

文章编号: 1000-7032(2024)06-1005-10

基于蓝光 TADF 材料的敏化白光 OLED 特性

徐子杰^{1,2}, 王文军^{1,2}, 李淑红^{1,2*}, 刘云龙^{1,2*}

(1. 聊城大学 物理科学与信息工程学院, 山东 聊城 252059;

2. 聊城大学 山东省光通信科学与技术重点实验室, 山东 聊城 252059)

摘要: 白光有机发光二极管(WOLEDs)由于面光源、可柔性、轻薄、自发光等优势而广泛应用于显示和照明领域。目前,高效溶液处理的混合白光有机发光二极管很少被报道。本文选择蓝色热致延迟荧光材料DMAC-DPS作为传统橙色磷光材料PO-01-TB的敏化主体,制备了热活化敏化的杂化单发光层有机发光二极管白光器件,分析了器件能量传递机制。通过主客体掺杂浓度调控,实现了外部量子效率最高为8.00%、电流效率为22.32 cd/A、对应CIE坐标(0.405, 0.497)及色温为4 059 K的暖白光OLED器件,增加空穴阻挡层DPEPO有效地提高了器件的光谱稳定性,实现了更小的 Δ CIE (0.017, 0.016)。

关键词: 白光有机发光二极管; 热致延迟荧光材料; 溶液处理; 能量转移

中图分类号: TN312.8

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240050

Characterization of Sensitized White OLEDs Based on Blue TADF Materials

XU Zijie^{1,2}, WANG Wenjun^{1,2}, LI Shuhong^{1,2*}, LIU Yunlong^{1,2*}

(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 University, Liaocheng 252059, China)

* Corresponding Authors, E-mail: lishuhong@lcu.edu.cn; liyunlong@lcu.edu.cn

Abstract: White organic light-emitting diodes (WOLEDs) are widely used in display and lighting applications due to the advantages of surface light source, flexibility, thinness, and self-emission. Highly efficient solution-processed hybrid white light-emitting organic light-emitting diodes (WOLEDs) are seldom reported. In this paper, we chose the blue thermally delayed fluorescent material DMAC-DPS to be the sensitised host of the conventional orange phosphorescent material PO-01-TB, and prepared thermally activated sensitised hybrid single light-emitting layer organic light-emitting diode white-light devices, and analysed the mechanism of the energy transfer of the devices. The highest external quantum efficiency of 8.00%, current efficiency of 22.32 cd/A, corresponding to the CIE coordinates (0.405, 0.497) and a warm white OLED device with a color temperature of 4 059 K were achieved through the modulation of the doping concentration of the host and the guest. The addition of a hole-blocking layer, DPEPO, effectively improves the spectral stability of the device and achieves a smaller Δ CIE (0.017, 0.016). This study inspires the development of efficient WOLEDs in the future.

Key words: white organic light-emitting diodes; thermally activated delayed fluorescence materials; solution treatment; energy transfer

收稿日期: 2024-02-28; 修订日期: 2024-03-14

基金项目: 国家自然科学基金(61775089); 山东省自然科学基金(ZR2020KB18, ZR2022MF240); 聊城大学项目(318011904, 318051650)

Supported by National Natural Science Foundation of China (61775089); Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2020KB18, ZR2022MF240); Project of Liaocheng University (318011904, 318051650)

1 引 言

白光有机发光二极管(WOLEDs)因高清晰度、低消耗和可以进行柔性显示等独特性质,在全彩显示和节能环保的固态照明领域展示出了巨大的应用潜力^[1]。特别是单发射层的WOLEDs,由于其制造工艺简单、商业化成本低,近年来受到了越来越多的关注。在照明应用方面,与冷WOLEDs相比,暖WOLEDs具有更高的照明效率和更低的功耗,更符合环保和绿色照明的要求。

常见的实现白光发射方法是通过多发光层或者单层中三元掺杂。2009年,Leo等将蓝色荧光材料作为绿色和橙色荧光材料的主体,采用蒸镀的方式实现了三元掺杂的单发光层WOLEDs^[2],显著简化了器件结构。2012年,Zhang和Lee等将具有高三重态能量的蓝色荧光材料用作WOLEDs的蓝色主体材料,磷光材料为客体,在低亮度下实现了高效率,然而在高电流密度下,效率滚降明显^[3]。近年来,热致延迟荧光材料(TADF)得到了快速的发展,其单重激发态(S_1)和三重激发态(T_1)之间极小的能隙(ΔE_{st})^[2-3]可以进行反向系间窜越(RISC)过程,从而有效地将 T_1 向上转换为 S_1 ,为TADF材料作为提高传统OLED效率的敏化剂、实现WOLEDs 100%的IQE提供了新途径,促进了全荧光WOLEDs在照明产品中的应用^[4]。相比于纯荧光或纯磷光材料制备的WOLED器件,利用TADF材料的稳定性和磷光的高效率相结合,经不完全能量传递实现白光发射是一种实现高性能WOLED器件的有效方法。2015年, Lee等采用新型蓝色TADF材料4,6-二(9Hcarbazol-9-yl)二苯二腈(DCzIPN)作为蓝光发射材料和黄色磷光材料的主体,用蒸镀方式制备的WOLED器件实现了20%以上的EQE^[5]。2017年,Duan团队^[6]采用蒸镀方法制备了一种单发射层混合白色有机发光二极管,实现了最大EQE 20.2%,在1 000 cd/m²亮度下EQE依然高达19.4%。2019年,Liao等利用TRZ-CF作为主体的混合WOLED,实现了最大EQE为20.3%、CIE坐标为(0.38,0.45)的白光发射^[7]。2023年,Wang等选择TADF材料DMAC-TRZ作为共掺杂的传统荧光发射体DCJTb的敏化剂,实现了最大外部量子效率(EQE)为11.05%、CIE坐标为(0.45,0.46)的白光发射^[8]。虽然利用蓝色TADF材料提高混合WOLEDs的发光效率取得了重大进展,但仍然存在多层蒸镀白光器件结

