

新型有机发光二极管器件的研究进展

徐汀^{1,2}

(1. 深圳信息职业技术学院, 信息技术研究所, 深圳 518000; 2. 北京大学深圳研究生院, 新材料学院, 广东省 OLED 关键材料与器件工程技术研究中心, 广东 深圳 518000)

摘要: 碳基有机半导体光电器件, 特别是有机发光二极管(OLED), 易于从分子层级进行调控设计, 近年来已经逐步实现产业化。由于 OLED 元器件所制造的产品价格较为昂贵, 以及 OLED 器件的结构和制备工艺复杂且使用寿命不够长和效能还有待提高, 因此研究如何能够降低能耗、简化结构、提高稳定性, 对于推广 OLED 器件具有重要意义。综述了 3 类新型 OLED 器件结构, 即超薄发光体 OLED、叠层 OLED 和激基复合物主体 OLED 的研究进展, 并对不同结构的特点和优劣势进行了分析总结, 这对推动器件结构研发和科研思路启发起到积极作用。

关键词: 有机发光二极管; 非掺杂超薄发光体; 叠层器件; 激基复合物

中图分类号: TN312.8

文献标志码:

文章编号: 1673-9981(2022)05-0730-16

引文格式: 徐汀. 新型有机发光二极管器件的研究进展[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(5): 730-745.

XU TING. Research Progress of Novel Organic Light-Emitting Diodes[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(5): 730-745.

相比于硅基的 LED 技术, 基于有机半导体的有机发光二极管(OLED)有自己独特的优势, 如可柔性基底制备、可弯折拉伸等, 目前其已经逐步实现产业化^[1-2]。但是, OLED 依然存在如下问题: 传统主客体掺杂的有机磷光发光材料 OLED 器件, 由于有机磷光发光材料中三线态浓度的淬灭效应很严重, 通常滚降很高, 一般亮度从 $500 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 升高至 $5000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, 电流效率的滚降高达 30%—50%, 如何使得器件在高亮度下保持高效率, 是一个重要的科学问题, 更是一个应用价值巨大的工程技术问题; 由于常见主体-客体掺杂器件的掺杂工艺不易控制, 精确地控制掺杂比重和很好的重复同一掺杂比重在试验和产线上仍是一个技术难题^[3]; 此外, 有机发光器件中使用的原料十分昂贵, 比黄金昂贵数倍; 颜色可调的变色 OLED(CT-OLED)器件, 同样存在滚降、掺杂工艺不易控制及原料昂贵等问题需要解决^[4-5]。超薄发光体的结构为小于 1 nm 的发光体结构, 其可替代传统的掺杂发光体, 使原料的用量大大减少^[6-11]。

1 超薄发光体 OLED 器件研究进展

上海交通大学的何谷峰研究员^[12], 采用一种新型磷光材料 $\text{Ir}(\text{tfmppy})_2(\text{tpip})$ 作为发光层的方法制备了超薄发光体 OLED 器件(见图 1), 实现了 31.1% 的外量子效率。AFM 图像表明, 沉积在 TPBi 上的 $\text{Ir}(\text{tfmppy})_2(\text{tpip})$ 部分作为客体掺入了 TPBi 和 mCP 主体, 形成了 TPBi: mCP: $\text{Ir}(\text{tfmppy})_2(\text{tpip})$ (质量比 1:1:1, 厚度 1.5 nm 的三元体系发光层, 该体系类似于激基复合物, 能够促进载流子注入平衡, 并且扩大了激子复合区域, 进而抑制了效率滚降。

中科院应化所的马东阁教授课题组^[4], 采用超薄发光体设计了一系列新颖结构的器件(见图 2), 三基色器件内量子效率高达 15%—20%, WOLED 显色指数(CRI)高达 87, CCT 达到 3100, 形成了很好的高显色指数暖白光 WOLED 器件。

收稿日期: 2021-11-23

基金项目: 深圳市高校稳定支持面上项目(20220730000151002); 深圳市博士后留深资助项目; 校博士启动项目(SZIT2022KJ025); 深圳市海外高层次人才孔雀计划科研启动项目; 新型光电子器件的研发与测试项目

作者简介: 徐汀(1987-), 男, 云南昆明人, 博士, 副研究员, 主要从事有机光电子器件、工艺、物理机制研究, E-mail: xuting_robin@pku.edu.cn.

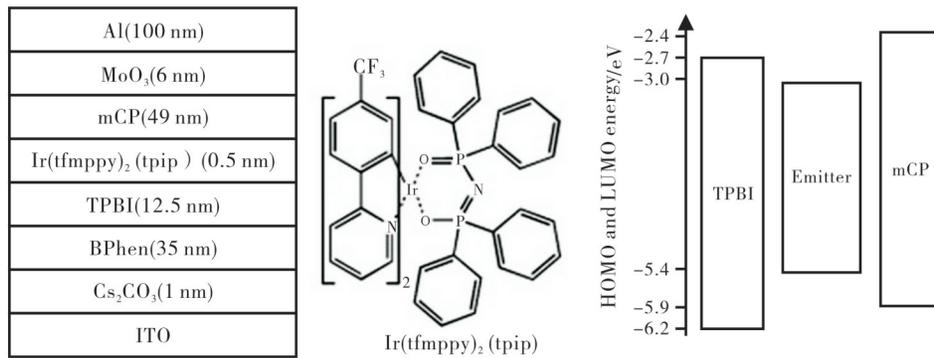
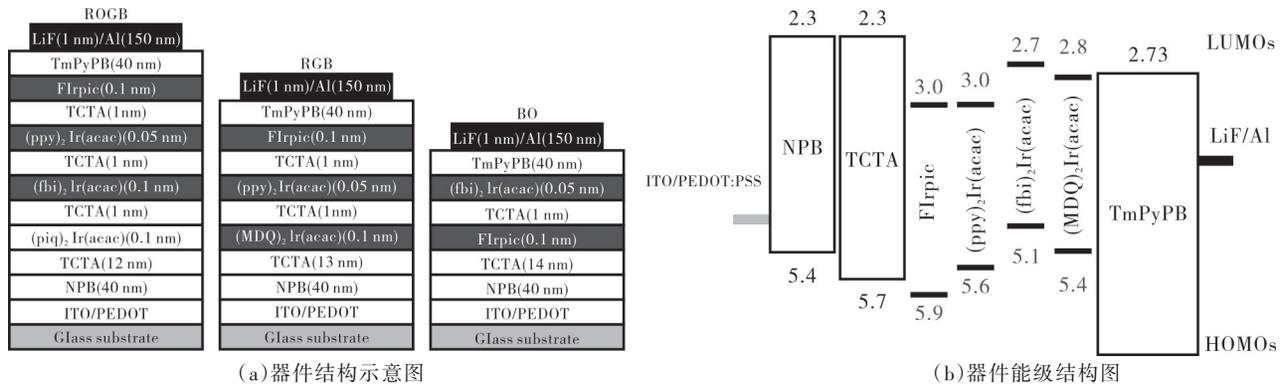


图 1 采用磷光材料 Ir(tfmppy)₂(tpip) 作为发光层制备超薄发光体倒置 OLED 器件^[12]
 Figure 1 Ultra-thin emitter inverted OLED using phosphorescent material Ir(tfmppy)₂(tpip) as luminescent layer



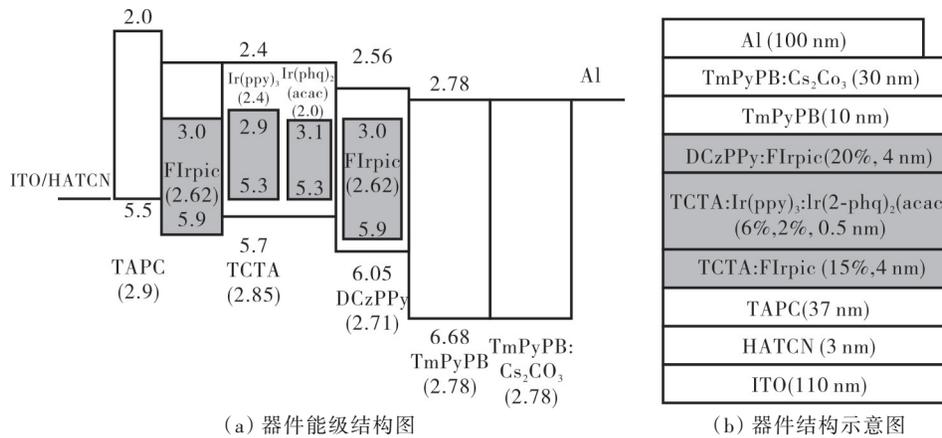
(a) 器件结构示意图 (b) 器件能级结构图

图 2 采用超薄发光体设计的三基色 WOLED 器件^[4]

Figure 2 Three primary color WOLED adopting ultra-thin emitter design

超薄发光体并非单独采用超薄磷光材料实现, 单独采用磷光材料所制备的 OLED 器件通常效率滚降很严重, 高达 40%。为解决这个问题, 美国罗切斯特大学邓青云院士组^[13]采用超薄蓝光和黄光主-客体体系杂化发光体, 设计和制备了高品质的白光

WOLED 器件(见图 3), 由于是从激子能量转换的角度优化设计的, 因此激子在器件中即便在高亮度时, 其密度很低并很快地转换为光子发光, 器件的电流效率高达 51.7 lm·W⁻¹, 滚降小于 15%。



(a) 器件能级结构图 (b) 器件结构示意图

图 3 超薄蓝光和黄光主-客体体系杂化发光体形成高品质白光 WOLED 器件^[13]

Figure 3 High quality WOLEDs using ultrathin blue emitter and yellow guest doped in host

华南理工大学曹镛院士课题组^[14]采用超薄发光体制备了高品质白光 WOLED 器件(见图 4), 其为非掺杂的超薄发光体结构, 中间使用非极性材料 TAPC 或是 Bepp₂ 作为能量转移的调控层, 在经过

光谱和能量转移的优化后, 同样可以形成高品质、发光谱接近太阳光谱(sun-like)的白光 WOLED 器件, 器件显色指数超过 90、功率效率大于 40 lm·W⁻¹。

