

[文章编号] 1003—4684(2021)02-0019-05

# 基于 TADF 共掺杂的蓝光 OLED 器件性能研究

王豪杰<sup>1</sup>, 周远明<sup>2</sup>

(1 湖北工业大学电气与电子工程学院, 湖北 武汉 430068; 2 湖北工业大学理学院, 湖北 武汉 430068)

[摘 要] 为提升蓝光 OLED 的发光性能,采用 DPEPO 和 DMAC-DPS 两种热活化延迟荧光(TADF)材料构成的主客体掺杂结构作为蓝光 OLED 器件的发光层,研究器件结构、客体掺杂浓度等因素对器件性能的影响。实验结果表明:采用 MoO<sub>3</sub>薄膜作为空穴注入层有助于增强空穴注入和传输能力,进而提升器件性能。当 DMAC-DPS 掺杂浓度为 30%时,器件性能是最优的,最大亮度为 5650 cd/m<sup>2</sup>,最大外量子效率(EQE)为 8.63%。掺杂浓度进一步增大会导致器件性能的衰退,可能是因为高浓度导致的激子淬灭导致的。TADF 有助于提升蓝光 OLED 器件的性能并有望应用于商业化的蓝光 OLED 器件中。

[关键词] 热活化延迟荧光材料(TADF); 蓝光 OLED 器件; 发光

[中图分类号] TN383 [文献标识码] A

因色纯度高、耗能低、自发光等多种优点,有机电致发光二极管(OLED)被广泛应用于显示和照明领域。目前,主要采用荧光材料和磷光材料制备器件的发光层(EML),但这两种材料分别存在效率低、价格贵的问题。为解决上述问题,具有反向系间窜越(RISC)特点的热活化延迟荧光(TADF)材料成为继荧光材料和磷光材料之后的新一代有机发光材料<sup>[1-8]</sup>。荧光材料通过单重态激发发光,磷光材料通过系间穿越—单重态转化为三重态跃迁发光,然而新一代的 TADF 材料因具有比较小的单—三重态能级差  $\Delta E_{ST}$ ,较小的能级差可以使 TADF 材料在室温热能活化下发生反向系间窜越(RISC)现象,实现激子从三重态到单重态能级反向跃迁,达到更高的量子效率。同时,TADF 材料具有价格低廉、量子效率高等优点,这些独有的特性使得 TADF 材料成为发光材料的新选择。

相对于红光和绿光 OLED 而言,蓝光 OLED 的性能偏低,这是制约 OLED 发展的瓶颈问题。根据文献报道,利用蓝光 TADF 材料的自发射(self-emitting)和共发射(co-emitting)特性,可有效提高蓝光 OLED 的量子效率和发光效率<sup>[4]</sup>。2011 年,Adachi 团队首次采用 1,3,5-三嗪基蓝光 TADF 材料与 mCP 掺杂,在掺杂 6wt%的蓝光器件中观察到最高为 5.3%的外量子效率(EQE)<sup>[9]</sup>。2015 年,

Kippelen 课题组在双极性主体材料 mCPSOB 中掺杂 4CzIPN,当掺杂 5wt%时,蓝光 OLED 的最高 EQE 值达到 26.5%<sup>[10]</sup>。这些结果都表明主客体掺杂可以有效提升蓝光 OLED 的器件性能。在此结构中,掺杂剂中激子的辐射跃迁导致发光,主要是由两种不同的机制产生的:第一种是电荷传输到主体中形成激子,并将能量转移到客体中;第二种是电子和空穴从两端电极直接注入客体中并被捕获,自发形成激子,辐射出能量。在这两种机制中,掺杂浓度的选择非常关键<sup>[11]</sup>。低比例下,主客体材料之间无法形成有效的能量转移,导致发光效率偏低;高比例可以促进能量转移和激子产生,但是也会造成激子的淬灭。

在本文工作中,选择主体材料为 DPEPO<sup>[1]</sup>,客体材料为 DMAC-DPS<sup>[12]</sup>,构成主客体掺杂的发光层<sup>[11,13]</sup>。DMAC-DPS 是一种高效率的蓝光 TADF 材料,DPEPO 是一种宽带隙 TADF 材料,可以较好地限制激子,促进电子和空穴的复合,进而获得较高的量子效率。笔者基于此发光层制备了蓝光 OLED 器件,并研究了器件结构、主客体比例等因素对器件性能的影响。

