

蓝光激基复合物有机发光材料的研究进展

龚河旗, 李智, 张金成, 刘辉, 郭强, 李杰

成都信息工程大学 四川成都

【摘要】近年来, 基于激基复合物的有机发光材料广泛应用于有机发光二极管 (OLED), 受到学术界和产业界越来越多的关注, 尤其是具有热活性延迟荧光 (TADF) 特性的激基复合物有机发光材料。由于激基复合物的最低激发单重态 (S_1) 和最低激发三重态 (T_1) 之间的能级差 (ΔE_{ST}) 小, T_1 激子可以通过反向系间窜越 (RISC) 转变为 S_1 激子, 然后辐射出光子, 实现 TADF 发射。激基复合物通常是偏空穴传输性质的给体 (D) 材料和偏电子传输性质的受体 (A) 材料之间的物理混合。在光致发光和电致发光过程中, 激基复合物可以通过 D-A 之间的电荷转移 (CT), 增强发光效率从而提高器件的发光性能。目前, 越来越多的激基复合物有机发光材料被应用于 OLED, 其中发展较快的是绿光和红光激基复合物, 而蓝光激基复合物发展缓慢。这主要是因为蓝光激基复合物还存在一些亟待解决的缺陷, 例如稳定性较差、器件寿命较短以及发光效率较低。本文对蓝光激基复合物有机发光材料的发光原理、设计原则以及最新进展进行了简要综述, 并对其未来发展作出展望。

【关键词】激基复合物; 有机发光材料; 延迟荧光; 反向系间窜越

Research progress of blue exciplex-based organic light-emitting materials

Heqi Gong, Zhi Li, Jincheng Zhang, Hui Liu, Qiang Guo, Jie Li

Chengdu University of Information Technology, Chengdu, Sichuan, China

【Abstract】 Exciplex-based organic light-emitting materials have received much attention over recent years, especially exciplexes with thermally activated delayed fluorescence (TADF) properties. The energy difference (ΔE_{ST}) of an exciplex between the lowest excited singlet state (S_1) and the lowest excited triplet state (T_1) is usually small. Triplet excitons can be converted to be singlet excitons through reverse intersystem crossing (RISC), and then radiate photons to achieve TADF. An exciplex is a physical mixture between a donor (D) with hole transport properties and an acceptor (A) with electron transport characteristics. In the processes of photoluminescence and electroluminescence, exciplexes can enhance the luminescence efficiencies and subsequently improve the device performance by means of D-A charge transfer (CT). At present, more and more exciplex-based organic light-emitting materials are applied to organic light-emitting diodes (OLEDs). Thereinto, a number of green and red exciplexes are developed, while blue exciplexes are relatively few. This is mainly because there are still some defects to be solved in blue exciplexes, such as poor stability, short device lifetime and low luminous efficiency. In this paper, the luminescence principle, design principle and the latest progress of blue exciplex-based organic luminescent materials are briefly reviewed, and their future development is prospected.

【Keywords】 Exciplex; Organic light-emitting material; Delayed fluorescence; Reverse intersystem crossing

1 有机发光材料概述

1987年, C. W. Tang和 S. A. Vanslyke等人首次在 Appl. Phys. Lett. 上报了结构简单且高效的有机发光二极管 (OLED)^[1]。在高真空条件下, 用

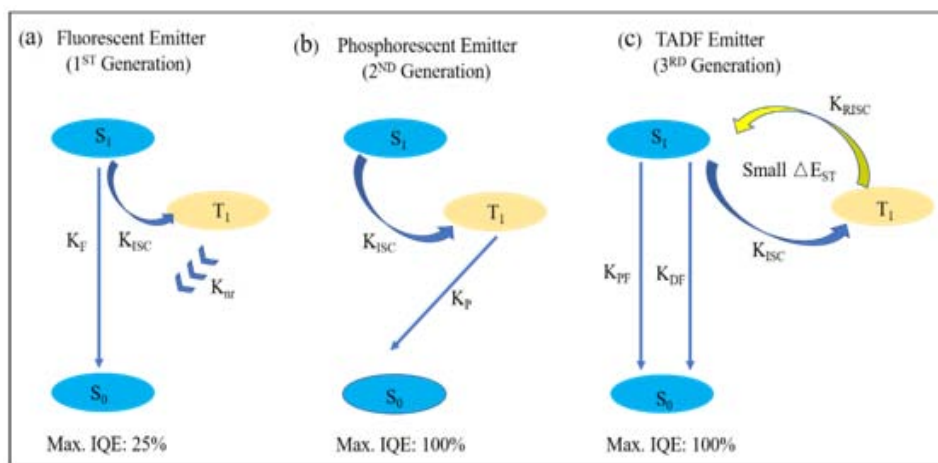
薄膜蒸镀的方法制备了双层结构的绿光 OLED, 以 N, N'-二苯基 N, N'-二 (3-甲基苯基) -1, 1'-联苯-4, 4'-二胺 (TPD) 作为器件的空穴传输材料, 三 (8-羟基喹啉) 铝 (Alq₃) 作为器件的电子传输材料及

发光材料, Mg、Ag 合金作为器件的阴极, 制备的 OLED 在不到 10 V 的驱动电压下, 最大亮度达到了 1000 cd m^{-2} , 最大外量子效率(EQE_{max})达到 1%, 极大提高了电致发光器件的发光性能。这一研究成果迅速引发世界各国对于有机发光材料与器件的研究。OLED 主要是由阳极、空穴传输层 (HTL)、发光层 (EML)、电子传输层 (ETL) 和阴极等组成^[2-4], 电子和空穴分别由阴极和阳极注入, 并分别通过最低未占据分子轨道 (LUMO) 和最高占据分子轨道 (HOMO) 向有机层传输, 在发光层中电子和空穴在库仑力的作用复合, 形成激子并发射出光子。根据自旋统计理论, 单重态激子和三重态激子的比例是 1:3。如图 1a 所示, 基于激子从最低激发单重态 (S_1) 跃迁到基态 (S_0) 发光的材料称为传统荧光材料^[5-6]。传统荧光 OLED 的最大内量子效率 (IQE) 是 25%, 遵循朗伯发光模式的荧光 OLED 的耦合效率约为 20%, 所以传统荧光 OLED 的 EQE_{max} 只有 5%, 还远远达不到商业化的要求。

