

文章编号: 1000-7032(2024)11-1747-11

基于蓝光 HLCT 材料 pCzAnN 作敏化主体的单发光层 白光有机发光二极管

李晓霞¹, 田甜甜¹, 杨睿浩¹, 许慧侠¹, 苗艳勤^{1,2*}, 王 华^{1,3*}

(1. 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;

2. 山西浙大新材料与化工研究院, 山西 太原 030001;

3. 太原理工大学 轻纺工程学院, 山西 晋中 030600)

摘要: 有机发光二极管(Organic light-emitting diodes, OLEDs)作为照明和显示领域极具竞争力的技术,近年来备受关注。实现超简单、高效率、低滚降的白光 OLEDs,对有机发光层材料的选择至关重要。杂化局部和电荷转移(Hybridized local and charge transfer, HLCT)材料的“热激子”通道可以将高能三线态激子窜跃至单线态,实现理论上 100% 的激子利用率,快速的反向系间窜跃可有效抑制三线态激子猝灭,从而降低器件效率滚降。基于此,本文首先通过电荷平衡策略优化器件结构,制备了基于 HLCT 材料 pCzAnN 的高效蓝光 OLED。在此基础上,以 pCzAnN 作为传统荧光材料的敏化主体,通过不完全能量传递策略,实现了双色及三色白光 OLEDs 制备。制备的白光 OLEDs 最高显色指数达到 90,最大外量子效率达到 8.76%,且展现出较低效率滚降及良好的光谱稳定性。本研究对开发简单、高效率、低滚降白光 OLEDs 具有指导意义。

关键词: 有机发光二极管; 白光; 杂化局部和电荷转移; 效率滚降

中图分类号: O482.31; TN312.8 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20240226

Single-emitting Layer White Organic Light-emitting Diodes with Blue HLCT Material of pCzAnN as Sensitizer Host

LI Xiaoxia¹, TIAN Tiantian¹, YANG Ruihao¹, XU Huixia¹, MIAO Yanqin^{1,2*}, WANG Hua^{1,3*}(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Taiyuan 030001, China;

3. College of Textile Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

* Corresponding Authors, E-mail: miaoyanqin@tyut.edu.cn; wanghua001@tyut.edu.cn

Abstract: Organic light-emitting diodes (OLEDs) are attracting attention in recent years as a competitive technology in the field of lighting and display technology. To realize ultra-simple, efficient and low roll-off white OLEDs, the selection of organic emissive layer materials is crucial. The “hot exciton” channel of hybrid local and charge transfer (HLCT) materials ensure that high-lying triplet state excitons quickly transfer to singlet state by reverse intersystem crossing (RISC), making that the exciton utilization rate reaches theoretical 100%. And the rapid RISC can effectively suppress triplet excitons quenching, further contribute to small efficiency roll-off. Herein, by charge balance strategy, we first prepared highly efficient blue OLEDs based on blue HLCT material of pCzAnN by optimizing device structure. On the basis of above, two-color and three-color white

收稿日期: 2024-09-24; 修订日期: 2024-09-30

基金项目: 山西省科技创新人才团队项目(202204051001013); 中央引导地方科技发展资金(YDZJSX2024D021); 山西省留学人员科技活动择优资助项目(20230007); 国家自然科学基金(62074109, U21A20492); 山西-浙大新材料与化工研究院项目(2021SX-FR007)

Supported by Science and Technology Innovation Talent Team Project of Shanxi Province (202204051001013); The Development Fund in Science and Technology of Shanxi Province (YDZJSX2024D021); Fund Program for the Scientific Activities of Selected Returned Overseas Professionals in Shanxi Province (20230007); National Natural Science Foundation of China (62074109, U21A20492); Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering (2021SX-FR007)

OLEDs were fabricated by incomplete energy transfer strategy based on pCzAnN as the sensitized host of traditional fluorescent material. The resulting white OLEDs achieve the high color rendering index of 90 and maximum external quantum efficiency of 8.76%, and such device also exhibits small efficiency roll-off and excellent spectra stability. This study provides a guidance for developing simple, highly efficient, small efficiency roll-off white OLEDs in the future.

Key words: organic light emitting diode; white light; hybrid local and charge transfer; efficiency roll-off

1 引 言

有机发光二极管(Organic light-emitting diodes, OLEDs)作为新兴的显示与照明技术,具有高亮度、低损耗、高色品质、柔性等优势,受到了研究者的广泛关注,在智能手机、电视、电脑等显示产品上已经实现商业化发展^[1-4]。特别是以白光 OLEDs 为主的照明技术,已广泛应用在平板显示、车载照明、医用照明等领域。高性能的有机发光材料是实现优异器件性能的关键,对于开发高效率 OLEDs 至关重要^[5-6]。在过去三十多年,有机发光材料经历了传统荧光材料、重金属配合物磷光材料、热活化延迟荧光材料、“热激子”材料的更替发展,对于实现高效率、长寿命 OLEDs 具有极其重要的意义^[7-10]。

2012年,华南理工大学马於光教授首次报道了以1,2-二苯基-1H-菲[9,10-d]咪唑(1,2-diphenyl-1H-phenanthro[9,10-d]imidazole, PPI)为电子受体和三苯胺(Triphenylamine, TPA)为电子给体的深蓝杂化局部和电荷转移(Hybridized local and charge transfer, HLCT)材料TPA-PPI,证明了该材料同时具有局域态(Local excited, LE)和电荷转移激发态(Charge transfer, CT),基于TPA-PPI的非掺杂 OLED 实现了5.02%的外量子效率(External quantum efficiency, EQE),超过传统荧光 OLEDs 的理论极限值5%^[11]。自此以后,HLCT材料受到广泛关注。HLCT材料的高能三线态激子($T_n, n \geq 2$)可以通过“热激子”通道快速反系间窜跃(Reverse intersystem crossing, RISC)到单线态($S_m, m \geq 1$),理论上可以实现100%激子利用率^[12-15]。HLCT材料平衡分布的LE/CT态使得器件有利于实现高发光效率,以其作为敏化剂时,由于主客体之间较快的Förster能量传递速率,使得器件有利于获得优异的电致发光性能,已被认为是实现高效率、高色纯度和低效率滚降的理想材料。