构复杂、成本高、效率滚降严重的问题。

本文采用蓝色TADF材料DMAC-DPS为主体、PO-01-TB磷光材料为客体混合的单发光层,用旋涂法制备了WOLEDs,通过优化TADF材料与磷光材料的掺杂比例,并对器件内部能量传递过程进行表征,深入研究了其工作机理,最终获得了高效的WOLED器件。这一研究实现了高效率、低效率滚降以及良好光谱稳定性的白光发射,为WOLED的研究和应用提供了参考。

2 实 验

实验所用发光材料为蓝光TADF材料DMAC-DPS和橙色磷光材料PO-01-TB。用氯仿作为溶剂制备DMAC-DPS和PO-01-TB的溶液,在石英衬底上旋涂薄膜,利用U-3110紫外-可见分光光度计和FLS920荧光光谱仪对薄膜进行光物理特性测量。采用PEDOT-PSS作为空穴传输层,DMAC-DPS和PO-01-TB掺杂作为发光层(EML),选择Bphen作为电子传输层,氟化锂(LiF)作为电子注入层,ITO和Al分别作为阳极和阴极,制备了结构为ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/EML(40 nm)/Bphen(30 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(70 nm)的OLED器件。在ITO基片上旋涂空穴传输层、发光层,转速均为3 000 r/min,80 °C的温度下退火50 min去除残留溶剂;然后将基片放入真空镀膜机,在 5×10^{-4} Pa真空条件下沉积电子传输层和电极,有机材料的蒸发速率均控制在0.02 nm/s, LiF的蒸镀速率为0.01 nm/s, Al的蒸镀速率控制在0.25 nm/s。采用Keithley2400数字源表和PR655光谱光度/色度/辐射度计组成的系统测量器件的光电特性。实验所用材料均购买于西安宝莱特光电科技有限公司,未经进一步纯化直接使用。所有测量都是在大气环境条件下进行,器件未进行封装。

3 结果与讨论

3.1 DMAC-DPS和PO-01-TB的光谱特性

为了研究主客体掺杂体系的发光特性及其能量传递过程,对发光材料的光物理特性进行了测试分析,其结果如图1所示。图1(a)为PO-01-TB薄膜的吸收光谱和荧光光谱以及DMAC-DPS薄膜的荧光光谱,从图中可以看到DMAC-DPS、PO-01-TB的发光峰分别位于480 nm和560 nm处,且主体DMAC-DPS的发光光谱与客体PO-01-

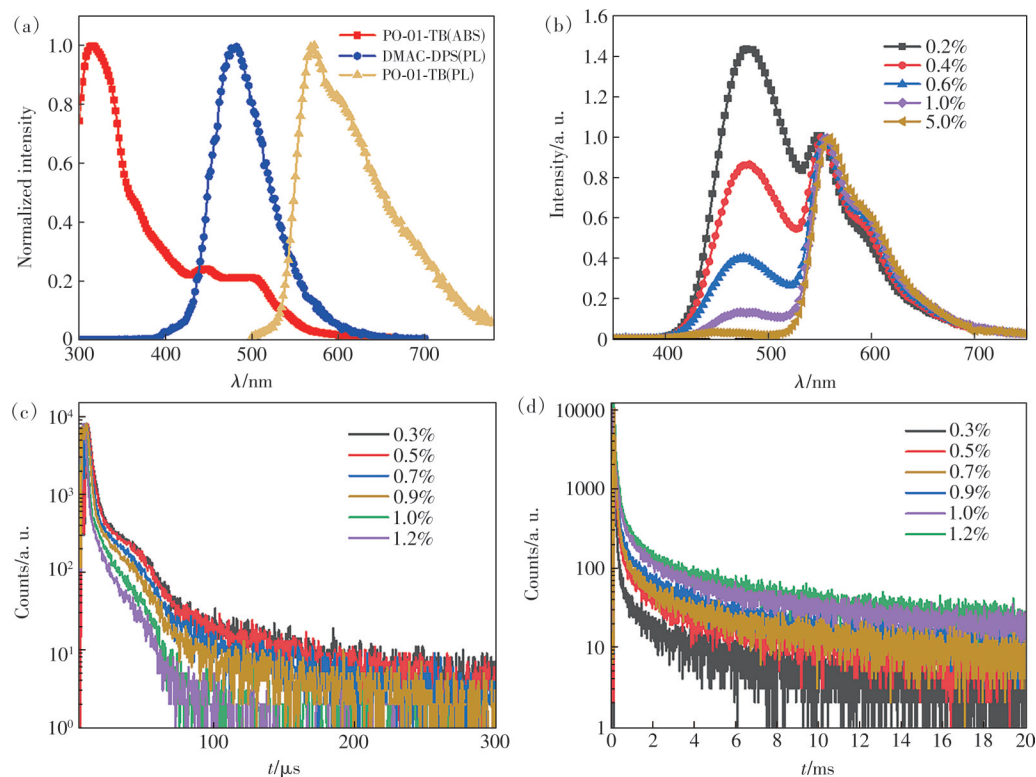


图 1 (a)主客体光谱图像;(b)不同掺杂浓度的 PL 谱;(c)混合薄膜中主体的 PL 瞬态衰减曲线;(d)混合薄膜中客体的 PL 瞬态衰减曲线

Fig.1 (a)Subject-object spectral images. (b)PL spectra of different doping concentrations. (c)PL transient decay curves of the subject in the hybrid film. (d)PL transient decay curves of the guest in the hybrid film

TB 的吸收谱存在一定程度的重叠,这表明两者之间可以进行有效的 Förster 能量传递(FET)。图 1(b)为 DMAC-DPS 与 PO-01-TB 混合薄膜的荧光光谱,发现随着客体掺杂浓度的增加,DMAC-DPS 的发射峰强度逐渐减小,而 PO-01-BT 的发光强度逐渐增加,这说明掺杂薄膜中 DMAC-DPS 分子上的能量有效转移到了 PO-01-TB 上。在掺杂浓度为 5% 时,DMAC-DPS 的蓝光发射完全消失,这表明主体的能量已经完全转移到了客体上。在混合薄膜中,DMAC-DPS 的 T_1 激子通过有效的反向系间窜越(RISC)上转换到 S_1 态,然后再通过 FET 通道将能量转移到 PO-01-TB 的 S_1 态^[9]。此外,DMAC-DPS 的 T_1 为 2.7 eV,远高于 PO-01-TB 的 2.2 eV^[10],从而阻止了能量从客体向主体转移。