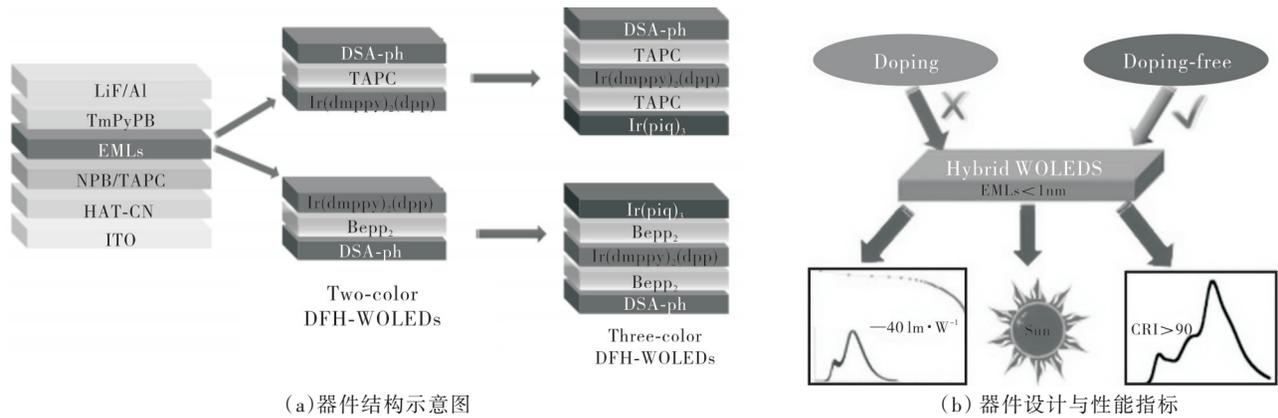


图 4 采用超薄发光体实现高品质白光 WOLED 器件^[14]

Figure 4 High quality WOLEDs using ultrathin emitter

2 叠层 OLED 器件研究进展

叠层有机电致发光二极管是指以传统发光层为发光单元, 在电荷产生层的联接下, 在器件中有 2 个

或 N 个发光单元构成(见图 5)。这种器件的特点: 在同样的电流密度下, 能产生约 N 倍的发光亮度; 或是在相同的发光亮度下, 只需约 N 分之一的电流密度^[9, 15-18]。

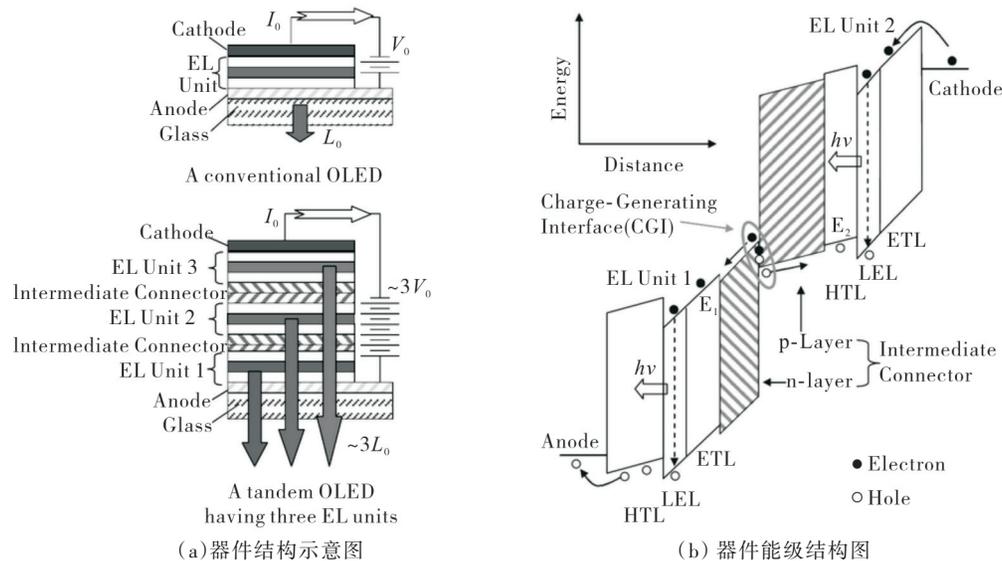


图 5 叠层 OLED 器件结构和能带结构示意图^[19]

Figure 5 Device structure and energy band structure of tandem OLED

叠层结构 OLED 器件的发明人是日本山形大学 Kido 教授^[20], 叠层 OLED 的器件结构在 2003 年 SID 年会上首次公开(见图 6), 其为 ITO/(NPB/C545T:Alq/Cs:BCP)/CGL/(...)/CGL/Al。该器

件在相同亮度下, 电流密度的降低带来寿命的延长, 这种延长通常在 N 倍以上, 所以叠层 OLED 器件是一种寿命长、效率高的优异器件。

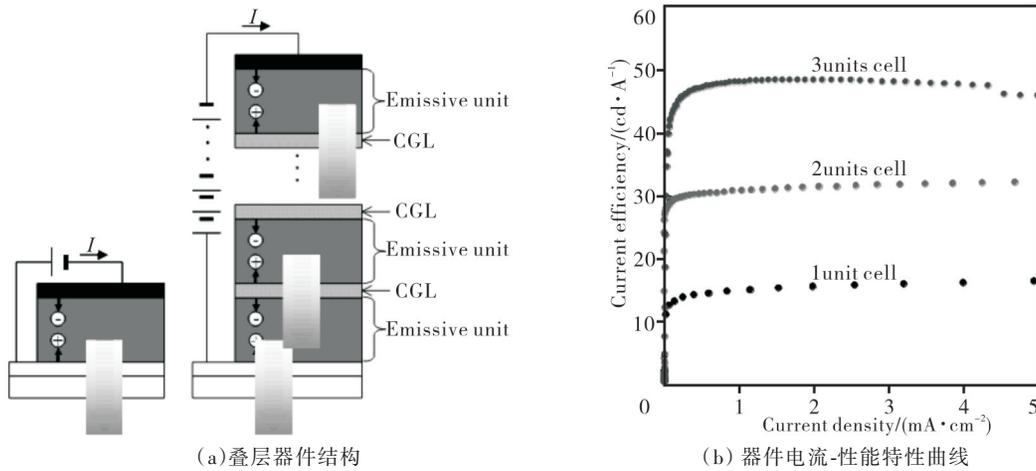
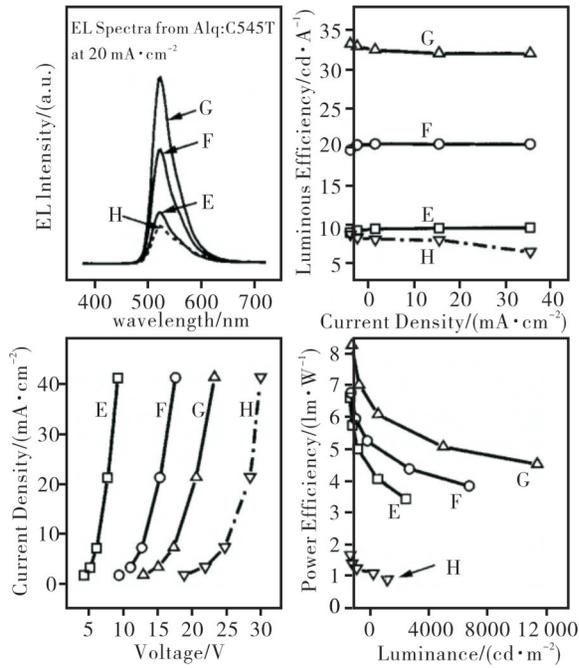


图 6 叠层 OLED 器件结构^[20]
Figure 6 Tandem OLED device structure

2004 年, 柯达公司廖良生教授和邓青云院士研制出使用全有机连接层和 3 个电流效率高达 $136 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 发光单元, 制备出叠层 OLED 器件(见图 7)^[21]。这主要是因为电极表面等离子效应对载流子

的淬灭减少、电荷产生层的引入使得注入到发光体中的载流子更加平衡、磷光发光体中三重态淬灭因为在叠层器件中低电流密度而削弱, 以上 3 个原因综合使得整个器件在功率效率上有进一步的提高。



(a) 器件性能图

图 7 功率效率增加的全有机连接层叠层 OLED 器件^[21]

Figure 7 Tandem OLED with organic connection layer to improve power efficiency

上述研究所关注的重点是研发高品质电荷产生层和全溶液法工艺^[23]。2015 年, Kido 研制出全溶液法制备白光磷光叠层 OLED(见图 8), 该器件的开启电压为 11.9 V、电流效率高达 $94 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 、外量子

效率达 25.5%^[22]。

尽管叠层结构的 OLED 器件具有高电流效率、长寿命的优点, 但是其制备工艺复杂及开启电压高。为了改善这一问题, 廖良生教授课题组^[24]研

TABLE I Layer structures of the OLED devices

Device or unit	Layer structure
Device A	ITO/SA1/EL-G/OC1/EL-R/SC1/Mg:Ag
Device B	ITO/SA1/EL-G/EL-R/SC1/Mg:Ag
Device C	ITO/SA1/EL-G/SC1/Mg:Ag
Device D	ITO/SA1/EL-R/SC1/Mg:Ag
SA1	NPB (50 nm)
EL-G	NPB (25 nm)/Alq (20 nm)/Alq (5 nm)
OC1	Alq:Li (25 nm)/NPB:FeCl ₃ (60 nm)
EL-R	NPB (25 nm)/Alq:DCJTb(20 nm)/Alq (5 nm)
SC1	Alq (35 nm)
Device E	ITO/SA2/EL2/SC2/Mg:Ag
Device F	ITO/SA2/EL2/OC2/EL2/SC2/Mg:Ag
Device G	ITO/SA2/EL2/OC2/EL2/OC2/EL2/SC2/Mg:Ag
Device H	ITO/SA2/EL2/EL2/EL2/SC2/Mg:Ag
SA2	NPB (60 nm)
EL2	NPB (30 nm)/Alq:C545T (20 nm)/Alq (10 nm)
OC2	Alq:Li (30 nm)/NPB:FeCl ₃ (60 nm)
SC2	Alq (30 nm)
Device I	ITO/SA3/EL3/SC3/Mg:Ag
Device J	ITO/SA3/EL3/OC3/EL3/SC3/Mg:Ag
Device K	ITO/SA3/EL3/OC3/EL3/OC3/EL3/SC3/Mg:Ag
SA3	NPB(60 nm)
EL3	NPB (30 nm)/CBP: Ir(ppy) ₃ (20 nm)/TPBI (20 nm)
OC3	Alq:Li (24 nm)/NPB:FeCl ₃ (48 nm)

