光电器件

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2023050501

基于激基复合物型双母体磷光有机电致发光器件研制

许万里[1]，蒋欣言[2]，陈煌煌[2]，吴志军[2*]

(1. 厦门海洋职业技术学院，福建 厦门 361021；
2. 华侨大学 信息科学与工程学院 福建省光传输与变换重点实验室，福建 厦门 361021)

摘　要： 利用电子给体材料 mTPA-PPI 和电子受体材料 PO-T2T，实现了一种具有显著热活化延迟荧光特性的激基复合物，通过时间分辨谱技术，探明了 mTPA-PPI：PO-T2T 间激子的反系间窜越、瞬时荧光、延迟荧光等激子动力学过程；研制了基于 mTPA-PPI：PO-T2T 双母体的高性能磷光 OLED 器件，通过高效的反系间窜越过程，提升了三线态激子的利用率，有效提高了器件效率，缓解了高电流密度下的效率滚降。基于激基复合物双母体红光磷光器件的最大电流效率、功率效率、外部量子效率分别为 20.3 cd/A，18.6 lm/W 和 11.54%，分别是单母体器件的 1.4，1.2，1.5 倍，此外，双母体器件的最高亮度高达 25 410 cd/m^2，是单母体器件最高亮度的 3.9 倍。

关键词： 有机电致发光器件；热活化延迟荧光；激基复合物；双母体；能量转移

中图分类号： TN383.1；TN312.8　**文章编号：** 1001－5868(2023)04－0551－05

Research on Phosphorescent Organic Light-emitting Devices Based on The Exciplex-type Co-host

XU Wanli[1], JIANG Xinyan[2], CHEN Huanghuang[2], WU Zhijun[2]

(1. Xiamen Ocean Vocational College, Xiamen 361021, CHN; 2. College of Information Science and Engineering, Fujian Provincial Key Laboratory of Light Propagation and Transformation, Huaqiao University, Xiamen 361021, CHN)

Abstract: A highly efficient exciplex with significant thermally activated delayed fluorescence characteristics was realized by combining the electron donor of mTPA-PPI and the electron acceptor of PO-T2T. The exciton dynamics processes, such as the reverse intersystem crossing (RISC), prompt fluorescence, and delayed fluorescence of mTPA-PPI：PO-T2T were explored through the time-resolved spectra technology. A high-performance phosphorescent OLED based on the mTPA-PPI：PO-T2T co-host was developed. Due to an efficient reverse intersystem crossing process, the triplet exciton utilization was improved, effectively boosting device efficiency and alleviating efficiency roll-off at high current densities. The maximum current efficiency, power efficiency, and external quantum efficiency of the red phosphorescent device based on the co-host are 20.3 cd/A, 18.6 lm/W, and 11.54%, respectively, which were 1.4, 1.2, and 1.5 times that of single-host device. In addition, the maximum luminescence of the co-host device reaches 25 410 cd/m^2, which is 3.9 times that of the maximum luminescence of a single-host device.

Key words: organic light-emitting device; thermally activated delayed fluorescence; exciplex; co-host; energy transfer

收稿日期：2023－05－05.
基金项目：福建省中青年教师教育科研项目(JAT201166)；国家自然科学基金项目(12004121).
* **通信作者：**吴志军　**E-mail：** zhijunwu@hqu.edu.cn

0 引言

有机电致发光器件(Organic Light-Emitting Devices,OLED)以其自发光、制备工艺简单、发光颜色丰富以及易于柔韧弯曲等众多优点,在显示与照明领域具有广阔的应用前景[1]。磷光 OLED 可同时利用单线态激子与三线态激子,其内量子效率最高可达 100%,因此相比于常规荧光 OLED,磷光 OLED 具有更高的电流效率、功率效率及外量子效率。近年来,研究人员采用具有更高三重态能级的母体材料来限制激子[2];采用双母体和双发光层结构来实现电荷平衡[3];在载流子传输层中采用有机掺杂技术来降低工作电压并提高功率效率[4]。基于以上方法,研究人员实现了许多高外量子效率的磷光 OLED[5-7]。

采用双母体系统的磷光 OLED 通常具有更高的效率、在高电流密度下更轻微的效率下降[8]。基激复合物(exciplex)型双母体具有更高的激子利用效率,非常有利于制备高效、低效率滚降的高性能磷光 OLED。然而,一些器件物理机理仍需要进一步阐明,例如 exciplex 的三线态能级、exciplex 激子的反系间窜跃(RISC)过程、由 RISC 过程导致的热激活延迟荧光发射过程等[9-11]。基于以上问题,本研究通过选择合适电子给体、受体分子,构建高效 exciplex 系统,利用低温磷光谱、瞬态光谱技术等手段,揭示了 exciplex 的三线态能级及其光物理过程。同时,基于红光磷光染料,利用真空热蒸镀法制备了基于激基复合物型双母体高效磷光 OLED。研究结果表明,采用激基复合物双母体可有效提高三线态激子利用率,极大改善磷光 OLED 的性能。