对HLCT材料进行研究发现,其不仅可以作

为非掺杂发光层,实现简单、高效 OLEDs 的制备,还可以作为敏化主体,与传统荧光材料结合实现高效率、低滚降 OLEDs 的开发^[16-18]。2023年,吉林大学张诗童教授合成了一种具有弱供体和受体的蓝光分子2-(4''-(1-苯基1H-菲罗基[9,10-d]咪唑-2-基-01,1''-联苯]-4-基)苯并恶唑(2-(4''-(1-phenyl-1H-phenanthro[9,10-d]imidazol-2-yl) - [1,1''-biphenyl]-4-yl)benzo[d]oxazole, PPIBPO),该材料具有显著HLCT特性,使其发出的蓝色荧光具有高量子效率。他们采用PPIBPO制备的非掺杂蓝光 OLED 最大EQE达到12.0%;采用PPIBPO作为磷光材料乙酰丙酮酸二(4-苯基-噻吩[3,2-C]吡啶-C2,N)合铱(III)(Iridium(III)bis(4-phenylthieno[3,2-c]pyridinato-N,C2') acetylacetonate, PO-01)的主体,通过不完全能量传递策略,实现了高效双色暖白光发射,如白光器件的最大EQE高达22.5%,最大功率效率为87.0 lm·W^{-1[19]}。在之前的研究中,我们课题组报道了一种具有优异发光性能的蓝色HLCT材料9-(4-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)-9H-咔唑(9-(4-(10-(naphthalen-2-yl)anthracen-9-yl)phenyl)-9H-carbazole, pCzAnN),其发射波段位于440 nm左右,基于pCzAnN的非掺杂 OLED 最大EQE达到6.0%,且具有极低的效率滚降。根据pCzAnN的前沿分子轨道分布,证明pCzAnN的最低未占据分子轨道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)主要分布在中心蒽上,少量在苯基上,最高占据分子轨道(Highest occupied molecular orbital, HOMO)主要位于咔唑单元上。计算得到pCzAnN的高能三线态(T_2)和单线态(S_1)能级分别为2.46 eV和2.82 eV。分析pCzAnN的自然跃迁轨道,观察到它的 T_1 态呈现局域分布, T_2 态分布在咔唑和苯上,并有小部分重叠,揭示了pCzAnN的HLCT特性^[20]。

鉴于pCzAnN优异的蓝光发射及杰出的HLCT特性,本工作首先通过电荷平衡策略,优化器件结构,制备了基于pCzAnN的非掺杂高效蓝

光 OLED, 其最大 EQE 达到了 8.64%。在此基础上, 以 pCzAnN 作为传统荧光材料 2-叔丁基-4-(二氰基亚甲基)-6-[2-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定-9-基)乙烯基]-4H-吡(4-(dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidin-4-yl-vinyl)-4Hpyran, DCJTB)敏化主体, 通过优化掺杂浓度实现不完全能量传递策略, 开发了简单结构蓝色和橙红色互补的双色高效白光 OLED, 其最大 EQE 为 7.27%, 最高显色指数 (Color rendering index, CRI) 为 62。为改善白光色品质, 在单发光层中进一步引入传统绿色荧光材料 10-(2-苯并噻唑基)-2,3,6,7-四氢-1,1,7,7-四甲基-1H,5H,11H-[1]苯并吡喃[6,7,8-IJ]喹啉嗪-11-酮(10-(2-Benzothiazolyl)-2,3,6,7-tetrahydro-1,1,7,7-tetramethyl-1H,5H,11H-(1)-benzopyrroprano(6,7-8-i,j)quinolizin-11-one, C545T), 实现了蓝、绿、橙红色互补的三色单发光层白光 OLED。三色白光器件的最大 EQE 达到 8.76%, 最高显色指数达到了 80 以上, 且具有极低的效率滚降及良好的光谱稳定性。本研究为未来简单、高效、低滚降白光 OLEDs 的发展提供了新思路。

2 实验

2.1 材料

除 pCzAnN 由本课题组自行合成以外, 其他材料如氟化锂 (LiF, 99.99%)、氧化钼 (MoO_3 , 99.0%)、4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺](TAPC, 99.0%)、三(4-咔唑基-9-基苯基)胺 (TCTA, 99.0%)、3,3'-[5'-[3-(3-吡啶基)苯基][1,1':3',1''-三联苯]-3,3''-二基]二吡啶 (TmPyPB, 99.0%)、10-(2-苯并噻唑基)-2,3,6,7-四氢-1,1,7,7-四甲基-1H,5H,11H-[1]苯并吡喃[6,7,8-IJ]喹啉嗪-11-酮 (C545T, 99.0%) 和 2-叔丁基-4-(二氰基亚甲基)-6-[2-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定-9-基)乙烯基]-4H-吡 (DCJTB, 99.0%) 均购自上海瀚丰化工科技有限公司。所有材料购买后均未经过其他处理, 直接用于器件制备。

2.2 器件制备

首先使用去污粉在流水下对铟锡氧化物 (Indium tin oxide, ITO) 玻璃基底进行表面清洗, 进一步将清洗后的 ITO 基底依次置于去离子水、丙酮和异丙醇中, 各超声清洗 20 min, 然后将其放入 50 °C 烘箱中烘干。接下来, 将 ITO 基板在紫外-臭氧环境下处理 15 min, 以提高 ITO 的功函数, 并去

除 ITO 玻璃基底上表面的残留有机物。随后将清洗好的 ITO 基板放入特制掩模板后装入真空蒸镀腔体中, 待真空度达到 5.0×10^{-4} Pa 以下后, 按照器件结构顺序从阳极至阴极依次热蒸镀沉积各功能层。阳极和阴极重叠部分为器件的有效发射区域, 面积为 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。本实验所制备薄膜及器件的掺杂比例均按照质量百分比。

2.3 器件表征测试

采用 FluoroMax-4 荧光光谱仪测试溶液和薄膜的光致发光 (Photoluminescence, PL) 光谱; 使用 Hitachi U-3900 扫描光谱仪测试试样的紫外-可见吸收光谱。利用 Edinburgh F-980 瞬态荧光光谱仪和 EPL-375ps 脉冲激光器测试薄膜的瞬态衰减寿命。使用计算机集成控制的 BM-7A 型光度计和 Keithley 2400 数字电源测试器件在不同电压下的电流密度、亮度、电流效率和功率效率。通过计算机集成控制的 Spectra Scan PR 655 光谱辐射仪测试器件的电致发光光谱、色温、显示指数等。所有器件都没有封装处理, 在室温、暗室环境下表征测试。

3 结果与讨论

3.1 光物理性能表征

一般来说, Förster 能量传递的半径范围约为 4~6 nm^[21-22]。具体地, 能量传递半径与给体和受体之间的距离、给体的发射跃迁偶极及受体吸收跃迁偶极相关。为了证明主体和客体材料之间存在 Förster 能量传递, 我们对材料的光物理性能进行表征。图 1(a) 是 C545T 和 DCJTB 溶解在甲苯溶剂 ($1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中的紫外-可见光吸收光谱以及 pCzAnN 溶解在甲苯溶剂 ($1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 中的 PL 光谱。可以看出, pCzAnN 的 PL 光谱与 C545T 和 DCJTB 的吸收光谱存在较大面积的重叠, 证明 pCzAnN 与 C545T 和 DCJTB 之间能进行有效的 Förster 能量传递^[23-25]。图 1(b) 是两个掺杂薄膜的 PL 光谱, pCzAnN:0.1%DCJTB 薄膜在 448 nm 和 568 nm 处展现出两个发射峰, pCzAnN:0.05%DCJTB:0.1% C545T 掺杂薄膜在 448 nm、510 nm 和 568 nm 表现出 3 个发射峰, 均对应到 3 种材料的本征发射相^[20,26-27], 进一步证明了从 pCzAnN 到 DCJTB 和 C545T 之间的有效能量传递。双发射峰和三发射峰的出现也为接下来开发白光 OLEDs 提供了思路。