(b) 器件结构表

制出利用激基复合物降低叠层 OLED 器件电压的新型器件结构(见图 9),其中激基复合物体系为 m-MTDATA:TPBi,从这个激基复合物体系的光致

发光谱和 Ir(ppy)₃吸收上可以看出,激基复合物的能量能很好地传递给 Ir(ppy)₃,所设计的叠层 OLED 器件的开启电压低于 5 V,功率效率高达 39.5 lm·W⁻¹。

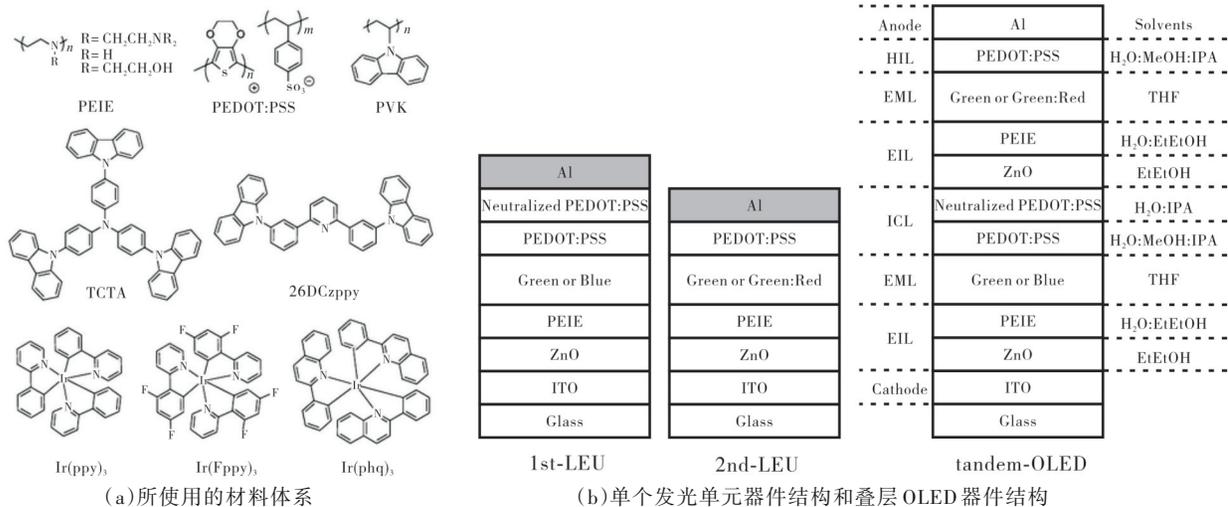


图 8 全溶液法制备的白光磷光叠层 OLED^[22]

Figure 8 Solution-processed tandem WOLED using phosphorescence materials

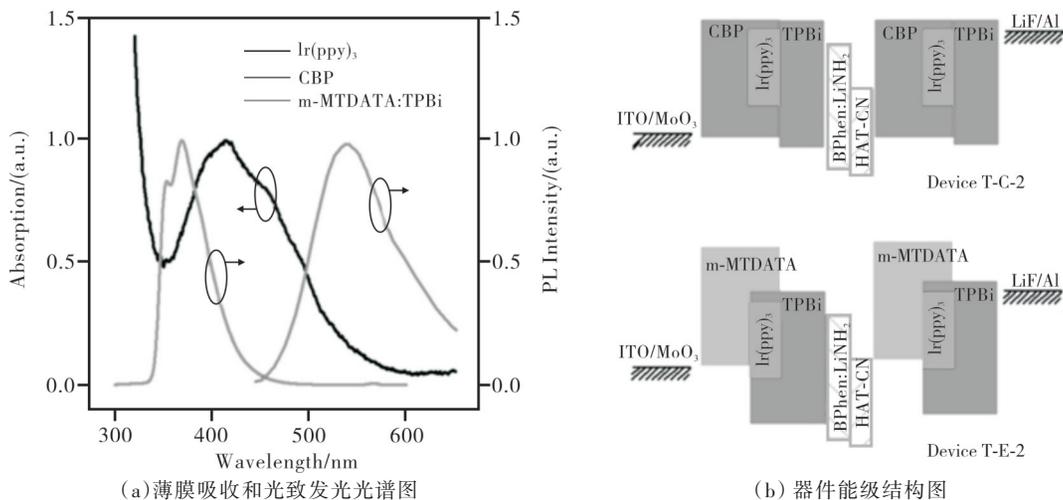


图 9 激基复合物叠层 OLED 器件^[24]

Figure 9 Tandem OLED with exciplex

3 激基复合物主体 OLED 器件研究进展和现状

早在 1962 年, LG Christophorou 和 Forrest 等^[25]报道了激基缔合物(Excimer)以来,溶液和固体薄膜中物质在激发态上的能量和光谱的研究就引起了研究者的广泛关注,最早激基缔合物是光物理和光化学中一种重要的分子聚集体。

激基复合物(Exciplex)是指两种原子或分子的聚集体,处于激发态时两种原子或分子作用较强,从

而产生新的能级结构,所以发射出的光致发光光谱不同于单个物种。激基缔合物是指两个同种原子或分子的聚集体,处于激发态时两原子或分子作用较强,从而产生新的能级结构,所以发射出的光致发光光谱不同于单个物种。没有外部能量激发两原子或分子在基态时,将激基缔合物分类为动态(Dynamic)激基缔合物和静态(Static)激基缔合物。动态激基缔合物两原子或分子在基态时无相互作用,所以它的吸收光谱、激发后弛豫跃迁光谱无变化,受到激发后,在它的寿命内就与另一基态分子结合,构成动态激基缔合物。而两原子或分子在基态

时处于聚集态,所以它的吸收光谱、激发后弛豫跃迁光谱变宽且红移,通常芳香化合物和稀有气体易形成激基缔合物。当一个分子受到激发后,在其寿命内与另一个基态的分子相遇结合,形成动态激基缔合物。静态激基缔合物两分子在基态时已经聚集,所以它的吸收光谱、激发后弛豫跃迁光谱变宽且红移。基态和激发态能级由于相互作用的改变,可以理解为一个铁球打另一个铁球会把另一个铁球撞飞(非缔合物,输入和输出能量相同),而一个铁球打另一个磁铁球,就会两个球都慢速前进(激发后分子作用加强而使得能级降低)。激基复合物主体可以促进载流子注入平衡,在新型 OLED 器件中发挥重要作用,溶液法工艺和新型材料(红外材料、给体受体材料等)在激基复合物体系中扮演重要角色^[26-33]。图 10 为激基缔合物势能图^[25]。

美国邓青云院士^[34]在 DCM1/Alq 界面体系中详细讨论了发射光谱的漂移,Alq 作为主体材料而 C540 作为掺杂客体材料,随着掺杂材料和比重的变化器件的效率和发射光谱都出现了变化,是因为载

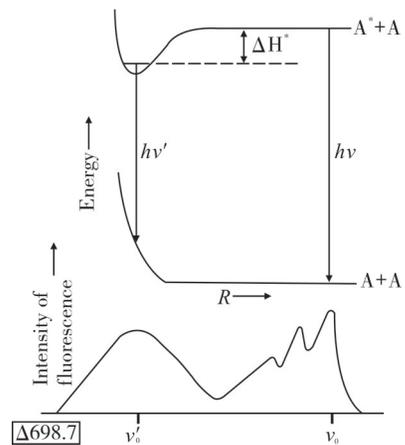


图 10 激基缔合物势能图^[25]

Figure 10 Potential energy diagram of excimer

流子复合区域的漂移而导致不同种材料的激基缔合物发射。首次讨论了激基缔合物发射在 OLED 中的现象,器件通过改变掺杂材料实现绿光、红光和蓝光。图 11 为 OLED 器件中激基缔合物的概念。