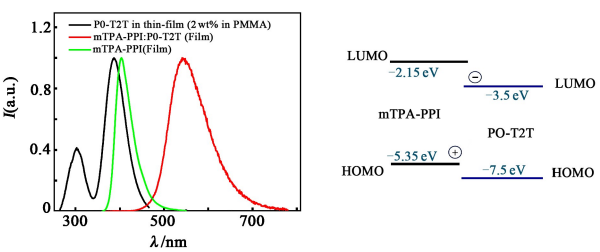
1 实验

实验中,铟锡金属氧化物(Indium Tin Oxides,ITO)作为器件的阳极,HAT-CN 作为空穴注入层,TAPC/TCTA 作为空穴传输层和电子阻挡层,mTPA-PPI 为电子给体材料,PO-T2T 为电子受体材料,mTPA-PPI∶PO-T2T 形成具有热活化延迟效应的激基复合物双母体,$Ir(MDQ)_2acac$ 作为红色磷光染料,PO-T2T 同时作为电子传输层,LiF 是电子注入层,Al 作为器件阴极。器件各层采用蒸镀方法在多源有机分子气相沉积系统中进行生长,室内真空度保持在 4×10^{-5} Pa。器件制备前,将表面镀有 130 nm 的 ITO 玻璃衬底在 5%的 Decon 90 清洗液、2%的 WIN-188 清洗液、去离子水和无水乙醇中超声,以除去表面的油污和杂质颗粒。将烘干之后的 ITO 玻璃置于等离子清洗机的真空腔体内,进行氧气等离子体处理以去除 ITO 玻璃上残留的污染物,并改善 ITO 的表面性能,提高功函数等。

将衬底放置于 LN-1103SC 多源气相沉积系统中,按器件结构依次蒸镀不同的材料。在蒸镀过程中,采用石英晶体膜厚仪(Inficon SQC-310C)实时监测薄膜的蒸发速率和厚度。所制备器件的电流密度(J)-电压(V)-亮度(L)特性由程控电源(Keithley 2400)及亮度计(Ls-110)组成的测试系统获得,电致发光光谱由 PR655 SpectroScan 分光光度计获得。所有测试都是在充满氮气的 Etelux Lab2000 手套箱中进行。薄膜的光致发光(PL)谱由爱丁堡 FLS920 分光光度计测量获得,使用爱丁堡 FLS980 光谱仪,采用时间分辨发射光谱(TRES)模式,在延迟 100 ms 后,在 77 K 低温条件下测得薄膜的磷光光谱;同时,使用爱丁堡 FLS980 光谱仪,采用时间相关单光子计数方法在爱丁堡 FLS980 光谱仪上收集时间分辨 PL 光谱。

2 结果与分析

图 1(a)为 mTPA-PPI 和 PO-T2T 及其混合薄膜(摩尔比:1∶1)的光致发光光谱,在图 1(a)中可以发现混合薄膜 mTPA-PPI∶PO-T2T(1∶1)的光致发光峰值为 540 nm,与 mTPA-PPI 和 PO-T2T 的光致发光峰值相比,发生了显著红移,这说明给体分子和受体分子之间存在有效的分子间电荷转移[12],表明在光激发条件下 mTPA-PPI 和 PO-T2T 分子之间形成了激基复合物,如图 1(b)所示。同时,薄膜的荧光量子产率(PLQY)高达 50%,说明该基激复合物具有很好的发光性能。



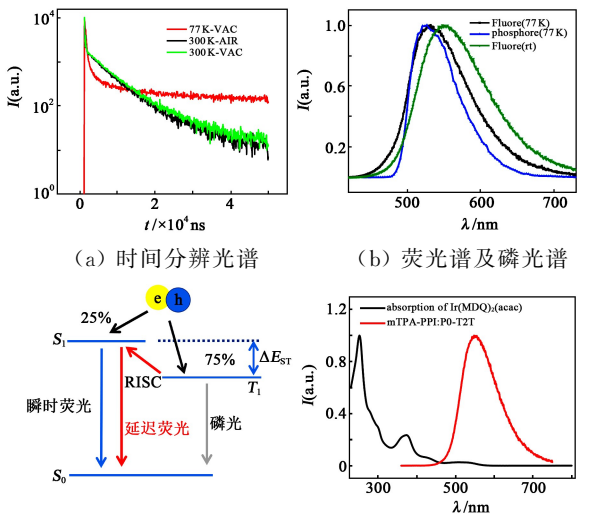
(a) 光致发光光谱 (b) 激基复合物形成示意图

图 1 mTPA-PPI,PO-T2T,mTPA-PPI∶PO-T2T(1∶1)的光致发光光谱与激基复合物形成示意图

图 2(a)为 mTPA-PPI∶PO-T2T(1∶1)薄膜在

室温大气、室温真空、低温真空条件下的时间分辨 PL 谱。由图可知，在室温大气条件下，瞬态 PL 曲线可以分成瞬时与延时两部分，瞬时荧光与延迟荧光的寿命分别为 58 ns 与 6.25 μs，延迟荧光与瞬时荧光寿命采用文献[13]提供的方法计算获得；在室温真空条件下，延迟荧光的寿命变为 7.06 μs，在真空条件下，延迟荧光寿命的变化说明了三线态激子参与了延迟荧光过程[14]；值得注意的是，随着温度从室温降低到 77 K 延迟荧光部分占整个发光的比例由 10/11 下降到 10/13[15]。以上现象说明，延迟荧光来源于三线态激子从三线态能级到单线态能级的反系间窜越过程。图 2(b)为 mTPA-PPI：PO-T2T(1：1)的荧光磷光光谱，由图可知，mTPA-PPI：PO-T2T(1：1)的磷光峰值为 532 nm，对应于 2.33 eV 的三线态能级，而荧光峰与磷光峰几乎重合，这说明 mTPA-PPI：PO-T2T(1：1)的单线态能级与三线态能级几乎一样，能级差近乎为 0 eV。极小的单线态-三线态能级差及显著的延迟荧光现象，说明 mTPA-PPI：PO-T2T 具有明显的热激活延迟荧光特性[16]，具体激子动力学过程如图 2(c)所示。

图 2(d)为红光磷光染料 $Ir(MDQ)_2acac$ 的吸收谱及 mTPA-PPI：PO-T2T(1：1)的光致发光 PL 谱。从图 2(d)中可以发现 $Ir(MDQ)_2acac$ 的吸收谱与 mTPA-PPI：PO-T2T(1：1)的 PL 光谱有较大的重叠，这说明 mTPA-PPI：PO-T2T(1：1)与 $Ir(MDQ)_2acac$ 存在高效能量转移[17]。为了证实



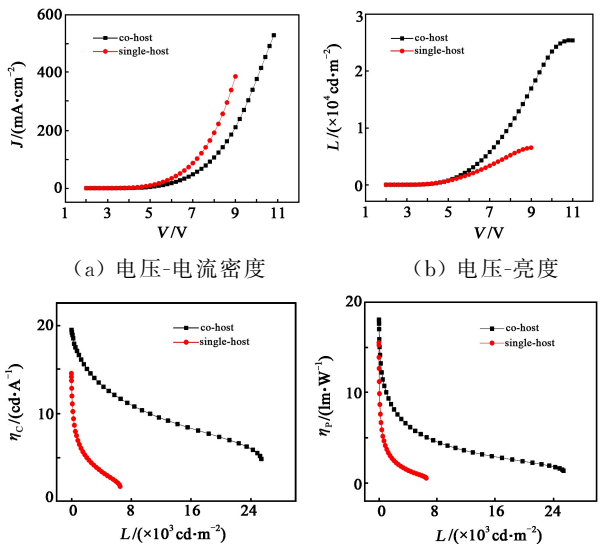
(a) 时间分辨光谱　(b) 荧光谱及磷光谱

(c) 激子动力学过程示意图　(d) $Ir(MDQ)_2acac$ 的吸收谱

图 2　mTPA-PPI：PO-T2T 的时间分辨光谱、荧光谱及磷光谱、PL 谱与 $Ir(MDQ)_2acac$ 的吸收谱

mTPA-PPI：PO-T2T(1：1)双母体的优越性，制备了结构为 ITO/HAT-CN(5 nm)/TAPC(65 nm)/TCTA(5 nm)/$Ir(MDQ)_2acac$：host(3%，20 nm)/PO-T2T(60 nm)/LiF(1 nm)/Al 的磷光红光器件，其中，host 为 mTPA-PPI：PO-T2T(1：1)与 mTPA-PPI，在双母体与单母体器件中，$Ir(MDQ)_2acac$ 的掺杂浓度均为 3%。

双母体和单母体器件的电压-电流密度、电压-亮度、亮度-电流效率及亮度-功率效率曲线如图 3 所示。双母体器件在相同电压下的电流密度小于单母体器件，这主要是由于 PO-T2T 较强的空穴阻挡特性造成的[18]；值得注意的是，相同电压下，尽管双母体器件的电流较小，但亮度却比单母体器件的高，这是由于双母体器件更为高效的激子结合及复合效率，双母体器件最高电流效率与功率效率分别为 20.3 cd/A，18.6 lm/W，最高亮度为 25 410 cd/m^2，而单母体器件最大电流效率(η_C)和功率效率(η_P)分别为 14.6 cd/A 和 15.5 lm/W，最大亮度 6 524 cd/m^{-2}。与 mTPA-PPI 比较，mTPA-PPI：PO-T2T(1：1)具有高效的 RISC 过程，这使得在双母体器件中，三线态激子的利用效率大为提高，从而使得双母体器件在效率及最高亮度方面相对于单母体器件都有了极大的改善。



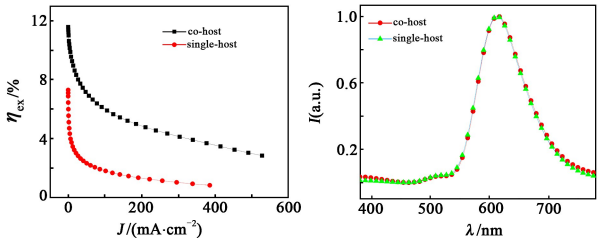
(a) 电压-电流密度　(b) 电压-亮度

(c) 亮度-电流效率　(d) 亮度-功率效率曲线

图 3　磷光红光器件的四种特性曲线

图 4 为器件的电流密度-外量子效率(η_{ex})曲线，由图可以得出 mTPA-PPI：PO-T2T(1：1)双母体可以有效提高器件 η_{ex}，并显著缓解器件在高电流密度下的效率滚降。正是由于双母体器件内高效的

RISC 过程，有效提高了 mTPA-PPI：PO-T2T(1：1)三线态激子利用率，从而显著提高了器件的 *EQE*，有效缓解了器件的效率滚降。图 4(b)为器件的电致发光谱，器件光谱近乎完全一致，说明两器件都是磷光染料发光，基激复合物不引入新的发光成分。表 1 总结了双母体器件与单母体器件的主要性能参数，由表中可以看出，与单母体器件相比，双母体器件的性能极大提高了。表中，L_{max} 为最大发光亮度。



(a) 电流密度-外量子效率　　(b) 电致发光谱

图 4　磷光红光器件的电流密度-外量子效率曲线及电致发光谱

表 1　单母体器件和双母体器件的效率对比

名称	L_{max}/(cd·m^{-2})	η_C/(cd·A^{-1})		η_P/(lm·W^{-1})	
		$L=10^3$	$L=5\times10^3$	$L=10^3$	$L=5\times10^3$
单母体器件	6 524	6.7	2.9	4.0	1.1
双母体器件	25 410	16.7	12.5	10.1	5.8

3　结论

本研究实现了一种简单高效且具有显著热激活延迟荧光特性的激基复合物，其中 mTPA-PPI 为电子给体，PO-T2T 为电子受体，通过时间分辨谱及荧光磷光光谱测试，证明了 mTPA-PPI：PO-T2T(1：1)存在高效的 RISC 过程；制备了基于 mTPA-PPI：PO-T2T(1：1)激基复合物型双母体的红光磷光器件，最高电流效率、功率效率及外量子效率分别为 20.3 cd/A，18.6 lm/W，11.54%，是单母体器件的 1.4，1.2，1.5 倍。本研究工作表明，激基复合物型双母体可有效提高磷光有机发光器件性能，可为高效能磷光有机发光器件的结构设计提供有意义的帮助。

参考文献：

[1] Jeon S K, Park H J, Lee J Y. Highly efficient soluble blue delayed fluorescent and hyperfluorescent organic light-emitting diodes by host engineering[J]. ACS Appl. Materials & Interfaces, 2018, 10(6): 5700-5705.

[2] 柴　源，王竣冬，刘思驿，等. 高效率双发光层结构白色有机电致发光器件[J]. 光子学报，2019，48(8)：144-149.
Chai Yuan, Wang Jundong, Liu Siyi, et al. High-efficiency white organic light-emitting diodes with dual-emitting layer[J]. Acta Photonica Sinica, 2019, 48(8): 144-149.

[3] Tietze M L, Benduhn J, Pahner P, et al. Elementary steps in electrical doping of organic semiconductors[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 1182.

