN P S, MA D G, et al. Electrical pumped energy up-conversion: a non-linear electroluminescence process mediated by triplet-triplet annihilation [J]. Org. Electron., 2017, 46: 1-6.
- [27] BALDO M A, THOMPSON M E, FORREST S R. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a

phosphorescent sensitizer [J]. Nature, 2000, 403(6771): 750-753.

- [28] 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.
- [29] SONG X Z, ZHANG D D, LU Y, et al. Understanding and manipulating the interplay of wide-energy-gap host and TADF sensitizer in high-performance fluorescence OLEDs [J]. Adv. Mater., 2019, 31(35): 1901923-1-9.
- [30] SARMA M, WONG K T. Exciplex: an intermolecular charge-transfer approach for TADF [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10(23): 19279-19304.
- [31] KIM H B, KIM J J. Recent progress on exciplex-emitting OLEDs [J]. J. Inf. Disp., 2019, 20: 105-121.
- [32] SARMA M, CHEN L M, CHEN Y S, et al. Exciplexes in OLEDs: principles and promises [J]. Mater. Sci. Eng. R, 2022, 150: 100689.
- [33] LIU X K, CHEN Z, ZHENG C J, et al. Nearly 100% triplet harvesting in conventional fluorescent dopant-based organic light-emitting devices through energy transfer from exciplex [J]. Adv. Mater., 2015, 27(12): 2025-2030.
- [34] KIM K H, MOON C K, SUN J W, et al. Triplet harvesting by a conventional fluorescent emitter using reverse intersystem crossing of host triplet exciplex [J]. Adv. Opt. Mater., 2015, 3(7): 895-899.
- [35] SHIH C J, LEE C C, YEH T H, et al. Versatile exciplex-forming co-host for improving efficiency and lifetime of fluorescent and phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10(28): 24090-24098.
- [36] TANG X T, PAN R H, ZHAO X, et al. Full confinement of high-lying triplet states to achieve high-level reverse intersystem crossing in rubrene: a strategy for obtaining the record-high EQE of 16.1% with low efficiency roll-off [J]. Adv. Funct. Mater., 2020, 30(51): 2005765-1-10.
- [37] LI W J, LIU D D, SHEN F Z, et al. A twisting donor-acceptor molecule with an intercrossed excited state for highly efficient, deep-blue electroluminescence [J]. Adv. Funct. Mater., 2012, 22(13): 2797-2803.
- [38] XU Y W, LIANG X M, ZHOU X H, et al. Highly efficient blue fluorescent OLEDs based on upper level triplet-singlet intersystem crossing [J]. Adv. Mater., 2019, 31(12): 1807388-1-8.
- [39] LIN C W, HAN P B, XIAO S, et al. Efficiency breakthrough of fluorescence OLEDs by the strategic management of "hot excitons" at highly lying excitation triplet energy levels [J]. Adv. Funct. Mater., 2021, 31(48): 2106912-1-8.
- [40] XU Z, GU J B, QIAO X F, et al. Highly efficient deep blue aggregation-induced emission organic molecule: a promising multifunctional electroluminescence material for blue/green/orange/red/white OLEDs with superior efficiency and low rolloff [J]. ACS Photonics, 2019, 6(3): 767-778.
- [41] GUO X M, YUAN P S, QIAO X F, et al. Mechanistic study on high efficiency deep blue AIE-based organic light-emitting diodes by magneto-electroluminescence [J]. Adv. Funct. Mater., 2020, 30(9): 1908704-1-8.
- [42] ZHANG H, ZHANG B, ZHANG Y W, et al. A multifunctional blue-emitting material designed via tuning distribution of hybridized excited-state for high-performance blue and host-sensitized OLEDs [J]. Adv. Funct. Mater., 2020, 30(35): 2002323-1-10
- [43] GUO X M, YUAN P S, FAN J Z, et al. Unraveling the important role of high-lying triplet-lowest excited singlet transitions in achieving highly efficient deep-blue AIE-based OLEDs [J]. Adv. Mater., 2021, 33(11): 2006953-1-8.



马东阁(1967-),男,辽宁兴城人,博 士,教授,博士生导师,1995年于吉林 大学获得博士学位,主要从事有机光 电器件与物理及其应用的研究。 E-mail: msdgma@scut.edu.cn