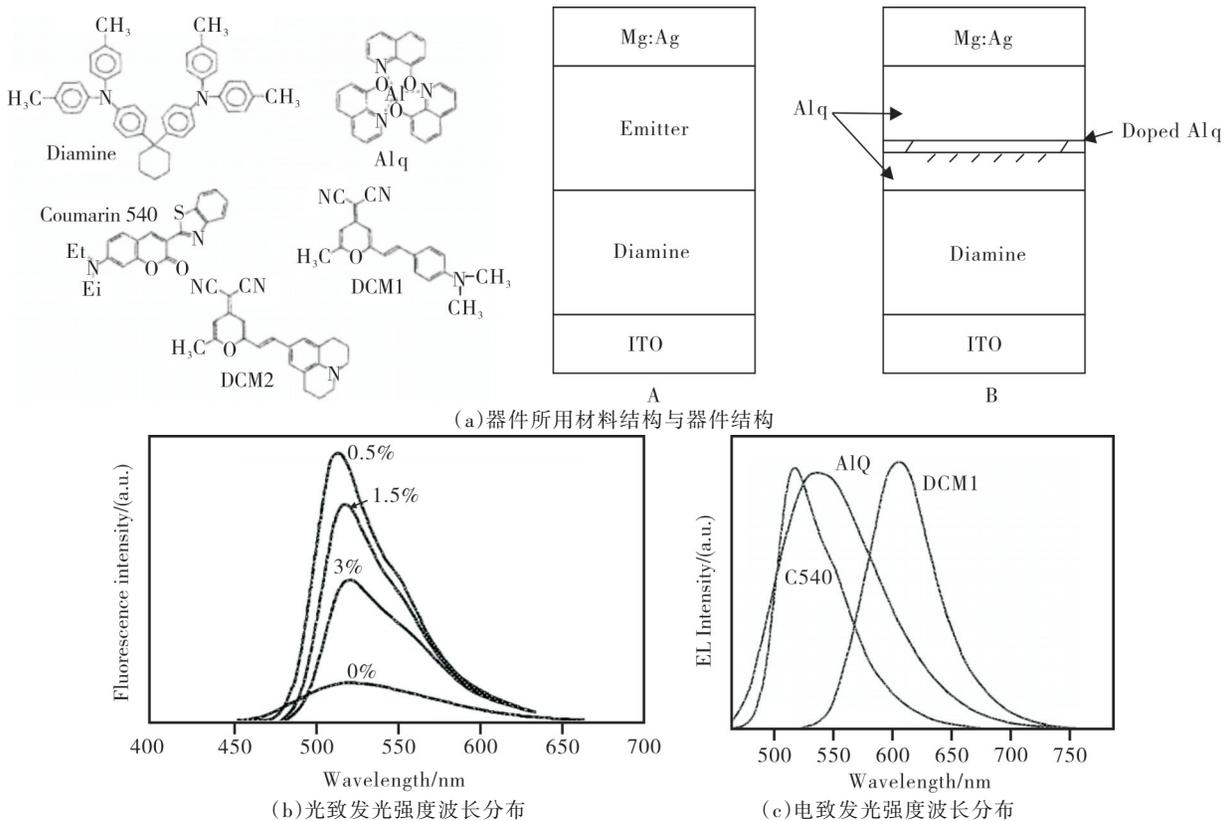


图 11 OLED 器件中激基缔合物的概念^[34]

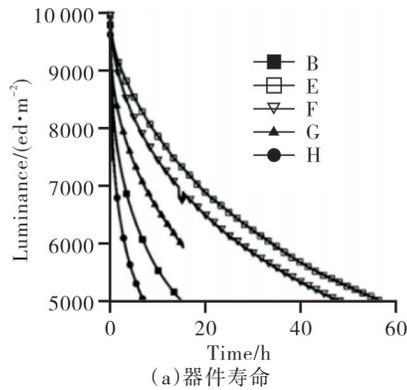
Figure 11 Excimer in OLEDs

2005 年,台湾国立大学光电工程学研究所李君浩教授课题组^[35]研制出相比于参考器件寿命更长、驱动电压更低的共混主体 OLED 器件(见图 12),发

现当器件主体使用电子传输层(ETL)和空穴传输层(HTL)共蒸镀混合而成,这种混合主体表现出双极性特征,可以降低器件的开启电压,器件寿命能够

显著增加。寿命增加的原因是电子传输层和空穴传输层间的边界因为混合而成的主体而被消灭,载流子的集聚减少。2006年,台湾国立大学李君浩教授

课题组^[36]对混合主体 ETL 和 HTL 混合蒸镀比率 OLED 载流子的复合区域进行了进一步的实验和理论计算。



(a) 器件寿命

TABLE I Layer structures of the OLED devices.

Device	HTL (nm) NPB	HJ(nm) Bebq2	MH(nm) NPB:Bebq2	Dopant C545T	ETL(nm) Bedq2
A	45	10	—	—	45
B	40	20	—	—	40
C	35	30	—	—	35
D	45	—	10(1:1)	1.25%	45
E	40	—	20(1:1)	—	40
F	35	—	30(1:1)	—	35
G	40	—	20(1:7)	—	40
H	40	—	20(1:7)	—	40

(b) 器件结构参数

图 12 寿命更长、驱动电压更低的共混主体 OLED 器件^[35]

Figure 12 Longer lifetime and lower driving voltage co-host OLEDs

美国佛罗里达大学 Franky So 教授课题组^[37]设计并提出双极性的混合主体蓝光 OLED 器件(见图 13),其结构为 ITO/TAPC(35 nm)/host:5% FIrpic(15 nm)/PO15(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)。混合主体器件显现出更低的效率滚降,这是因为混合主体双极性特性促进电流子注入发光层的平衡,使得在高电流密度下的三重态-三重态淬灭得到了抑制,使得蓝光 OLED 器件效率高达 $59 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ 。但遗憾的是,该工作并未对激基复合物 OLED 器件的工作机理展开进一步的探索。

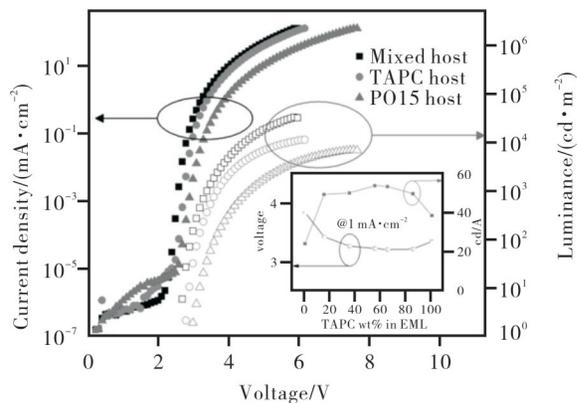


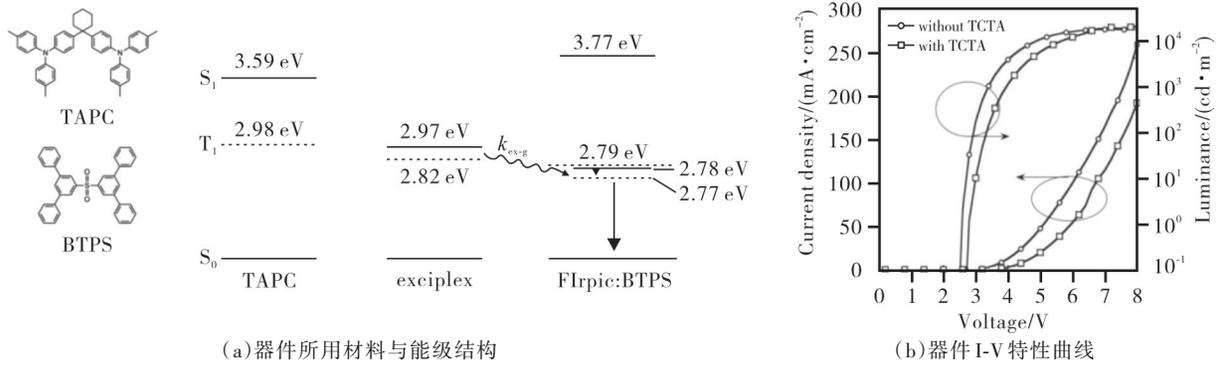
图 13 混合主体蓝光 OLED 器件性能指标^[37]

Figure 13 Co-host blue OLED

日本山形大学 Junji Kido 教授课题组^[38-39]对激基复合物的能量传递过程进行了详细的解释,从光致发光谱的角度对激基复合物能级与两种产生激基复合物的材料能量变化进行了探索。因为两种不同的物质在相互混合后,电子和空穴分别在两种物质

的能级上进而达到了一个相对的稳态,所以这类激子所占据的能态的能量比激子在两种物质能态上的能量更低,这样的能态就称为两种材料的激基复合物能级(Exciplex energy level),其为设计高性能的 OLED 器件提供了重要的理论要素和新的可能性,新型的共混主体-客体发光体系(Cohost-guest system)也随之诞生。基于对新能源态的理解,他们采用 5', 5''-sulfonyl-di-1, 1': 3', 1''-terphenyl (BTSP)^[39]和 di-[4-(N, N-ditolyl-amino)-phenyl] cyclohexane (TAPC)新材料形成了一个激基复合物体系,设计了高性能的蓝光 PhOLED 器件(见图 14),器件的开启电压低至 2.9 V,外量子效率在亮度达到 $100 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ 依旧可以高达 21.7%,器件的功率效率可达 $50.1 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ ^[38]。

中科院应化所的马东阁教授课题组^[40]利用超薄层和激基复合物共混主体设计了简化结构的暖白光器件,器件中采用高性能的电子和空穴传输材料,并在电子和空穴传输材料中进一步采用 n 掺杂和 p 掺杂,进一步提高电子和空穴传输能力。器件结构为 ITO/MoO₃(10 nm)/mCP: MoO₃(10%, 50 nm)/Mcp(20 nm)/mCP: B3PYMPM: FIrpic(1:1:0.4, 10 nm)/B3PYMPM(15 nm)/B3PYMPM: Li₂CO₃(3%, 40 nm)/Li₂CO₃(1 nm)/Al(见图 15)。大量激子在激基复合物共混主体中形成,并且高效地传递给 FIrpic 蓝光染料,随后少量的能量通过 Förster 能量转移传递给超薄黄光染料。通过调控超薄黄光染料的位置,可以对传递的能量进行调控,进而对整个器件的发光光谱进行调控,从而形成暖色调的白光。该白光 OLED 器件的最高功率效率可达



(a) 器件所用材料与能级结构

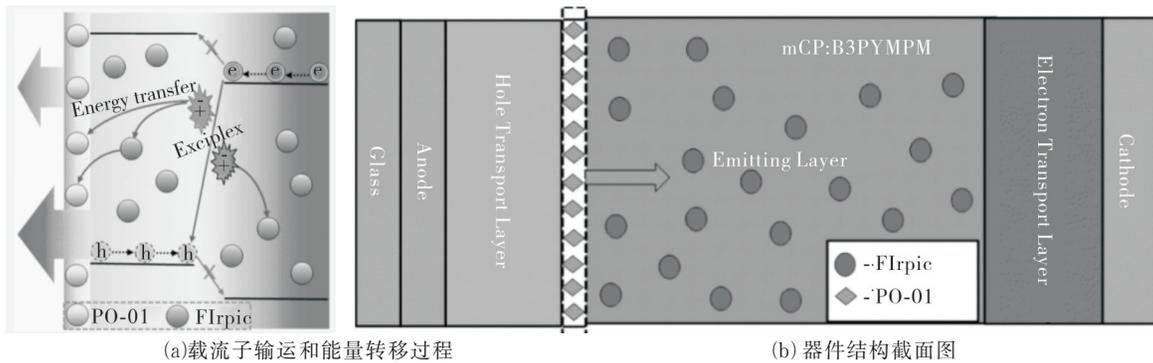
(b) 器件 I-V 特性曲线

图 14 激基复合物 PhOLED^[38-39]

