

磷光敏化荧光白色有机电致发光器件*

邹文静^{1) #} 赵玉康^{1) #} 吴有智^{1) †} 张材荣²⁾

1) (兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050)

2) (兰州理工大学理学院, 兰州 730050)

(2024 年 9 月 13 日收到; 2024 年 11 月 20 日收到修改稿)

通过超薄层插入与掺杂相结合的方式, 分别以激光染料 DCM (4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethyl-aminostyryl)-4H-pyran)、铱配合物 Ir(ppy)₃ (tris(2-phenylpyridine) iridium) 和联苯乙烯衍生物 BCzVB(1, 4-bis[2-(3-N-ethylcarbazoyl)vinyl]benzene) 为红色、绿色和蓝色发射体, 制备了磷光敏化荧光白色有机电致发光器件 (OLED). 通过改变 DCM 超薄层在 CBP:Ir(ppy)₃ 掺杂层中的插入位置实现了白色发光, 最高外量子效率为 2.5% (电流效率为 5.1 cd/A), 最高亮度为 12400 cd/m², 且其中一种器件在 1 mA/cm² 的电流密度下, 国际照明委员会 (Commission Internationale de L'Eclairage, CIE) 坐标达到了理想白光平衡点 (0.33, 0.33). 白光的获得归因于 Ir(ppy)₃ 适合的掺杂比例和 DCM 适合的插入位置, 较好地均衡了红、绿、蓝三基色发光比例. 结果表明, 通过磷光敏化荧光实现三线态激子将部分能量传递给单线态激子, 可望实现高效率白色有机电致发光器件, 从而降低能耗并为促进 OLED 的应用提供更多空间.

关键词: 有机电致发光器件, 磷光敏化荧光, 超薄层, 激光染料**PACS:** 81.05.Fb, 78.47.da, 34.50.Ez**DOI:** 10.7498/aps.74.20241294**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241294

1 引言

有机电致发光器件 (organic light-emitting devices, OLED) 因其具有高亮度、高对比度、宽视角和出色的颜色可调性等特点而成为下一代全彩显示和固态照明的研究热点^[1-4]. 早期, OLED 常采用荧光材料来制备, 由于荧光材料只能收获单线态激子, 因此全荧光 OLED 的理论最大内量子效率仅为 25%, 对应外量子效率大约 5%^[5,6], 这严重制约了 OLED 效率的提升. 之后, 人们注意到磷光 OLED, 因为磷光发光材料可以同时利用单线态激子和三线态激子退激发光, 从而在理论上达到 100% 的内量子效率^[7,8]. 但是, 三线态激子具有较

长的寿命, 高电流密度下磷光发光器件中的三线态激子累积造成三线态激子湮灭 (triplet-triplet annihilation, TTA)^[9,10], 导致器件发光效率迅速下降^[11,12]. 如果可以建立磷光与荧光材料间快速有效的能量传递通道, 把累积的三线态激子能量传递给荧光材料, 利用荧光材料单线态激子寿命短、能量释放速度快的特点, 这样可以大幅降低三线态激子累积, 遏制 TTA, 提高三线态激子利用率, 最终提升器件发光性能. 基于这种考虑, 研究者们对磷光敏化荧光进行了研究^[13,14], 其可实现磷光和荧光材料之间的能量传递, 实现磷光材料中的三线态激子将能量传递至荧光材料中的单线态激子, 从而大幅提升器件的发光效率.

Baldo 等^[13] 通过在主体材料 CBP(4, 4'-N, N'-

* 国家自然科学基金 (批准号: 11964016) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: youzhiwu@163.com

dicarbazole-biphenyl) 薄层上交替掺杂磷光敏化剂 Ir(ppy)_3 (tris(2-phenylpyridine) iridium) 和荧光材料 DCM2 的方式, 实现了磷光敏化荧光, 将器件的外量子效率从 0.9% 提高到 3.7%. D'Andrade 等 [15] 通过将两种发光材料均匀共掺杂到主体材料中的方式实现了磷光敏化荧光, 改进和简化了 Baldo 等 [13] 的工艺, 证明了 Ir(ppy)_3 和 DCM2 之间的 Förster 能量传递效率可高达 100%, 并将外量子效率提高到了 9%. 这说明磷光敏化荧光切实可行. Heimel 等 [14] 基于磷光敏化荧光制备了高效稳定的天蓝单色发光器件, 该器件不仅降低了磷光材料的辐射衰变时间, 还保留了磷光材料的发光颜色, 其运行寿命 (初始亮度 1000 cd/m^2 的 80%) 达到了 320 h, 为研究高效稳定蓝色发光器件开辟了新思路. 近年来, 文献 [16–18] 报道了在热激活延迟荧光 (thermally activated delayed fluorescence, TADF) 器件中也应用磷光敏化荧光来提高器件性能, 其效率和色纯度均得到进一步提升, 但 TADF 器件固有的响应慢和稳定性问题没有得到大的改变. 另外, 这些器件多采用将磷光敏化剂和 TADF 发射体两种材料同时掺入某种主体材料中, 这就增加了器件制备的成本. 因为掺杂工艺在实际操作中难以精确控制主客体材料蒸发速率, 从而影响薄膜掺杂比例, 尤其是在主体材料中同时掺杂两种客体材料时, 工艺控制更加困难. 如果将其中一种客体材料通过超薄层 [19,20] 的方式插入主体材料和另一种客体材料的掺杂层中, 可以在简化器件制备工艺的同时使其同样具有掺杂效果.

本文旨在利用磷光材料的高效率充分利用单线态和三线态激子能量, 期望在器件中同时出现红、绿和蓝三种成分发射获得白光. 基于此, 以 CBP 作为主体材料, 采用常规方法在 CBP 中掺入绿色磷光材料 Ir(ppy)_3 , 作为白光器件的绿光成分; 将与 DCM2 结构与性能类似的红色荧光材料 DCM (4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4 H-pyran) 以超薄层的方式插入 CBP:Ir(ppy)_3 中, 作为红光成分; 蓝色荧光材料 BCzVB(1,4-bis[2-(3-N-ethylcarbazoyl)vinyl]benzene) 也以超薄层的方式置于 CBP:Ir(ppy)_3 两侧, 即位于 TAPC(1, 1-bis((di-4-tolylamino)phenyl)cyclohexane)/ CBP:Ir(ppy)_3 界面和 CBP:Ir(ppy)_3 /TPBi(1, 3, 5-tris(1-phenyl-1 H-benzimidazol-2-yl)benzene) 界面, 作为蓝光成分, 制备了磷光敏化荧

光白色 OLED. 其最高外量子效率为 2.5%(电流效率为 5.1 cd/A), DCM 超薄层位于距 TAPC/CBP: Ir(ppy)_3 界面 12 nm 位置的器件, 在 1 mA/cm^2 的电流密度下的国际照明委员会 (Commission Internationale de L'Eclairage, CIE) 坐标为 (0.33, 0.33), 达到了理想白光平衡点.

2 实验

器件制备选用真空热蒸镀工艺. 使用清洗剂将方阻为 $50 \text{ } \Omega/\text{square}$ 的氧化铟锡 (indium tin oxide, ITO) 导电玻璃表面处理至亲水状态, 再依次取用丙酮、乙醇和去离子水浸没玻璃基板各超声清洗 15 min, 最后用红外线干燥机烘干基板后放置在真空腔室内. 机械泵与分子泵协同连用使真空腔室达到高真空状态, 约为 $6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$. 根据器件结构制备需求, 选择性热蒸镀 MoO_3 , TAPC, BCzVB, CBP:Ir(ppy)_3 , DCM, TPBi, LiF 和 Al 分别作为空穴注入层、空穴传输层、蓝色荧光发光层、绿色磷光掺杂发光层、红色荧光发光层、电子传输兼空穴阻挡层、电子注入层和阴极. 图 1 为上述有机材料的化学结构, 图 2 为器件结构及能级示意图, 能级数据分别取自文献 [21–26]. 首先, 制备的器件结构为: ITO/ MoO_3 (0.05 nm)/TAPC (50 nm)/BCzVB (0.3 nm)/ CBP:Ir(ppy)_3 ($x\%$, 20 nm)/TPBi (20 nm)/LiF (1.5 nm)/Al, $x = 6, 3, 1, 0.7, 0.4$, 对应的器件分别记为 A1, A2, A3, A4 和 A5, 未特殊说明后文中的掺杂浓度均为质量分数. 确定 Ir(ppy)_3 合适的掺杂浓度为 0.7%. 其次, 优化 DCM 的插入位置, 制备的器件结构为: ITO/ MoO_3 (0.05 nm)/TAPC(50 nm)/BCzVB(0.3 nm)/ CBP:Ir(ppy)_3 (0.7%, $y \text{ nm}$)/DCM (0.3 nm)/ CBP:Ir(ppy)_3 (0.7%, $20-y \text{ nm}$)/BCzVB(0.3 nm)/TPBi (20 nm)/LiF (1.5 nm)/Al, $y = 10, 12, 14, 16$, 表示 DCM 离开阳极侧 BCzVB/ CBP:Ir(ppy)_3 界面的距离, 对应的器件分别记为 B1, B2, B3 和 B4. 确定 DCM 的插入位置为 $y = 12 \text{ nm}$. 说明, 器件中 MoO_3 厚度 0.05 nm 和 BCzVB 厚度 0.3 nm 均经过优化确定, 详见文献 [27]. 另外, DCM 的厚度也经过优化, 发现与 BCzVB 最佳厚度相近, 仍为 0.3 nm.

采用石英晶体振荡厚度监测仪实时监控薄膜厚度, 采用电脑控制 Keithley 2400 型数字源表、

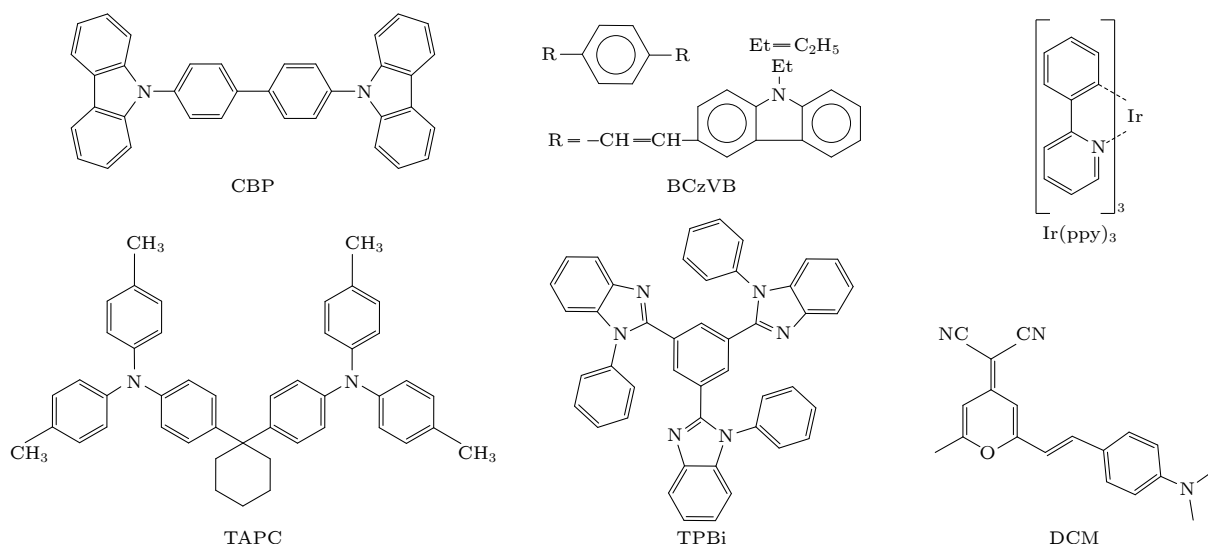


图 1 有机材料的化学结构

Fig. 1. The chemical structure of organic materials.

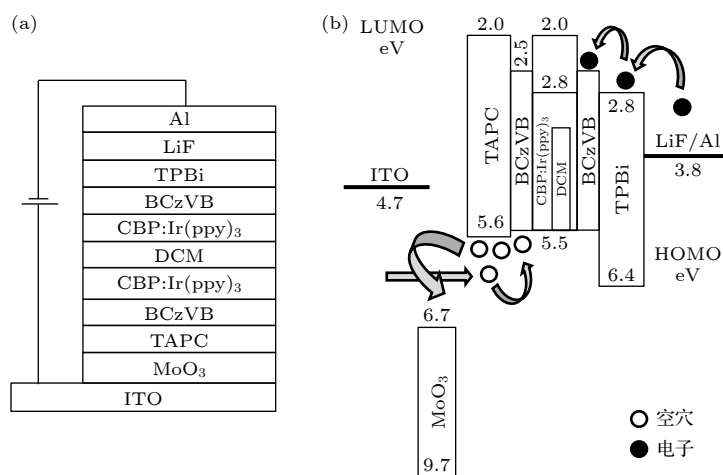


图 2 (a) OLED 器件结构示意图; (b) OLED 器件能级结构示意图

Fig. 2. Schematic diagram of (a) device structure and (b) the corresponding energy level of the OLED.

PR650 型光谱扫描色度计和 ST-86 LA 型亮度计分别测量器件的电流电压、电致发光 (EL) 光谱和亮度等性能参数, 薄膜激发和光致发光谱用日立 F7100 荧光分光光度计测量. 所有器件未封装, 在密闭黑暗的室温环境下测量.

3 结果与讨论

3.1 BCzVB 蓝色荧光和 Ir(ppy)₃ 绿色磷光混合器件研究

将绿色磷光材料 Ir(ppy)₃ 掺入主体材料 CBP 中, 0.3 nm 厚的蓝色荧光材料 BCzVB 置于 CBP: Ir(ppy)₃ 掺杂层的阳极一侧, 改变掺杂的浓度, 通过考察 Ir(ppy)₃ 的掺杂浓度对器件效率、色度的影

响, 得到 Ir(ppy)₃ 合适的掺杂浓度. 图 3 为 Ir(ppy)₃ 掺杂浓度分别为 6%, 3%, 1%, 0.7% 和 0.4% (对应实验部分器件 A1, A2, A3, A4 和 A5) 器件 EL 光谱 (20 mA/cm²). 由图 3 可知, 在 Ir(ppy)₃ 掺杂浓度较高时 (6%, 3% 和 1%), 器件的光谱中仅包含一个位于 508 nm 处来自 Ir(ppy)₃ 分子三线态激子跃迁的发光峰. 随着 Ir(ppy)₃ 掺杂浓度的降低 (0.7% 和 0.4%), 器件的光谱中除了 Ir(ppy)₃ 在 508 nm 附近的发光峰外, 还在 444 和 468 nm 附近出现了来自 BCzVB 分子单线态激子跃迁的发光峰. 一般来说, 在掺杂型 OLED 中, 掺杂剂激子的形成主要有两种机制: 能量传递机制与载流子俘获机制. 由于掺杂剂 Ir(ppy)₃ 的最低未占据轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)

能级 (~ 2.8 eV) 低于主体材料 CBP 的 LUMO 能级 (~ 2.0 eV), 因此在 CBP:Ir(ppy)₃ 掺杂体系中, Ir(ppy)₃ 可俘获电子并与来自阳极的空穴直接复合形成激子. 当掺杂浓度较高 ($\geq 1\%$) 时, 进入 CBP:Ir(ppy)₃ 的载流子大概率直接被 Ir(ppy)₃ 俘获产生 Ir(ppy)₃ 发光, 只有少量载流子能在 CBP 内复合形成 CBP 激子, CBP 单线态激子和三线态激子分别通过 Förster 和 Dexter 能量传递的方式将能量传递至 Ir(ppy)₃ 中, 器件 EL 光谱只包含 Ir(ppy)₃ 的磷光发光峰. 随着 Ir(ppy)₃ 的掺杂浓度降低, 其载流子俘获减少, 载流子在 CBP 内复合形成 CBP 激子的比例增大. 在此情况下, CBP 单线态激子通过 Förster 能量传递的方式将能量分别传递至 BCzVB 和 Ir(ppy)₃, CBP 三线态激子通过 Dexter 能量传递的方式将能量传递至 Ir(ppy)₃, 少量载流子在 BCzVB 内复合形成 BCzVB 激子. BCzVB/CBP:Ir(ppy)₃ 结构能量传递原理如图 4 所示.

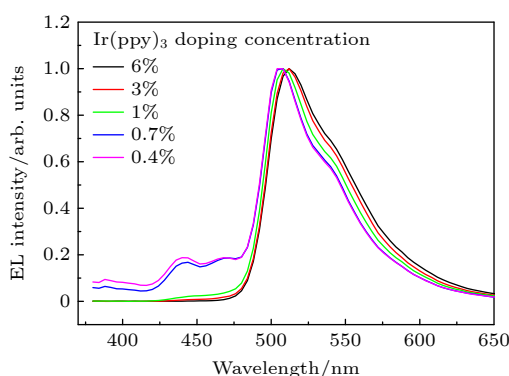


图 3 不同 Ir(ppy)₃ 掺杂浓度 (6%, 3%, 1%, 0.7% 和 0.4%) 器件的 EL 光谱图 (@20 mA/cm²)

Fig. 3. EL spectra (@20 mA/cm²) of devices with different Ir(ppy)₃ doping concentrations (6%, 3%, 1%, 0.7%, 0.4%).

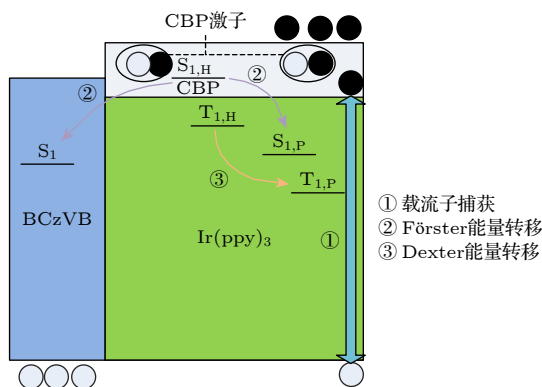


图 4 BCzVB/CBP:Ir(ppy)₃ 结构能量传递原理图

Fig. 4. Schematic diagram of the energy transfer with the structure of BCzVB/CBP:Ir(ppy)₃.

所以, 在掺杂 Ir(ppy)₃ 浓度较高时, 激子的形成主要以 Ir(ppy)₃ 俘获载流子机制为主, 没有 BCzVB 的发光; Ir(ppy)₃ 掺杂浓度降低后, 激子主要形成于 CBP 中, 从 CBP 到 BCzVB 或 Ir(ppy)₃ 的能量传递过程开始占主导, 器件发光中除包含 Ir(ppy)₃ 发光外还出现了 BCzVB 的发光. 随着 Ir(ppy)₃ 浓度的降低, 来自 BCzVB 的发光强度增强, 这是因为更多的 CBP 激子将能量传递至 BCzVB.

不同 Ir(ppy)₃ 掺杂浓度 (6%, 3%, 1%, 0.7% 和 0.4%) 器件的电流效率-电流密度-亮度特性曲线如图 5 所示. 从图中可以看出, 5 种器件的电流效率均随着电流密度的增加逐渐降低. 这是由于大电流密度条件下激子浓度较高产生 TTA 以及大电流密度对应驱动电压也较高, 从而引起激子的场致猝灭 [28], 最终引起发光效率下降. 不过, Ir(ppy)₃ 掺杂浓度不同器件电流效率随电流密度增加而下降的速度也有所不同. Ir(ppy)₃ 掺杂浓度较高时, 虽然初始电流效率较高但随电流密度增加下降也快; Ir(ppy)₃ 掺杂浓度较低时, 器件的电流效率也随电流密度的增加逐渐降低, 但在大电流高电压下器件电流效率降低的速度稍慢. 这其实正反映了激子间存在的 TTA, 其在 Ir(ppy)₃ 高掺杂浓度时容易发生而在低掺杂浓度时发生的概率降低. 此外, Ir(ppy)₃ 掺杂浓度较低时, 还有利于激子从 CBP 到 BCzVB 的能量传递, 使器件中的蓝光成分增加, 从而有望获得白光发射.

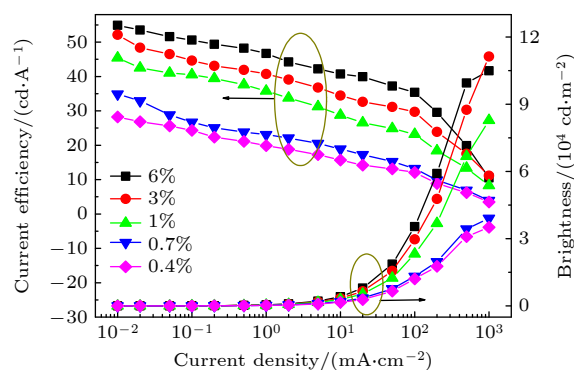


图 5 不同 Ir(ppy)₃ 掺杂浓度 (6%, 3%, 1%, 0.7%, 0.4%) 器件的电流效率-电流密度-亮度特性曲线

Fig. 5. Current efficiency-current density-brightness characteristics of devices with different Ir(ppy)₃ doping concentrations (6%, 3%, 1%, 0.7%, 0.4%).

根据上文所述, 兼顾到器件的电流效率和产生白光所需要的蓝光成分, 选择 Ir(ppy)₃ 的掺杂浓度为 0.7%. 为了增加蓝光成分, 制备了在 CBP:Ir(ppy)₃

左右两侧同时蒸镀 0.3 nm 厚 BCzVB 层的器件 (记为 A0), 器件的结构为: ITO/MoO₃ (0.05 nm)/TAPC (50 nm)/BCzVB (0.3 nm)/CBP:Ir(ppy)₃ (0.7%, 20 nm)/BCzVB (0.3 nm)/TPBi (20 nm)/LiF (1.5 nm)/Al. 图 6 为器件 A0 与 A4 的 EL 光谱 (@20 mA/cm²). 明显发现图中两种器件的 EL 光谱中均包含 BCzVB 和 Ir(ppy)₃ 的发光峰, 且器件 A0 的蓝色发光峰强度远大于器件 A4. 产生这一结果的原因可由器件的能级结构得到解释. 如图 2 所示, CBP:Ir(ppy)₃/BCzVB 界面的 LUMO 能级差较大 (~0.5 eV), 使得电子由 BCzVB 传输至 CBP 比较困难 (如前文所述, CBP:Ir(ppy)₃ 中 Ir(ppy)₃ 掺杂浓度较低时电子难于隧穿进入 Ir(ppy)₃ 的 LUMO 能级, 电子迁移过程可认为是从 BCzVB 的 LUMO 能级注入 CBP 的 LUMO 能级), 导致部分电子被 BCzVB 截留并与阳极而来的空穴直接复合形成 BCzVB 激子, 再加上经由 CBP 到 BCzVB 能量传递而产生的激子, 这些激子辐射跃迁而产生发光, 最终使器件 A0 的蓝光成分大幅增加. 后续白光的获得以器件 A0 的结构参数为基础.

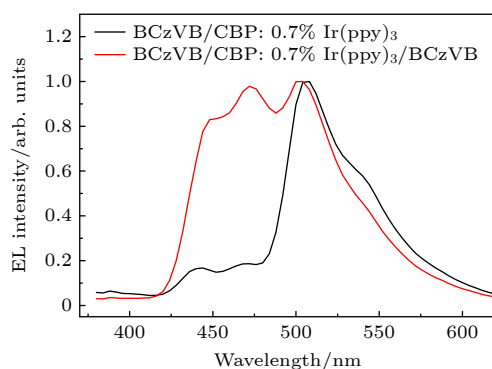


图 6 在 0.7% Ir(ppy)₃ 掺杂浓度条件下两侧蒸镀和单侧蒸镀 BCzVB 器件 EL 光谱 (@20 mA/cm²) 比较
Fig. 6. Comparison of EL spectra (@ 20 mA/cm²) of devices with BCzVB deposited on both and one sides at a doping concentration of 0.7% Ir(ppy)₃.

为说明 CBP 与 BCzVB 和 Ir(ppy)₃ 之间的能量传递情况, 在玻璃基板上分别制备 CBP (20 nm), CBP:Ir(ppy)₃ (0.7%, 20 nm) 和 BCzVB (0.3 nm)/CBP:Ir(ppy)₃ (0.7%, 20 nm)/BCzVB (0.3 nm) 的薄膜, 相应于器件活性层的结构和厚度, 其厚度几乎相同, 均为 20 nm, 并分别测试其激发和光致发光光谱, 结果如图 7 所示. 3 种薄膜的吸收谱相近, 而光致发光光谱则有很大区别, CBP 薄膜中只有来自 CBP 的发射, CBP:Ir(ppy)₃ 薄膜中同时存在来

自 CBP 和 Ir(ppy)₃ 的发射, BCzVB/CBP:Ir(ppy)₃/BCzVB 薄膜中同时存在来自 CBP, Ir(ppy)₃ 和 BCzVB 的发射. 3 种薄膜中 CBP 的量 (质量或摩尔量) 均在 90% 以上, 根据材料吸光度正比于其量的规律, 可以判断其激发谱主要以 CBP 的贡献为主, 这与上述实验结果一致. 对于光致发光, 若 CBP 与 BCzVB 和 Ir(ppy)₃ 三种材料之间没有能量传递, 则 3 种薄膜的光致发光光谱应该也以 CBP 的发射为主, 因为按照比例, Ir(ppy)₃ 和 BCzVB 对发光的贡献应在 5% 以下, 可以忽略. 但实验结果是上述 CBP:Ir(ppy)₃ 薄膜中存在显著的 Ir(ppy)₃ 的磷光发射, BCzVB/CBP:Ir(ppy)₃/BCzVB 薄膜中同时存在 Ir(ppy)₃ 的磷光和 BCzVB 的荧光可观发射. 说明 CBP 与 BCzVB 和 Ir(ppy)₃ 之间的能够产生有效的能量传递. 只不过, 在受体 Ir(ppy)₃ 和 BCzVB 量较少的条件下, 由能量传递所产生的 Ir(ppy)₃ 和 BCzVB 的发射也有限, 以致后两种薄膜中仍然存在较多 CBP 的剩余发射. 不过, 在电致发光器件中同样的薄膜体系由于激子形成区域与光致发光中激子形成区域有所不同, 故而能量传递效率也会不同. 电致发光器件中激子形成于界面附近, 而能量受体 BCzVB 恰处于界面附近, 其能量传递效率自然很高. 电致发光器件中看到来自 CBP 的发射很弱, 恰能说明这一点.

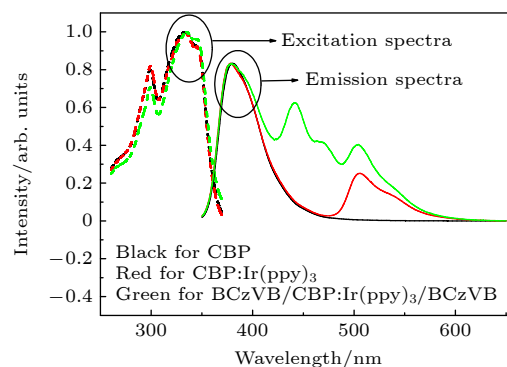


图 7 CBP (20 nm), CBP:Ir(ppy)₃ (0.7%, 20 nm) 和 BCzVB (0.3 nm)/CBP:Ir(ppy)₃ (0.7%, 20 nm)/BCzVB (0.3 nm) 薄膜的激发和光致发光光谱
Fig. 7. Excitation and Photoluminescence spectra of CBP (20 nm), CBP:Ir(ppy)₃ (0.7%, 20 nm) and BCzVB (0.3 nm)/CBP:Ir(ppy)₃ (0.7%, 20 nm)/BCzVB (0.3 nm) film.

3.2 优化 DCM 的插入位置

将 0.3 nm 厚的 DCM 插入 CBP:Ir(ppy)₃ 掺杂层的不同位置, 通过考察 DCM 插入位置对器件

实现白光所需的各颜色发光比例的影响, 选择合适的插入位置, 使器件实现白光发射. 选择 DCM 插入位置距离 CBP:Ir(ppy)₃ 阳极侧界面, 即 TAPC/BCzVB/CBP:Ir(ppy)₃ 界面分别为 $y = 10, 12, 14, 16$ nm (对应实验部分器件 B1, B2, B3 和 B4) 制备不同器件以作对比. 不同器件在 20 mA/cm² 电流密度下的 EL 光谱如图 8 所示 (根据 Ir(ppy)₃ 的发光峰归一化). 从图中可以看出, 光谱中含有 3 个发光峰, 分别位于 448, 508, 572 nm 附近, 分别对应蓝、绿和红 3 种颜色. 448 nm 附近的发光峰来自 BCzVB 分子单线态激子的跃迁发射, 508 nm 处的发光峰来自 Ir(ppy)₃ 分子三线态激子的跃迁发射, 572 nm 附近的发光峰来自 DCM 分子单线态激子的跃迁发射. 随着 DCM 插入位置在 CBP:Ir(ppy)₃ 中朝向阴极方向的移动, 来自 BCzVB 的发光峰强度逐渐减弱, 来自 DCM 的发光峰强度逐渐增强. 如上文所述, CBP:Ir(ppy)₃/BCzVB 界面的 LUMO 能级差较大, 使得进入 BCzVB 层的部分电子被截留, 在 BCzVB 内与空穴直接复合形成 BCzVB 激子, BCzVB 激子一部分经过辐射跃迁发光, 另一部分通过 Förster 能量传递的方式将能量传递至 DCM. 而进入 CBP:Ir(ppy)₃ 层中的电子一部分被 Ir(ppy)₃ 俘获与空穴复合产生 Ir(ppy)₃ 激子, 另一部分在 CBP 中与空穴复合形成 CBP 激子. Ir(ppy)₃ 激子可以经过辐射跃迁发光或通过 Förster 能量传递的方式将能量传递至 DCM (即磷光敏化), CBP 单线态激子通过 Förster 能量传递的方式分别将能量传递至 BCzVB 和 DCM, CBP 三线态激子通过 Dexter 能量传递的方式将能量传递至 Ir(ppy)₃. 器件 B1 (DCM 超薄层位于 $y = 10$ nm 时) DCM 距离阴极侧 BCzVB 较远, 由 BCzVB 激子向 DCM 传递的能量比例较低, 此时, BCzVB 的发光最强, DCM 的发光最弱. 当 DCM 插入位置向阴极方向移动时, DCM 与阴极侧 BCzVB 距离逐渐减小, 由 BCzVB 激子向 DCM 传递的能量比例逐渐增多, 此时 BCzVB 的发光强度逐渐减小, DCM 的发光强度逐渐增大. BCzVB/CBP:Ir(ppy)₃/DCM/CBP:Ir(ppy)₃/BCzVB 结构能量传递原理如图 9 所示. 说明, 图 8 的 EL 光谱对 Ir(ppy)₃ 的发光峰进行了归一化, 因此上述分析中, 关于 DCM 发光峰强弱变化的分析都是相对 Ir(ppy)₃ 发光峰而进行的, 与 DCM 发光峰的实际变化有所不同.

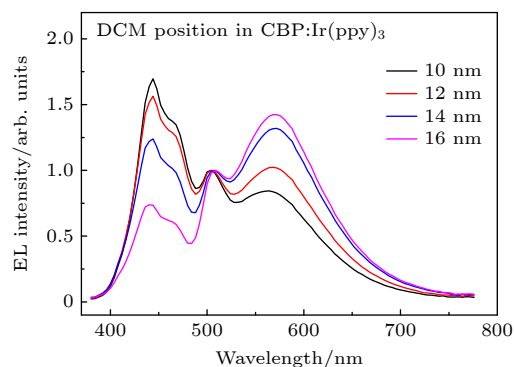


图 8 DCM 超薄层在 CBP:Ir(ppy)₃ 中离 (+)BCzVB/CBP:Ir(ppy)₃ 阳极侧界面距离分别为 $y = 10, 12, 14, 16$ nm 器件的 EL 光谱 (@20 mA/cm²)

Fig. 8. EL spectra (@20 mA/cm²) of devices with ultra-thin DCM layer in CBP:Ir(ppy)₃ at distances of $y = 10, 12, 14, 16$ nm, respectively, from the (+) BCzVB/CBP:Ir(ppy)₃ interface at anode side.