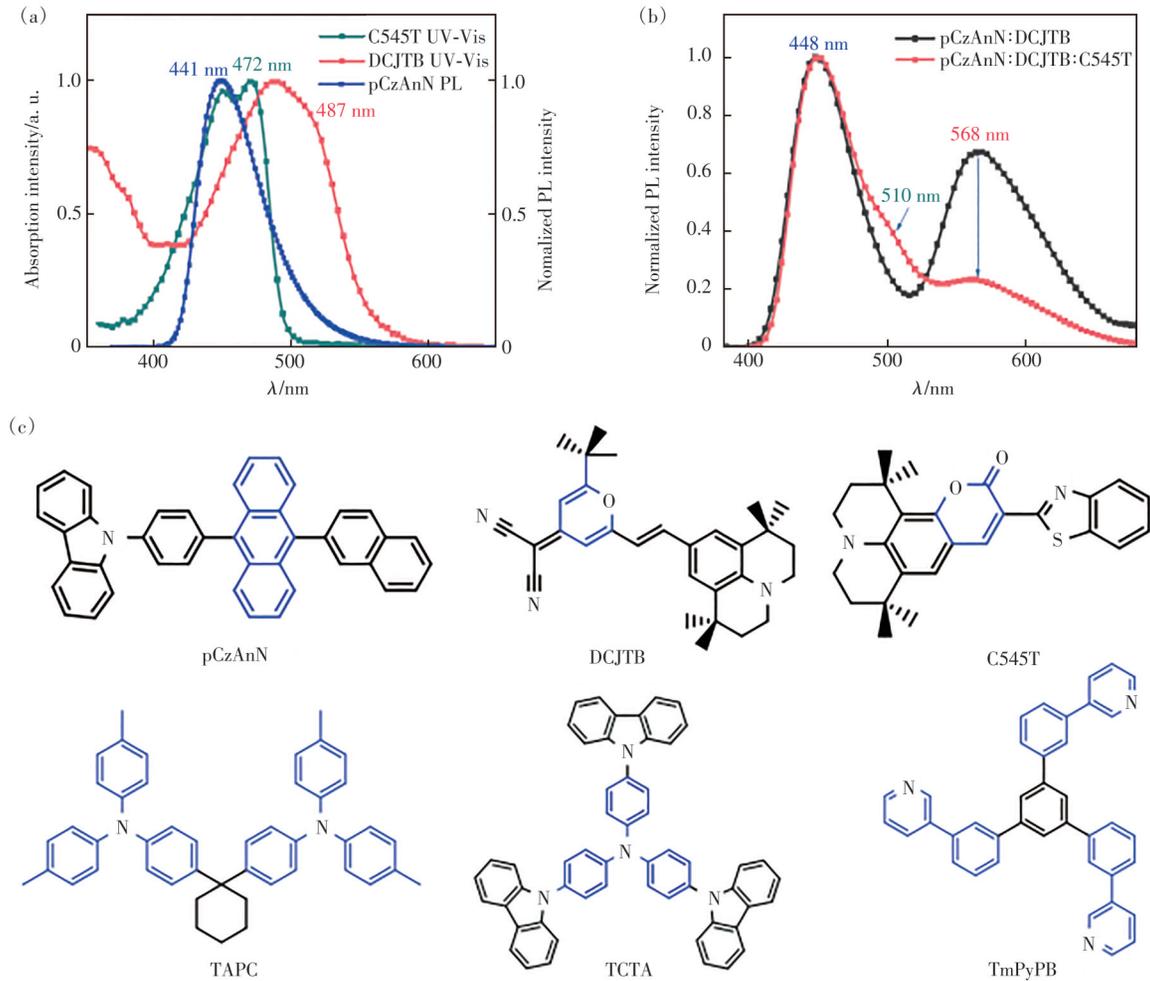


图1 (a) C545T和DCJTb溶解在甲苯溶剂里($1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的吸收光谱以及pCzAnN的PL光谱;(b) pCzAnN:0.1% DCJTb和pCzAnN:0.05% DCJTb:0.1% C545T掺杂薄膜(40 nm)的PL光谱;(c)用于制备器件的有机材料分子结构
Fig.1 (a) Absorption spectra of C545T and DCJTb and PL spectra of pCzAnN under $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ toluene solution. (b) PL spectra of pCzAnN:0.1% DCJTb and pCzAnN:0.05% DCJTb:0.1% C545T co-doped film(40 nm). (c) Molecular structure of organic materials used for device preparation

3.2 基于pCzAnN的蓝光 OLEDs

电荷平衡是器件实现高效率的关键^[28-30]。选用pCzAnN作为非掺杂蓝光发光层,通过调控空穴传输层厚度(40, 50, 60, 70 nm, 对应的器件为B1~B4)优化器件电荷平衡,制备了基于pCzAnN的非掺杂、高效率蓝色OLED。具体器件结构为ITO/MoO₃(3 nm)/TAPC(x nm)/TCTA(10 nm)/pCzAnN(20 nm)/TmPyPB(45 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm),如图2(a)所示。在上述器件中,ITO和Al为阳极和阴极;MoO₃和LiF为空穴注入层和电子注入层;TAPC为空穴传输层;TCTA为电子和激子阻挡层;TmPyPB为电子传输层。随着TAPC厚度增加,器件B1~B4的电致发光(Electroluminescence, EL)峰从440 nm红移至452 nm(图2(c)),这是由于TAPC层厚度的改变导致发光区域的变化,进

而引发微腔效应的结果^[31-32]。由于pCzAnN良好的载流子传输特性,非掺杂蓝光器件B1~B4均展现出较低的启亮电压3.3 V(图2(d))。当TAPC的厚度为40 nm时,对应的器件B1展现出最优的EL性能,如最大亮度(L_{max})、最大电流效率(CE_{max})、最大功率效率(PE_{max})及最大EQE(EQE_{max})分别达到4 542 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 、5.53 $\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 、4.83 $\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$ 和8.64%(图2(e)~(f))。

由于pCzAnN的“热激子”特性^[20],所有蓝色OLEDs实现了比传统荧光器件更高的EQE,并展现出较低的效率滚降。所有非掺杂蓝光器件的EQE可以超过传统荧光OLEDs理论上限的5%,且器件B1在1 000 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 的亮度下仍具有6.13%的EQE,具体的EL性能概括在表1。pCzAnN具有杰出的HLCT特性,使得它的高能三线

态激子 T_2 可以通过快速 hRISC 转移到单线态 S_1 ^[20]。一方面, 快速 hRISC 实现从三线态到单线态转换, 提高激子的利用率; 另一方面, 三线态激子的转换