1998 年, 美国普林斯顿大学的 S. R. Forrest 等人将高效率的有机磷光客体材料掺杂到主体材料中, 利用主客体掺杂技术制备了世界上第一个磷光 OLED (PhOLED)^[7], 突破了传统荧光 OLED 最大 IQE 低于 25% 的限制, 理论上 PhOLED 的 IQE 可达

到 100%。如图 1b 所示, 有机磷光材料是基于激子从 T_1 跃迁到 S_0 发光的材料^[8-9]。与传统荧光 OLED 相比, PhOLED 具有相对较低的驱动电压、显著的斯托克斯位移、易调节的发光颜色和较高的 EQE 等优异的光物理性质^[10-13]。但是, 由于 PhOLED 通常会使用贵金属材料, 导致其成本较高, 且易污染环境, 不利于大面积工业化生产。此外, 有机磷光材料的激子寿命较长, 三重态激子容易聚集, 会发生三重态-三重态激子湮灭 (TTA), 降低 PhOLED 的发光效率, 特别是蓝光 PhOLED 的发光效率普遍偏低, 器件寿命也较短。

2009 年, C. Adachi 等人在 Adv. Mater. 上发表了 IQE 达到 100% 的分子内热活性延迟荧光 (TADF) 材料^[14], 其发光原理如图 1c 所示。TADF 材料的 HOMO 轨道和 LUMO 轨道的电子云重叠较小, 使得 S_1 与 T_1 能级非常接近, 当 S_1 与 T_1 的能级差 (ΔE_{ST}) 小于室温能时, T_1 激子被热活性而通过反向系间窜越 (RISC) 变为 S_1 激子, S_1 激子再通过辐射跃迁回到 S_0 。分子内 TADF 材料一般要将给体基团和受体基团设计在同一个分子上, 并且保证材料的 HOMO 轨道和 LUMO 轨道有很小的电子云重叠, 因此对材料的设计提出了很高的要求^[15]。



(a) 传统荧光材料; (b) 磷光材料; (c) TADF 材料。(K_f: 荧光速率常数; K_p: 磷光速率常数; K_{pf}: 瞬时荧光速率常数; K_{df}: 延迟荧光速率常数; K_{isc}: 系间窜越速率常数; K_{risc}: 反向系间窜越速率常数; K_n: 非辐射速率常数)

图 1 有机发光材料的发光原理。

2012 年, C. Adachi 等人将 4, 4', 4'-三 (N-3-甲基苯基-N-苯基氨基) 三苯胺 (m-MTDATA) 作为给体材料, 三 (2, 4, 6-三甲基-3- (3-吡啶基) 苯基) 硼烷 (3TPYMB) 作为受体材料, 以 1:1 摩

尔比共混形成发光层, 制备了具有分子间 TADF 特性的 OLED, 其 EQE_{max} 高达 5.4%, 打破了传统荧光 OLED 外量子效率 5% 的极限^[16]。从 2012 年起, 基于激基复合物 TADF 特性的 OLED 研究取得不断

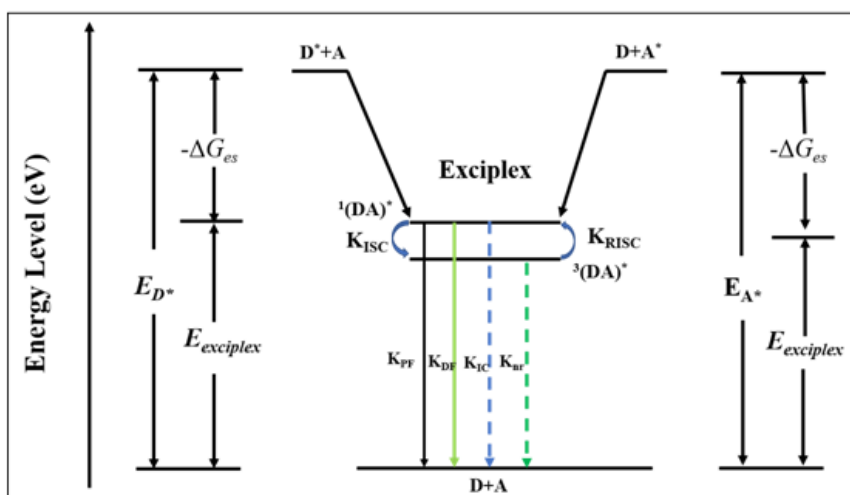
进展。在同年, C. Adachi 等人又利用 m-MTDATA 和 2, 8-双(二苯基磷酰基)二苯并[b, d]噻吩(PPT) 分别作为给体和受体制备了更高发光效率的 OLED, 其最大功率效率 (PE_{max}) 达到 47 lm W^{-1} , EQE_{max} 达到 10.0%^[17]。在随后的十年间, 激基复合物有机发光材料层出不穷, 但发展的较快的是绿光和红光激基复合物, 而蓝光激基复合物则发展较慢, 主要是因为蓝光激基复合物的形成需要较高的禁带宽度, 即空穴传输材料的 HOMO 和电子传输材料的 LUMO 之间的能隙 (E_g) 要足够大。但是, 即使是发光峰值位于 495 nm 的天蓝光也对应 2.5 eV 以上的禁带宽度。然而, 空穴传输材料的 HOMO 通常在 5.5 eV 左右, 电子传输材料的 LUMO 一般为 3.0 eV 左右, 这限制了蓝光激基复合物的形成, 所以蓝光激基复合物相较于红光和绿光激基复合物少很多。