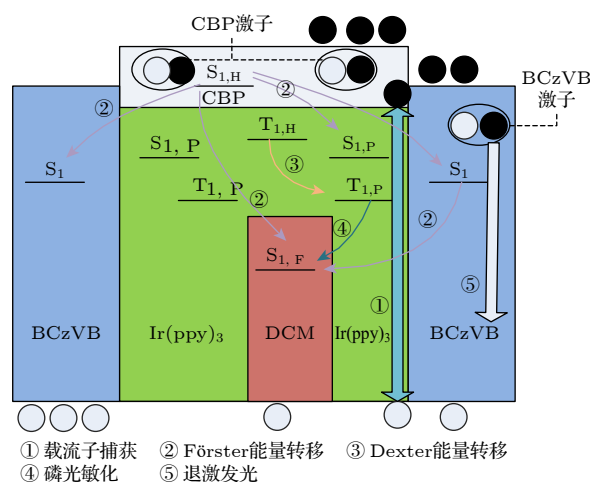


图 9 BCzVB/CBP:Ir(ppy)₃/DCM/CBP:Ir(ppy)₃/BCzVB 结构能量传递原理图

Fig. 9. Schematic diagram of the energy transfer with the structure of BCzVB/CBP:Ir(ppy)₃/DCM/CBP:Ir(ppy)₃/BCzVB.

图 10 为 DCM 插入 CBP:Ir(ppy)₃ 中不同位置 ($y = 10, 12, 14, 16$ nm) 的器件性能比较. 由图 10(a) 可知, 各器件电流密度-电压特性曲线相差较小, 说明改变 DCM 的插入位置对器件中载流子的输运影响不大. 如图 10(b) 所示, 器件的电流效率随着电流密度的增加而降低. 这与图 5 中的情形类似, 都是场致猝灭引起的效率下降. 在同一电流密度下, 随 DCM 的插入位置向阴极方向移动, 器件的电流效率逐渐降低. 在 1 mA/cm² 电流密度下, 各器件的电流效率分别是 3.09, 2.73, 2.4, 2.03 cd/A, 对应的亮度分别为 30.9, 27.3, 24, 20.3 cd/m². 造成这种结果的原因可归因于 DCM 分子本身在高

激子浓度情况下易于产生浓度猝灭^[29], 从而虽然 DCM 从 BCzVB 获得更多能量传递产生更多激发, 但器件的效率却是逐渐下降的. DCM 超薄层位于 $y = 10$ nm 器件在 0.02 mA/cm^2 电流密度下达到了最高 EQE 为 2.5%(电流效率 5.1 cd/A), 在 1000 mA/cm^2 电流密度下达到了最高亮度 12400 cd/m^2 . DCM 超薄层位于 $y = 12$ nm 器件在 1 mA/cm^2 电流密度下的 CIE 色坐标为 (0.33, 0.33), 达到了理想白光平衡点.

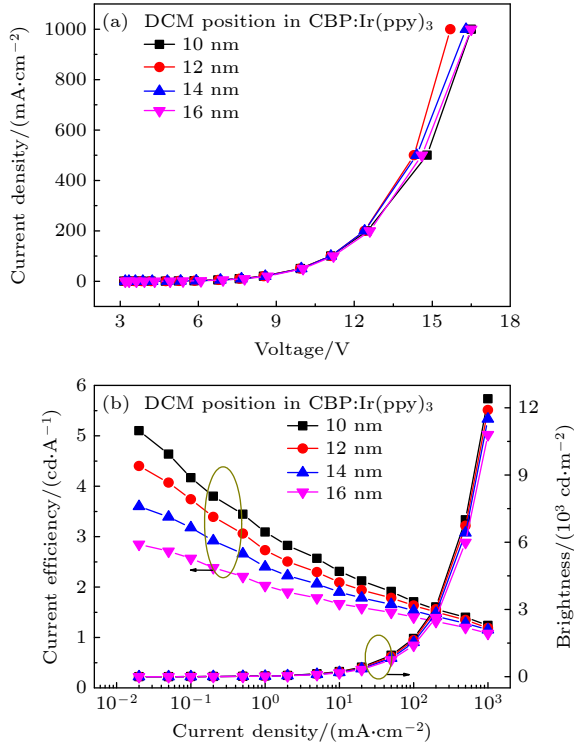


图 10 DCM 超薄层在 CBP:Ir(ppy)₃ 中离 (+)BCzVB/CBP:Ir(ppy)₃ 阳极侧界面距离分别为 $y = 10, 12, 14, 16$ nm 器件的 (a) 电流密度-电压特性曲线; (b) 电流效率-电流密度-亮度特性曲线

Fig. 10. Current density-voltage (a) and current efficiency-current density-brightness (b) characteristics of devices with ultra-thin DCM layer in CBP:Ir(ppy)₃ at distances of $y = 10, 12, 14, 16$ nm, respectively, from the (+) BCzVB/CBP:Ir(ppy)₃ interface at anode side.

通常, 具有多层结构的白色发光器件中激子复合区域可能随电压或电流变化而变, 且不同发光材料的发光性能也会随电压变化而变, 由此导致器件发光颜色及光谱随之而变. 器件 B2 ($y = 12$ nm) 在不同电流密度下的 EL 光谱绘于图 11 中. 可以看出在电流密度或电压较小时, 蓝光和红光光谱相对强度接近, 多重成分发射较为均衡. 随着电流密度或电压的增加, 相对于蓝色发射, 绿色和红色发

射峰强度逐渐降低, 这可归因于 Ir(ppy)₃ 和 DCM 具有比 BCzVB 更加严重的浓度猝灭效应, 因为 Ir(ppy)₃ 的绿色发射源于其长寿命三线态激子的跃迁, 而 DCM 的单线态激发大部分源于 Ir(ppy)₃ 三线态激子能量传递, 其寿命也比纯粹单线态激子长, 再加上 DCM 本身猝灭较为严重, 由此造成 Ir(ppy)₃ 绿色和 DCM 红色发射随电流增大而增大逊于 BCzVB 蓝色发射随电流的增大, 最终导致绿色和红色发射相对强度逐渐降低. 表 1 列出了不同电流密度下对应 $y = 10, 12, 14, 16$ nm 器件的 CIE 色坐标变化情况. 各器件 CIE x 和 CIE y 色坐标随电流或电压增大均出现不同程度的降低. 表 2 为所有 OLED 器件性能的总结. 可以看出在获得白光的过程中, 器件效率损失较大. 原因大概可归于 CBP 主体材料由于 Ir(ppy)₃ 的存在未能有效向蓝色发光材料 BCzVB 传递单线态激子能量, 而 Ir(ppy)₃ 绿色磷光材料在不得已选择较低掺杂浓度后对三线态激子的收获也大打折扣, 再加上红色发光材料 DCM 的猝灭性, 导致器件的低效率. 展望后期通过筛选合适的主体材料并调节和优化激子复合区域, 同时选择性能更优的红色荧光材料, 可望进一步提高效率.

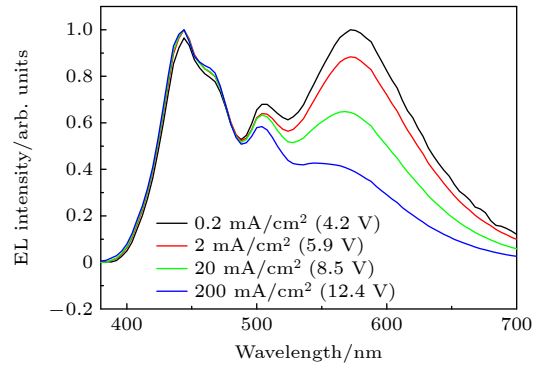


图 11 $y = 12$ nm 器件在不同电流密度 (电压) 下的 EL 光谱图

Fig. 11. EL spectra of the device with $y = 12$ nm at different current density (voltage).

表 1 对应 $y = 10, 12, 14, 16$ nm 器件的 CIE 色坐标变化范围 (@0.2—200 mA/cm²)

Table 1. Variation of CIE color coordinates of devices with $y = 10, 12, 14, 16$ nm (@0.2—200 mA/cm²).

器件	CIE色坐标变化范围
B1 ($y = 10$)	(0.28—0.22, 0.32—0.21)
B2 ($y = 12$)	(0.34—0.23, 0.36—0.23)
B3 ($y = 14$)	(0.41—0.25, 0.40—0.26)
B4 ($y = 16$)	(0.46—0.27, 0.43—0.31)

表 2 OLED 器件性能总结

Table 2. Summary of the EL performances of the OLED.

器件	最大电流效率/(cd·A ⁻¹)	最高亮度/(cd·m ⁻²)
A0 ($x = 0.7$)	9.53	23760
A1 ($x = 6$)	54.9	104900
A2 ($x = 3$)	52.1	111276
A3 ($x = 1$)	45.4	82830
A4 ($x = 0.7$)	34.9	39072
A5 ($x = 0.4$)	28.2	35046
B1 ($y = 10$)	5.1	12400
B2 ($y = 12$)	4.4	11900
B3 ($y = 14$)	3.6	11500
B4 ($y = 16$)	2.85	10800

4 结 论

综上所述,以超薄层和掺杂结合的方式制备了磷光敏化荧光白色有机电致发光器件.通过改变DCM超薄层的插入位置获得了白色发光,最高外量子效率为2.5% (电流效率为5.1 cd/A),最高亮度为12400 cd/m².器件B2(DCM位于 $y = 12$ nm)在1 mA/cm²电流密度下,CIE色坐标达到了理想白光平衡点(0.33, 0.33).通过磷光敏化荧光可以使磷光材料三线态激子将能量传递至荧光材料降低TTA,但由于DCM具有严重的浓度猝灭性,限制了器件性能的提升,需继续寻找更合适的红色荧光材料.

参考文献

- [1] Kido J, Hongawa K, Okuyama K 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 815
- [2] Wu Y T, Zhu H Q, Wei F X, Wang H Y, Chen J, Ning Y R, Wu F J, Chen X L, Xiong Z H 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 227201 (in Chinese) [吴雨廷, 朱洪强, 魏福贤, 王辉耀, 陈敬, 宁亚茹, 吴凤娇, 陈晓莉, 熊祖洪 2022 *物理学报* **71** 227201]
- [3] Hwang J, Choi H K, Moon J, Kim T Y, Shin J W, Joo C W, Han J H, Cho D H, Huh J W, Choi S Y, Lee J I, Chu H Y 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 133304
- [4] Cho J T, Kim D H, Koh E I, Kim T W 2014 *Thin Solid Films* **570** 63
- [5] Chen Y W, Yang D Z, Qiao X F, Dai Y F, Sun Q, Ma D G 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 6577
- [6] Rosenow T C, Furno M, Reineke S, Olthof S, Lüssem B, Leo K 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 113113
- [7] Wang Q, Ding J Q, Ma D G, Cheng Y X, Wang L X, Jing X B, Wang F S 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 84
- [8] Sun Y, Forrest S R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 263503
- [9] Reineke S, Schwartz G, Walzer K, Falke M, Leo K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 163305
- [10] Gao Z X, Wang F F, Guo K P, Wang H, Wei B, Xu B S 2014 *Opt. Laser Technol.* **56** 20
- [11] Murawski C, Leo K, Gather M C 2013 *Adv. Mater.* **25** 6801
- [12] Reineke S, Schwartz G, Walzer K, Leo K 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 123508
- [13] Baldo M A, Thompson M E, Forrest S R 2000 *Nature* **403** 750
- [14] Heimel P, Mondal A, May F, Kowalsky W, Lennartz C, Andrienko D, Lovrincic R 2018 *Nat. Commun.* **9** 4990
- [15] D'Andrade B W, Baldo M A, Adachi C, Brooks J, Thompson M E, Forrest S R 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1045
- [16] Chen X, Huang Y, Luo D, Chang C, Lu C, Su H 2023 *Chem. Eur. J.* **29** e202300034
- [17] Baek S, Park J Y, Woo S, Lee W, Kim W, Cheon H, Kim Y, Lee J 2024 *Small Struct.* **5** 2300564
- [18] Cheong K, Han S W, Lee J Y 2024 *Small Methods* **8** 2301710
- [19] Liang N, Zhao Y K, Wu Y Z, Zhang C R, Shao M 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 053301
- [20] Zhou Y, Gao H, Wang J, Yeung F S Y, Lin S H, Li X B, Liao S L, Luo D X, Kwok H S, Liu B Q 2023 *Electronics* **12** 3164
- [21] Meyer J, Hamwi S, Kröger M, Kowalsky W, Riedl T, Kahn A 2012 *Adv. Mater.* **24** 5408
- [22] Vipin C K, Shukla A, Rajeev K, Hasan M, Lo S C, Namdas E B, Ajayaghosh A, Unni K N N 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 22809
- [23] Yang S H, Huang S F, Chang C H, Chung C H 2011 *J. Lumin.* **131** 2106
- [24] Ko C W, Tao Y T, Lin J T, Justin Thomas K R 2002 *Chem. Mater.* **14** 357
- [25] Petrova P K, Ivanov P I, Tomova R L 2014 *J. Phys. : Conf. Ser.* **558** 012028
- [26] Miao Y Q, Du X G, Wang H, Liu H H, Jia H S, Xu B S, Hao Y Y, Liu X G, Li W L, Huang W 2014 *RSC Adv.* **5** 4261
- [27] Zou W J, Wu Y Z, Zhang C R 2024 J. Lanzhou Univ. Tech. 50 21 Zou W J, Wu Y Z, Zhang C R 2024 *J. Lanzhou Univ. Tech.* **50** 21 (in Chinese) [邹文静, 吴有智, 张材荣 2024 *兰州理工大学学报* **50** 21]
- [28] Gulbinas V, Zaushitsyn Y, Sundström V, Hertel D, Bässler H, Yartsev A 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 107401
- [29] Liu Z G, Chen Z J, Gong H Q 2005 *Chinese Phys. Lett.* **22** 1536

White organic light-emitting devices based on phosphor-sensitized fluorescence*

ZOU Wenjing^{1) #} ZHAO Yukang^{1) #} WU Youzhi^{1) †} ZHANG Cairong²⁾

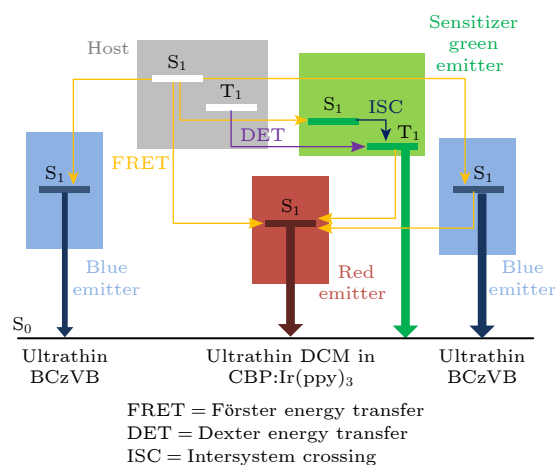
¹⁾ (School of Materials Science & Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

²⁾ (School of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(Received 13 September 2024; revised manuscript received 20 November 2024)

Abstract

Although phosphorescent organic light-emitting devices (OLEDs) can have an internal quantum efficiency (IQE) of 100%, the IQE usually decays at high current densities due to triplet-triplet annihilation. Phosphor-sensitized fluorescence can realize the energy transfer between phosphorescent emitter and fluorescent emitter, and can be used to suppress the efficiency fluctuations and adjust the color of the device. With this in mind, white light emission including different colors of phosphorescent emitter and fluorescent emitter can be expected. Herein, phosphor-sensitized fluorescent white OLEDs are fabricated by combining ultra-thin layer insertion and doping, in which laser dyes DCM (4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethyl-aminostyryl)-4H-pyran), iridium complexes Ir(ppy)₃ (tris(2-phenylpyridine)iridium), and biphenyl ethylene derivatives BCzVB (1,4-bis[2-(3-N-ethylcarbazoyl)vinyl]benzene) are used as red, green and blue emitters, respectively. By adjusting the doping concentration of Ir(ppy)₃ phosphorescent green emitter in CBP (4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl) host, with ultra-thin layers of BCzVB fluorescent blue emitter on both sides of CBP:Ir(ppy)₃ doping system and with ultra-thin layer of DCM fluorescent red emitter inserting in CBP:Ir(ppy)₃ layer, the three colors can be balanced. White emissions are obtained in the device, the highest external quantum efficiency is 2.5% (current efficiency of 5.1 cd/A), the maximum brightness is 12400 cd/m², and Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) co-ordinates can reach the ideal white light equilibrium point (0.33, 0.33) at a current density of 1 mA/cm². The acquisition of white light is attributed to the appropriate doping ratio of Ir(ppy)₃ and the position of DCM, which effectively balances the emission ratio of three primary colors: red, green, and blue. The results indicate that the partially energy transfer of triplet excitons to singlet excitons by phosphor-sensitized fluorescence scheme can be used to realize high-efficiency white organic electroluminescent devices, thereby reducing energy consumption and providing more room for promoting OLED applications.



Keywords: organic light-emitting devices, phosphor-sensitized fluorescence, ultrathin layer, laser dyes

PACS: 81.05.Fb, 78.47.da, 34.50.Ez

DOI: 10.7498/aps.74.20241294

CSTR: 32037.14.aps.74.20241294

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11964016).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: youzhiwu@163.com

磷光敏化荧光白色有机电致发光器件

邹文静 赵玉康 吴有智 张材荣

White organic light-emitting devices based on phosphor-sensitized fluorescence

ZOU Wenjing ZHAO Yukang WU Youzhi ZHANG Cairong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 028101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241294

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241294>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 掺杂聚芴的有机电致发光器件

Research on $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ doped polyfluorene organic light-emitting devices

物理学报. 2021, 70(7): 077202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201444>

低效率滚降、发光颜色稳定的磷光白色有机电致发光器件

Highly efficient all-phosphorescent white organic light-emitting diodes with low efficiency roll-off and stable-color by managing triplet excitons in emissive layer

物理学报. 2020, 69(4): 047202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191594>

微腔效应对顶发射串联蓝光有机电致发光器件性能的影响

Influence of microcavity effect on the performance of top emission tandem blue organic light emitting devices

物理学报. 2020, 69(9): 096104 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191576>

基于BCPO发光材料近紫外有机发光二极管的电致发光效率与稳定性

Electroluminescence efficiency and stability of near ultraviolet organic light-emitting diodes based on BCPO luminous materials

物理学报. 2024, 73(4): 047801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231301>

蓝色荧光有机发光二极管中的激子-电荷相互作用

Exciton-polaron interaction in blue fluorescent organic light-emitting diodes

物理学报. 2020, 69(16): 167101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191930>

激基复合物有机发光二极管中系间窜越和反向系间窜越过程的非单调电流依赖关系

Non-monotonic current dependence of intersystem crossing and reverse intersystem crossing processes in exciplex-based organic light-emitting diodes

物理学报. 2023, 72(16): 167201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230765>