减小了三线态激子聚集, 进而有效抑制了三线态-三线态和三线态-极化子猝灭, 改善了器件的效率滚降^[14]。这是器件实现高性能的主要原因。

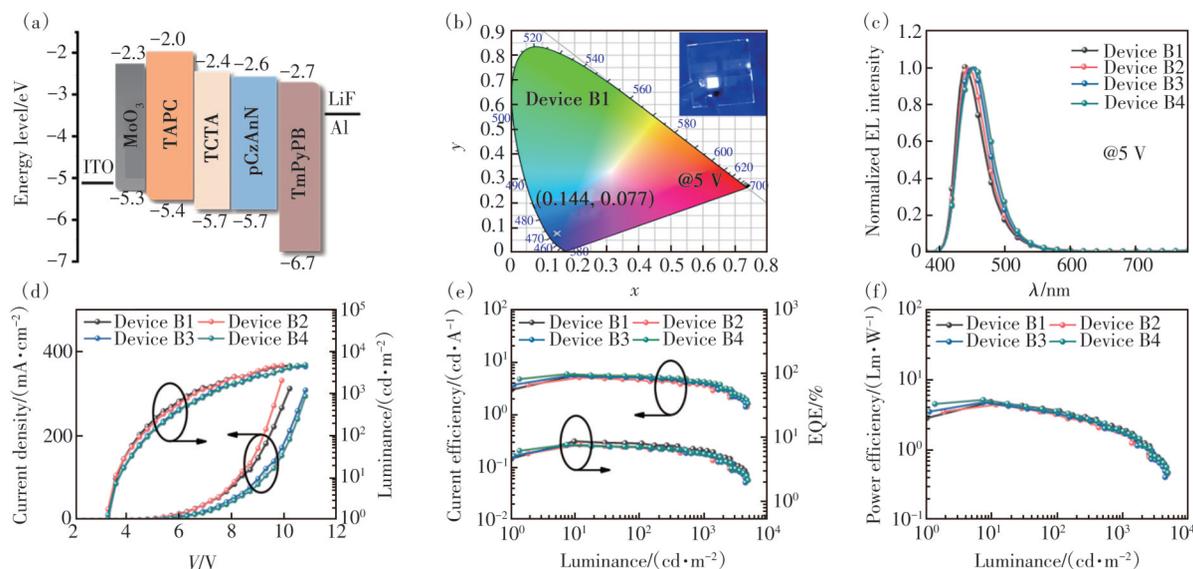


图 2 (a) pCzAnN 基蓝光器件的能级水平图; (b) 器件 B1 在 5 V 下的 CIE 坐标 (插图为器件实物照片); 所有蓝光器件 B1~B4 的 EL 光谱 (c)、电流密度-电压-亮度 (J - V - L) 曲线 (d)、电流效率-亮度-外量子效率 (CE- L -EQE) 曲线 (e) 及功率效率-亮度 (PE- L) 曲线 (f)

Fig. 2 (a) Energy level diagram of pCzAnN-based blue devices. (b) CIE coordinates of Device B1 at 5V, and the inset is a photograph for Device B1 driven under a 5 V voltage. EL spectra (c), current density-voltage-luminance (J - V - L) curves (d), current efficiency-luminance-external quantum efficiency (CE- L -EQE) curves (e) and power efficiency-luminance (PE- L) curves (f) for all pCzAnN-based blue devices

表 1 蓝光 OLED 器件 EL 性能总结

Tab. 1 Summary of EL performance for all blue OLEDs

Devices	$V_{on}^{(a)}/V$	$L_{max}^{(b)}/(cd \cdot m^{-2})$	CE ($cd \cdot A^{-1}$)/PE ($lm \cdot W^{-1}$)/EQE (%)		CIE (x, y) ^(c) at 5 V
			Maximum	At 1 000 $cd \cdot m^{-2}$	
B1	3.3	4 542	5.53/4.83/8.64	3.93/1.87/6.13	(0.144, 0.077)
B2	3.3	4 700	5.06/4.41/7.65	3.62/1.72/5.47	(0.144, 0.078)
B3	3.3	4 386	5.44/4.75/7.55	3.91/1.70/5.42	(0.143, 0.089)
B4	3.3	4 609	5.91/5.16/7.68	4.24/1.85/5.51	(0.142, 0.098)

a) V_{on} : 启亮电压 (亮度为 $1 cd \cdot m^{-2}$ 时的电压); b) L_{max} : 器件最大亮度; c) CIE (x, y): 色度坐标。

3.3 基于 pCzAnN 的双色白光 OLEDs

将互补的发光材料掺杂到蓝色荧光发光层, 通过优化掺杂浓度实现不完全能量传递的调控是实现单发光层双色白光 OLED 的有效策略。在这里, 我们选择传统橙红色荧光材料 DCJT B 作为 HLCT 蓝光材料 pCzAnN 的互补光材料。鉴于以上蓝光器件 B1 良好的电荷平衡和优异的器件性能, 采用相同基础器件结构来构建双色白光 OLEDs。具体地, 将 DCJT B 以不同浓度掺杂到 pCzAnN 中构建单发光层, 具体结构为 ITO/MoO₃ (3 nm)/TAPC (40 nm)/TCTA (10 nm)/pCzAnN:

DCJT B ($x\%$, 20 nm)/TmPyPB (45 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm), x 为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 对应白光器件 W1~W4。由于极低的 DCJT B 掺杂浓度, 使得发光层中 DCJT B 分子与 pCzAnN 分子之间的距离较远, 从 pCzAnN 到 DCJT B 之间的能量传递不完全, 理论上器件同时发出两种材料的本征发射, 复合形成白光; 掺杂浓度的调控可实现对白光光谱的优化。显然, 一个最优的掺杂浓度是实现白光发射的关键。

为证明上述分析, 我们对 4 个掺杂浓度下 pCzAnN: DCJT B 共掺杂薄膜的瞬态 PL 光谱进行

测试,如图3(b)所示。可以看出,随着DCJT B掺杂浓度的增大,对应的pCzAnN:0.1% DCJT B、pCzAnN:0.2% DCJT B、pCzAnN:0.3% DCJT B、pCzAnN:0.4% DCJT B共掺杂薄膜的寿命呈逐渐减小趋势,分别为2.85,2.62,2.10,1.86 ns,与文献报道一致。根据公式^[33]:

$$\tau = \frac{1}{K_{ET} + K_r + K_{nr}}, \quad (1)$$

其中, τ 为荧光发射寿命, K_{ET} 为Förster能量传递速率, K_r 为辐射速率, K_{nr} 为非辐射速率。可以看出, τ 和 K_{ET} 成反比关系,发射寿命越短,Förster能量传递速率越快,能量传递越完全,证明从pCzAnN到DCJT B的能量转移过程随着掺杂浓度的增加逐渐

趋于完全^[34-36]。图3(c)展示了4个器件W1~W4在10 V下的EL光谱,可以看出,尽管4个器件的EL光谱都包含两个明显的主要发射波段,发射峰值在440 nm和580 nm处,对应到pCzAnN和DCJT B的发射,但可以明显看出,随着DCJT B掺杂浓度的增大,对应器件的蓝光发射强度逐渐减弱,证明从pCzAnN到DCJT B的能量传递过程随掺杂浓度的增加逐渐趋于完全,与我们以上分析很好地吻合。在最优掺杂浓度0.1%时,对应器件W1光谱中蓝光和橙红光的发射强度趋于平衡,互补实现了较好白光发射;从图3(d)~(f)可以看出,随着驱动电压从7 V增大到10 V,制备的白光器件均展现出极高的光谱稳定性,如白光器件W1的CIE色坐标仅

