

文章编号: 1000-7032(2024)07-1163-10

基于激基复合物主体的高效杂化白光有机发光二极管

边浩冬, 李佳睿, 张春芳, 冯 旗, 郝一泓, 陈金辉,
薛 蕊, 李登峰, 柳 渊*

(北京信息科技大学 仪器科学与光电工程学院, 北京 100192)

摘要: 在有机发光二极管(OLEDs)中, 发光层中载流子的平衡以及激子分布区域的拓宽对于提高器件效率是至关重要的。本研究采用SiCzCz:SiTrzCz2激基复合物(Exciplex)主体设计制备了基于热激活延迟荧光(TADF)材料DMAC-DPS和TDBA-SAF的低效率滚降蓝光发光器件, 并以相同Exciplex为主体材料, 通过引入红光磷光材料RD071和绿光磷光材料Ir(ppy)₂(acac)构建了同一主体的三层发光结构, 实现了高显色指数杂化白光OLEDs的设计。SiCzCz:SiTrzCz2激基复合物作为主体材料不仅拓宽了激子分布区域, 平衡了发光层中载流子传输, 并通过与TADF/磷光材料三线态能级匹配, 构建了级联式激子能量传递途径, 从而有效地提高了激子利用率、降低了器件的效率滚降。通过优化器件结构, 白光OLEDs实现了最高外量子效率(EQE)、电流效率(CE)、功率效率(PE)分别为23.0%、45.9 cd·A⁻¹和33.9 lm·W⁻¹, 器件具有较高的显色指数(CRI=87)、良好的光谱稳定性和低的效率滚降。本研究为高显色指数、低效率滚降的杂化TADF/磷光白光器件提供了一种新的设计方案。

关键词: 有机发光二极管; 热激活延迟荧光; 激基复合物; 载流子平衡; 激子传递

中图分类号: TN312.8

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240066

High Efficiency Hybrid White Organic Light-emitting Diodes Based on Exciplex Host

BIAN Haodong, LI Jiarui, ZHANG Chunfang, FENG Qi, HAO Yihong, CHEN Jinhui,
XUE Rui, LI Dengfeng, LIU Yuan*

(School of Instrument Science and Opto-Electronics Engineering, Beijing Information Science and Technology University,
Beijing 100192, China)

* Corresponding Author, E-mail: yuan.liu@bistu.edu.cn

Abstract: In organic light-emitting diodes (OLEDs), the balance of carriers in the light-emitting layer and the broadening of the exciton distribution region are crucial for improving device efficiency. In this study, low-efficiency roll-off blue light-emitting devices based on thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials DMAC-DPS and TDBA-SAF were fabricated by using exciplex host material SiCzCz:SiTrzCz2. With the same host material, three-emitting-layer structure was constructed by introducing red phosphorescent emitter RD071 and green phosphorescent emitter Ir(ppy)₂(acac), realizing a high color rendering index. The exciplex host material SiCzCz:SiTrzCz2 not only broadens the exciton distribution region and improves the charge balance, but also constructs a cascaded exciton energy transfer route by aligning the triplet energies of TADF/phosphorescent emitter materials. Subsequently, the white OLEDs (WOLEDs) effectively improve the exciton utilization and reduce the efficiency roll-off. By optimizing the device structure, WOLEDs achieved the highest external quantum efficiency, current efficiency and power

收稿日期: 2024-03-14; 修订日期: 2024-03-30

基金项目: 国家自然科学基金(62105039); 北京市教育委员会科技计划项目(KM202211232015); 中国科学技术协会托举人才项目(YESS20200146); 北京信息科技大学校基金资助项目(2121YJPY208)

Supported by National Natural Science Foundation of China (62105039); R&D Program of Beijing Municipal Education Commission (KM202211232015); Young Elite Scientist Sponsorship Program by the China Association for Science and Technology (YESS20200146); Beijing Information Science and Technology University Foundation (2121YJPY208)

efficiency of 23.0%, 45.9 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ and 33.9 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$, respectively. Also, the device has a high color rendering index of 87, good color stability and low efficiency roll-off. This study provides a new design scheme for hybrid white light-emitting devices with high color rendering index and low efficiency roll-off.

Key words: organic light-emitting diodes; thermally activated delayed fluorescence; exciplex; charge balance; exciton transfer

1 引 言

有机发光二极管(OLEDs)拥有自发光、低功耗、柔性透明等特性,在固态照明和全彩显示领域有着广泛的应用^[1-3]。目前,制备结构简单且性能优异的 OLEDs 仍然是一个重大挑战。传统荧光材料只能利用单线态激子发光,极限内量子效率(IQE)仅为 25%。第二代磷光材料通过引入重原子效应,实现了 100% 的 IQE,但由于缺乏稳定的蓝光磷光材料,白光有机发光二极管(WOLEDs)的发展受到了极大的制约^[4-5]。

WOLEDs 器件中通常含有多个发光层,使发射光可以覆盖较宽的光谱范围,实现高的显色指数。根据发光层所使用的材料,可以将白光器件分为三类,即全荧光 WOLEDs、全磷光 WOLEDs 和杂化(荧光/磷光混合)WOLEDs。通过俘获单线态激子进行发光的全荧光器件拥有较高的稳定性,但受荧光材料量子效率的制约,其效率较低。2009年,Leo课题组采用较高三线态的 TCTA:TPBi 作为蓝光磷光 Irpic 的主体材料,同时在蓝光发光层两边分别制备了低三线态的红光和绿光磷光发光层,以捕获未被蓝色发光层利用的三线态激子,构建了三层结构的高效全磷光发光层,辅助于 p-i-n 结构和光学耦合结构,实现了实用亮度 1 000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 条件下 90 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 的功率效率^[6]。但由于缺乏稳定的蓝光磷光材料,全磷光 WOLEDs 的寿命受到了极大的限制^[7]。2006年,Forrest 课题组报道了一种新型杂化白光器件,通过在发光层引入蓝光荧光材料俘获单线态激子发光,同时红光和绿光磷光材料俘获三线态激子发光,使器件兼具稳定性和高效率^[8]。然而,由于蓝光荧光材料三线态较低,通常需要在蓝光荧光和磷光之间引入较薄(~3 nm)高三线态插入层,阻挡三线态激子传递。但这种器件结构会造成载流子/激子在插入层界面处积聚,从而影响器件寿命。因此,亟需开发高三线态的蓝光荧光发光材料^[9]。2012年,Adachi 等通过分子设计,将分子中最高已占据分子轨道(HOMO)和最低