## 1 实验准备

本文工作采用的器件结构是 MoO<sub>3</sub> (1 nm)/

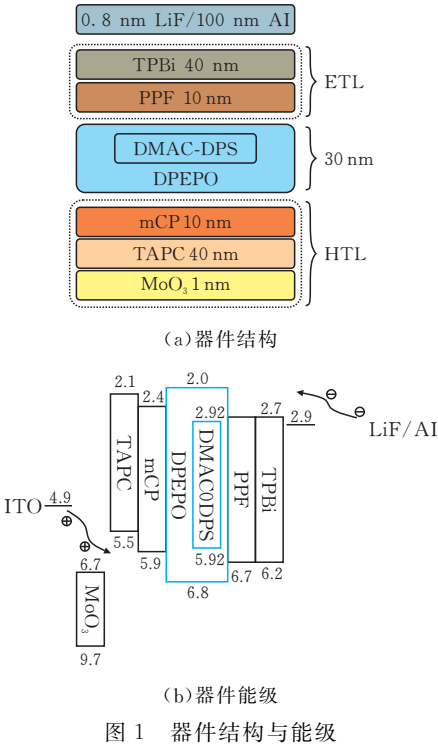
[收稿日期] 2020—12—08

[基金项目] 湖北省科技厅项目(2016BKJ005);太阳能高效利用及储能运行控制湖北省重点实验室开放研究基金(HB-SEES201801, HBSEES201705)

[第一作者] 王豪杰(1995—),男,江苏南通人,湖北工业大学硕士研究生,研究方向为半导体材料与器件

[通信作者] 周远明(1984—),男,湖北武汉人,湖北工业大学副教授,研究方向为半导体材料与器件,新能源技术

TAPC(40 nm)/mCP(10 nm)/[DPEPO:DMAC-DPS (30%)](30 nm)/PPF(10 nm)/TPBi(40 nm)/LiF/Al,如图 1a 所示。实验过程中所采用的有机材料均从宝莱特公司(Polymer Light Technology corp)购买。实验器件以电阻为 15  $\Omega/\text{m}^2$  的 ITO 玻璃为基底。ITO 玻璃首先进行清洗处理,用超声波清洗机将玻璃依次在丙酮、乙醇和去离子水清洗 5 min,然后用纯氮气吹干 ITO 玻璃表面,再放置于通有纯氧气的等离子体清洗机中处理 5 min,这一过程可以有效地提高 ITO 的功函数。最后,把预处理后的 ITO 玻璃置于真空度为  $1 \times 10^{-7}$  Torr 的热蒸发系统中,依次沉积空穴传输层、发光层、电子传输层等有机薄膜,最后沉积 0.8 nm LiF 和 100 nm 的 Al 阴极。隔绝水分和氧气的影响,器件在纯氮气环境下进行封装,有效发光面积为  $0.1 \text{ cm}^2$ ,随后在室温下进行测试。图 1b 是器件的能级结构图,电子传输层(ETL)为 PPF 和 TPBi,两种材料的 LUMO 能级均为 2.7 eV,电子注入势垒约为 0.2 eV,较小的势垒可以实现高效的电子注入和传输。空穴传输层(HTL)为 TAPC 和 mCP, mCP 和 DMAC-DPS 的 HOMO 能级相近,有利于空穴传输,MoO<sub>3</sub>也作为空穴注入层,其较低的 HOMO 能级有望提升空穴注入能力<sup>[14]</sup>。DPEPO 的带隙为 4.8 eV,属于宽带隙材料,有利于提高电子与空穴在发光层中的复合率。使用美国吉时利(Keithley)2400 源表、2000 多功能表和硅探测器测试了器件的电流密度-电压-亮度特性,用海洋光学光纤光谱仪 USB-4000 测试 OLED 的电致发光光谱(EL)。