Figure 14 Exciplex PhOLEDs

75.3 lm·W⁻¹,这是因为高效能的激基复合物主体 (Exciplex host)和宽广的激子复合物区域所导致;并

且 OLED 器件的滚降得到了抑制,开启电压低至 2.4 V。



(a) 载流子运输和能量转移过程

(b) 器件结构截面图

图 15 超薄层和激基复合物共混主体设计的简化结构暖白光器件^[40]

Figure 15 Simple-structured warm white WOLED by ultrathin layer and exciplex

激子作为能量的载体在有机光电器件中扮演着重要的角色,如何调控激子的发射过程是一个重要的科学问题。2016年,多伦多大学吕正红教授就有机异质结界面激子发射的两个过程的调控—俄歇受激发射 (Auger-stimulated emission)和激基复合物发射 (Exciplex emission)进行了研究,设计了如图 16 所示的简单器件结构^[41],来阐述两个过程在同一器件中随着有机薄膜厚度变化而产生的变化。所设计的器件结构为 ITO/NPB (x nm)/B₄PyPPM (100- x nm)/Liq (1 nm)/Al (100 nm)。电荷转移激子 (Charge-transfer excitons) 的退激发,可以通过激子的辐射复合。激基复合物实现发光,因电子态和空穴态距离太远,当单重态和三重态距离足够近的时候,反向的系间穿越 (Reverse intersystem-crossing from triplet states to singlet states) 就可能实现,从而有可能形成激基复合物热活性延迟荧光 (Exciplex TADF)。类似的新颖物理过程还有俄歇复合发射,这种发射是指电子电荷转移态的激子很多时候是非辐射跃迁,而非辐射跃迁

占据了电子-空穴复合的通道,那么更多的电子就可能通过集聚和跳跃到更高的能级上。这些更高能级上的电子尝试辐射跃迁弛豫到低能级上所发光的过程,被称为俄歇复合发射 (Auger recombination emission)。

吕教授课题组^[41]研究的有机异质结体系,采用两种典型材料在电子给体材料 B₄PyPPM 和电子受体材料 NPB。在这两种有机异质结界面处,俄歇复合发射和激基复合物发射两种物理过程都可能存在,因为理想的载流子注入平衡并不容易达到,通常是电子富余或者空穴富余的情况发生。随着载流子平衡情况的变化,在界面处两种电子辐射跃迁发射过程一定程度上存在此消彼长的现象,如图 17 所示。当在 B₄PyPPM 材料中电子数目远远大于 NPB 材料空穴数目时候,在界面处电子会产生集聚,并且通过激基复合物辐射跃迁发射的电子非常有限,大量电子经过界面处的缺陷能级和界面态向上跃迁至 NPB 材料的 LUMO 能级上之后,在与此时迁移过来的足够多的空穴辐射跃迁复合,发出光子,所发射

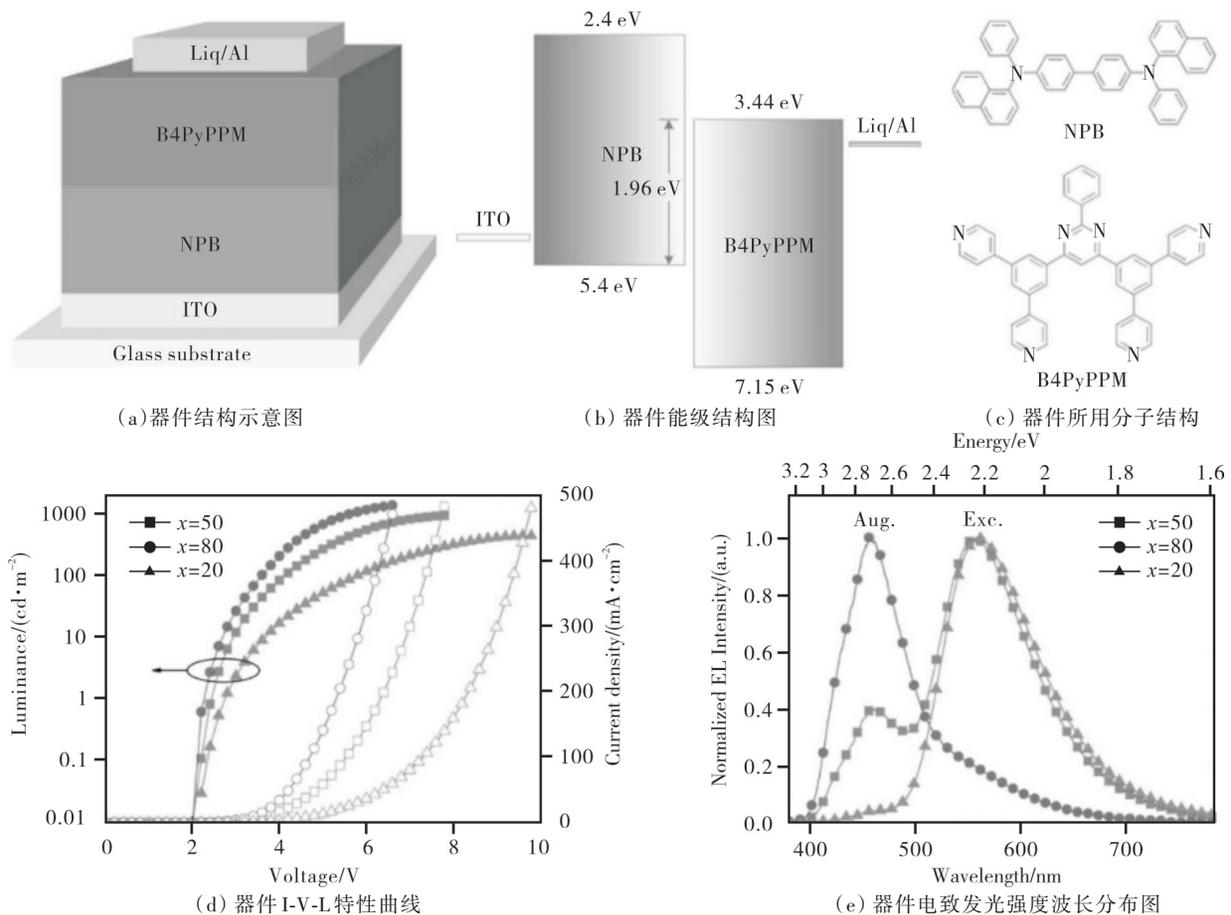
图 16 有机异质结界面激子发射的两个过程^[41]

Figure 16 Two processes at organic heterojunction interfaces

光谱所反映出的光子能量峰值为 NPB 的带隙的能量,此时主导的为俄歇受激发光;当在 B4PyPPM 材料中电子数目远远小于 NPB 材料空穴数目,此时电子不会产生集聚,一有电子传输到界面处便与集聚在 NPB 的 HOMO 能级上的空穴复合,发出光子,所发射光谱所反映出的光子能量峰值为 NPB 的 HOMO 与 B4PyPPM 的 LUMO 带隙的能量,此时主导的为激基复合物发光;当在 B4PyPPM 材料中电子数目与 NPB 材料空穴数目基本一致时,俄歇受激发光和激基复合物发光在异质结界面同时存在。两种机制清晰的阐述和证明,利于研究者对器件进一步进行设计。该研究还发现,空穴富余的情况,使得俄歇复合发射得到充分抑制,器件的性能最好。激基复合物发光 OLED 展现出低驱动电压和更高的器件效率。界面处的激基复合物是激基复合物的一种,更为典型的是共主体(Co-host)激基复合物做主体,之后掺入高效的发光客体,形成激基复合物 OLED 器件。

韩国国立首尔大学材料工程系 Jang Joo Kim

课题组^[42]利用 TADF 作为客体掺入到激基复合物主体中形成高效的天蓝光 OLED 器件,1,3-bis(N-carbazolyl) benzene (mCP) 和 2,8-bis(diphenylphosphoryl)dibenzothiophene(PO15)作为电子给体和受体形成激基复合物,采用 4,5-di(9H-carbazol-9-yl)phthalonitrile (2CzPN)作为 TADF 材料发光体,如图 18 所示。器件的外量子效率高达 21.8%,优化器件的方式还包括进行了电学过程的模拟计算,优化得到最佳的 PO15 的厚度。出乎意料的是,器件的效率滚降比较严重,这是因为 TADF 材料中比较低反向系间穿越率(Low reverse intersystem crossing rate)所导致,而非是电子注入的不平衡(Charge imbalance)。

乌克兰利沃夫国立理工大学 Juozas Vidas Grazulevicius 课题组^[43-44]设计了激基复合物主体-磷光和 TADF 杂化染料白光器件,如图 19 所示。该工作是基于一种新型的星形给体材料 tri(9-hexylcarbazol-3-yl)amine (THCA) 与 FIrpic 直接形成了激基复合物,器件的电流效率高达 $15 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$,最大亮度