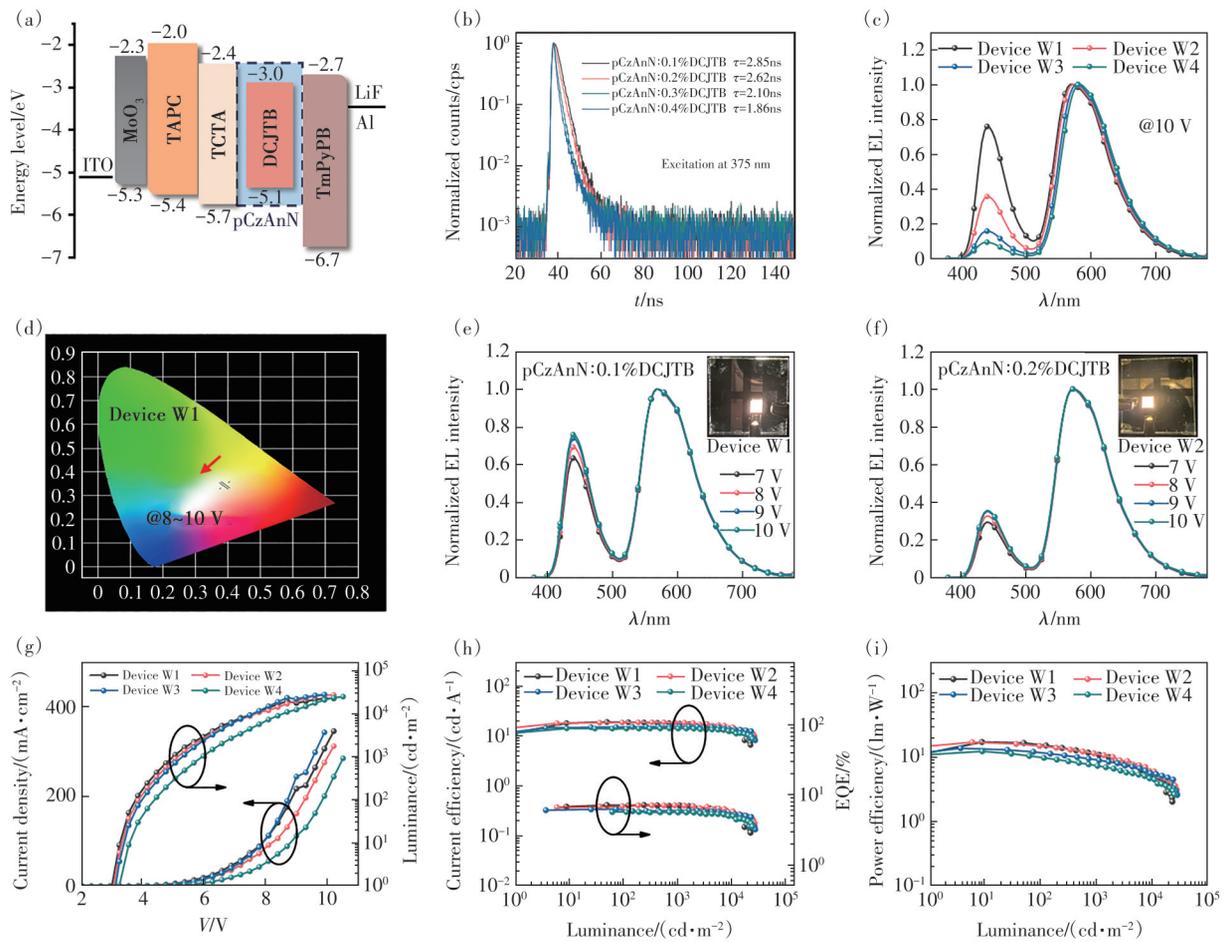


图3 (a)双色白光OLEDs能级水平图;(b)不同掺杂浓度pCzAnN:DCJT B(40 nm)薄膜的瞬态PL衰减光谱;(c)白光器件W1~W4在10 V下的归一化EL光谱;(d)白光器件W1在不同电压下的CIE色坐标;(e)~(f)白光器件W1和W2在不同驱动电压下的EL光谱(插图为7 V下的实物照片);(g)~(i)所有白光器件W1~W4的J-V-L、CE-L-EQE及PE-L曲线

Fig.3 (a)Energy level diagram for two-color white OLEDs. (b)Transient PL decay spectra for pCzAnN:DCJT B films(40 nm) with different doping concentrations. (c)Normalized EL spectra for all white devices W1~W4 at 10 V. (d)CIE color coordinates for white device W1 under different driving voltages. (e)~(f)Normalized EL spectra for both devices W1 and W2 at different driving voltages(Inset is photograph for corresponding device at 7 V). J-V-L(g), CE-L-EQE(h) and PE-L(i) curves for all white devices W1~W4

仅从(0.399,0.353)变化到(0.385,0.387)。

图 3(e)~(f)反映了白光器件 W1~W4 的 EL 性能,其关键性能指标概括在表 2 中。可以看出,4 个白光器件有相同的启亮电压 3.3 V,并且都实现高的最大亮度,超过 20 000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 。低掺杂浓度的白光器件 W1 实现了最高的器件效率,其 CE_{max} 、 PE_{max} 及 EQE_{max} 分别达到 19.11 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 、17.26 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 7.27%,在 1 000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 亮度时,CE、EQE 仍然能保持到 17.76 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 和 7.15%,展现出较低的效率滚降;随着 DCJTb 掺杂浓度的增大,对应器件的发光效率呈现逐渐减小的趋势,如最大掺杂浓度的器件 W4,其 CE_{max} 、 PE_{max} 以及 EQE_{max} 为 14.21 $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 、12.40 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 5.79%。这与器件的发光机制密切相关。如图 4 所示,由于 pCzAnN 具有 HLCT 特性^[20],它的 T_2 态能级反系间窜越到

S_1 态,pCzAnN 的单线态激子的比例增加,部分单线态激子可以通过 Förster 能量传递达到 DCJTb,产生光发射,这是所有白光器件 W1~W4 的 EQE 均超过传统荧光 OLED 理论上限 5% 的原因。当掺杂浓度为 0.1% 时,pCzAnN 分子和 DCJTb 分子之间距离远,只有部分分子处于 Förster 能量转移的半径范围内,pCzAnN 上的单线态激子一部分通过 Förster 能量转移至 DCJTb 实现橙红光发射,还有相当一部分单线态激子通过辐射跃迁至基态实现蓝光发射。由于 pCzAnN 比 DCJTb 激子利用更高效,高强度蓝光发射使得白光器件 W1 获得更高的器件效率。随着 DCJTb 掺杂浓度增大到 0.4%,pCzAnN 上更多的单线态激子传递到 DCJTb 分子,有效减弱了 pCzAnN 的蓝光发射,进而导致器件效率降低。