## 2 结果与讨论

图 2a 是含有不同厚度 MoO<sub>3</sub> 的 OLED 器件的电流密度-电压(J-V)曲线,采用的器件结构是 MoO<sub>3</sub>(0, 0.5 nm, 1 nm, 2 nm)/TAPC(40 nm)/mCP(10 nm)/[DPEPO:DMAC-DPS (30%)](30 nm)/PPF(10 nm)/TPBi(30 nm)/LiF/Al。从图中可以看出,无 MoO<sub>3</sub> 器件的开启电压为 4.1 V,当 MoO<sub>3</sub> 厚度为 0.5 nm, 1 nm, 2 nm 时,器件开启电压分别为 2.9 V, 2.97 V, 3.1 V。当驱动电压为 6 V 时,MoO<sub>3</sub> 厚度为 0.5 nm, 1 nm, 2 nm 器件的电流密度分别为 32.4  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 25.4  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 19.1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 而无 MoO<sub>3</sub> 层的器件仅为 4.8  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 。实验结果表明,相对于没有 MoO<sub>3</sub> 的器件而言,更大的电流密度存在于含有 MoO<sub>3</sub> 薄膜层的器件中,表明器件具有更强的空穴传输能力。同时,0.5 nm 厚度 MoO<sub>3</sub> 器件的开启电压最低,电流密度最大。这些结果是由两方面的因素决定的:首先,MoO<sub>3</sub> 的 HOMO 能级低于 mCP 和 DPEPO 的 HOMO 能级,可以有效降低空穴注入势垒,从而提高器件性能;其次,器件的串联内阻随着 MoO<sub>3</sub> 层厚度增大而增大,内阻增大会降低器件传输性能。图 2b 是含有不同厚度 MoO<sub>3</sub> 的 OLED 器件的亮度和外量子效率(EQE)曲线。从图中可以看出,不同厚度的 MoO<sub>3</sub> 对器件亮度和 EQE 的影响并不大,MoO<sub>3</sub> 厚度为 1 nm 的器件表现出最高的亮度和 EQE,分别是 4840  $\text{cd}/\text{m}^2$  和 5.92 %。在后续其他优化过程中,选择 1 nm 作为 MoO<sub>3</sub> 薄膜的最优沉积厚度。

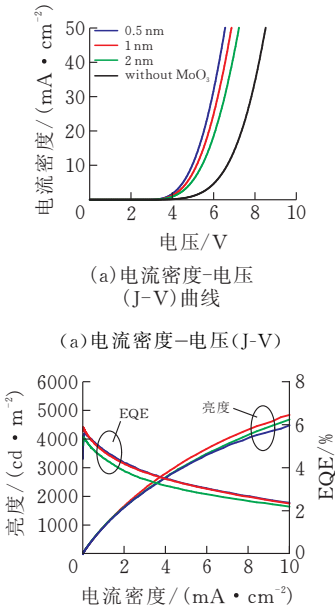
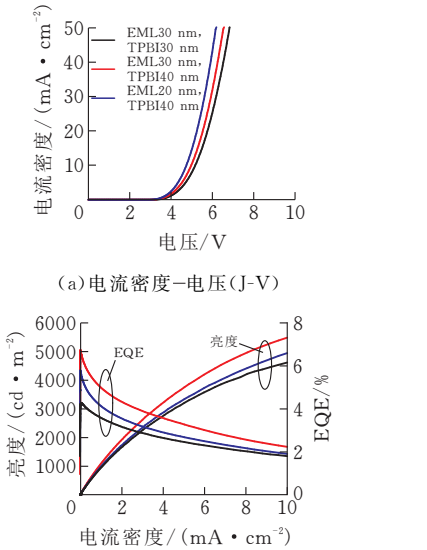