1931 年, 国际照明委员会发布了色品图^[18]。当发光材料的色坐标 (CIE) 位于色品图左下角蓝色区域时, 称之为蓝光材料^[19-20]。后来, 考虑到固态发光技术和全彩色显示, 美国电视委员会 (NTSC) 和欧洲广播联盟 (EBU) 分别对标准蓝光作出了定义。NTSC 将标准蓝光材料的 CIE 值限定为 $x+y < 0.30$, 将深蓝光材料的 CIE 值限定为 $y < 0.08$; 而 EBU 则规定深蓝光材料的 CIE 值为 $y < 0.06$ 。因此, 想要获得深蓝光材料意味着需要一个十分宽的 HOMO 轨道和 LUMO 轨道的能隙 ($E_g > 3.0 \text{ eV}$), 而宽能隙必

然会对材料的设计提出一定的要求, 并且空穴和电子分别从阳极和阴极注入到有机层也会变得十分困难。同时, 相较于绿光和红光激基复合物, 基于蓝光激基复合物的 OLED 通常表现出更差的电致发光性能, 例如, 更短的器件寿命、更差的色纯度以及更低的器件效率^[21]。但是, 性能优异的固态发光技术和全彩色显示不但需要蓝光器件具有高发光效率及长寿命, 还需要具有合适的发光波长。因此, 合成 CIE 色坐标为 (0.10, <0.10)、发光寿命大于 10000 h 以及高发光效率的蓝光激基复合物材料, 对于固态发光技术和全彩色显示的进一步发展具有十分重要的意义。

2 激基复合物的发光原理

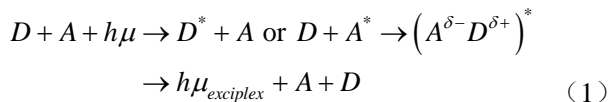
分子的发光过程通常以一个分子为单位进行, 而当有两个分子共同参与到能量的吸收和跃迁过程时, 这两个分子会组成一个新的复合体。若新的复合体是由两个相同的分子组成, 则被称为激基缔合物; 若新的复合体是由两个不同的分子组成, 则被称为激基复合物^[22-24]。激基复合物本质上是一种分子间的电荷转移 (CT), 这种电荷转移在基态下并不能发生, 而当其中一个分子被激发后就会通过碰撞复合表现出来, 激基复合物会通过辐射跃迁回到基态。激基复合物的形成和跃迁过程如图 2 所示, 当受体或给体材料吸收能量被激发后, 通过分子间的 CT 作用形成激基复合物 (DA)*, 最后激基复合物通过辐射跃迁回到基态并辐射出光子^[25-29]。



(E_{D^*} 和 E_{A^*} : 分别是给体和受体的激子能量; $-\Delta G_{es}$: 激基复合物的吉布斯能量; $E_{exciplex}$: 激基复合物的激子能量; KISC: 系间窜越; KRISC: 反向系间窜越; KPF: 瞬时荧光; KDF: 延迟荧光; KIC: 内转换; Knr: 三重态激子从 T1 到 S0 的非辐射跃过程。)

图 2 激基复合物的形成过程和发光机制的电子能量图。

激基复合物的形成可以用公式 (1) 来表示:



如图 2 所示, 吉布斯能量 (ΔG_{es}) 是激基复合物形成的直接驱动力。因此, 这是评价激基复合物形成的重要参数, 可用于指导激基复合物的设计和选择适当的给体和受体材料。根据修正的 *Rehm-Weller* 方程, 吉布斯能量在激基复合物的形成可以用激子能量 (E_{A^*} 或 E_{D^*}) 和激基复合物能量 ($E_{exciplex}$) 表示:

$$-\Delta G_{es} = E_{exciton} (E_{A^*} \text{ or } E_{D^*}) - E_{exciplex} \quad (2)$$

$E_{exciton}$ 是给体或受体材料的激子能量, $E_{exciplex}$ 是激基复合物的激子能量, 由于激基复合物的电子态在给体和受体材料之间表现出分子间的 CT 特征, 因此, $E_{exciplex}$ 与给体的 HOMO 轨道和受体的 LUMO 轨道之间的能量差密切相关。它可以被公式 (3) 表示, 揭示了 $E_{exciplex}$ 和分子的氧化还原电位的线性关系。

$$E_{exciplex} = e(E_{OX,D} - E_{red,A}) + Constant \quad (3)$$

其中 $E_{OX,D}$ 和 $E_{red,A}$ 分别是给体和受体材料的电化学能级, 根据文献可知, 该方程中的常数在 0 到 0.20 eV 范围内, 结合公式 (2) 和公式 (3), 可以得到:

$$-\Delta G_{es} = E_{exciton} (E_{A^*} \text{ or } E_{D^*}) - (eE_{OX,D} - eE_{red,A}) + Constant \quad (4)$$

$E_{exciton}$ 是给体材料的 HOMO 和受体材料的 LUMO 能级之差, 也可以从它的氧化还原电位来近似估计。激基复合物形成的驱动力与分子的氧化还原电位的关系可以用公式 (5) 来表示:

$$\begin{aligned} -\Delta G_{es} &= e(E_{red,A} - E_{red,D}) - Constant \quad \text{for } E_{D^*} \\ -\Delta G_{es} &= e(E_{OX,A} - E_{OX,D}) - Constant \quad \text{for } E_{A^*} \end{aligned} \quad (5)$$

公式 (5) 指出了 ΔG_{es} 与分子的氧化还原电位的关系可以通过电化学的方法测量得到。激基复合物形成的最佳条件是 $-\Delta G_{es} > 0.57$ eV; 当 $-\Delta G_{es}$ 是 0.28 eV 和 0.57 eV 之间时会形成部分激基复合物。通常