未占据分子轨道(LUMO)电子云分离,使得发光分子具有极小的单-三线态差(ΔE_{ST}),实现室温下较高的反向系间窜越(RISC),从而实现 100% 的内量子效率^[10]。这类材料被称为热激活延迟荧光(TADF)发光材料,兼具了第一代荧光材料的低成本及第二代磷光材料的高效率等优点。TADF 发光材料的发现掀起了对新型 OLEDs 研究的新热潮^[11]。

TADF 蓝光材料普遍具有较高的三线态能量,蓝光 TADF 上的三线态激子可以通过 RISC 转移到单线态辐射蓝光,或者通过德克斯特能量转移(DET)至绿光和红光分子上,从而有效提高激子利用率。2016年,马东阁课题组采用 DPEPO 作为蓝光 TADF 分子 DMAC-DPS 的主体材料,配合红光磷光和绿光磷光材料制备了杂化 WOLEDs,实现了 23% 的外量子效率(EQE)和高显色指数(CRI=89)^[12]。2018年,吉林大学王悦课题组报道了直接采用蓝光 TADF 材料 PHCz2BP 作为绿光和红光磷光材料的主体制备了杂化白光器件,器件 EQE 和 CRI 分别达到了 23.8% 和 87^[13]。但由于器件发光层多采用单主体结构,激子分布区较窄,易导致高亮度条件下三线态激子湮灭,从而导致 WOLEDs 效率滚降大,光谱稳定性差。

为了有效拓宽激子复合区,改善电荷传输平衡,降低器件驱动电压,2014年,Kim 课题组报道了基于激基复合物(Exciplex)的绿光 TADF OLED,实现了 30% 的外量子效率^[14]。由于 Exciplex 的 HOMO 和 LUMO 电子云分布在两个分子上,因此其通常具有较小的 ΔE_{ST} ,从而具有较高 RISC,可进一步促进效率滚降的降低。2017年, Moon 等采用 Exciplex 作为 TADF 的主体,将 TADF 的 RISC 速率提升了 1.5 倍,从而降低大电流条件下三线态激子湮灭,实现了绿光 TADF OLED 34.2% 最大外量子效率,1 000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 亮度下,效率滚降仅为 9%。同时,由于 Exciplex 良好的载流子传输特性及较小的 ΔE_{ST} ,可进一步降低器件的驱动电压,使得该器件实现了 121.3 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 的功率效率^[15]。2024年,吉林大学 Lu 等将 Exciplex 应用于高色纯度窄谱带发

射的多重共振 TADF(MR-TADF),以 BPhCz:SFX-PIM-TRZ 和 BPhCz:DSFX-PIM-TRZExciplex 作为主体,成功制备了低电压和低效率滚降的 MR-TADF OLED,实现了 35.7% 的 EQE^[16]。

Exciplex 的优异性能使得其在 WOLEDs 也得到了广泛应用。2020 年,吉林大学 Sheng 等报道了采用 mCP:B4PyPPM 作为 Exciplex 主体的全磷光白光有机发光器件,实现了 21.7% EQE 及高光谱稳定性和低的效率滚降^[17]。2021 年,黑龙江大学 Han 等将 Exciplex 应用于单发光层全荧光 WOLEDs。利用 Exciplex 能级有效调控三线态激子传递,实现了 32.7% EQE 和 108.2 lm·W⁻¹ 功率效率的全荧光 WOLEDs^[18]。2023 年,本课题组报道了一种基于共主体的多发光层结构全荧光白光器件,分别采用 mCBP:PPF 以及 CBP:PPF 作为蓝光 TADF 发光材料和红光、黄光发光材料的主体,构建高效的能量传递路径,制备了高显色指数的全荧光 WOLEDs (CRI=92),实现了 22.4% 的 EQE^[19]。

尽管目前报道的基于 Exciplex 设计的杂化器件均具有较高的效率和满足照明需求的 CRI(>80),但杂化 WOLEDs 中的色稳定性差与效率滚降大依旧是亟需解决的问题。2022 年, Kim 课题组报道了一种 Exciplex (SiCzCz: SiTrzCz2), 其高的三线态(2.84 eV)以及出色的稳定性在蓝光器件的制备和研究中具有优势^[20-21]。本文通过采用双极性 Exciplex (SiCzCz: SiTrzCz2) 作为蓝光 TADF 和绿光、红光磷光材料的主体,构建了多层发光层 WOLEDs。Exciplex 的引入有效拓宽了激子复合区,减少了高亮度条件下的激子湮灭。研究中设计制备的杂化 WOLEDs 具有最大 EQE 为 23%, 显色指数高达 87。得益于较宽的复合区域,器件具有较低的效率滚降及较高的色稳定性,在 1 000 cd·m⁻² 条件下效率滚降仅为 6%。

2 实 验

本研究制备的有机发光二极管均采用高真空蒸镀仪进行制备。经过对附着 ITO 的衬底进行清洗、烘干等操作后,将衬底放入纯氮气环境的手套箱中后转入真空蒸镀仓内。当真空度高于 1×10⁻⁴ Pa 时开始蒸镀,使用石英晶振膜厚检测仪实时检测蒸镀速率和膜厚。有机材料的蒸镀速率为 0.02~0.1 nm/s,金属电极的蒸镀速率控制在 0.1~0.2 nm/s。

蒸镀完成后,采用紫外胶对器件进行封装。

使用 Keithley 2420 源表对器件施加电压,记录电流随电压变化情况,同时利用校准的光谱仪(Ocean Insight QE-PRO)放置于 OLEDs 正前方以测量不同电压下器件的亮度并获取器件的电流密度-电压-亮度(*J-V-L*)特性曲线;通过校准过的积分球(Ocean Insight SPECTRUMTEQ-EQY)系统测量器件 EQE 数值。本文所制备的器件结构总结如下:

B1: ITO/HAT-CN (5 nm)/NPB (40 nm)/TCTA (10 nm)/SiCzCz: SiTrzCz2: DMAC-DPS (1:1:20%, 20 nm)/PPF (10 nm)/PBBPhen (40 nm)/Liq (2 nm)/Al (100 nm);

B2: ITO/HAT-CN (5 nm)/NPB (40 nm)/TCTA (10 nm)/SiCzCz: SiTrzCz2: TDBA-SAF (1:1:20%, 20 nm)/PPF (10 nm)/PBBPhen (40 nm)/Liq (2 nm)/Al (100 nm);

Exciplex1: ITO/HAT-CN (5 nm)/NPB (40 nm)/TCTA (10 nm)/SiCzCz: SiTrzCz2 (1:2, 20 nm)/PPF (10 nm)/PBBPhen (40 nm)/Liq (2 nm)/Al (100 nm);

Exciplex2: ITO/HAT-CN (5 nm)/NPB (40 nm)/TCTA (10 nm)/SiCzCz: SiTrzCz2 (1:1, 20 nm)/PPF (10 nm)/PBBPhen (40 nm)/Liq (2 nm)/Al (100 nm);