图 2 器件性能参数一

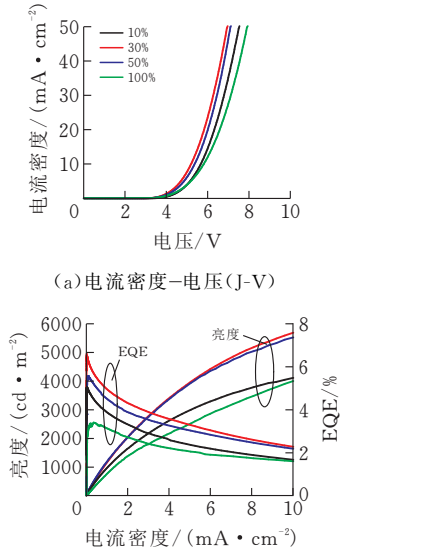
在上述基础之上,研究了不同厚度的发光层(EML)、电子传输层(ETL)对器件性能的影响,如图 3 所示。采用的器件结构是  $\text{MoO}_3$  (1 nm)/TAPC(40 nm)/mCP(10 nm)/[DPEPO: DMAC-DPS (30%)](30 nm, 20 nm)/PPF(10 nm)/TPBi(30 nm, 40 nm)/LiF/Al。在 OLED 器件中,空穴材料的空穴迁移率通常比电子材料的电子迁移率高,增加空穴传输层 TPBi 的厚度,预期可以促进空穴和电子数量的平衡,进而提升器件性能。从图 3 中可以看出,固定 EML 的厚度为 30 nm,将 TPBi 的厚度从 30 nm 增加至 40 nm 之后,电流密度增大,器件表现出更好的传输性能,同时器件的亮度和 EQE 均有所增大。此外,减少 EML 层的厚度,预期可以增强激子的空间束缚,提升器件的发光效率。从图 3 中可以看出,固定 TPBi 的厚度为 40 nm,将 EML 的厚度从 30 nm 减小至 20 nm 之后,电流密度增大,器件表现出更好的传输性能,然而亮度和 EQE 均有所降低,可能是因为发光层太薄导致空穴和电子的复合空间较小,在 EML 中的复合几率降低。因此,本文优选 EML 厚度为 30 nm,TPBi 厚度为 40 nm,此时器件的最大亮度  $5650\text{ cd/m}^2$ ,最大 EQE 达到 8.63%。



(b)亮度-电流密度(L-J)、外量子效率-电流密度(EQE-J)  
图 3 器件性能参数二

对包含主客体掺杂结构的 OLED 而言,对器件性能影响最大的因素是主体与客体材料的掺杂比例。在本文中,主体材料为 DPEPO,客体材料为 DMAC-DPS,研究掺杂比例所采用的器件结构是  $\text{MoO}_3$  (1 nm)/TAPC (40 nm)/mCP (10 nm)/[DPEPO:DMAC-DPS(10%, 30%, 50%, 100%)](30 nm)/PPF(10 nm)/TPBi(40 nm)/LiF/Al。不同器件的测试曲线如图 4 所示。当掺杂 10%时,器

件最高亮度和量子效率分别为  $4081\text{ cd/m}^2$  和 6.27%。当掺杂增大至 30%时,器件最高亮度达到  $5650\text{ cd/m}^2$ ,最高 EQE 为 8.63%。然而,随着掺杂进一步增大,载流子传输特性和器件性能逐渐变差。如图 1 所示,mCP 和 DPEPO 之间的势垒较大,为 0.7 eV,在一定程度上会阻碍空穴从 mCP 注入 DPEPO。在 DPEPO 中掺入 DMAC-DPS 之后,由于 DMAC-DPS 的 HOMO 能级与 mCP 接近,会诱导 mCP 向 DMAC-DPS 注入空穴。因此,DMAC-DPS 掺杂可以促进空穴注入和传输,从而获得更高的电流密度和发光效率。然而,随着 DMAC-DPS 掺杂浓度的增大,可能在 EML 中产生一些缺陷态,从而导致荧光淬灭。采用 DMAC-DPS 单独作为发光层制备了 OLED 器件,器件最高亮度为  $3910\text{ cd/m}^2$ ,最高 EQE 为 4.2%,也说明过量的 DMAC-DPS 会导致器件性能的衰退。



(b)亮度-电流密度(L-J)、外量子效率-电流密度(EQE-J)  
图 4 器件性能参数三

图 5 为 DPEPO 与 DMAC-DPS 的能量传递示意图,DMAC-DPS 的单重态能量约为 2.9 eV,  $\Delta\text{EST} = 0.1\text{ eV}$ ,DMAC-DPS 既可以通过自身的 RISC 效应发光,让三重态激子逆转变为单重态激子,单重态激子再通过辐射发光,也可以通过 Förster 能量传递原理,从 DPEPO 的激子中获得能量<sup>[15]</sup>,这样主客体材料共同参与发光,促使 DMAC-DPS 的发光效率提升。高比例掺杂可以促进能量转移和激子产生,进而获得更高的发光效率,但同时也会造成激子的淬灭,因此合适的掺杂比例对器件性能的提升是极为重要的。