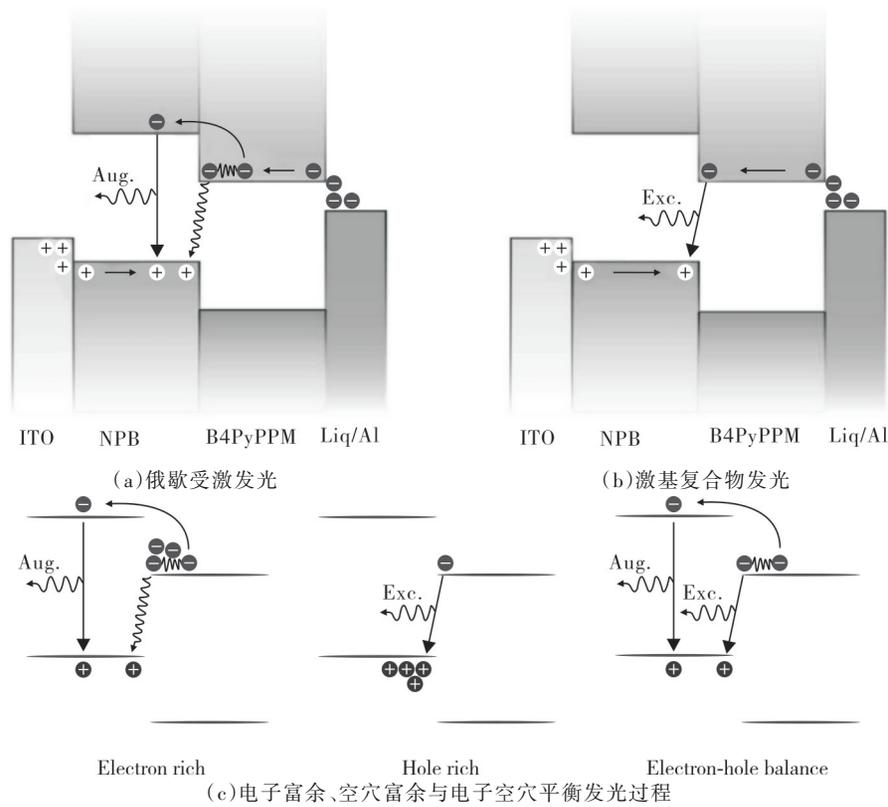


图 17 俄歇受激发光和激基复合物发光在异质结界面上此消彼长的物理过程^[41]

Figure 17 The physical trade-off process of auger-stimulated emission and exciplex emission at heterojunction interfaces

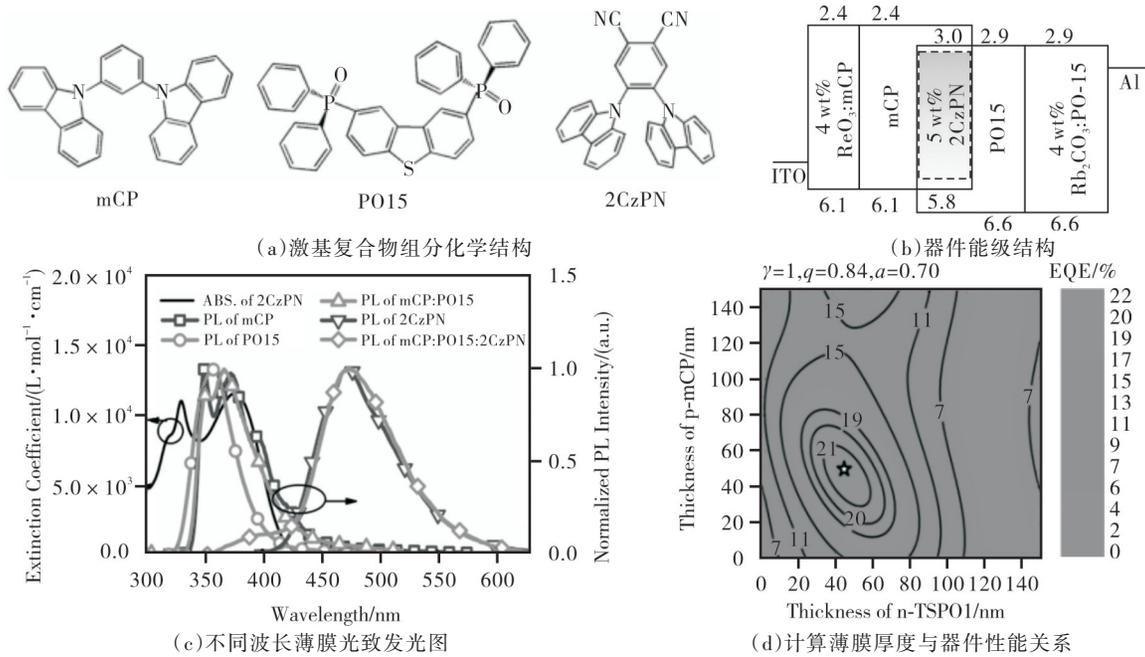


图 18 TADF-激基复合物 OLED 器件^[42]

Figure 18 TADF guest and exciplex host OLEDs

38 000 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$, 外量子效率高达 5%, CIE 色坐标 (0.44, 0.45)。

台湾国立大学周必泰教授课题组^[45]所设计的星形电子受体的激基复合物 OLED 器件, 器件结

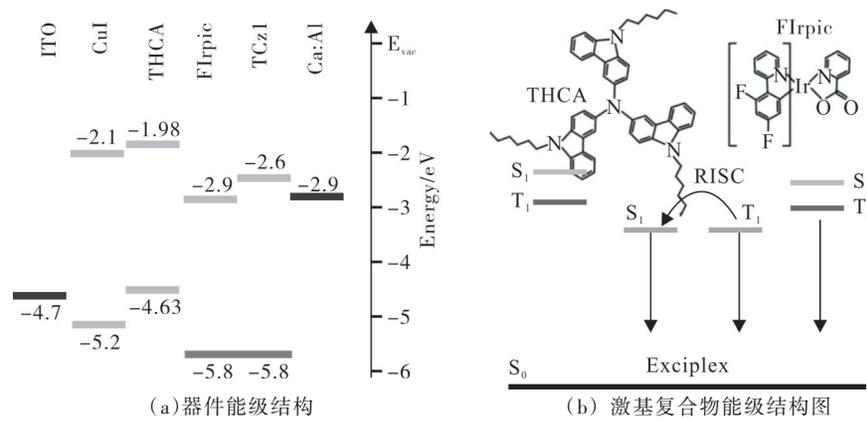
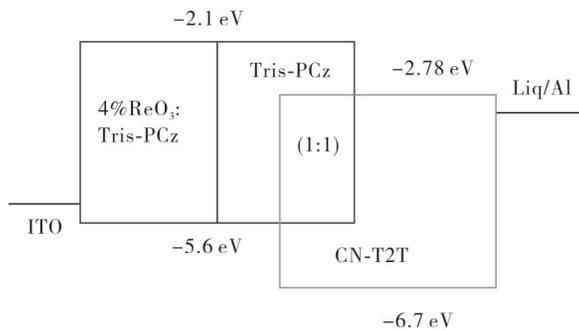


图 19 激基复合物主体-磷光和 TADF 杂化染料白光器件^[43]

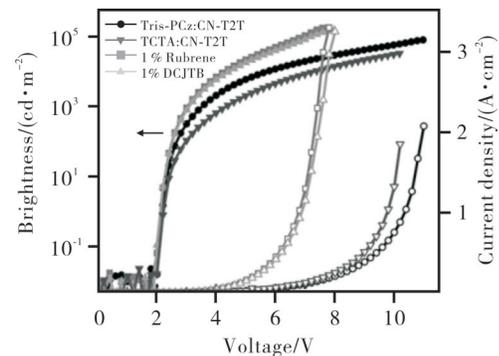
Figure 19 Exciplex host phosphorescence and TADF hybridization WOLEDs

构为 ITO/4% ReO₃: Tris-PCz (60 nm)/Tris-PCz (15 nm)/Tris-PCz: CN-T2T (1:1) (25 nm)/CN-T2T (50 nm)/Liq (0.5 nm)/Al (100 nm), 如图 20 所示。器件结构非常简单,甚至不需要空穴注入材料,而 CN-T2T/Tris-PCz 激基复合物发光展现出很高的荧光量子产率,从而使共混主体器件展现出很

好的载流子平衡,器件效率滚降很小,因能级高度匹配及器件结构的简化,并未引入额外的势垒,使得器件的开启电压低至 2.0 V,掺杂不同颜色的发光染料,绿光、红光和黄光的外量子效率分别可达 11.7%、9.7% 和 6.9%。



(a) 器件能级结构图



(b) 器件 I-V-L 性能指标图

图 20 星形电子受体的激基复合物 OLED 器件^[45]

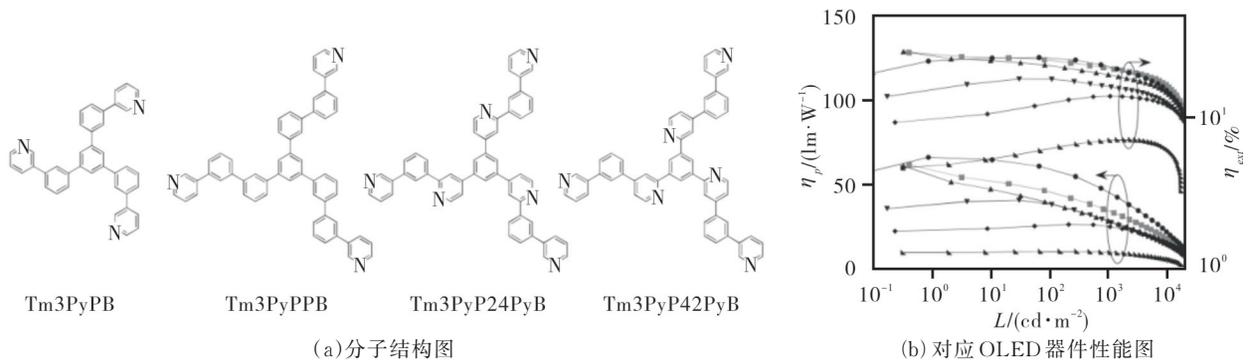
Figure 20 Star-like electron acceptor exciplex OLEDs

从新型电子传输材料的角度看,华南理工大学苏仕健教授和日本山形大学 Junji Kido 教授^[46]设计的新型吡啶电子传输材料,可以通过氮苯环调控材料的能级结构,能级的匹配大大降低了蓝光磷光 OLED 器件的开启电压,如图 21 所示。采用新材料制备的器件电压可低至 2.61 V,主体材料小的单重态和三重态的交换能级差,使得开启电压比理论最小值还要低 0.1—0.2 V,功率效率高达 65.8 lm·W⁻¹。更值得一提的是,通过与适合的主体材料相配合,OLED 器件的效率滚降得到了抑制,使用这系列新材料的器件展现出优异的综合性能。