Exciplex3: ITO/HAT-CN (5 nm)/NPB (40 nm)/TCTA (10 nm)/SiCzCz: SiTrzCz2 (2:1, 20 nm)/PPF (10 nm)/PBBPhen (40 nm)/Liq (2 nm)/Al (100 nm);

W1: ITO/HAT-CN (5 nm)/NPB (40 nm)/TCTA (10 nm)/SiCzCz: SiTrzCz2: RD071 (1:1:2%, 5 nm)/SiCzCz: SiTrzCz2: Ir(ppy)₂(acac) (1:1:8%, 3 nm)/SiCzCz: SiTrzCz2: TDBA-SAF (1:1:20%, 8 nm)/PPF (10 nm)/PBBPhen (40 nm)/Liq (2 nm)/Al (100 nm);

W2: ITO/HAT-CN (5 nm)/NPB (40 nm)/TCTA (10 nm)/SiCzCz: SiTrzCz2: RD071 (1:1:2%, 5 nm)/SiCzCz: SiTrzCz2: Ir(ppy)₂(acac) (1:1:8%, 3 nm)/SiCzCz: SiTrzCz2: DMAC-DPS (1:1:20%, 8 nm)/PPF (10 nm)/PBBPhen (40 nm)/Liq (2 nm)/Al (100 nm)。

3 结果与讨论

3.1 蓝光 TADF 器件

为了优化器件性能,实现载流子传输的平衡和激子复合区的拓宽,我们设计制备了基于双极性 Exciplex 的 TADF 蓝光器件,器件中蓝光客体材料分别使用了 TADF 蓝光材料 DMAC-DPS 和 TDBA-SAF (详细的器件结构请参见实验部分总结)。此外,我们还制备了单纯的 Exciplex (SiCzCz: SiTrzCz2) 的 OLEDs 器件(其结构同样在实验部分总结中有所

描述)。

本研究中 Exciplex 器件的制备旨在探究两种主体材料采用何种比例制备 Exciplex 时,可以提供更加优异的电学特性。从图 1(a)以及图 1(c)可以观察到,随着电压的增加,Exciplex2 的电流密度和亮度的增长趋势略高于 Exciplex1 和 Exciplex3。图 1(b)给出了器件的 EQE-电流密度特性曲线,可以看出 Exciplex2 实现了最高的 EQE,达

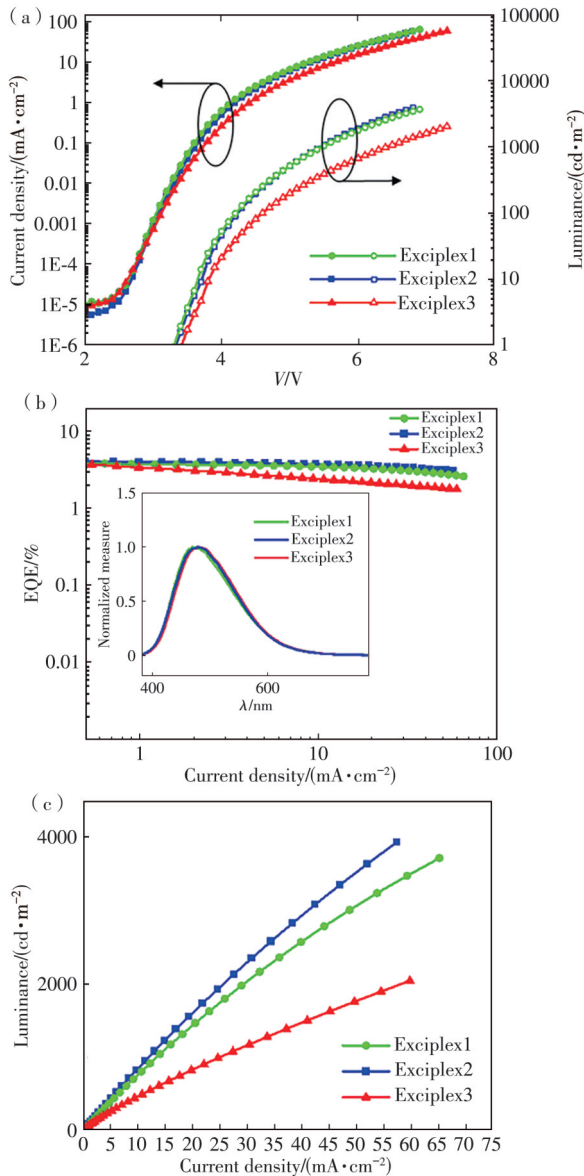


图 1 Exciplex 器件的电致发光性能。Exciplex1~3 的电流密度-电压-亮度特性曲线(a);亮度-电流密度曲线(b),插图为 Exciplex 器件的电致发光光谱;亮度-电流密度曲线(c)

Fig.1 Electroluminescent properties of Exciplex devices: current density-voltage-luminance curves (a); EQE-luminance curves (b), the inset in (b) is the EL spectra; luminance-current density curves (c) of Exciplex1-3

到 4.2%,同时也具有最低的效率滚降。说明两种主体材料等比例组成的 Exciplex 具有更加优异的电学特性。为了进一步验证器件中载流子平衡特性,我们制备了基于 Exciplex 的单载流子器件。如图 S3 所示, Hole-only 以及 Electron-only 表现出相近的载流子传输能力,表明器件实现了较好的电子-空穴平衡。图 1(b)插图给出了不同混合比例条件下器件的电致发光光谱,可以看出,不同混合比例条件下,电致发光光谱表现出较好的一致性,并与 Exciplex 的光致发光光谱相吻合(如图 S1 所示)。同时,图 S2 给出了 Exciplex 的瞬态光致发光光谱,Exciplex 表现出明显的延迟荧光,表明器件所得到的发光光谱为 Exciplex 发射。Exciplex 的电致光谱随着两种主体材料比例的改变,发射光谱基本保持不变,显示出了双极性 Exciplex 良好的光谱稳定性,可以作为发光层主体材料,为器件提供平衡的载流子注入与传输。

基于 Exciplex 所表现出的低效率滚降和良好的光谱稳定性,我们分别选用窄带发射光谱和宽发射光谱的 TADF 蓝光材料 TDBA-SAF 和 DMAC-DPS 设计制备了蓝光器件 B1 和 B2(DAMC-DPS 及 TDBA-SAF 的单线态和三线态能级如图 S4 所示)。这两种 TADF 材料因其显著的光致发光量子效率(PLQY)和较高的反向系间窜越速率(k_{RISC})而被广泛使用^[22-23]。