图 6 是 30%掺杂的器件在不同电流密度(1—5 mA)下的电致发光(EL)光谱,EL 峰的轮廓在归一化 EL 光谱图中并不会随电流而发生变化,表明

器件发光性能是比较稳定的,蓝光波峰稳定在 490 nm 左右,为天蓝色的光,如图 6 插图所示。

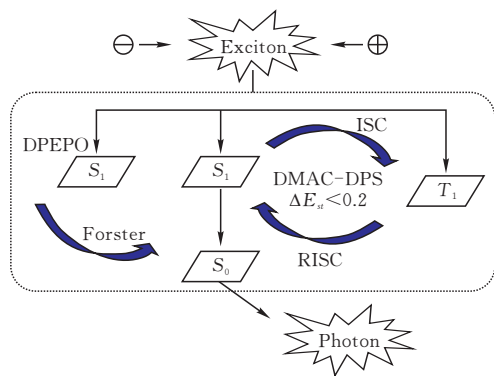


图 5 能量传递示意图

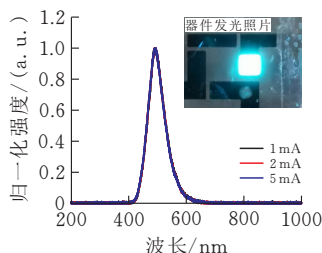


图 6 不同电流密度(1—5 mA)下  
30%掺杂浓度的器件的 EL 光谱

### 3 结论

在本文实验中,将 DPEPO、DMAC-DPS 两种 TADF 材料分别作为主体、客体材料一起构建器件发光层,制备了蓝光 OLED 器件并研究了其发光性能。实验结果表明,采用  $\text{MoO}_3$  薄膜作为空穴注入层有助于增强空穴注入和传输能力,进而提升器件性能,恰当的有机层厚度选择可以优化器件性能,客体掺杂比例对器件性能的影响较大。当 DMAC-DPS 掺杂为 30% 时,器件最大亮度为  $5650 \text{ cd/m}^2$ ,最大量子效率(EQE)为 8.63%。掺杂比例进一步增大会导致器件性能的衰退,可能是因为高比例导致的激子淬灭导致的。从这些结果可以看出,基于 TADF 材料的蓝光 OLED 可以获得较高的发光效率,为蓝光 OLED 的性能提升和发展提供依据。

#### [ 参 考 文 献 ]

[1] Zhang Q, Li B, Huang S, et al. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence [J]. Nature Photonics, 2014, 8(4): 326-332.

[2] Song W, Lee I H, Hwang S H, et al. High efficiency fluorescent white organic light-emitting diodes having a yellow fluorescent emitter sensitized by a blue thermally activated delayed fluorescent emitter [J]. Organic

Electronics, 2015, 23:138-143.

[3] Zhang Q, Tsang D, Kuwabara H, et al. Nearly 100% Internal quantum efficiency in undoped electroluminescent devices employing pure organic emitters [J]. Advanced Materials, 2015, 27(12):2096-2100.

[4] Baumann T, Volz D. Summary for: recent progress in highly efficient blue TADF emitter materials for OLEDs [J]. SID 2017 DIGEST, 2017, 48(1): 661-663.

[5] Rajamalli P, Senthilkumar N, Gandeepan P, et al. A method for reducing the singlet-triplet energy gaps of TADF materials for improving the blue OLED efficiency [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(40):27026-27034.

[6] Zhang D, Song X, Cai M, et al. Blocking energy-loss pathways for ideal fluorescent organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescent sensitizers [J]. Advanced Materials, 2017, 30(6): 1705250.

[7] Jakoby M, Richards B S, Lemmer U, et al. Investigations of singlet and triplet diffusion in thermally activated delayed-fluorescence emitters: Implications for hyperfluorescence [J]. Physical Review, 2019, 100(4): 045303.