表 2 白光 OLEDs 器件 EL 性能总结

Tab. 2 Summary of EL performance for white OLEDs

Devices	V_{on}/V	$L_{\text{max}}/(\text{cd}\cdot\text{m}^{-2})$	CE($\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$)/PE($\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$)/EQE(%)		$\text{CRI}_{\text{max}}^{a)}$
			Maximum	At 1 000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$	
W1	3.3	21 890	19.11/17.26/7.27	17.76/10.94/7.15	62
W2	3.3	27 640	18.85/17.18/7.17	18.54/10.79/7.09	52
W3	3.3	28 230	15.48/13.85/6.36	15.46/8.99/6.02	46
W4	3.3	25 220	14.21/12.40/5.79	14.09/7.78/5.70	44
W5	3.0	12 090	18.20/17.71/8.76	12.87/7.93/6.90	85
W6	3.0	13 500	17.35/15.21/8.38	13.44/8.28/6.49	90
W7	3.0	18 240	10.09/5.38/5.01	8.15/5.02/3.53	89
W8	3.0	19 820	12.64/6.96/5.07	11.30/6.96/4.53	83

a) CRI_{max} :最大显色指数。

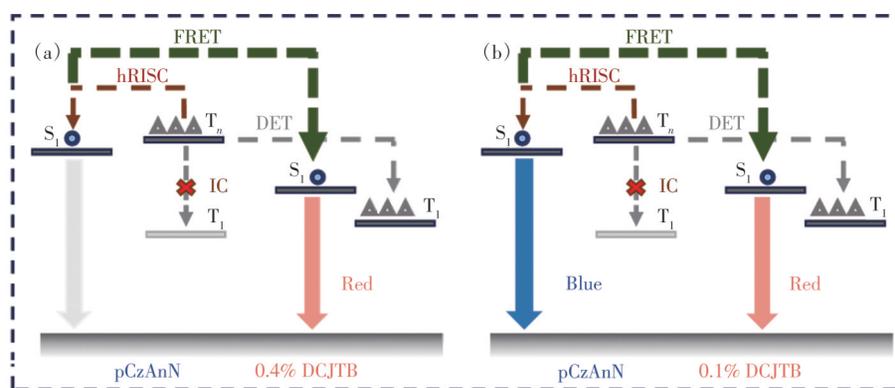


图 4 双色白光 OLEDs 发光机理示意图(FRET: Förster 能量转移过程; DET: Dexter 能量转移过程; hRISC: 反系间窜越; IC: 内转换)

Fig.4 Schematic light emissive mechanism diagram for two-color white OLEDs(FRET: Förster energy transfer; DET: Dexter energy transfer; hRISC: Reverse intersystem crossing; IC: Internal conversion)

3.4 基于 pCzAnN 的三色白光 OLEDs

尽管双色器件 W1 实现了几乎平衡的白光发射,但由于蓝光和橙红光波段之间有明显的光谱空缺,导致其 CRI 较低,仅为 62,远低于照明应用的门槛值(80)^[37]。为了提高白光色品质,我们进

一步将绿光发射的传统荧光材料 C545T 掺杂到上述双色白光 OLEDs 的发光层,通过调整绿光材料的掺杂比例,制备了一系列三色白光 OLEDs,其器件结构为 ITO/MoO₃(3 nm)/TAPC(40 nm)/TCTA(10 nm)/pCzAnN:DCJTb:C545T(0.05%, y%, 20 nm)/

TmPyPB (45 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)。确定 DCJTB 的掺杂浓度为 0.05%, C545T 的掺杂浓度设定为 0.05%、0.08%、0.10% 和 0.15%, 对应白光器件 W5~W8。

从共掺杂薄膜的瞬态 PL 光谱(图 5(b))可以看出,随着 C545T 掺杂浓度增大,对应共掺杂薄膜的荧光寿命呈减小趋势,与上述双色共掺杂薄膜一致。如图 5(c)所示,引入 C545T 之后,发光层区域存在 pCzAnN、DCJTB 以及 C545T 分子,使得 pCz-

AnN 上的单线态激子有三个去向:(1)通过 Förster 能量传递到 C545T,辐射跃迁发出绿光;(2)通过 Förster 能量传递到 DCJTB,辐射跃迁发出橙红光;(3)通过直接的辐射跃迁到基态,发出本征蓝光。蓝光、绿光、橙红光复合,形成白光发射。极低的 DCJTB 掺杂浓度 (0.05%) 设计,使得传递到 DCJTB 分子上的激子容易实现饱和从而确保光谱中 C545T 绿光的发射强度,有利于平衡白光光谱,实现高品质白光发射。