图 2(a)为蓝光 TADF 器件的电流密度-电压-亮度特性曲线,可以看到 B1 和 B2 都具有低开启电压(3.1 V、3.2 V),与 Exciplex 器件相近。从图 2(b)可以看到,基于 DMAC-DPS 的器件 B1 的最大效率分别为 $31.5 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 、 $25.1 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 15.9%(见表 1 总结),优于使用 TDBA-SAF 材料的 B2 器件($10.9 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 、 $8.3 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 10.3%)。如图 S5 所示,Exciplex 的单线态和三线态能级分别为 3.02 eV 和 2.84 eV,Exciplex 的三线态能级低于 DMAC-DPS 的三线态能级(2.91 eV)和 TDBA-SAF 的三线态能级(2.94 eV)。因此,Exciplex 主体与蓝光 TADF 客体之间存在能量回传。由于 TDBA-SAF 的三线态能级较高,所以能量回传效率较高,从而导致较低的器件效率及更大的效率滚降。B1 及 B2 在 $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的 EQE 分别为 12.3% 和 7.6%,分别对应了 22.6% 的 26.3% 的效率滚降。

3.2 TADF/磷光杂化白光器件

基于 B1 和 B2 蓝光器件,我们进一步选用红光

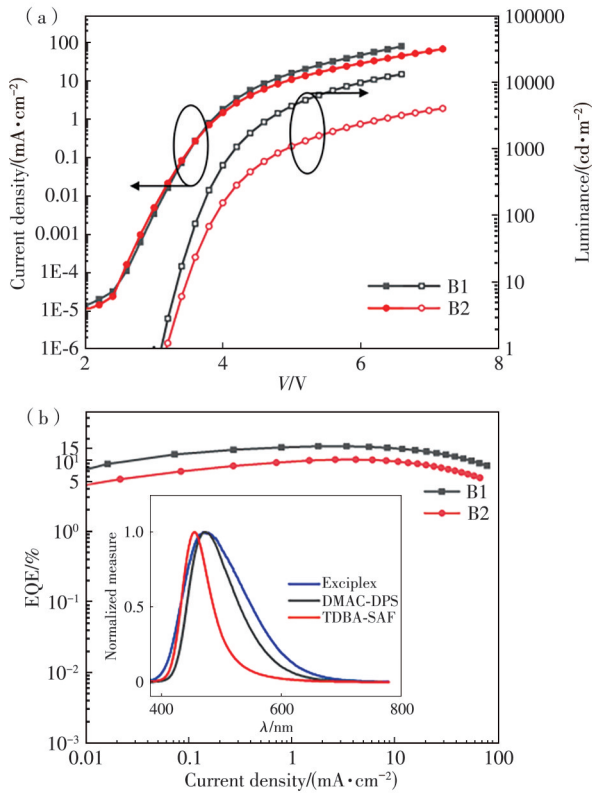


图 2 蓝光器件的电致发光性能。(a) B1 和 B2 的电流密度-电压-亮度特性曲线; (b) EQE-电流密度曲线, 插图为蓝光和 Exciplex 器件的电致发光光谱

Fig.2 Electroluminescent properties of blue devices. (a) Current density-voltage-luminance curves of B1 and B2. (b) EQE-current density curves of B1 and B2, the inset in (b) is the EL spectra of blue and exciplex devices

表 1 蓝光器件以及 Exciplex 器件性能总结

Tab. 1 Summary of blue and exciplex devices performance

Device	$V_{on}^{a)}/V$	$\eta_{EQE}^{b)}/\%$	$\eta_{CE}^{b)}/(cd \cdot A^{-1})$	$\eta_{PE}^{b)}/(lm \cdot W^{-1})$	$\eta_{EQE}^{c)}/\%$
Exciplex1	3.3	4.0	8.8	7.3	3.1
Exciplex2	3.3	4.2	9.3	7.6	3.4
Exciplex3	3.5	3.2	8.7	7.0	2.0
B1	3.1	15.9	31.5	25.1	12.3
B2	3.2	10.3	10.9	8.3	7.6

a) At luminance of $1 cd \cdot m^{-2}$; b) Efficiencies of the maximum; c) At $30 mA \cdot cm^{-2}$.

磷光材料 RD071 和绿光磷光材料 $Ir(ppy)_2(acac)$ 制备了多层发光层结构的 TADF/磷光杂化白光器件。依照三线态的能量大小, 我们将具有较低三线态能量的磷光绿光 ($Ir(ppy)_2(acac)$) 和磷光红光 (RD071) 依次放置在蓝光材料的一侧, 使得激子能量从蓝光材料阶梯式地传递至绿光和红光材料中, 形成“级联式瀑布”激子传递方式^[24], 进而提

高激子的利用率。

为了优化白光器件的色坐标 (CIE)、显色指数 (CRI) 以及效率, 通过改变蓝光材料分别制备了 TADF/磷光杂化白光器件 W1 以及 W2, 器件的结构以及材料能级和分子式见图 3。

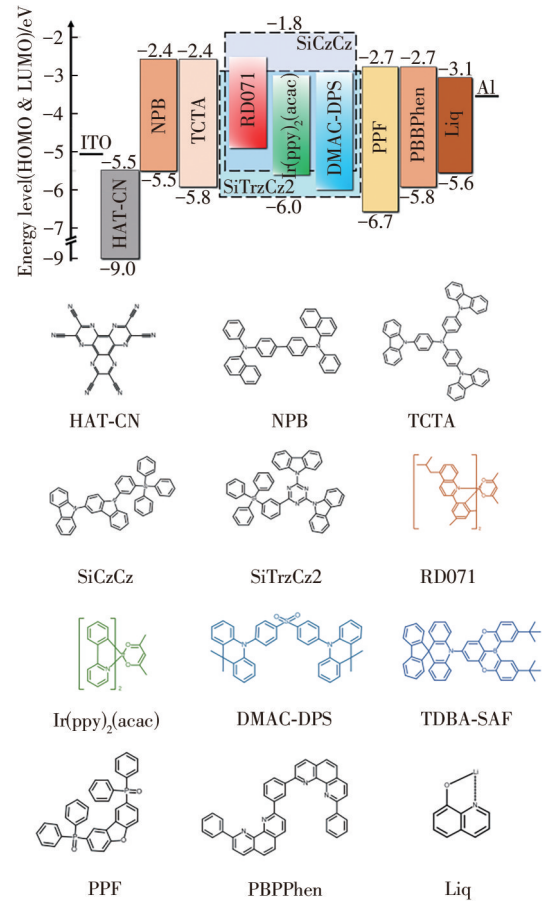


图 3 器件能级结构以及材料分子结构式

Fig.3 Energy diagram and molecular structures of the materials

如图 4 及表 2 所示, 器件 W1 最大 EQE 达到了 26.7%, 最大电流效率和功率效率分别为 $43.6 cd \cdot A^{-1}$ 、 $41.1 lm \cdot W^{-1}$, 同时 CRI(81) 也符合室内照明需求, 但由于蓝光发射并不理想, 其色坐标为 (0.566, 0.402), 并未处于白光区。在使用 DMAC-DPS 作为蓝光 TADF 材料的 W2 器件中, 最大 EQE、电流效率、功率效率分别为 23.0%、 $45.9 cd \cdot A^{-1}$ 、 $33.9 lm \cdot W^{-1}$, 显色指数达到了 87, CIE 为 (0.470, 0.417), 较 W1 器件其色坐标更加接近标准照明体 A 色坐标^[25] (0.45, 0.41)。从图 4(c) 可以看出, 随着器件的亮度达到 $1000 cd \cdot m^{-2}$, 器件 W1 和 W2 的 EQE 分别降至 22.4% 和 21.6%, 对应 16.1% 和 6% 的效率滚降。