[8] Jang J S, Han S H, Choi H W, et al. Molecular design of sensitizer to suppress efficiency loss mechanism in hyper-fluorescent organic light-emitting diodes [J]. Organic Electronics, 2018, 59:236-242.

[9] Endo A, Sato K, Yoshimura K, et al. Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes [J]. Applied Physics Letters, 2011, 98(8):42.

[10] Gaj M P, Fuentes-Hernandez C, Zhang Y, et al. Highly efficient Organic Light-Emitting Diodes from thermally activated delayed fluorescence using a sulfone-carbazole host material [J]. Organic Electronics, 2015, 16:109-112.

[11] Liu N, Shi W X, Zhou Y M, et al. Impact of dopant aggregation on the EL of blue fluorescent host-dopant emitters [J]. IEEE Electron Device Letters, 2019, 40(5):750-753.

[12] Hui X U, Zhang J, Ding D, et al. Extremely condensing triplet states of DPEPO-type hosts through constitutional isomerization for high-efficiency deep-blue thermally activated delayed fluorescence diodes [J]. Chemical Science, 2016, 7(4):2870-2882.

[13] dos Santos P L, Ward J S, Bryce M R, et al. Using guest-host interactions to optimize the efficiency of TADF OLEDs [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7(17):3341-3346.

[14] Liu N, Mei S, Sun D, et al. Effects of charge transport



materials on blue fluorescent organic light-emitting diodes with a host-dopant system [J]. Micromachines, 2019, 10(5):344.

[15] Baumann T, Budzynski M, Kasperek C. TADF emitter selection for deep-blue hyper-fluorescent OLEDs [J]. SID 2019 DIGEST, 2019, 50(1):466-469.

# Study on the Luminescence of Blue OLED Devices Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence Material (TADF)

WANG Haojie<sup>1</sup>, ZHOU Yuanming<sup>2</sup>

1 School of Electrical and Electronic Engineering, Hubei Univ. of Tech., Wuhan 430068, China;  
2 School of Sciences, Hubei Univ. of Tech., Wuhan 430068, China)

**Abstract:** Organic light emitting diodes (OLED) are widely used in display and lighting fields because of their spontaneous radiation, high color purity, and low energy consumption. Compared with red and green OLEDs, blue OLEDs have lower performance. In this paper, a host guest doped structure was employed as the emission layer by using two thermally active delayed fluorescence (TADF) materials including DPE-PO and DMAC DPS. Blue OLED devices were prepared, and the influence of the device structure, the DMAC DPS doping concentration and other factors on the device performance was studied. The use of MoO<sub>3</sub> film as the hole injection layer helps to enhance the hole injection and transport ability, thereby improving the device performance. When the DMAC DPS doping concentration is 30%, the optimal device performance was obtained, in which the maximum brightness is 5650 cd/m<sup>2</sup> and the maximum quantum efficiency is 8.63%. Further increase of the doping concentration will lead to the degradation of the device performance, which may be caused by the high doping concentration induced quenching of excitons. These experimental results show that TADF can enhance the performance of blue OLEDs and has the potential to be used in commercial blue OLED devices.

**Keywords:** thermally activated delayed fluorescence; blue OLED; luminescence

[责任编辑: 张岩芳]

(上接第 8 页)

# The Optimization Design of Structural Lightweight for the Transmission Housing of the Boat Type Cultivator Machine

YOU Ying, GUO Qi, JIANG Tianxiang

(School of Mechanical Engineering, Hubei Univ. of Tech., Wuhan 430068, China)

**Abstract:** In order to reduce the weight of the transmission of the boat type cultivator machine of an enterprise, this paper takes the transmission housing as the research object to apply the optimum structural design. Firstly, it is based on the Romax software to analyze the load of the box under different working conditions. Secondly, the modeling and a topology optimization analysis of the variable density method are adopted for the box. At the same time, the topology optimization is performed by selecting different removal amounts for the top wall of the box and the wall at the rear of the box, and the optimal solution is selected. The results show that the weight is reduced by 5% while the situation could meet the stress and strain of the box. Then the lightweight design can be realized.

**Keywords:** lightweight; boat type cultivator; variable density method; topology optimization

[责任编辑: 张 众]