为了进一步证明混合膜中的能量传递,测试了两种材料在不同掺杂浓度时的瞬态荧光光谱,如图 1(c)、(d)所示,荧光寿命列于表 1。由瞬态荧光寿命可以计算不同掺杂浓度时的能量传递效率,计算公式为:

表 1 不同浓度混合薄膜瞬态数据

Tab. 1 Transient data of doped films with different concentrations

掺杂浓度/%	$\tau_{DA}/\mu s$	$\tau_z/\mu s$	R_{DA}/nm	$k_{FET}/(10^7 s^{-1})$	$E_{FRET}/\%$
0.3	2.70	26.84	2.21	1.76	47.64
0.5	2.57	25.88	1.87	1.94	50.15
0.7	2.41	22.39	1.67	2.22	52.85
0.9	2.26	21.86	1.53	2.48	59.16
1.0	1.88	16.09	1.48	3.37	63.45
1.2	1.72	15.90	1.39	3.87	73.45

$$E_{FRET} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D},$$

(1)

其中, τ_D 为不存在客体时主体的快速寿命,测量值 5.15 μs , τ_{DA} 为存在客体时主体的快速寿命。另外,对于掺杂体系来讲,客体的引入会导致主体的 S_1 通过 FET 传递给客体,掺杂浓度影响 FET 速率。FET 速率(k_{FET})的公式表示如下:

$$k_{FET} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R_{DA}} \right)^6,$$

(2)

R_{DA} 为给体和受体之间的距离,可以通过公式(3)计算:

$$R_{DA} = \left(\frac{4\pi}{3} \times \rho \times \beta \times \frac{N_A}{M_c} \right)^{-\frac{1}{3}}, \quad (3)$$

其中 β 表示掺杂膜中的客体分数,对于掺杂薄膜 ρ 通常设置为 1 g/cm^3 ; N_A 和 M_c 分别是阿伏伽德罗常数和客体分子量; R_0 为能量传递半径,通过公式(4)计算:

$$R_0^6 = 0.021 J k^2 \Phi_0 n^{-4}, \quad (4)$$

重叠积分 $J = \int \overline{I_D} \varepsilon_A \lambda^4 d\lambda$, I_D 是归一化主体发射强度, $\int \overline{I_D} d\lambda = 1$, ε_A 是受体摩尔消光系数, λ 是波长。 k^2 是描述主客体之间相对取向的方向因子,通常为 $2/3$ 。 Φ_0 为主体 PLQY, n 为介质折射率,计算 R_0 为 1.87 nm 。

由公式(2)、(3)、(4)可以得出不同浓度下的 FET 速率。不同掺杂浓度下混合体系的能量传递效率和传递速率结果如表 1 所示。计算数据表明,混合膜中 DMAC-DPS 荧光寿命具有瞬时(τ_{DA})和延迟(τ_2)两部分,并且随着 PO-01-TB 掺杂浓度的增加, τ_{DA} 和 τ_2 寿命分别由 $2.70\text{ }\mu\text{s}$ 、 $26.84\text{ }\mu\text{s}$ 缩短到 $1.72\text{ }\mu\text{s}$ 、 $15.9\text{ }\mu\text{s}$,而且传输速率由 $1.76 \times 10^7\text{ s}^{-1}$ 增加到 $3.87 \times 10^7\text{ s}^{-1}$,能量转移效率由 47.64% 增加到 73.45% 。光谱特性实验结果表明主客体之间实现了有效的能量传递。DMAC-DPS 的 T_1 通过上转换回到 S_1 能级,并通过长程的 FET 传递给客体 PO-01-TB 分子,导致混合膜中客体延迟寿命随着掺杂比例的增加而变大;而且随着客体掺杂浓度的增加,主客体之间的能量转移逐渐增强。

3.2 掺杂浓度对白光 OLED 器件特性的影响

先使用 Expert OLED 仿真软件对不同掺杂浓度下器件的电致发光特性进行了仿真模拟,结果如图 2 所示。模拟结果表明,在合适的掺杂浓度下,器件实现了 DMAC-DPS 的 480 nm 蓝光发射和 PO-01-BT 的 560 nm 橙光发射,而且随着掺杂浓度的增大,蓝光发射强度降低,而橙光发射强度增加。但是,当掺杂浓度大于 1% 时,器件没有蓝光发射,并且在掺杂浓度低于 0.4% 及高于 0.8% 时,器件色坐标远离白光区域。

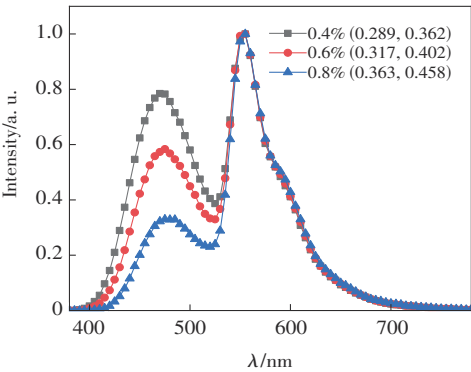


图2 Expert OLED 仿真软件模拟结果
Fig.2 Expert OLED software simulation results

在仿真模拟基础上,实验制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/EML(40 nm)/Bphen(30 nm)/Al(70 nm)的多种不同掺杂比例的单发光层 WOLEDs 器件,其结构如图 3(a)所示。器件的光谱测试结果与仿真模拟结果一致,表明器件中 DMAC-DPS 向 PO-01-TB 进行了高效的能量传递。器件中混合膜发光层的能量传递过程如图 3(b)