华南理工大学苏仕健教授^[47]设计了一种高迁移率材料 TmPyTZ,如图 22 所示。研究发现,这种

材料与 TAPC 能够形成一个新的界面激基复合物发光体系,以 TmPyTZ/TAPC 界面激基复合物体系为核心,研制了极简结构的 P-N 结激基复合物 OLED 器件,这种器件的开启电压低至 2.14 V、发射光谱峰值 550 nm、呈现出黄绿光、电流效率高达 37.8 cd/A、外量子效率高达 12.02%。

制备工艺方面,基于传统无机半导体工艺的精密纳-微加工技术和其他新一代的加工工艺在 OLED 器件的制备中得到了应用。例如,激光束精密热沉积、纳米级多次压印成型和微结构转移技术、卷对卷印刷技术^[48],还有近几年兴起的 3D 打印技术^[49]等,开始应用到新型有机功能器件的制备和生产当中。普林斯顿大学 McAlpine 研究团队^[49, 52]利

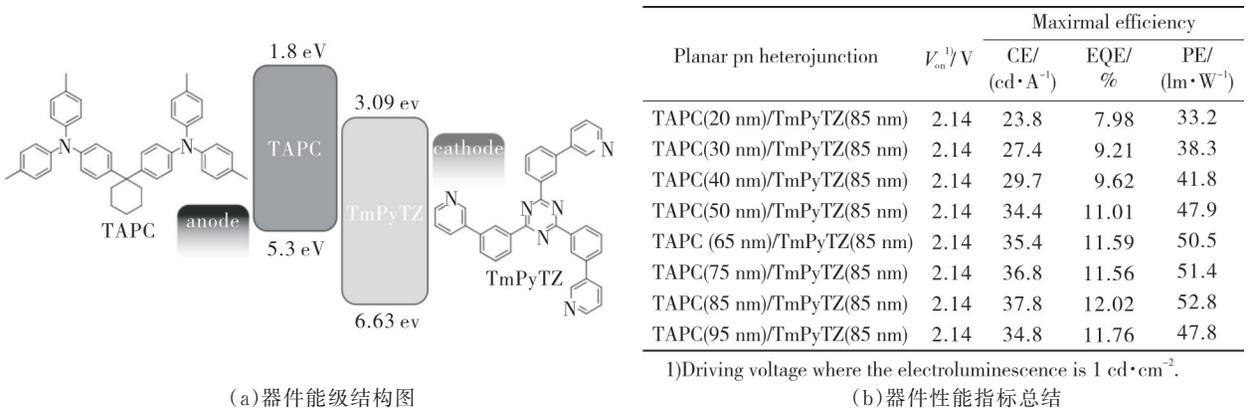


(a) 分子结构图

(b) 对应 OLED 器件性能图

图 21 新型电子传输材料^[46]

Figure 21 Novel electron transport materials



(a) 器件能级结构图

1) Driving voltage where the electroluminescence is $1 \text{ cd} \cdot \text{cm}^{-2}$.

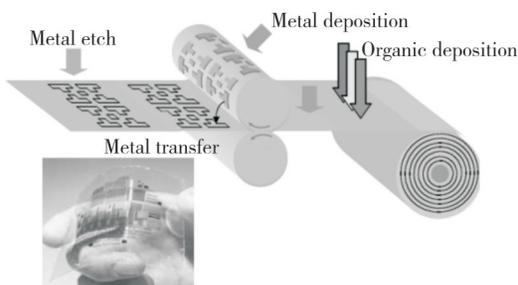
(b) 器件性能指标总结

图 22 PN 激基复合物 OLED 器件^[47]

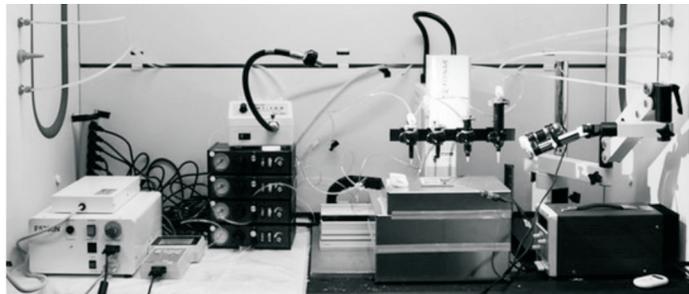
Figure 22 PN exciplex OLEDs

用 3D 打印机制备了聚合物有机发光器件(见图 23),其器件效率虽没有旋涂法和蒸镀法制备的性能高(目前产业界绿光红光材料都已经达到理论最大效率,寿命也足够长),但 3D 打印有着一次成型、智能化程度高、可连续工作的优势,是非常富有应用

前景的新型智能化工业级技术。表 1 中总结了可印刷(SC) RGB 聚合物 OLED 材料底发射(BE)器件和顶发射(TE)器件上的效率、颜色和寿命方面的性能^[50-51, 53-54]。



(a) 印刷制备有机光电器件



(b) 3D 打印制备 OLED 器件

图 23 新工艺制备 OLED 器件^[48-49]

Figure 23 3D printed OLEDs

表1 目前报道可印刷OLED器件性能总结^[50-51,53-54]
Table 1 Performance Summary of printable OLED

		Red	Green	Blue	Red		Green		Blue			
					Mw	High	Low	High	Low	High	Low	
Spin-BE device @ 1000nit	Efficiency/(cd·A ⁻¹)	18.0	76.1	6.4	Efficiency/(cd·A ⁻¹)	20.7	22.5	70.1	68.9	6.5	6.1	
	Color CIE-(x,y)	0.68, 0.32	0.32, 0.63	0.13, 0.10		CIE-x,y	0.66, 0.34	0.66, 0.34	0.33, 0.63	0.33, 0.63	0.13, 0.10	0.13, 0.10
	T95 lifetime/hrs	11 000	26 000	1050		T95(hrs)	140	140	620	600	550	550
Spin-TE device @ 1000nit	Efficiency/(cd·A ⁻¹)	43.6	102.8	5.8	Conc/(g·L ⁻¹) @8cP (*2)	15.4 → 41.0	22.2 → 35.0	7.9 → 11.6				
	Color CIE-(x,y)	0.68, 0.32	0.24, 0.72	0.13, 0.06								
	T95 lifetime/hrs	38 000	10 000	390								

注: 1: Efficiency, CIE-x,y:1@kmit, T95:@8kmit for RG @20 mA·cm⁻² for 8; 2: Concentration of solid content in ink with 8cP viscosity

4 结语

超薄发光体 OLED、叠层 OLED、激基复合物混合主体 OLED 有着各自的优势和劣势(见表2)。超薄发光体 OLED 发光体厚度小于 1 nm, 器件制备工艺不需要掺杂, 具有制备工艺和器件结构简单的优势, RGB 超薄发光体 OLED 器件发光效率已经达到理论最大值, 并且器件开启电压较低, 但是由于发光区域集中, 具有器件寿命较短的劣势。叠层 OLED 由多个发光体串联而成, 单个发光单元需要主客体掺杂, 具有较高电流效率、寿命较长、器件良率高的

优势, 同时有着结构复杂、驱动电压高、设备蒸镀源数目较多的劣势。激基复合物共混主体 OLED, 发光主体通常由空穴传输材料和电子传输材料混合而成, 并且需要掺杂发光客体, 工艺上比较复杂需要三源共蒸掺杂, 因此器件重复性不是很好, 但是激基复合物共混主体 RGB 客体都各自达到理论最大值, 具有开启电压低、效率和器件寿命较高的优势。以新型 OLED 器件中能量与载流子调控和优化的器件物理为核心, 如何力求在 3 类传统器件结构上寻求突破并取长补短, 研发出集成化器件技术, 以及设计制备出低能耗、高稳定性、结构和制程简化的新型 OLED 器件, 成为十分有意义的研究课题。

表2 新型 OLED 器件优势和劣势分析

Table 2 Analysis of advantages and disadvantages of novel-structured OLEDs

	超薄发光体 OLED	叠层 OLED	激基复合物 OLED
器件结构	发光体厚度小于 1 nm	采用多个发光体串联而成	HTL 和 ETL 混合而成
典型制备工艺	不需要掺杂工艺	需要主客体掺杂	需要三源共蒸掺杂
载流子输运	本质上在极小范围形成激基复合物, 等同于有激基复合物特性	电荷产生层促进载流子注入平衡	促进载流子注入平衡
能量转移过程		由发光层结构决定	存在分子间强作用力形成三线态新能级
优势	工艺结构简单、不用掺杂、低开启电压	高电流效率、提高器件寿命、提高器件良率	降低开启电压、提高效率、提高器件寿命
劣势	寿命较短	结构复杂、驱动电压高、设备要求高	掺杂工艺复杂

参考文献:

[1] 傅汉清, 王灵利, 倪海勇, 等. 白光 LED 用 K₂SiF₆: Mn⁴⁺ 红色荧光材料的制备及发光性能研究 [J]. 材料研究与应用, 2016, 10(4): 238-240.

[2] 王巧, 刘宁炆, 王君君, 等. 电流及温度应力对 LED 电致发光光谱特性的影响 [J]. 材料研究与应用, 2016, 10(3): 186-190.