[4] Hu S M, Zeng J J, Zhu X Y, et al. Universal bipolar host materials for blue, green, and red phosphorescent OLEDs with excellent efficiencies and small-efficiency roll-off[J]. ACS Appl. Materials & Interfaces, 2019, 11(30): 27134-27144.

[5] 林雯嫣，陈　宁，吴志军，等. 基于 B3PyMPM：Cs 高效叠层 OLED 器件的制备[J]. 光子学报，2020，49(1)：24-31.
Lin Wenyan, Chen Ning, Wu Zhijun, et al. Preparation of highly-efficient tandem OLED based on B3PyMPM：Cs[J]. Acta Photonica Sinica, 2020, 49(1): 24-31.

[6] Lee H L, Lee K H, Lee J Y. Stable hole transport type host boosting the efficiency and lifetime of the exciplex host based phosphorescent organic light-emitting diodes[J]. Dyes and Pigments, 2019, 171: 107714.

[7] Wang Z Q, Wang C, Zhang H, et al. The application of charge transfer host based exciplex and thermally activated delayed fluorescence materials in organic light-emitting diodes[J]. Organic Electronics, 2019, 66: 227-241.

[8] Vasilopoulou M, Mohd Yusoff A R, Daboczi M, et al. High efficiency blue organic light-emitting diodes with below-bandgap electroluminescence[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 4868.

[9] 张稳稳，陈　卓，李　格，等. 热激活延迟荧光 OLED 稳定性研究[J]. 光子学报，2020，49(1)：7-14.
Zhang Wenwen, Chen Zhuo, Li Ge, et al. Study on stability of thermally activated delayed fluorescent OLED[J]. Acta Photonica Sinica, 2020, 49(1): 7-14.

[10] Mamada M, Tian G, Nakanotani H, et al. The importance of excited-state energy alignment for efficient exciplex systems based on a study of phenylpyridinato boron derivatives[J]. Angewandte Chemie, 2018, 130(38): 12560-12564.

[11] 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 Baoyan, Zhuang Xuming, Song Xiaoxian, et al. Research progress of electroluminescent materials and devices based on exciplex excited state[J]. Chinese J. of Luminescence, 2023, 44(1): 61-76.

[12] Zhang Q S, Kuwabara H, Potscavage W J, et al. Anthraquinone-based intramolecular charge-transfer compounds: Computational molecular design, thermally activated delayed fluorescence, and highly efficient red electroluminescence[J]. J. Am. Chem. Soc., 2014, 136(52): 18070-18081.

[13] Zhang D D, Cai M H, Zhang Y G, et al. Sterically shielded blue thermally activated delayed fluorescence emitters with improved efficiency and stability[J]. Materials Horizons, 2016, 3(2): 145-151.

[14] Xie G H, Luo J H, Huang M L, et al. Inheriting the characteristics of TADF small molecule by side-chain engineering strategy to enable bluish-green polymers with high PLQYs up to 74% and external quantum efficiency over 16% in light-emitting diodes[J]. Adv. Mater., 2017, 29(11): 1604223.

[15] Cai M H, Zhang D D, Duan L. High performance thermally activated delayed fluorescence sensitized organic light-emitting diodes[J]. The Chemical Record, 2019, 19(8): 1611-1623.

[16] Konidena R K, Lim J, Lee J Y. A novel molecular design featuring the conversion of inefficient TADF emitters into efficient TADF emitters for deep-blue organic light emitting diodes[J]. Chemical Engineering J., 2021, 416: 129097.

[17] 王　超，李向峰，刘泽美，等. 激基复合物和磷光超薄层相结合的高效率非掺杂白光有机发光二极管[J]. 发光学报，2022，43(1)：85-93.
Wang Chao, Li Xiangfeng, Liu Zemei, et al. High efficiency doping-free white organic light emitting diodes by combining exciplex and phosphorescent ultrathin layer[J]. Chinese J. of Luminescence, 2022, 43(1): 85-93.

[18] 周小刚，冯海薇，武　超，等. 双功能电极改善有机发光器件效率滚降的研究[J]. 光子学报，2020，49(1)：123004.
Zhou Xiaogang, Feng Haiwei, Wu Chao, et al. Research on improving efficiency roll-off of organic light-emitting devices based on bifunctional electrode[J]. Acta Photonica Sinica, 2020, 49(1): 123004.

作者简介：

许万里(1978—)，男，硕士，副教授，主要研究方向为有机电致发光器件；

吴志军(1977—)，男，博士，副教授，主要从事有机电致发光器件的研究。