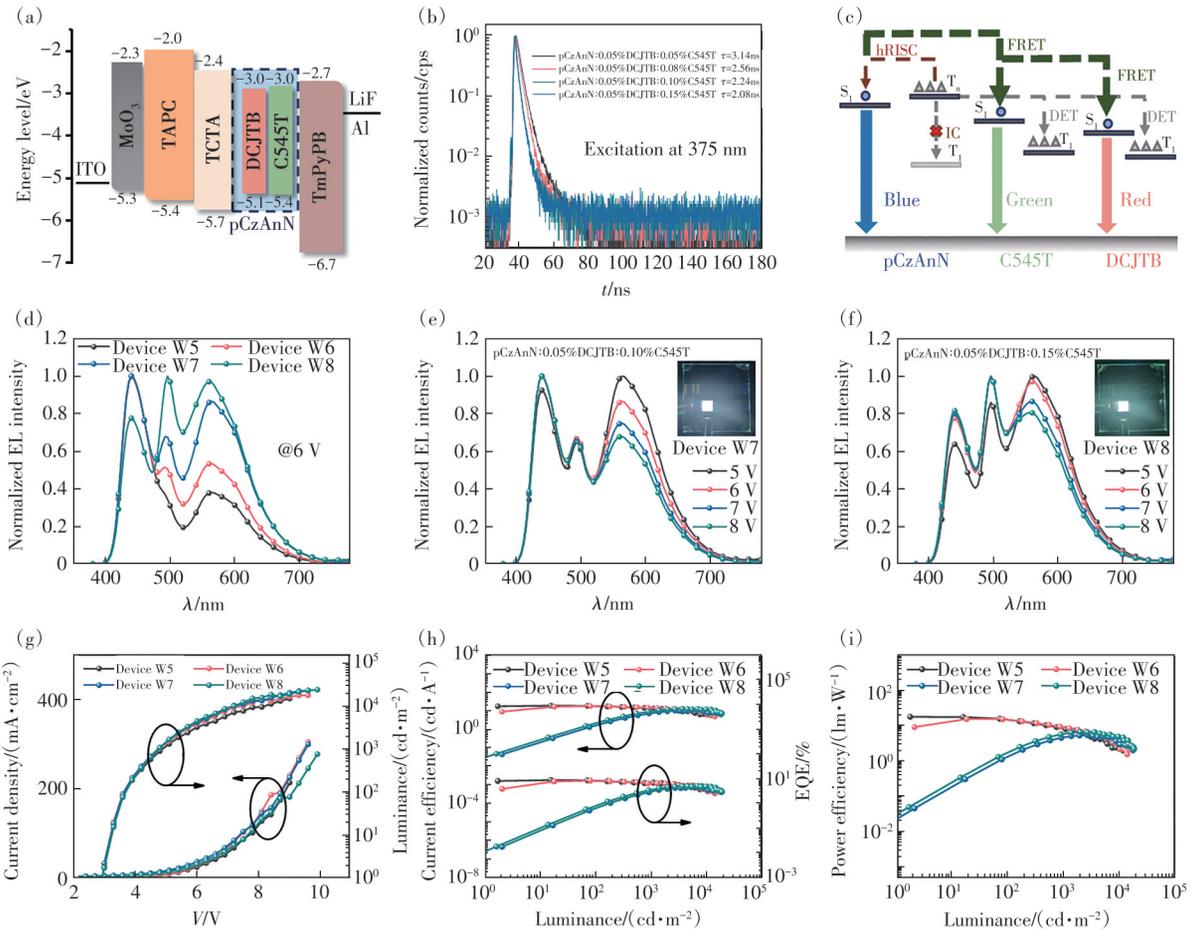


图 5 (a)三色白光 OLED 能级水平图;(b)不同掺杂浓度 pCzAnN:DCJTB:C545T 共掺杂薄膜(40 nm)的瞬态 PL 衰减光谱;(c)三色 WOLED 的发光机理图;(d)白光器件 W5~W8 在 6 V 下的 EL 光谱;(e)~(f)白光器件 W7 和 W8 在不同驱动电压下的 EL 光谱(插图为 7 V 下的实物照片);(g)~(i)所有白光器件 W5~W8 的 $J-V-L$ 、 $CE-L-EQE$ 及 $PE-L$ 曲线

Fig.5 (a)Energy level diagram for two-color white OLEDs. (b)Transient PL decay spectra for pCzAnN:DCJTB:C545T films (40 nm) with different doping concentrations. (c)Schematic light emissive mechanism diagram for three-color white OLEDs. (d)Normalized EL spectra for all white devices W7~W8 at 6 V. (e)~(f)Normalized EL spectra for both devices W7 and W8 at different driving voltages. $J-V-L$ (g), $CE-L-EQE$ (h) and $PE-L$ (i) curves for all white devices W5~W8

图 5(b)表示 4 个白光器件在 6 V 时的归一化 EL 光谱,可以看出,当 C545T 的掺杂浓度较低时 (0.05%、0.08%),传递到 C545T 和 DCJTB 分子上的单线态激子有限,使得对应器件的 EL 光谱呈现蓝光主导的发射;随着 C545T 掺杂浓度的增大

(0.10%、0.15%), pCzAnN 上更多的三线态激子通过 Förster 能量传递到 C545T 和 DCJTB,有效崛起了绿光和橙红光的发射强度。特别地, C545T 掺杂浓度为 0.15%,有效增强了 EL 光谱中的绿光发射强度,证明了从 C545T 到 DCJTB 之间存在有

效 Förster 能量传递。显著增强的绿光发射强度使得器件 W8 实现纯正的白光发射, 其 EL 光谱中包含来自 pCzAnN、C545T 和 DCJTb 三个几乎等强度的发射波段, CIE 坐标很好地落入白光区域 (图 6), CRI 达到 80 以上, 显著提高了白光品质。此外, 增加的 C545T 掺杂浓度也有效稳定了白光器件 W8 的 EL 光谱, 随着驱动电压从 5 V 增大到 8 V, EL 光谱仅仅发生轻微变化 (图 5(c)), 证明了其在照明领域的巨大应用潜力。

图 5(g)~(i) 展现了所有白色器件的 EL 性能, 其核心性能参数也概括到表 2 中。可以看出, 所有白光器件 W5~W8 展现出更低的启亮电压 3.0 V, 这归结于蓝光 HLCT pCzAnN 杰出的电荷传输特性。低掺杂浓度的器件 W5 由于蓝光主导的发射,

实现了更好的器件效率, 如 CE_{\max} 、 PE_{\max} 及 EQE_{\max} 分别达到了 $18.20 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 、 $17.71 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 8.76%, 在 $1000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 亮度时, CE 和 EQE 仍然能保持到 $12.87 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 和 6.90%。C545T 掺杂浓度越大, 器件的亮度越高, 但器件的效率呈下降趋势, 如器件 W7 和 W8 的 EQE_{\max} 仅为 5.01% 和 5.07%, 这是因为更多的三线态激子传递到 C545T 和 DCJTb, 发生了非辐射跃迁。所有白光器件都展现出相对更低的效率滚降, 归结于 pCzAnN 的 HLCT 特性, 通过 hRISC 过程将更多高能三线态激子转化到单线态激子, 掺杂材料的引入促使更多单线态激子通过 Förster 能量传递至 DCJTb 和 C545T, 进一步促进了 hRISC 过程, 减少了三线态激子引起的猝灭过程, 进而改善了器件效率滚降^[38]。

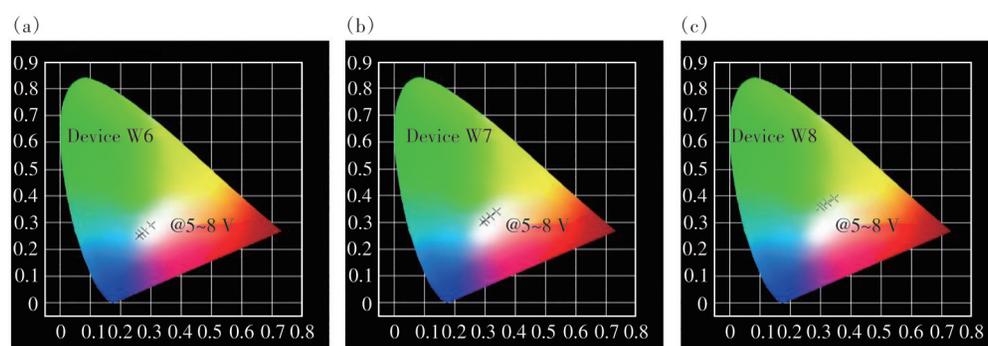


图 6 器件 W6~W8 在 5~8 V 驱动电压下的 CIE 色坐标图

Fig.6 CIE color coordinates for device W6~W8 at voltage range of 5~8 V

4 结 论

本文基于电荷平衡策略, 通过优化器件空穴传输层厚度, 实现电荷的高度平衡, 制备了基于 HLCT pCzAnN 的高效蓝光 OLED, 其 EQE_{\max} 达到 8.64%。在此基础上, 以 HLCT pCzAnN 同时作为发光体和传统荧光材料 DCJTb 和 C545T 的敏化主体, 通过调整 DCJTb 及 DCJTb 和 C545T 在蓝光 pCzAnN 的掺杂浓度, 实现从 pCzAnN 到 DCJTb 及 pCzAnN 到 DCJTb 和 C545T 不完全能量传递, 成功制备了结构简单的单发光层双色及三色白光 OLED。所有双色及三色白光 OLEDs 具有低启亮电压和高发光亮

度, 且 EQE_{\max} 超过传统荧光白光 OLEDs 的理论上限 5%, 如最优白光器件的 EQE 达到 8.76%, CRI 超过 80, 且所有器件展现出低效率滚降及良好的光谱稳定性。本工作制备器件的效率局限于 pCzAnN 材料本身的特性, 随着未来 HLCT 材料的不断发展, 可以获得更高效的白光 OLEDs。该研究为采用 HLCT 材料开发结构简单、高性能白光 OLEDs 提供了很好的指导, 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.20240226>

参 考 文 献:

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] SUN Y R, GIEBINK N C, KANNO H S. *et al.* Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices [J]. *Nature*, 2006, 440: 908-912.
- [3] 黄维, 密保秀, 高志强. 有机电子学 [M]. 北京: 科学出版社, 2011.