来说, 高于 0.45 eV 的 $-\Delta G_{es}$ 值是形成激基复合物的参考值。

3 蓝光激基复合物的研究进展

2012 年, 在 C. Adachi 等人报道了激基复合物 TADF 现象以后。2013 年, V. Jankus 等人报道了一种深蓝光激基复合物 TADF 现象^[30]。给体材料选择的是 NPB (N, N'-二苯基-N, N'- (1-萘基) -1, 1'-联苯-4, 4'-二胺), 受体材料选择的是 TPBi (1, 3, 5-三 (1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基) 苯), 给体和受体材料的分子结构如图 3 所示, 激基复合物 NPB:TPBi 在摩尔比是 1:1 的光致发光波长是 450 nm, 以 NPB:TPBi 掺杂薄膜作为发光层的 OLED 的 EQEmax 达到了 2.7%。作者探究了蓝光激基复合物的发光机理, 发现 NPB 的三重态激子对于 OLED 发光起着重要作用。通过对电致发光 (EL) 光谱和光致发光 (PL) 光谱的分析, 作者推断出电子和空穴通过直接注入到激基复合物的方式在发光层进行了重组, 并且在 NPB 上形成了三重态激子, 以此产生了低开启电压 (V_{on}) 下的蓝光发射。

2013 年, K. H. Kim 等人报道一项关于 TCTA (4, 4', 4'-三 (咪唑-9-基) 三苯胺) 和 B3PYMPM (双-4, 6- (3, 5-二-3-吡啶基苯基) -2-甲基咪唑) 之间形成激基复合物的研究^[31], 他们提出可以在极低的温度下获得几乎 100% 的激基复合物光致发光量子产率 (PLQY)。其给体和受体材料的分子结构如图 3 所示。TCTA:B3PYMPM 掺杂薄膜的光致发光波长是 500 nm。作者设计了如下的器件结构: ITO/ TAPC (30 nm) /TCTA (10 nm) /TCTA: B3PYMPM (30 nm) /B3PYMPM (20-40 nm) /LiF (1 nm) /Al (100 nm)。TCTA:B3PYMPM 激基复合物的 PLQY 从室温下的 36% 提高到 35 K 下的几乎 100%, OLED 的 EQE 在 195 K 下从 3.1% 提高到 10%。10% 的 EQEmax 是激基复合物所获得的最高值, 该研究表明, 激基复合物中大部分的三重态激子可以转换为单重态激子。并且随着延迟荧光时间的增加, 时间分辨 PL 光谱向长波长移动, 表明激基复合物的能级具有广泛的分布, 这源于形成激基复合物的两个分子之间不同的几何排列。

2014 年, W. Hung 等人报道了一种高效率的蓝光激基复合物 TADF 现象^[32]。作者设计并合成了一

种新材料 PO-T2T (2, 4, 6-三-3-(二苯基膦氧基)苯基-1, 3, 5-三唑), 该材料是一种受体材料, 其 LUMO 值是 2.83 eV, HOMO 值是 6.83 eV, 深的 HOMO 轨道有利于将空穴限制在发光层, 提高器件的发光效率, mCP (9, 9'-(1, 3-苯基)二-9H-咪唑) 做的是给体材料, 给体和受体材料的分子结构如图 3 所示。作者设计了如下的器件结构: ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/TAPC (20 nm)/mCP (15 nm)/50 mol% mCP:PO-T2T (20 nm)/PO-T2T (45 nm)/LiQ (0.5 nm)/Al, OLED 的最大亮度是 24600 cd m⁻², 最大电流效率 (CE) 是 15.5 cd A⁻¹, EQEmax 是 8.0%。8.0% 的 EQEmax 是高于传统荧光 OLED 的最大值 (5%), 并且优于此前文献中报道的最佳蓝光激基复合物热活性延迟荧光 OLED 的 EQEmax。作者研究了该器件的发光机理, 发现高效率的激基复合物不仅归因于空穴和电子的平衡传输, 同时, mCP 和 PO-T2T 混合过后增强了分子间的有效接触, 也有利于提高 OLED 的发光效率。

2015 年, T. Zhang 等人以 mCBP (3,3-二(咪唑基)联苯) 作为给体材料、PO-T2T 作为受体材料制备了高效率的蓝光激基复合物 TADF 材料^[33]。给体和受体材料的分子结构如图 3 所示。mCBP:PO-T2T 激基复合物的光致发光波长是 473 nm, 其 50 mol% mCBP:PO-T2T 掺杂薄膜的 PLQY 高达 34 ± 4%。作者设计了如下的器件结构: ITO/MoO₃ (3 nm)/mCBP (20 nm)/mCBP:PO-T2T (20 nm)/PO-T2T (40 nm)/LiF (0.8 nm)/Al, 其中 mCBP 既是给体材料又是空穴传输材料, PO-T2T 既是受体材料又是电子传输材料, 这样设计有利于降低空穴和电子注入到发光层的势垒, 提高 OLED 的发光效率。最终, 优化后的蓝光 OLED 的 CIE 坐标是 (0.17, 0.23), EQEmax 是 7.66%, CEmax 是 15.08 cd A⁻¹, PEmax 是 17.78 lm W⁻¹。

2015 年, C. S. Oh 等人以 TCTA 和 CzTrz ((3'-(4, 6-二苯基-1, 3, 5-三嗪-2-基)-(1, 1'-联苯)-3-基)-9-咪唑) 分别作为给体和受体材料研究了蓝光激基复合物的 TADF 特性^[34]。给体和受体材料的分子结构如图 3 所示。TCTA:CzTrz 掺杂薄膜的光致发光波长是 490 nm, 其激基复合物的 PLQY 高达 55%, 作者设计了如下的器件结构: ITO (120 nm)/PEDOT (60 nm)/TAPC (30 nm)/TCTA:CzTrz

(25 nm)/TSPO1 (5 nm)/TPBi (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (200 nm)。最终, 优化后的蓝光 OLED 表现出良好的发光性能, CIE 坐标为 (0.27, 0.53), EQEmax 高达 12.62%, 在亮度为 500 cd m⁻² 时, 也能保持 11.05% 的 EQEmax, 有较低的效率滚降 (Roll-off), PEmax 高达 27.48 lm W⁻¹。作者分析了 OLED 高 EQE 的原因, 发现了设计的受体材料 CzTrz 是一种供体-受体型受体材料, 通过 CT 特性促进了激基复合物的形成, 提高了激基复合物的 PLQY, 实现了高发光效率的蓝光激基复合物。