图 5 展示了在不同亮度下 W1 及 W2 器件的电

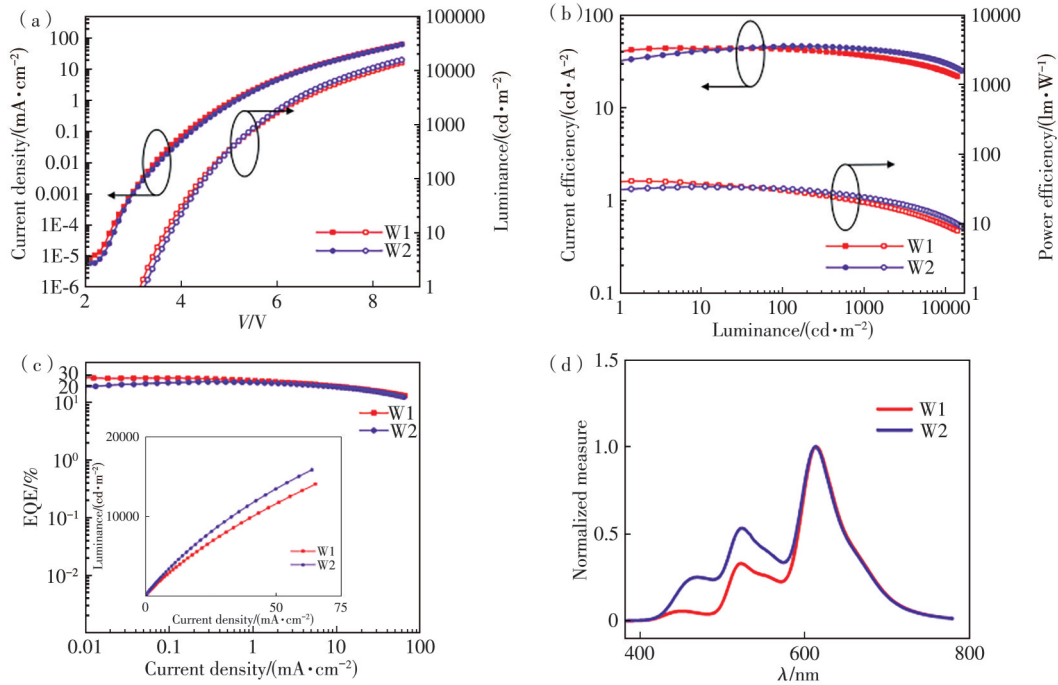


图 4 TADF/磷光杂化 WOLEDs 电致发光性能。(a) 电流密度-电压-亮度特性曲线;(b) 电流效率-亮度-功率效率曲线;(c) EQE-电流密度曲线, 插图为器件的亮度-电流密度曲线;(d) W1~W2 器件在 $1\ 000\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 条件下的电致发光光谱

Fig.4 TADF/phosphorescent hybrid WOLEDs electroluminescent performance. (a) Current density-voltage-luminance curves. (b) Current efficiency-luminance-power efficiency curves. (c) EQE-current density curves, the inset in (c) is the luminance-current density curves of the devices. (d) The EL spectra of W1-W2 devices under the condition of $1\ 000\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$

表 2 TADF/磷光杂化 WOLEDs 性能总结

Tab. 2 Summary of TADF/phosphorescent hybrid WOLEDs performance

Device	V_{on}^a /V	η_{EQE}^b /%	η_{CE}^b /($\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$)	η_{PE}^b /($\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$)	CIE ^c	CRI ^c	CCT ^c /K
W1	3.2	26.7/22.4	43.6/36.5	41.1/20.5	(0.566, 0.402)	81	1 694
W2	3.3	23.0/21.6	45.9/42.7	33.9/23.9	(0.470, 0.417)	87	2 604

^{a)} At luminance of $1\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$; ^{b)} Efficiencies of the maximum and at $1\ 000\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$; ^{c)} At a luminance of $1\ 000\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$.

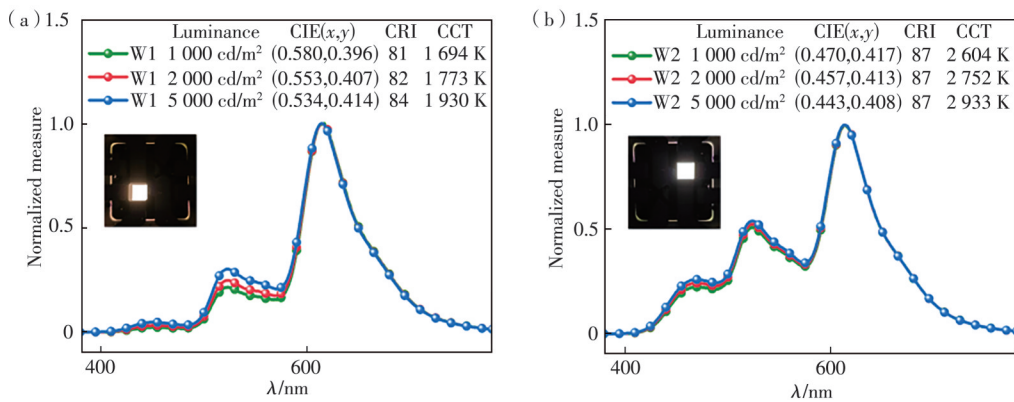


图 5 TADF/磷光杂化 WOLEDs 器件的电致发光光谱。(a) W1 在不同亮度下的电致发光光谱;(b) W2 在不同亮度下的电致发光光谱

Fig.5 Electroluminescence spectra of TADF/ phosphorescent hybrid WOLEDs devices. (a) EL spectra of W1 at different luminance. (b) EL spectra of W2 at different luminance