[3] XUE K, SHENG R, DUAN Y, et al. Efficient non-doped monochrome and white phosphorescent organic light-emitting diodes based on ultrathin emissive layers

- [J]. *Organic Electronics*, 2015, 26: 451-457.
- [4] ZHAO Y, CHEN J, MA D. Ultrathin nondoped emissive layers for efficient and simple monochrome and white organic light-emitting diodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(3): 965.
- [5] YANG M, WANG J, SHI X, et al. Color-stable and low-roll-off fluorescent white organic light emitting diodes based on nondoped ultrathin emitters [J]. *Science of Advanced Materials*, 2016, 8(2): 388-393.
- [6] XU T, YI R, ZHU C, et al. Simple-structured OLEDs incorporating undoped phosphorescent emitters within non-exciplex forming interfaces: towards ultraslow efficiency roll-off and low driving voltage for indoor R/G/B illumination [J]. *Frontiers in chemistry*, 2021, 8: 630687.
- [7] XU T, ZHOU J G, FUNG M K, et al. Simplified efficient warm white tandem organic light-emitting devices by ultrathin emitters using energy transfer from exciplexes [J]. *Organic Electronics*, 2018, 63: 369-375.
- [8] XU T, YANG M, LIU J, et al. Wide color-range tunable and low roll-off fluorescent organic light emitting devices based on double undoped ultrathin emitters [J]. *Organic Electronics*, 2016, 37: 93-99.
- [9] XU T, ZHOU J G, HUANG C C, et al. Highly simplified tandem organic light-emitting devices incorporating a green phosphorescence ultrathin emitter within a novel interface exciplex for high efficiency [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(12): 10955-10962.
- [10] SIDDIQUI Q T, AWASTHI A A, BHUI P, et al. Thermally activated delayed fluorescence (green) in undoped film and exciplex emission (blue) in acridone-carbazole derivatives for OLEDs [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(2): 1003-1014.
- [11] XU T, FU J, WANG X, et al. Understanding the structure and energy transfer process of undoped ultrathin emitting nano-layer within interface exciplexes [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022: 357.
- [12] LIU J, SHI X, WU X, et al. Achieving above 30% external quantum efficiency for inverted phosphorescence organic light-emitting diodes based on ultrathin emitting layer [J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(10): 2492-2498.
- [13] XU L, TANG C W, ROTHBERG L J. High efficiency phosphorescent white organic light-emitting diodes with an ultra-thin red and green co-doped layer and dual blue emitting layers [J]. *Organic Electronics*, 2016, 32: 54-58.
- [14] LIU B, TAO H, WANG L, et al. High-performance doping-free hybrid white organic light-emitting diodes: The exploitation of ultrathin emitting nanolayers ($\sim 1\text{ nm}$) [J]. *Nano Energy*, 2016, 26: 26-36.
- [15] HAN K H, KIM K, HAN Y, et al. Highly efficient tandem white OLED using a hollow structure [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2020, 7(9): 1901509.
- [16] HUANG C, ZHANG Y, ZHOU J, et al. Hybrid tandem white OLED with long lifetime and $150\text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ in luminous efficacy based on TADF blue emitter stabilized with phosphorescent red emitter [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(18): 2000727.
- [17] FU X, YIN S, CHEN Y A, et al. Light extraction in tandem organic light emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2021, 119(6): 060504.
- [18] LIN Y H, YANG W Y, LIN Y J, et al. Blue-hazard free candlelight-style tandem organic light-emitting diode [J]. *Organic Electronics*, 2021, 98: 106294.
- [19] FUNG M K, LI Y Q, LIAO L S. Tandem organic light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(47): 10381-408.
- [20] KIDO J, MATSUMOTO T, NAKADA T, et al. Invited paper: High efficiency organic EL devices having charge generation layers [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2003, 34(1): 964-965.
- [21] LIAO L S, KLUBEK K P, TANG C W. High-efficiency tandem organic light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(2): 167-169.
- [22] CHIBA T, PU Y J, KIDO J. Solution-processed white phosphorescent tandem organic light-emitting devices [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(32): 4681-4687.
- [23] NOWATARIH, USHIKUBO T, OHSAWA N, et al. Intermediate connector with suppressed voltage loss for white tandem OLEDs [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2009, 40(1): 899-902.
- [24] ZHOU D Y, CUI L S, ZHANG Y J, et al. Low driving voltage simplified tandem organic light-emitting devices by using exciplex-forming hosts [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(15): 153302.
- [25] BIRKS J B, CHRISTOPHOROU L G. Excimer fluorescence of aromatic hydrocarbons in solution [J]. *Nature*, 1962, 194(4827): 442-4.
- [26] XU T, ZHANG Y X, WANG B, et al. Highly simplified reddish orange phosphorescent organic light-emitting diodes incorporating a novel carrier- and exciton-confining spiro-exciplex-forming host for reduced efficiency roll-off [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3): 2701-2710.
- [27] XU T, XIE G, HUANG T, et al. Solution-processed multiple exciplexes via spirofluorene and S-triazine moieties for red thermally activated delayed

- fluorescence emissive layer OLEDs [J]. *Organic Electronics*, 2021, 96: 106184.
- [28] LIANG B, WANG J, CUI Y, et al. Benzimidazole-triazine based exciplex films as emitters and hosts to construct highly efficient OLEDs with a small efficiency roll-off [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(8): 2700-2708.
- [29] LI M, DAI Y, ZHANG Y, et al. Highly efficient ultrathin fluorescent OLEDs through synergistic sensitization effects of phosphor and exciplex [J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2020, 2(11): 3704-3710.
- [30] TAN S, JINNAI K, KABE R, et al. Long-persistent luminescence from an exciplex-based organic light-emitting diode [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(23): 2008844.
- [31] ZHANG M, ZHENG C J, WANG K, et al. Hydrogen-bond-assisted exciplex emitters realizing improved efficiencies and stabilities in organic light emitting diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(13): 2010100.
- [32] CHEN L, LV J, WANG S, et al. Dendritic interfacial exciplex hosts for solution-processed TADF-OLEDs with power efficiency approaching $100 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ [J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(20): 2100752.
- [33] WANG X Q, HU Y, YU Y J, et al. Over 800 nm emission via harvesting of triplet excitons in exciplex organic light-emitting diodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(26): 6034-6040.
- [34] TANG C W, VANSLYKE S A, CHEN C H. Electroluminescent of doped organic thin films [J]. *Journal of Applied Physics*, 1989, 65(9): 3610-3616.
- [35] LEE J H, WU C I, LIU S W, et al. Mixed host organic light-emitting devices with low driving voltage and long lifetime [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(10): 103506.
- [36] HSIAO C H, CHEN Y H, LIN T C, et al. Recombination zone in mixed-host organic light-emitting devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(16): 163511.
- [37] CHOPRA N, SWENSEN J S, POLIKARPOVE, et al. High efficiency and low roll-off blue phosphorescent organic light-emitting devices using mixed host architecture [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(3): 153.
- [38] SEINO Y, SASABE H, PU Y J, et al. High-performance blue phosphorescent OLEDs using energy transfer from exciplex [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(10): 1612.
- [39] SU S J, SASABE H, TAKEDA T, et al. Pyridine-containing bipolar host materials for highly efficient blue phosphorescent OLEDs [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(5): 1691-1693.
- [40] WANG J, CHEN J, QIAO X, et al. Simple-structured phosphorescent warm white organic light-emitting diodes with high power efficiency and low efficiency roll-off [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(16): 10093.
- [41] HE S J, WANG D K, JIANG N, et al. Tunable excitonic processes at organic heterojunctions [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(4): 649.
- [42] JIN W S, KIM K H, MOON C K, et al. A highly efficient sky-blue fluorescent organic light emitting diode based on mixed co-host system for thermally activated delayed fluorescence emitter (2CzPN) [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(15): 9806-9810.
- [43] GRAZULEVICIUS J V. Mixing of phosphorescent and exciplex emission in efficient organic electroluminescent devices [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 7(2): 1219-1225.
- [44] MICHALEVICIUTE A, GURSKYTE E, VOLYNIUK D Y, et al. Star-shaped carbazole derivatives for bilayer white organic light-emitting diodes combining emission from both excitons and exciplexes [J]. *Jphyschemc*, 2012, 116(39): 20769-20778.
- [45] HUNG W Y, CHIANG P Y, LIN S W, et al. Balance the carrier mobility to achieve high performance exciplex OLED using a triazine-based acceptor [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(7): 4811-4818.
- [46] YE H, CHEN D, LIU M, et al. Pyridine-containing electron-transport materials for highly efficient blue phosphorescent OLEDs with ultralow operating voltage and reduced efficiency roll-off [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(21): 3268-3275.
- [47] CHEN D, XIE G, CAI X, et al. Fluorescent organic planar pn heterojunction light-emitting diodes with simplified structure, extremely low driving voltage, and high efficiency [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(2): 239.
- [48] FORREST S R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic [J]. *Nature*, 2004, 428(6986): 911-918.
- [49] KONG Y L, TAMARGO I A, KIM H, et al. 3D printed quantum dot light-emitting diodes [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(12): 7017-7023.
- [50] YAMADA T, AKINO N, TSUBATA Y, et al.

- Invited paper: Latest development of high-performance OLED material suitable for printing [J]. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2017, 48(1): 845-848.
- [51] FUKUSHIMA D, TANAKA S, KAKIMOTO H, et al. Invited paper: Latest development of soluble OLED materials and its application to mid- to large-sized panel production [J]. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2021, 52(S2): 234-237.
- [52] KWON B H, JOO C W, CHO H, et al. Organic/inorganic hybrid thin-film encapsulation using inkjet printing and PEALD for industrial large-area process suitability and flexible OLED application [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(46): 55391-55402.
- [53] HELANDER M G, WANG Z B, QIU J, et al. Chlorinated indium tin oxide electrodes with high work function for organic device compatibility [J]. Science, 2011, 332(6032): 944-947.
- [54] XU T, LIANG X, XIE G. Solution-processed pure blue thermally activated delayed fluorescence emitter organic light-emitting diodes with narrowband emission [J]. Frontiers in Chemistry, 2021, 9(325): 325.

Research Progress of Novel Organic Light-Emitting Diodes

XU Ting^{1,2}

(1. Institute of Information Technology, Shenzhen Institute of Information Technology, Shenzhen 518172, China;

2. School of Advanced Materials, Peking University Shenzhen Graduate School, Peking University, Shenzhen 518055, China)

Abstract: Carbon-based organic semiconductor optoelectronic devices, especially the organic light-emitting diode (OLED), are easy to be regulated and designed from the molecular level, and have been gradually industrialized in recent years. However, the price of products manufactured based on OLED is still relatively expensive, mainly because its complex structure and fabrication process, as well as insufficient service life and performance. Therefore, it is of great significance to study how to reduce energy consumption, simplify structure and improve stability for the promotion of OLED devices. In this paper, the research progress of three new OLED devices (Ultra-thin emitting OLEDs, Tandem OLED, and Exciplex host OLED) is reviewed, and the characteristics as well as their respective advantages and disadvantages are summarized. This paper can play a positive role in promoting the research and development of device structures and inspiring scientific research ideas.

Keywords: OLEDs; undoped ultrathin emitter; tandem devices; exciplex

(学术编辑: 褚欣)