2015 年, Z. Chen 等人报道了一种高效率蓝光激基复合物 TADF 现象^[35]。作者同样是设计并合成了一种新材料 TPAPB ((4-二甲基硼基)苯基三苯胺), 该材料是一种给体材料, 其 LUMO 值是 2.35 eV, HOMO 值是 5.36 eV, 浅的 LUMO 轨道有利于将电子限制在发光层中, 提高器件的发光效率, TPBi 做的是受体材料, 给体和受体材料的分子结构如图 3 所示。50 mol% TPAPB:TPBi 掺杂薄膜的光致发光波长是 471 nm, PLQY 高达 44.1%, 作者设计了如下的器件结构: ITO/TPAPB (30 nm)/50 mol% TPAPB:TPBi (30 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (1 nm)/Al。OLED 的 PEmax 是 7.2 ± 0.5 lm W⁻¹, EQEmax 是 7.0 ± 0.4%。作者认为如此高的 EQE 主要是因为 TPAPB:TPBi 掺杂薄膜高的 PLQY, 以及 TPAPB 与 TPBi 形成激基复合物后, 通过拓宽激子的复合区域, 增加空穴和电子的传输平衡, 提高了器件的发光效率。

2018 年, C. Adachi 等人合成了一种新型螺型四配位硼衍生物 (BFPD) 作为受体材料, 并研究了与不同的给体材料组合后形成的激基复合物, 以了解激基复合物的激发态动力学原理^[36]。在一系列激基复合物中, TAPC:BFPD 掺杂薄膜的光致发光波长是 490 nm, 其给体和受体材料的分子结构如图 3 所示, 并且与其他 D:A 型激基复合物发光器件相比, 表现出 60% 的高 PLQY, 这不仅归因于适当的 D:A 分子组合提供了自由基对的紧密结合, 也表明三重态激子的贡献与激基复合物的单重电荷转移激发态 (¹CT) 和三重电荷转移激发态 (³CT) 以及给体和受体的三重局域激发态 (³LE) 的相对能量排序密切相关。蓝光 OLED 的器件结构是: ITO/TAPC (40 nm)/50 mol% BFPD:TAPC (20 nm)/BFPD (5 nm)

/TmPyPB (35 nm) /LiF/Al。50 mol% BFPD:TAPC 掺杂薄膜作为发光层的 OLED 表现出良好的发光性能。 V_{on} 是 4.8 V, CE_{max} 是 32.5 cd A^{-1} , EQE_{max} 高达 10.5%。如此高的 EQE, 主要是因为当激基复合物的 3CT 和 3LE 对齐时, 可以实现有效的 TADF 过程, 从而允许 3LE 参与到 RISC 过程, 从而提高激基复合物的发光效率。

2018 年, D. Feng 等人报道了一种基于界面蓝光激基复合物的 TADF 现象^[37]。空穴传输材料选择的是 CDBP (4, 4'-双(9-咔唑基)-2, 2'-二甲基联苯), 电子传输材料选择的是 PO-T2T, 其给体和受体材料的分子结构如图 3 所示。在外加电场的作用下, 空穴和电子分别从阳极和阴极注入, 并传输到 CDBP/PO-T2T 界面, 在 CDBP 和 PO-T2T 界面上形成蓝光激基复合物。基于界面的 OLED 的结构是: ITO/MoO₃ (1 nm) /TAPC (30 nm) /CDBP (20 nm) /PO-T2T (10 nm) /Bphen (45 nm) /LiF (1 nm) /Al。OLED 的 EL 光谱的发光波长是 490 nm, 相比于其 PL 光谱, EL 光谱的发光波长略有红移, 作者推测这是由于光致发光和电致发光的机理不同所导致。基于界面激基复合物的 OLED 的 CE_{max} 是 18.9 cd A^{-1} , EQE_{max} 是 9.6%。作者从器件的结构上分析了其发光机理, 发现在 CDBP 和 PO-T2T 的空穴界面的能级差是 1.15 eV, 电子界面的能级差是 0.84 eV, 由于高的空穴界面和电子界面的能级差, 导致了电子和空穴很难越过这两个界面, 于是就会在 CDBP 和 PO-T2T 界面上不断的积累并形成界面激基复合物。

2019 年, M. Chapran 等人报道了 PO-T2T 作为受体材料与不同的给体材料共混的激基复合物的研究^[38]。给体和受体材料的分子结构如图 3 所示, CzSi:PO-T2T 掺杂薄膜的光致发光波长是 462 nm, mCP:PO-T2T 掺杂薄膜的光致发光波长是 450 nm, mCPPO1:PO-T2T 掺杂薄膜的光致发光波长是 450 nm, 三种掺杂薄膜均是蓝光激基复合物的发射。作者设计了如下的器件结构: A1: ITO/NPB (10 nm) /TCTA (10 nm) /CzSi (5 nm) /CzSi:PO-T2T (20 nm) /PO-T2T (50 nm) /LiF (1 nm) /Al (100 nm); A2: ITO/NPB (10 nm) /TCTA (10 nm) /mCP (5 nm) /mCP:PO-T2T (20 nm) /PO-T2T (50 nm) /LiF (1 nm) /Al (100 nm); A3: ITO/NPB (30 nm) /TCTA (10 nm) /mCPPO1 (5 nm) /mCPPO1:PO-T2T (20 nm)