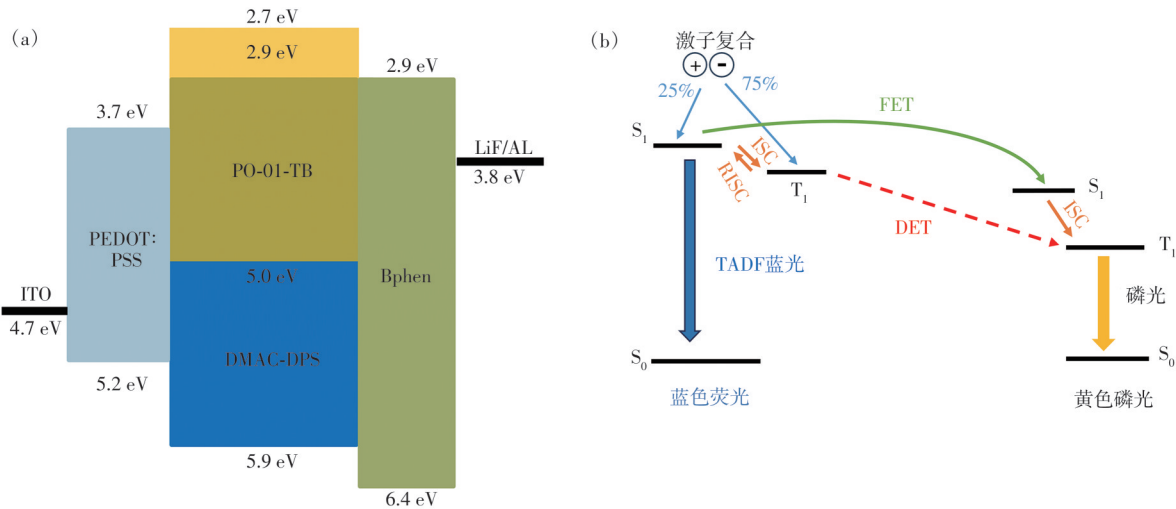


图3 (a)器件能级结构;(b)能量从主体到客体的传递过程
Fig.3 (a)Device energy level structure. (b)Energy transfer process from subject to object

所示,在电激发下产生25%的 S_1 和75%的 $T_1^{[11]}$;而在TADF材料为主体的OLED中,可以将主体的 T_1 以RISC的方式转换为 S_1 ,再通过FET向客体传递。有研究表明FET是一种远程相互作用,即使在客体浓度低至1%时,也可以实现从主体 T_1 到客体的完全能量传递^[12]。而Dexter转移是一种近程能量转移,实现Dexter转移要求给体和受体之间的距离必须保持非常接近^[13-14],因此在低掺杂浓度下Dexter能量转移可以忽略不计。

为进一步研究器件的光电特性,选取主客体掺杂浓度分别为0.4%、0.6%和0.8%的器件 W_1 、 W_2 和 W_3 进行了深入研究。图4(a)~(c)为 W_1 、 W_2 和 W_3 器件在不同电压下的电致发光光谱

谱,结果表明三种器件的光谱范围涵盖了400~700 nm的区域,均呈现出白光发射。随着外加电压的增加,各掺杂比例的器件中DMAC-DPS的发光强度所占比例增大。另外,随着掺杂浓度增加,蓝光光谱强度降低,且蓝光发光峰的变化量也降低,其发光谱的CIE坐标也变得相对稳定。当电压从4 V增加到7 V时, W_1 、 W_2 和 W_3 的CIE坐标变化 ΔCIE 分别为(0.050, 0.051)、(0.044, 0.044)和(0.027, 0.025)。图4(d)为三种器件在7 V工作电压下的CIE坐标,分别为(0.331, 0.433)、(0.360, 0.458)和(0.405, 0.497),相关色温(CCT)分别为5 560 K、4 633 K和4 059 K,均为暖白光。

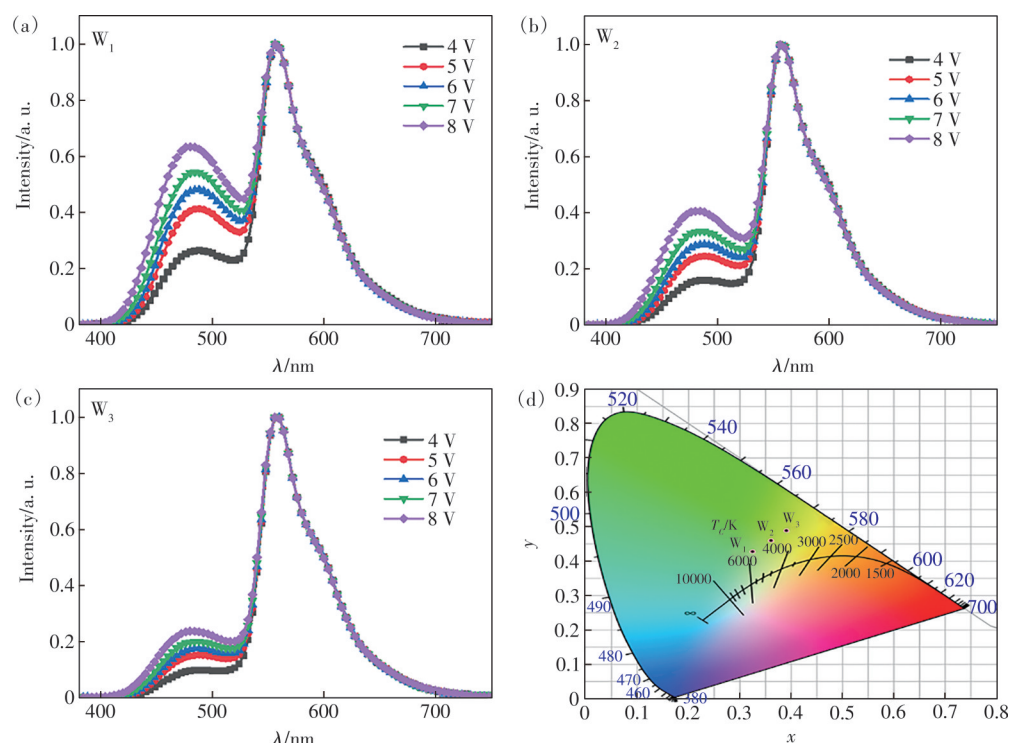


图4 (a)器件 W_1 电致发光光谱;(b)器件 W_2 电致发光光谱;(c)器件 W_3 电致发光光谱;(d)器件 W_1 、 W_2 和 W_3 在7 V时的色坐标

Fig.4 (a)Electroluminescence spectra of device W1. (b)Electroluminescence spectra of device W2. (c)Electroluminescence spectra of device W3. (d)CIE of devices W1, W2, and W3 at 7 V

研究发现,对于杂化WOLEDs,特别是单发光层的WOLEDs,在高电流密度下主体材料会发生TTA过程,导致蓝光发射强度增强,进而使得器件光谱的色坐标发生变化^[15-16]。随着掺杂浓度增加 ΔCIE 减小,说明掺杂浓度增加后减小了高电流密度下 T_1 的密度,从而减小了发光层中的TTA过程。在DMAC-DPS材料中,形成的 S_1 可以通过三种方式进行消耗:通过辐射跃迁发出蓝光、通过ISC转换为 T_1 或者通过FET传递给磷光

材料。磷光材料掺杂浓度可以控制 k_{FET} 的大小,因此可以通过调节掺杂浓度来控制能量转移速率和效率来实现高效的白光发射。三种器件的亮度曲线、电流效率和功率效率的变化如图5和表2所示。

在图5(a)中可以观察到,随着掺杂浓度的增加,亮度呈现出逐渐增大的趋势。这是因为掺杂浓度的增加提高了载流子的注入效率和分布均匀性,并且高掺杂浓度减小了发光层中主体的TTA

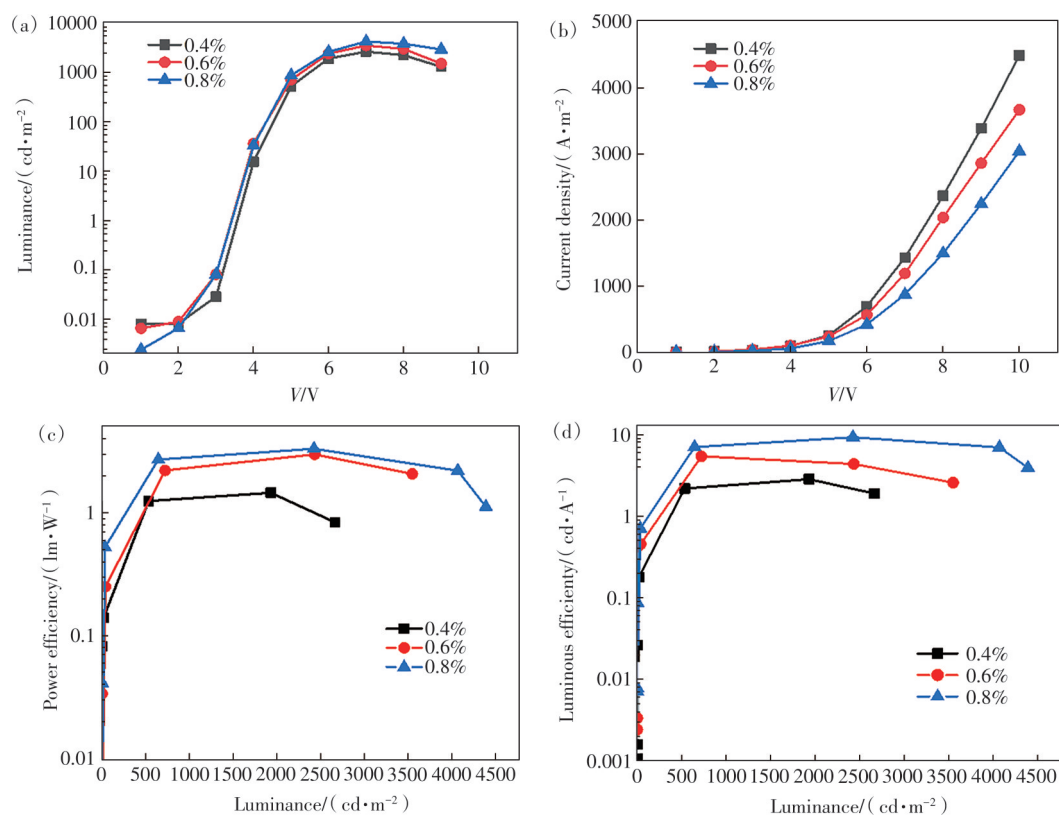


图5 (a)器件亮度曲线;(b)器件电流密度电压曲线;(c)亮度功率效率曲线;(d)亮度发光效率曲线。
Fig.5 (a) Device brightness profile. (b) Device current density voltage profile. (c) Brightness power efficiency profile. (d) Brightness luminous efficiency profile

表 2 白光器件性能汇总

Tab. 2 Summary of white light device performance

掺杂浓度/ $\%$	V_{on}/V	$PE_{max}/(\text{lm}\cdot\text{W}^{-1})$	$CE_{max}/(\text{cd}\cdot\text{A}^{-1})$	EQE_{max}	$CIE(x,y)$	CCT/K	ΔCIE
0.4	3.15	6.64	12.68	4.72	(0.331, 0.433)	5560	(0.050, 0.051)
0.6	3.08	8.86	16.91	6.53	(0.360, 0.458)	4633	(0.044, 0.044)
0.8	3.03	11.70	22.32	8.00	(0.405, 0.497)	4059	(0.027, 0.025)

过程,更多主体的 T_1 通过RISC过程上转换为 S_1 ,然后经FET转移到客体用于发光,提高了载流子复合概率和发光效率,导致更高的亮度^[17]。从图5(b)看出,器件的电流密度随着掺杂浓度的增加逐渐增加,发光层中客体分子增加后更多的空穴电子对可以通过主体到客体的能量传输途径消耗,降低了载流子的注入难度,提高了传输能力^[18]。因此,在高掺杂浓度下,发光层能够更有效地捕获更多载流子用于发光,更有利于载流子的注入,进而提高了器件的效率。

在图5(c)、(d)中可以观察到当客体浓度为0.8%时,WOLEDs显示出最高的效率,随着客体浓度的降低,器件的效率逐渐下降。但三种浓度下器件的效率滚降幅度都很小,其原因有以下两点:其一,主体有双极传输特点,有助于发光层中

载流子的平衡,载流子复合发生在整个发光层中;其二,通过TADF过程,客体能够有效利用主体的 T_1 ,大大降低了主体 T_1 的密度,从而抑制了主体TTA或TPA过程^[19-20]。

为了探究不同掺杂浓度对器件载流子注入的影响,制备了结构为ITO/PEDOT:PSS(40 nm)/EML(40 nm)/MoO₃(10 nm)/Al(70 nm)的单空穴器件和结构为ITO/ZnO(40 nm)/EML(40 nm)/Bphen(30 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(70 nm)的单电子器件,并测试了其电学性能,计算了不同浓度下空穴和电子的迁移率及载流子平衡因子 γ 。图6(a)、(c)显示了各个浓度下的单载流子器件的电流密度-电压(J - V)特性,图6(b)、(d)为不同电场强度下的载流子迁移率。由图中可以看出,随着PO-01-TB的掺杂浓度的增加,载流子迁