- HUANG W, MI B X, GAO Z Q. *Organic Electronics* [M]. Beijing: Science Press, 2011. (in Chinese)
- [4] 于军胜, 黄维. OLED显示技术 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2021.
- YU J S, HUANG W. *OLED Display Technology* [M]. Beijing: Electronic Industry Press, 2021. (in Chinese)
- [5] WU Z B, MA D G. Recent advances in white organic light-emitting diodes [J]. *Mat. Sci. Eng. : R: Rep.*, 2016, 107: 1-42.
- [6] ZENG J J, GUO J J, LIU H, *et al.* A multifunctional bipolar luminogen with delayed fluorescence for high-performance monochromatic and color-stable warm-white OLEDs [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30(17): 2000019.
- [7] 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.
- [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] 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.
- [10] GAO Y T, WU S P, SHAN G G, *et al.* Recent progress in blue thermally activated delayed fluorescence emitters and their applications in OLEDs: beyond pure organic molecules with twist D- π -a structures [J]. *Micromachines*, 2022, 13(12): 2150.
- [11] 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.
- [12] PAN Y Y, LI W J, ZHANG S T, *et al.* High yields of singlet excitons in organic electroluminescence through two paths of cold and hot excitons [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2014, 2(6): 510-515.
- [13] JIANG J X, HU D H, HANIF M, *et al.* Twist angle and rotation freedom effects on luminescent donor-acceptor materials: crystal structures, photophysical properties, and OLED application [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2016, 4(12): 2109-2118.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] JAYABHARATHI J, THILAGAVATHY S, THANIKACHALAM V, *et al.* A triphenylacrylonitrile phenanthroimidazole cored butterfly shaped AIE chromophore for blue and HLCT sensitized fluorescent OLEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(11): 4342-4354.
- [18] YANG J J, ZHENG W T, HU D H, *et al.* An efficient blue-emission crystalline thin-film OLED sensitized by "hot exciton" fluorescent dopant [J]. *Adv. Sci.*, 2023, 10(2): 2203997.
- [19] CUI W, LIU C K, CHAO X, *et al.* Highly efficient blue electro-fluorescence and hybrid white electroluminescence basing on a novel hybrid local and charge-transfer (HLCT) material with weak donor-acceptor structure and high carrier mobilities [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(8): 2202947.
- [20] WANG Z Q, YANG T T, DONG S F, *et al.* Anthracene and carbazole based asymmetric fluorescent materials for high-efficiency deep-blue non-doped organic light emitting devices with CIE_y=0.06 [J]. *Dyes Pigm.*, 2022, 199: 110047.
- [21] WU L L, HUANG C S, EMERY B P, *et al.* Förster resonance energy transfer (FRET)-based small-molecule sensors and imaging agents [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49(15): 5110-5139.
- [22] ZHANG D D, SONG X Z, GILLETT A J, *et al.* Efficient and stable deep-blue fluorescent organic light-emitting diodes employing a sensitizer with fast triplet upconversion [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(19): 1908355.
- [23] ZHAO B, MIAO Y Q, WANG Z Q, *et al.* High efficiency and low roll-off green OLEDs with simple structure by utilizing thermally activated delayed fluorescence material as the universal host [J]. *Nanophotonics*, 2017, 6(5): 1133-1140.
- [24] 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.

- [25] LIAO C X, CHEN B, XIE Q, *et al.* A breakthrough in solution-processed ultra-deep-blue HLCT OLEDs: a record external quantum efficiency exceeding 10% based on novel V-shaped emitters [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(48): 2305310.
- [26] 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.
- [27] XU J, TANG X T, ZHAO X, *et al.* Abnormal reverse intersystem crossing of polaron-pair states and its conversion to intersystem crossing *via* the regulation of intermolecular electron-hole spacing distance [J]. *Phys. Rev. Applied*, 2020, 14(2): 024011.
- [28] 牛泉, 郝洪敏, 林雯欣, 等. 有机发光二极管老化机制 [J]. *发光学报*, 2023, 44(1): 186-197.
NIU Q, HAO H M, LIN W X, *et al.* Degradation mechanism of organic light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(1): 186-197. (in Chinese)
- [29] XIE M L, PANG H Q, WANG J, *et al.* Charge balance in OLEDs: optimization of hole injection layer using novel p-dopants [J]. *J. Soc. Inf. Disp.*, 2024, 32(2): 59-69.
- [30] LU L, GUO Y Y, ZHAO B, *et al.* A new strategy to develop simple and efficient monochrome and white organic light-emitting diodes [J]. *Mater. Today*, 2024, 74: 109-120.
- [31] LEE J, CHOPRA N, BERA D, *et al.* Down-conversion white organic light-emitting diodes using microcavity structure [J]. *Adv. Energy Mater.*, 2011, 1(2): 174-178.
- [32] ALLEMEIER D, ISENHART B, DAHAL E, *et al.* Emergence and control of photonic band structure in stacked OLED microcavities [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12: 6111.
- [33] LI X X, WANG X Y, XU H X, *et al.* All-fluorescent white organic light-emitting diodes employing a deep-blue HLCT material simultaneously as emitter and host achieving excellent electroluminescence performance with efficiency roll-off < 1% at 1 000 cd/m² [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 485: 150064.
- [34] PU J R, NIE X W, LI D H, *et al.* Multi-sensitization strategy for high efficiency and low efficiency roll-off solution-processed single-emission-layer all-fluorescence white organic light-emitting diodes [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, 471: 144508.
- [35] LIU H, FU Y, TANG B Z, *et al.* All-fluorescence white organic light-emitting diodes with record-beating power efficiencies over 130 lm W⁻¹ and small roll-offs [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 5154.
- [36] CHEN J X, WANG K, XIAO Y F, *et al.* Thermally activated delayed fluorescence warm white organic light emitting devices with external quantum efficiencies over 30% [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(31): 2101647.
- [37] MIAO Y Q, WANG K X, ZHAO B, *et al.* High-efficiency/CRI/color stability warm white organic light-emitting diodes by incorporating ultrathin phosphorescence layers in a blue fluorescence layer [J]. *Nanophotonics*, 2018, 7(1): 295-304.
- [38] 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.



李晓霞(2001-),女,山西霍州人,硕士研究生,2022年于太原工业学院获得学士学位,主要从事白光有机发光二极管的研究。

E-mail: 2593687699@qq.com



王华(1977-),男,山西太原人,博士,教授,博士生导师,2007年于太原理工大学获得博士学位,主要从事半导体光电子材料与器件的研究。

E-mail: wanghua001@tyut.edu.cn



苗艳勤(1987-),男,山西临县人,博士,副教授,硕士生导师,2015年于太原理工大学获得博士学位,主要从事半导体光电子器件及其物理的研究。

E-mail: miaoyanqin@tyut.edu.cn