/PO-T2T (50 nm) /LiF (1 nm) /Al (100 nm)。优化后的蓝光 OLED 表现出良好的发光性能, A1 的 V_{on} 是 3.0V, EQE_{max} 是 6.1%, CE_{max} 是 8.9 cd A^{-1} , PE_{max} 是 7.0 lm W^{-1} 。A2 的 V_{on} 是 3.0V, EQE_{max} 是 16.0%, CE_{max} 是 27.0 cd A^{-1} , PE_{max} 是 26.4 lm W^{-1} 。A3 的 V_{on} 是 3.0 V, EQE_{max} 是 6.5%, CE_{max} 是 9.4 cd A^{-1} , PE_{max} 是 8.0 lm W^{-1} 。三种蓝光激基复合物具有不同的发光特性, 但是相比较而言, A2 的 EQE、CE、PE 是优于 A1 和 A3。

2020 年, T. B. Nguyen 以 TrisPCz 和 BCz-TRZ 分别作为给体和受体材料研究了蓝光激基复合物的发光特性^[39]。其中 BCz-TRZ 是一种具有 TADF 特性的受体材料, 给体和受体材料的分子结构如图 3 所示, TrisPCz:BCz-TRZ 掺杂薄膜的光致发光波长是 499 nm, 其 PLQY 高达 50%。作者设计了如下的器件结构: ITO(100 nm) / HAT-CN(10 nm) /Tris-PCz (30 nm) /TrisPCz:BCz-TRZ (30 nm) /SF3-TRZ (10 nm) /50 mol% Liq:SF3-TRZ (20 nm) /Liq (2 nm) /Al (100 nm)。最终, 优化后的蓝光 OLED 的 V_{on} 是 3.2 V, EQE_{max} 是 11.9%, CE_{max} 是 33.6 cd A^{-1} , PE_{max} 是 33.0 lm W^{-1} 。作者认为如此高的 EQE 主要是因为 BCz-TRZ 本身是一种 TADF 型受体材料, 具有分子内的 RISC 过程, 同时与 TrisPCz 形成 TrisPCz:BCz-TRZ 激基复合物, 激基复合物具有分子间的 RISC 过程, 双重的 RISC 过程有利于三重态激子通过上转换变成单重态激子, 提高了单重态激子的利用率。

2020 年, S. K. Jeon 等人以 DMAC-DPS (10, 10'- (4, 4'-磺酰基双(4, 1-亚苯基)) 双 9, 9-二甲基-9, 10-二氢吡啶) 和 PO-T2T 分别作为给体和受体材料研究了其激基复合物的发光特性^[40]。给体和受体材料的分子结构如图 3 所示。作者提出了一种在 TADF 激基复合物中分散基质, 来提高 OLED 的 EQE 的新方法。DMAC-DPS:PO-T2T 掺杂薄膜的光致发光波长是 480 nm。发光层结构由 TADF 材料和 n 型材料的混合物组成, n 型材料与 TADF 材料可以产生激基复合物, 并且 n 型材料的含量保持在 10 wt% 以下, 使激基复合物分散在 TADF 基质材料中。作者设计了如下的器件结构: ITO/PEDOT:PSS (60 nm) /TAPC (10 nm) /SiCz (20 nm) /DMAC-DPS:PO-T2T/DPEPO (5 nm) /TPBi (20 nm)

/LiF (1 nm) /Al (200 nm)。结果, 基于蓝光激基复合物的 OLED 在 n 型材料含量为 1wt% 时表现出 15.3% 的高 EQE。

2021 年, J. Li 等人研究了以 mCP 作为给体材料、HAP-3FDPA (2, 5, 8-三(二(4-氟苯基)胺)-1, 3, 4, 6, 7, 9, 9b-氮杂菲) 作为受体材料的 TADF 现象^[41]。作者设计并制备了一种新材料 HAP-3FDPA, 该材料的 HOMO 值是 6.1eV, LUMO 值是 2.9 eV。深的 HOMO 轨道有利于将空穴限制在发光层, 提高 OLED 的发光效率, 8 wt% HAP-3FDPA:

mCP 激基复合物显示出 433 nm 的深蓝光发射和 5 3.2% 的高 PLQY, 作者设计了如下的器件结构: IT O/ α -NPD (30 nm) /TCTA (20 nm) /CzSi (10 nm) / 8 wt% HAP-3FDPA:mCP (20 nm) /DPEPO (10 nm) /TPBi (30 nm) /LiF (1 nm) /Al (100 nm)。受益于 HAP-3FDPA 和 mCP 之间相对刚性和平面的分子骨架以及强电荷转移特性, 采用 8 wt% HAP-3FDPA:mCP 激基复合物的 OLED 表现出深蓝光发射, CIE 坐标为 (0.16, 0.12) 和 10.2% 的相当高的 EQEmax 以及在高亮度下较低的 Roll-off。