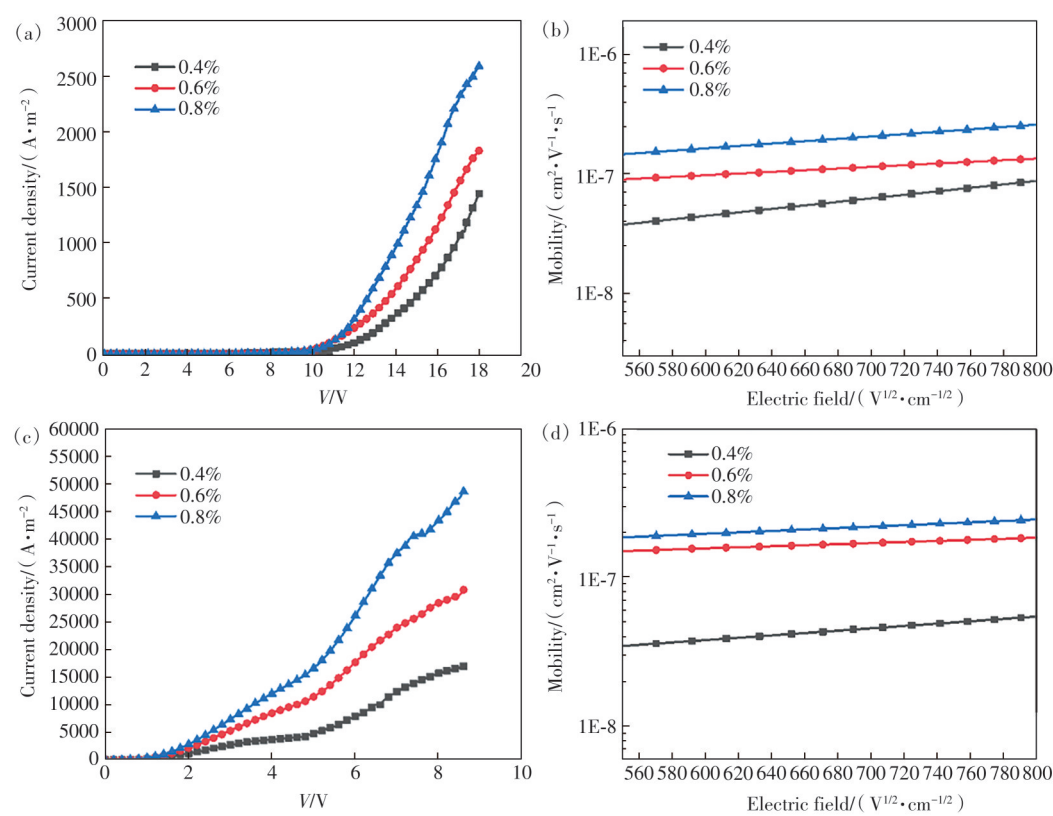


图 6 (a)不同浓度下单空穴器件电流密度;(b)不同浓度下单空穴器件载流子迁移率;(c)不同浓度下单电子器件电流密度;(d)不同浓度下单电子器件载流子迁移率

Fig.6 (a) Current density of single hole device at different concentrations. (b) Carrier mobility of single hole device at different concentrations. (c) Current density of single electron device at different concentrations. (d) Carrier mobility of single electron device at different concentrations

移率和电流密度均得到了提升,这意味着 PO-01-TB 的加入提供了新的能量传输通道,可以更有效地促进载流子传输。三种浓度的载流子平衡因子 γ 分别为 0.798, 0.868 和 0.927。可见 0.8% 掺杂浓度下 γ 最接近于 1,这也是效率高的原因。

3.3 白光 OLED 器件光谱稳定性

实验发现 WOLED 器件在不同电压下色坐标变化比较大,为了更好地提高器件在不同电压下的光谱稳定性,同时研究不完全能量传递对器件发光性能的影响,在原有器件结构上增加空穴阻挡层 DPEPO,制备了结构如图 7 所示的 WOLED 器件。测试了不同厚度 DPEPO 器件的电致发光光谱,结果如图 8 所示。

实验发现,随着 DPEPO 厚度的增加,器件亮度逐渐降低,当厚度达到 5 nm 时,器件的亮度降低到 559.6 cd/m^2 。由图 8(a)可以看到,工作电压 7 V 下,随着 DPEPO 厚度的增加主体的发光强度增强,色坐标向冷白光方向移动。这是因为随着

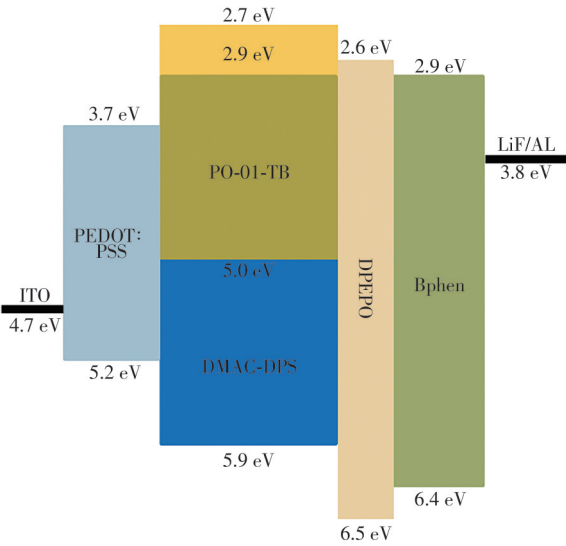


图 7 器件能级结构
Fig.7 Device energy level structure

DPEPO 厚度增加,总的激子数少,向客体传递变少,主体更多的 S_1 辐射跃迁到 S_0 用于发光。图 8(c)~(f)分别是不同厚度下器件的电致发光光谱,由图

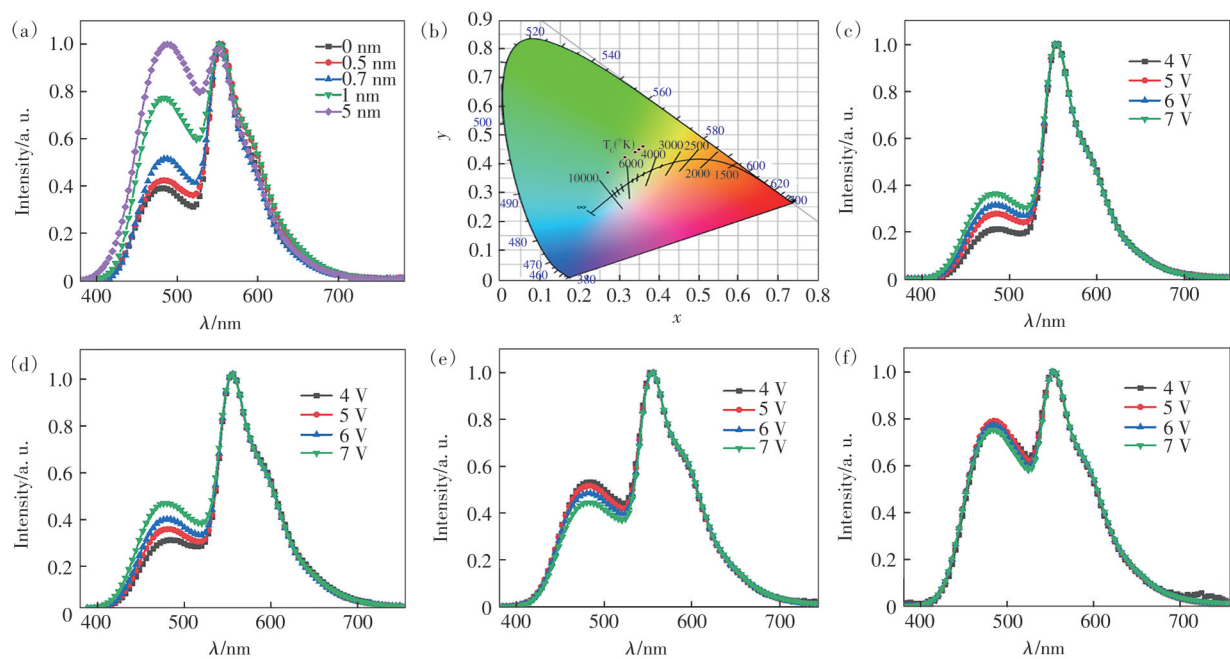


图 8 (a)7 V 下不同 DPEPO 厚度的电致发光光谱;(b)7 V 下不同 DPEPO 厚度的色坐标;(c)0 nm 下的电致发光光谱;(d) 0.5 nm 下的电致发光光谱;(e)1 nm 下的电致发光光谱;(f)5 nm 下的电致发光光谱

Fig. 8 (a)Electroluminescence spectra of different DPEPO thicknesses at 7 V. (b)CIE of different DPEPO thicknesses at 7 V. (c)Electroluminescence spectra at 0 nm. (d)Electroluminescence spectra at 0.5 nm. (e)Electroluminescence spectra at 1 nm. (f)Electroluminescence spectra at 5 nm

中可知通过改变 DPEPO 的厚度可以对器件光谱进行调控,且随着 DPEPO 厚度的增加器件的光谱稳定性得到提升,不同厚度下 CIE 变化情况如表 3 所示。

为了探究加入空穴阻挡层对器件载流子注入的影响,制备了相应的单空穴器件,结构为

表 3 不同厚度下的 Δ CIE

Tab. 3 Δ CIE of different thicknesses

厚度/nm	Δ CIE
0	(0.040,0.044)
0.5	(0.027,0.024)
1	(0.025,0.020)
5	(0.017,0.016)

ITO/PEDOT: PSS (40 nm)/EML (40 nm)/DPEPO (x nm)/MoO₃ (10 nm)/Al (70 nm) (x 取 0, 1 nm), 并测试了其电学性能。从图 9(a)~(c)可见,加入 DPEPO 后各个浓度下的空穴迁移率均得到提升,更有利于载流子平衡。添加 DPEPO 后不同电压下光谱明显稳定,这种稳定性可以归因于以下原因。首先,DPEPO 具有良好的电荷传输性能和空穴阻挡效果,DPEPO 较深的 HOMO 对来自阳极的空穴形成阻挡,提高了器件的电荷注入效率,改善了载流子平衡,从而稳定了载流子在复合区域的分布。其次,得益于 DPEPO 的激子限制作用,器件中的载流子注入到发光层后,在主体材料发生复合,并通过能量传递传递给客体

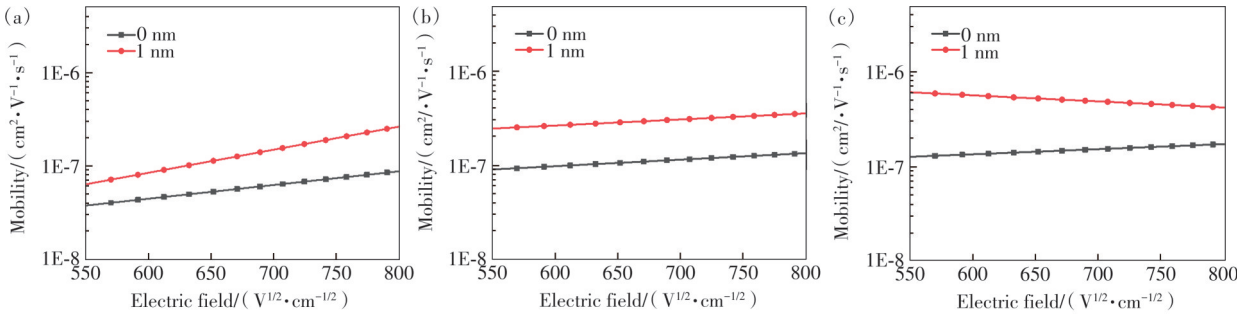


图 9 三种浓度下不同 DPEPO 厚度单空穴载流子迁移率:(a)0.4%,(b)0.6%,(c)0.8%

Fig.9 Single hole carrier mobility for different DPEPO thicknesses at three concentrations: (a)0.4%, (b)0.6%, (c)0.8%

材料,因此无论电压如何变化,复合区域都不会受到影响。最后,主体材料和客体材料之间激子的比例取决于客体浓度是固定的,因此蓝光和橙光的发光强度比值也是固定的,从而使得白光器件的光谱保持稳定。

4 结 论

本文通过溶液处理方法实现主客体低浓度掺杂,增强了从主体到客体远程 Förster 能量传递,成功地制备了外部量子效率 8.00%、电流效率为 22.32 cd/A、对应 CIE 坐标(0.405,0.497)及色温

为 4 059 K 的暖白光 OLED,通过在器件结构中增加空穴阻挡层提高了光谱稳定性,实现了小的 $\Delta CIE(0.017,0.016)$ 。通过蓝色 TADF 主体对磷光客体的敏化作用,提高了激子的有效利用,在高亮度下提高了能量转移效率、降低了效率滚降。本工作为制备低成本、结构简单的高效率 WOLEDs 提供了一种可行的方法。

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.20240050>.

参 考 文 献:

- [1] GIOTI M, KOKKINOS D, STAVROU K, *et al.* Fabrication and study of white-light OLEDs based on novel copolymers with blue, yellow, and red chromophores [J]. *Phys. Status Solidi (RRL)-Rapid Res. Lett.*, 2019, 13(2): 1800419.
- [2] SCHWARTZ G, REINEKE S, ROSENOW T C, *et al.* Triplet harvesting in hybrid white organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19(9): 1319-1333.
- [3] YE J, ZHENG C J, OU X M, *et al.* Management of singlet and triplet excitons in a single emission layer: a simple approach for a high-efficiency fluorescence/phosphorescence hybrid white organic light-emitting device [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24(25): 3410-3414.
- [4] LIU W, ZHENG C J, WANG K, *et al.* High performance all fluorescence white organic light emitting devices with a highly simplified structure based on thermally activated delayed fluorescence dopants and host [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(48): 32984-32991.
- [5] CHO Y J, YOON K S, LEE J Y. Cool and warm hybrid white organic light-emitting diode with blue delayed fluorescent emitter both as blue emitter and triplet host [J]. *Sci. Rep.*, 2015, 5(1): 7859.
- [6] WEI P C, ZHANG D D, CAI M H, *et al.* Simplified single-emitting-layer hybrid white organic light-emitting diodes with high efficiency, low efficiency roll-off, high color rendering index and superior color stability [J]. *Org. Electron.*, 2017, 49: 242-248.
- [7] WANG Q, ZHANG Y X, YUAN Y, *et al.* Alleviating efficiency roll-off of hybrid single-emitting layer WOLED utilizing bipolar TADF material as host and emitter [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(2): 2197-2204.
- [8] HUA J, ZHAN Z L, CHENG Z Y, *et al.* High-efficiency all-fluorescent white organic light-emitting diode based on TADF material as a sensitizer [J]. *RSC Adv.*, 2023, 13(45): 31632-31640.
- [9] YU Z J, LOU W Y, JUNGE H, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence (TADF) dyes as efficient organic photosensitizers for photocatalytic water reduction [J]. *Catal. Commun.*, 2019, 119: 11-15.
- [10] HUA J, LI J X, ZHAN Z L, *et al.* High efficiency and low operating voltage yellow phosphorescent organic light-emitting diodes with a simple doping-free structure [J]. *RSC Adv.*, 2022, 12(34): 21932-21939.
- [11] LIU Y D, YUAN Y Z, TIAN X H, *et al.* Theoretical investigation on reverse intersystem crossing from upper triplet to lowest singlet: a “hot exciton” path for blue fluorescent OLEDs [J]. *Int. J. Quantum Chem.*, 2020, 120(23): e26399.
- [12] YAO J W, XIAO S, ZHANG S, *et al.* High efficiency, low efficiency roll-off and long lifetime fluorescent white organic light-emitting diodes based on strategic management of triplet excitons via triplet-triplet annihilation up-conversion and phosphor sensitization [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(24): 8077-8084.
- [13] TANG Y, LIU Y, NING W M, *et al.* Manipulating Förster and Dexter interactions between a thermally activated delayed fluorescence host and a phosphorescent dopant for highly efficient solution-processed red and white OLEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(12): 4637-4645.
- [14] SCHWARTZ G, PFEIFFER M, REINEKE S, *et al.* Harvesting triplet excitons from fluorescent blue emitters in white organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2007, 19(21): 3672-3676.
- [15] HOLMES R J, D’ANDRADE B W, FORREST S R, *et al.* Efficient, deep-blue organic electrophosphorescence by guest

- charge trapping [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(18): 3818-3820.
- [16] ZHANG D D, DUAN L, ZHANG D Q, *et al.* Towards ideal electrophosphorescent devices with low dopant concentrations: the key role of triplet up-conversion [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(42): 8983-8989.
- [17] TIAN Q S, YUAN S, SHEN W S, *et al.* Multichannel effect of triplet excitons for highly efficient green and red phosphorescent OLEDs [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(17): 2000556.
- [18] ZHANG D D, CAI M H, ZHANG Y G, *et al.* Highly efficient simplified single-emitting-layer hybrid WOLEDs with low roll-off and good color stability through enhanced Förster energy transfer [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(51): 28693-28700.
- [19] CHEN L, CHANG Y F, SHI S, *et al.* Solution-processed white OLEDs with power efficiency over $90 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ by triplet exciton management with a high triplet energy level interfacial exciplex host and a high reverse intersystem crossing rate blue TADF emitter [J]. *Mater. Horiz.*, 2022, 9(4): 1299-1308.
- [20] WANG Q, OSWALD I W H, PEREZ M R, *et al.* Exciton and polaron quenching in doping-free phosphorescent organic light-emitting diodes from a Pt(II)-based fast phosphor [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23(43): 5420-5428.



徐子杰(1999-),男,山东临沂人,硕士研究生,2022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: xzijie2024@163.com



刘云龙(1977-),男,山东聊城人,硕士,副教授,硕士生导师,2007年于聊城大学获得硕士学位,主要从事有机光电子材料与器件的研究。

E-mail: liuyunlong@lcu.edu.cn



李淑红(1974-),女,山东聊城人,博士,教授,硕士生导师,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