致发光光谱,相较于 W1 器件, W2 的电致发光光谱中蓝光与绿光的光谱强度更高,并且随着亮度的增大,光谱的稳定性也明显优于 W1。如图 5 所示,

随着亮度在实用亮度区间 ($1\ 000\sim 5\ 000\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$) 内变化时, W2 的 CIE 偏移仅为 (0.027, 0.009) (对应的色坐标如图 6 所示), 光谱的稳定性较使用 TDBA-

SAF 的 W1 器件有所提升(W1 的 CIE 偏移为(0.046, 0.018))。另外, 在 $1\ 000\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 的亮度条件下, W2 的色温为 $2\ 604\ \text{K}$, 高于 W1 的色温($1\ 694\ \text{K}$), 实现了类烛光^[26](Candle like-style)的暖白光。W2 相较于 W1 具有较低的效率滚降和较好的光谱稳定性, 这归因于 W1 器件中蓝色发光层中未被 TDBA-SAF 充分利用的三线态激子在传递过程中发生了较为严重的激子湮灭, 如图 S6 所示。而 W2 器件中 DMAC-DPS 对三线态激子利用率的提高, 一方面提高了蓝光发射, 另一方面减少了蓝光发光层中三线态激子浓度, 从而抑制了传递过程中激子的湮灭^[27], 并表现出了更小的效率滚降和优异的光谱稳定性。表 3 给出了先前报道的基于 Exciplex 所制备的杂化 WOLEDs, 本工作中所设计制备的 WOLEDs 在光谱稳定性和效率滚降下具有优势。

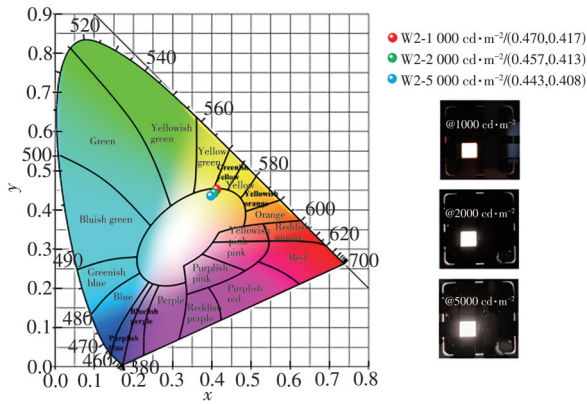


图 6 W2 在 $1\ 000, 2\ 000, 5\ 000\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 亮度下的 CIE 坐标
Fig.6 CIE coordinates of W2 at the luminance of $1\ 000, 2\ 000, 5\ 000\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$

表 3 基于 Exciplex 杂化 WOLEDs 性能总结

Tab. 3 Summary of hybrid WOLEDs performance based on exciplex hosts

	Roll-off	V_{on}/V	CRI	CIE	ΔCIE
This work	6% ^{a)}	3.3	87	(0.470, 0.417)	(0.027, 0.009) ^{c)}
[28]	24.2% ^{a)}	3.0	NA	(0.436, 0.467)	(0.024, 0.013) ^{d)}
[29]	17.2% ^{a)}	5.8	67	(0.41, 0.43)	(0.0027, 0.0023) ^{e)}
[30]	27.6% ^{a)}	2.4	81	(0.492, 0.428)	(0.058, 0.000) ^{f)}
[31]	7.2% ^{b)}	2.69	NA	(0.47, 0.48)	(0.03, 0.01) ^{g)}

^{a)} Maximum to $1\ 000\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$; ^{b)} 100 to $1\ 000\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$; ^{c)} 1 000 to $5\ 000\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$; ^{d)} 4 to 6 V; ^{e)} 500 to $6\ 000\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$; ^{f)} 4 to 8 V; ^{g)} 500 to $5\ 000\ \text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$.

我们对 WOLEDs 电致发光光谱进行了光谱仿真, 如图 7 所示, 仿真结果与实验数据几乎一致。可以看出, W2 器件的蓝光、绿光、红光在器件光谱中的占比分别为 17%、25%、58%。相较于 W1 器件(蓝光 2%、绿光 23%、红光 75%)蓝光发射

更为显著, 说明 DMAC-DPS 材料的加入为 TADF/磷光杂化白光器件中实现高质量白光光谱及高效激子传递提供了更有效的途径。

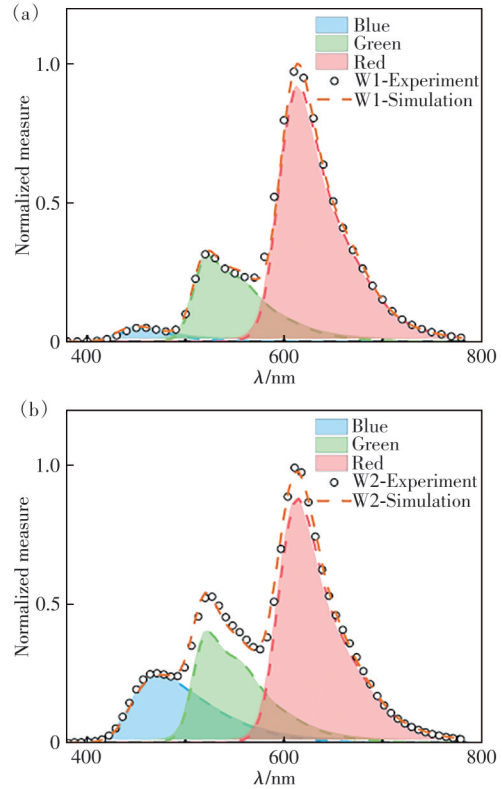


图 7 WOLEDs 器件的实验光谱与模拟光谱以及红、绿、蓝三色光在光谱中的占比。(a)W1 实验光谱与模拟光谱;(b)W2 实验光谱与模拟光谱

Fig.7 The experimental and simulated spectra of WOLEDs, along with the proportion of red, green, and blue light in the spectrum. (a)Experimental and simulated spectra of W1. (b)Experimental and simulated spectra of W2

3.3 TADF/磷光杂化白光器件工作机理

为了增加器件的激子利用率, 提升器件的效率, 同时保留荧光材料成本低和磷光材料激子利用率高等特点^[32-33], 本实验采用具有 TADF 现象的 Exciplex 作为发光层主体材料, 以 TADF 材料以及磷光材料作为发光材料来实现杂化白光器件的制备。在电致发光过程中, 蓝光 TADF 材料进行单线态激子辐射发光, DMAC-DPS 的单线态能量 ($3.0\ \text{eV}$) 和三线态能量 ($2.91\ \text{eV}$) 与 Exciplex 主体的单、三线态能量 ($3.02\ \text{eV}$ 、 $2.84\ \text{eV}$) 十分接近, 这种较小的能级差距可以使得激子在主体和 TADF 客体上产生高效的能量转移过程。由于 DMAC-DPS 可以通过 RISC 高效地上转换三线态激子为单线态激子进行辐射发光, 同时考虑到单线态激

子的寿命较短,因此这种能量转移方式可以保证蓝光 TADF 进行充分的辐射发光。与此同时,由于 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ 绿光磷光具有较低的三线态能量(2.38 eV),使得部分未被蓝光 TADF 俘获的三线态激子可以通过 DET 能量转移至绿光三线态能级进行磷光辐射发光。而具有更低三线态能量的红光磷光材料 RD071(2.0 eV)则可以通过 DET 俘获 Exciplex 主体和绿光的三线态激子进行三线态激子辐射发光。这种“级联式瀑布”能量传递方式可以进一步提高发光层中激子辐射发光效率并改善效率滚降特性。

从图 8 可以看出,DMAC-DPS 的吸收光谱与 Exciplex 的电致发光光谱几乎没有重叠,说明 TADF 蓝光材料与 Exciplex 主体之间并没有产生高效的 Förster 共振能量转移(FRET),主导这两种材料间激子能量转移的主要方式为 DET 能量转移。基于此,图 9 给出了基于 Exciplex 主体的杂化白光器件的发光机理图。

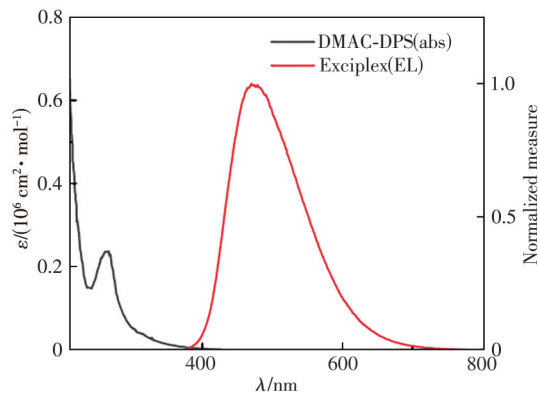


图 8 DMAC-DPS 吸收光谱与 Exciplex 的电致发光光谱

Fig.8 Absorption spectrum of DMAC-DPS and EL spectrum of Exciplex

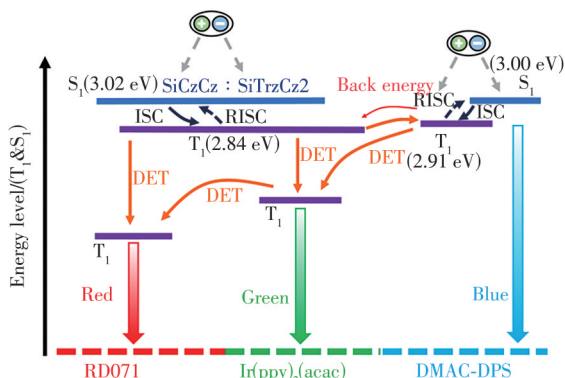


图 9 TADF/磷光杂化 WOLEDs 工作机理示意图

Fig.9 Schematic diagram of TADF/phosphorescent hybrid WOLEDs working mechanism

为了阐明 W2 器件具有较低效率滚降的原因,我们通过引入 triplet-triplet annihilation(TTA) model 对 W2 器件进行外量子效率-电流密度曲线拟合^[34],拟合公式如下:

$$\frac{\eta_{\text{TT}}}{\eta_0} = \frac{J_0}{4J} \left[\sqrt{1 + 8 \frac{J}{J_0}} - 1 \right], \quad (1)$$

其中 η_0 为没有三线态-三线态激子湮灭过程的外量子效率, J_0 为 $\eta_{\text{EQE}} = 50\%$ 的临界电流密度,由下式定义:

$$J_0 = \frac{4qd}{k_{\text{TT}}\tau^2}, \quad (2)$$

其中 q 为基本电荷, d 为激子复合区宽度, τ 和 k_{TT} 分别为器件中的激子寿命和 TTA 速率常数。如图 10 所示, TTA model 曲线与实验曲线吻合较好,说明高亮度条件下器件的效率滚降由三线态-三线态激子湮灭主导^[35]。经过 TTA model 拟合得到的 J_0 为 $136 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 与已报道杂化白光器件的最佳临界电流密度相当($130.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)^[36]。

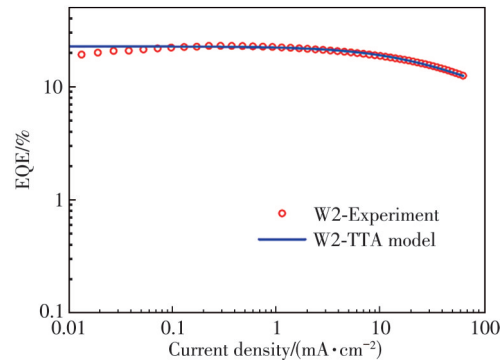


图 10 W2 的 EQE-电流密度曲线与 TTA model 拟合曲线

Fig.10 The EQE-current density curve of W2, fitted with the TTA model

综上所述,本文所提出的器件结构通过 Exciplex 主体有效提升了载流子平衡,拓宽了复合区域;通过在蓝光发光层中主体与客体之间较强的能量传递,并通过多发光层构建级联式激子传递,减弱三线态激子湮灭,有效提高了激子的利用率,从而提升器件效率,实现了良好的光谱稳定性及较小的效率滚降。

4 结 论

本文以 $\text{SiCzCz}:\text{SiTrzCz2}$ 为器件发光层主体材料,引入 TADF 分子 DMAC-DPS、磷光材料 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ 以及 RD071 制备了 TADF/磷光杂化 WOLEDs 器件。通过在多层发光层中构建“级联式

瀑布”激子传递策略,优化载流子传输平衡和激子利用率,所设计的白光器件表现出超低的效率滚降和优异的光谱稳定性,其最大EQE、电流效率(CE)、功率效率(PE)分别为23.0%、45.9 cd·A⁻¹、33.9 lm·W⁻¹,显色指数达到了87,CIE为(0.470,0.417),并在1 000 cd·m⁻²的亮度条件下,EQE的滚降仅为6%。

本研究的设计策略为制备和研究高效稳定的杂化白光器件提供了一种简单可行的思路。

本文补充文件和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.20240066>.

参 考 文 献:

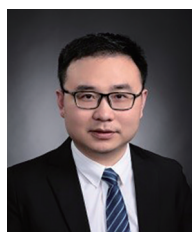
- [1] HUANG Y G, HSIANG E L, DENG M Y, *et al.* Mini-LED, micro-LED and OLED displays: present status and future perspectives [J]. *Light: Sci. Appl.*, 2020, 9(1): 105.
- [2] SASABE H, KIDO J. Development of high performance OLEDs for general lighting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(9): 1699-1707.
- [3] 李继军, 聂晓梦, 李根生, 等. 平板显示技术比较及研究进展 [J]. *中国光学*, 2018, 11(5): 695-710.
LI J J, NIE X M, LI G S, *et al.* Comparison and research progress of flat panel display technology [J]. *Chin. Opt.*, 2018, 11(5): 695-710. (in Chinese)
- [4] 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.
- [5] KIM K H, KIM J J. Origin and control of orientation of phosphorescent and TADF dyes for high-efficiency OLEDs [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(42): 1705600.
- [6] REINEKE S, LINDNER F, SCHWARTZ G, *et al.* White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency [J]. *Nature*, 2009, 459(7244): 234-238.
- [7] 谭文乐, 俞越, 胡德华, 等. 有机发光二极管蓝光材料研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(1): 1-11.
TAN W L, YU Y, HU D H, *et al.* Recent progress of blue-light emitting materials for organic light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(1): 1-11. (in Chinese)
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, *et al.* Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. *Nature*, 2012, 492(7428): 234-238.
- [11] CHEN X K, KIM D, BRÉDAS J L. Thermally activated delayed fluorescence (TADF) path toward efficient electroluminescence in purely organic materials: molecular level insight [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2018, 51(9): 2215-2224.
- [12] WU Z B, LUO J J, SUN N, *et al.* High-performance hybrid white organic light-emitting diodes with superior efficiency/color rendering index/color stability and low efficiency roll-off based on a blue thermally activated delayed fluorescent emitter [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(19): 3306-3313.
- [13] LIANG J, LI C L, ZHUANG X M, *et al.* Novel blue bipolar thermally activated delayed fluorescence material as host emitter for high-efficiency hybrid warm-white OLEDs with stable high color-rendering index [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(17): 1707002.
- [14] SUN J W, LEE J H, MOON C K, *et al.* A fluorescent organic light-emitting diode with 30% external quantum efficiency [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(32): 5684-5688.
- [15] MOON C K, SUZUKI K, SHIZU K, *et al.* Combined inter- and intramolecular charge-transfer processes for highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes with reduced triplet exciton quenching [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(17): 1606448.
- [16] LU X Y, WANG Q Y, CAI X L, *et al.* Exciplex hosts for constructing green multiple resonance delayed fluorescence OLEDs with high color purity and low efficiency roll-offs [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, 34(18): 2313897.
- [17] SHENG R, LI A S, ZHANG F J, *et al.* Highly efficient, simplified monochrome and white organic light-emitting devices based on novel exciplex host [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(2): 1901247.
- [18] HAN C M, DU R M, XU H, *et al.* Ladder-like energy-relaying exciplex enables 100% internal quantum efficiency of white TADF-based diodes in a single emissive layer [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 3640.

- [19] ZHANG Y B, LI Y N, ZHANG C F, *et al.* High-efficiency all fluorescence white OLEDs with high color rendering index by manipulating excitons in co-host recombination layers [J]. *Nanoscale*, 2023, 15(34): 14249-14256.
- [20] SUN J, AHN H, KANG S, *et al.* Exceptionally stable blue phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Nat. Photonics*, 2022, 16(3): 212-218.
- [21] 梁宝炎, 庄旭鸣, 宋小贤, 等. 基于激基复合物激发态的电致发光材料与器件研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(1): 61-76.
LIANG B Y, ZHUANG X M, SONG X X, *et al.* Research progress of electroluminescent materials and devices based on exciplex excited state [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(1): 61-76. (in Chinese)
- [22] LI B W, LIU M H, SANG L, *et al.* Role of the intramolecular-locking strategy in the construction of organic thermally activated delayed fluorescence emitters with rotation-restricted acceptors [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(7): 2202610.
- [23] LIM H, CHEON H J, WOO S J, *et al.* Highly efficient deep-blue OLEDs using a TADF emitter with a narrow emission spectrum and high horizontal emitting dipole ratio [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(47): 2004083.
- [24] 张渊博, 柳渊, 李亚男, 等. 基于激基复合物主体的高效 TADF/磷光杂化白光有机发光二极管 [J]. *红外与激光工程*, 2023, 52(12): 20230222.
ZHANG Y B, LIU Y, LI Y N, *et al.* Highly-efficient hybrid TADF/phosphorescent white organic light-emitting diodes based on an exciplex host [J]. *Infrared Laser Eng.*, 2023, 52(12): 20230222. (in Chinese)
- [25] HONG G, GAN X M, LEONHARDT C, *et al.* A brief history of OLEDs—emitter development and industry milestones [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(9): 2005630.
- [26] CHANG Y L, SONG Y, WANG Z B, *et al.* Highly efficient warm white organic light-emitting diodes by triplet exciton conversion [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23(6): 705-712.
- [27] JOU J H, HSIEH C Y, TSENG J R, *et al.* Candle light-style organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23(21): 2750-2757.
- [28] 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.
- [29] WANG T H, YI L B, CHU S Y, *et al.* High-performance warm-white OLEDs using interfacial exciplex energy transfer with external quantum efficiency exceeding 30% [J]. *Synth. Met.*, 2024, 301: 117530.
- [30] 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.
- [31] TIAN Q S, ZHANG L, HU Y, *et al.* High-performance white organic light-emitting diodes with simplified structure incorporating novel exciplex-forming host [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(45): 39116-39123.
- [32] HEIMEL P, MONDAL A, MAY F, *et al.* Unicolored phosphor-sensitized fluorescence for efficient and stable blue OLEDs [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 4990.
- [33] LI Y C, LI X L, CHEN D J, *et al.* Design strategy of blue and yellow thermally activated delayed fluorescence emitters and their all-fluorescence white OLEDs with external quantum efficiency beyond 20% [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(38): 6904-6912.
- [34] LIU Y, HÄNISCH C, WU Z B, *et al.* Locking excitons in two-dimensional emitting layers for efficient monochrome and white organic light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(29): 8929-8937.
- [35] CHEN Y W, ZHU J J, WU Y B, *et al.* Highly efficient fluorescence/phosphorescence hybrid white organic light-emitting devices based on a bipolar blue emitter to precisely control charges and excitons [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(22): 7543-7551.
- [36] YING S A, XIAO S, YAO J W, *et al.* High-performance white organic light-emitting diodes with high efficiency, low efficiency roll-off, and superior color stability/color rendering index by strategic design of exciplex hosts [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(23): 1901291.



边浩冬(1997–),男,陕西西安人,硕士研究生,2021年于西安理工大学获得学士学位,主要从事有机电致发光器件方面的研究。

E-mail: 2021020172@bistu.edu.cn



柳渊(1990–),男,浙江金华人,博士,教授,博士生导师,2019年于德累斯顿工业大学获得博士学位,主要从事光电子物理与器件方面的研究。

E-mail: yuan.liu@bistu.edu.cn