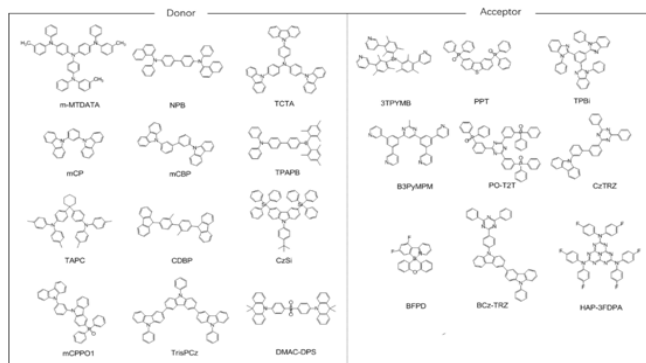


图 3 蓝光激基复合物的给体 (Donor) 和受体 (Acceptor) 的分子结构

表 1 蓝光激基复合物及其 OLED 的光物理性质

激基复合物	λ_{FL}^a [nm]	V_{on}^b [V]	EQE_{max}^c [%]	CE_{max}^d [cdA ⁻¹]	PE_{max}^e [lmW ⁻¹]	CIE ^f (x,y)	参考文献
NPB:TPBi	450	2.5	2.7	2.8	2.6	(0.15,0.13)	Ref.[30]
TCTA:B3PyMPM	500	2.8	10.0	--	--	--	Ref.[31]
mCP:PO-T2T	471	2.0	8	15.5	18.4	(0.17,0.23)	Ref.[32]
mCBP:PO-T2T	473	--	7.66	15.08	17.78	(0.17,0.23)	Ref.[33]
TCTA:CzTrz	490	--	12.6	--	27.5	(0.27,0.53)	Ref.[34]
TPABi:TPBi	471	3.2	7.0±0.4	9.1±0.7	7.2±0.5	(0.14,0.18)	Ref.[35]
TAPC:BFPD	490	4.8	10.5	32.5	--	--	Ref.[36]
CDBP:PO-T2T	482	--	9.6	18.9	14.9	(0.18,0.30)	Ref.[37]
CzSi:PO-T2T	462	3.0	6.1	8.9	7.0	(0.16,0.21)	Ref.[38]
mCP:PO-T2T	450	3.0	16.0	27.0	26.4	(0.16,0.28)	Ref.[38]
mCPPO1:PO-T2T	450	3.0	6.5	9.4	8.0	(0.18,0.29)	Ref.[38]
TrisPCz:BCz-TRZ	499	3.2	11.9	33.6	33.0	(0.26,0.50)	Ref.[39]
DMAC-DPS:PO-T2T	480	4.0	15.3	22.0	--	(0.20,0.41)	Ref.[40]
mCP:HAP-3FDPA	433	4.0	10.2	--	--	(0.16,0.12)	Ref.[41]

a) λ_{FL} : 激基复合物在薄膜状态下的最大光致发光波长; b) V_{on} : OLED 在亮度为 1 cd m⁻² 时的开启电压; c) EQE_{max} : OLED 的最大外量子效率; d) CE_{max} : OLED 的最大电流效率; e) PE_{max} : OLED 的最大功率效率; f) CIE: 色坐标值。

4 总结与展望

综上所述, 激基复合物 TADF 材料由于具有小的最低激发单重态和三重态能级差, 最低激发三重态激子可以通过吸收环境热量 RISC 回到最低激发单重态, 最低激发单重态激子通过辐射跃迁发射出光子, 理论上实现 100% 的 IQE。高性能的激基复合物热活性延迟荧光 OLED 解决了以往传统荧光 OLED 效率低以及磷光 OLED 造价高、污染环境、性能不稳定等难题。由于激基复合物 TADF 材料设计的可行性高, 合成方法简单, 造价低廉, 所以说可以用来制备高效率的 OLED。而高效率的蓝光激基复合物 TADF 材料的制备, 对于打破现有的技术瓶颈 (OLED 的发光效率低、色纯度不高以及稳定性差等问题), 实现固态发光以及全彩色显示尤为关键。目前已报道的蓝光激基复合物热活性延迟荧光 OLED 中, 已经实现了高 EQE 的同时, 兼具高色纯度、低 V_{on} 、长使用寿命以及低 Roll-off 等优点。与此同时, 高效率的蓝光激基复合物热活性延迟荧光 OLED 在主体发光、固态发光、白光 OLED 等各个领域均获得了广泛运用。

参考文献

- [1] Tang C W, VanSlyke S. Organic electroluminescent diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] Zhou X, Pfeiffer M, Blochwitz J, et al. Very-low-operating-voltage organic light-emitting diodes using a p-doped amorphous hole injection layer[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(4): 410-412.
- [3] Jabbar G E, Kipplen B, Armstrong N R, et al. Aluminum based cathode structure for enhanced electron injection in electroluminescent organic devices[J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(9): 1185-1187.
- [4] Liu S Q, Li J, Du C L, et al. Evaluation and prediction of color-tunable organic light-emitting diodes based on carrier/exciton adjusting interlayer[J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 107(4): 041109.
- [5] Kim H G, Kim K H, Kim J J, et al. Highly efficient, conventional, fluorescent organic light-emitting diodes with extended lifetime[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(39): 1702159.1-1702159.6.
- [6] Sohn S, Kim M J, Jung S, et al. Molecular orientation of a new anthracene derivative for highly-efficient blue fluorescence OLEDs[J]. *Org Electron*, 2015, 24:234-240.
- [7] Baldo M A, O'Brien D F, You Y J, et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices[J]. *Nature*, 1998, 395(6698):151-154.
- [8] Thompson M E, Lamansky S, Djurovich P, et al. High-efficiency organic electro-phosphorescent devices[J]. *Int Soc Opt Photon*, 2001, 4105:119-124.
- [9] Ha Y, Seo J H, Kim Y K. Toward the saturated red phosphorescence for OLED: new iridium complexes of 2,3-bis(4-fluorophenyl)quinoxaline derivatives[J]. *Synthetic Met*, 2008, 158(13):548-552.
- [10] Ikai M, Tokito S, Sakamoto Y, et al. Highly efficient phosphorescence from organic light-emitting devices with an exciton-block layer[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(2): 156-158.
- [11] Kessler F, Watanabe Y, Sasabe H, et al. High-performance pure blue phosphorescent OLED using a novel bis-heteroleptic iridium(III) complex with fluorinated bipyridyl ligands[J]. *J Mater Chem C*, 2013, 1(6): 1070-1075.
- [12] Flämmich M, Frischeisen J, Setz D S, et al. Oriented phosphorescent emitters boost OLED efficiency[J]. *Org Electron*, 2011, 12(10): 1663-1668.
- [13] Ho C L, Li H, Wong W Y. Red to near-infrared organometallic phosphorescent dyes for OLED applications[J]. *J Organomet Chem*, 2014, 751: 261-285.
- [14] Endo A, Ogasawara M, Takahashi A, et al. Thermally activated delayed fluorescence from Sn⁴⁺-porphyrin complexes and their application to organic light emitting diodes—a novel mechanism for electroluminescence[J]. *Adv Mater*, 2009, 21(47): 4802-4806.
- [15] Woon K L, Yi C L, Pan K C, et al. Intramolecular Dimerization Quenching of Delayed Emission in Asymmetric D-D'-A TADF Emitters[J]. *J Phys Chem C*, 2019, 123(19): 12400-12410.
- [16] Goushi K, Yoshida K, Sato K, et al. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing

- ssing for triplet-to-singlet state conversion[J]. *Nat Photonics*, 2012, 6(4): 253-258.
- [17] Goushi K, Adachi C. Efficient organic light-emitting diodes through up-conversion from triplet to singlet excited states of exciplexes[J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101(2): 023306.
- [18] Hermann C. The international commission on illumination-CIE: what it is and how it works[C]//symposium-international astronomical union. Camb Univ Press, 2001, 196: 60-68.
- [19] Malatong R, Kaiyasuan C, Nalaoh P, et al. Rational design of anthracene-based deep-blue emissive materials for highly efficient deep-blue organic light-emitting diodes with $CIE_y \leq 0.05$ [J]. *Dyes Pigments*, 2021, 184: 108874.
- [20] Wang S, Qiao M, Ye Z, et al. Efficient deep-blue electroluminescence with an external quantum efficiency beyond 10%[J]. *IScience*, 2018, 9: 532-541.
- [21] Zhu M, Yang C. Blue fluorescent emitters: design tactics and applications in organic light-emitting diodes[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(12): 4963-4976.
- [22] Chen D, Wang Z, Wang D, et al. Efficient exciplex organic light-emitting diodes with a bipolar acceptor[J]. *Org Electron*, 2015, 25: 79-84.
- [23] Sarma M, Wong K T. Exciplex: an intermolecular charge-transfer approach for TADF[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2018, 10(23): 19279-19304.
- [24] Bichenkova E V, Sardarian A, Savage H E, et al. An exciplex-based, target-assembled fluorescence system with inherently low background to probe for specific nucleic acid sequences[J]. *Assay Drug Dev Techn*, 2005, 3(1): 39-46.
- [25] Kim H B, Kim J J. Recent progress on exciplex-emitting OLEDs[J]. *J Inform Display*, 2019, 20(3): 105-121.
- [26] Kattnig D R, Rosspeintner A, Grampp G. Magnetic field effects on exciplex-forming systems: the effect on the locally excited fluorophore and its dependence on free energy[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13(8): 3446-3460.
- [27] Gould I R, Farid S, Young R H. Relationship between exciplex fluorescence and electron transfer in radical ion pairs[J]. *J Photochem Photobio A: Chem*, 1992, 65: 133-147.
- [28] Heissenbüttel M C, Marauhn P, Deilmann T, et al. Nature of the excited states of layered systems and molecular excimers: Exciplex states and their dependence on structure[J]. *Phys Rev B*, 2019, 99(3): 035425.
- [29] Zhang M, Zheng C J, Lin H, et al. Thermally activated delayed fluorescence exciplex emitters for high-performance organic light-emitting diodes[J]. *Mater Horiz*, 2021, 8(2): 401-425.
- [30] Jankus V, Chiang C J, Dias F, et al. Deep blue exciplex organic light-emitting diodes with enhanced efficiency; P-type or E-type triplet conversion to singlet excitons?[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(10): 1455-1459.
- [31] Park Y S, Kim K H, Kim J J. Efficient triplet harvesting by fluorescent molecules through exciplexes for high efficiency organic light-emitting diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(15): 66.
- [32] Hung W Y, Fang G C, Lin S W, et al. The first tandem, all-excimer-based WOLED[J]. *Sci Rep*, 2014, 4(1): 1-6.
- [33] Zhang T, Zhao B, Chu B, et al. Simple structured hybrid WOLEDs based on incomplete energy transfer mechanism: from blue exciplex to orange dopant[J]. *Sci Rep*, 2015, 5(1): 1-8.
- [34] Oh C S, Kang Y J, Jeon S K, et al. High efficiency exciplex emitters using donor-acceptor type acceptor material[J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119(39): 22618-22624.
- [35] Chen Z, Liu X K, Zheng C J, et al. High performance exciplex-based fluorescence-phosphorescence white organic light-emitting device with highly simplified structure[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(15): 5206-5211.
- [36] 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]. *Angew Chem*, 2018, 130(38): 12560-12564.
- [37] Feng D, Dong D, Lian L, et al. High efficiency non-doped white organic light-emitting diodes based on blue

- exciplex emission[J]. *Org Electron*, 2018, 56: 216-220.
- [38] Chapran M, Pander P, Vasylieva M, et al. Realizing 20% external quantum efficiency in electroluminescence with efficient thermally activated delayed fluorescence from an exciplex[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2019, 11(14): 13460-13471.
- [39] Nguyen T B, Nakanotani H, Hatakeyama T, et al. The role of reverse intersystem crossing using a TADF-type acceptor molecule on the device stability of exciplex-based organic light-emitting diodes[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(9): 1906614.
- [40] Jeon S K, Lee J Y. Highly efficient exciplex organic light-emitting diodes by exciplex dispersion in the thermally activated delayed fluorescence host[J]. *Org Electron*, 2020, 76: 105477.
- [41] Li J, Gong H, Zhang J, et al. Efficient exciplex-based

deep-blue organic light-emitting diodes employing a bis (4-fluorophenyl) amine-substituted heptazine acceptor [J]. *Molecules*, 2021, 26(18): 5568.

收稿日期: 2022年3月18日

出刊日期: 2022年6月10日

引用本文: 龚河旗, 李智, 张金成, 刘辉, 郭强, 李杰, 蓝光激基复合物有机发光材料的研究进展[J]. *物理科学与技术研究*, 2022, 2(1): 22-31.

DOI: 10.12208/j.pstr.20220004

检索信息: RCCSE 权威核心学术期刊数据库、中国知网 (CNKI Scholar)、万方数据 (WANFANG DATA)、Google Scholar 等数据库收录期刊

版权声明: ©2022 作者与开放获取期刊研究中心 (OAJRC) 所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。 <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS