

[文章编号] 1003-4684(2021)05-0047-04

基于 TADF 的掺杂型蓝光 OLED 的差异性研究

冯俊杰¹, 张 曼¹, 王豪杰¹, 周远明²

(1 湖北工业大学电气学院, 湖北 武汉 430068; 2 湖北工业大学理学院, 湖北 武汉 430068)

[摘 要] 为提高热活化延迟荧光材料的稳定性,以蓝色 TADF 发光材料 DMAC-DPS 作为客体掺杂剂(dopant), mCP、PPF 和 DPEPO 作为主体材料(host),研究三类不同的主客体结构器件的性能差异,结果表明 mCP 结构器件光电性能最差,电流寿命最长,DPEPO 结构器件与之相反,PPF 结构器件综合性能最佳。

[关键词] 热活化延迟荧光; OLED; 差异性

[中图分类号] TN383 [文献标识码] A

有机电致发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)因其具有自发光、响应速度快、色度纯、驱动电压低、低能耗、可弯折和效率高等优点而受到广泛关注,已经成为当今国内外显示和照明领域研究的热点方向之一。在热活化延迟荧光材料(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)面世之前,荧光材料和磷光材料作为制备器件发光层的核心材料,理论上,荧光材料的内量子效率极限为 25%,外量子效率低于 5%,磷光材料虽有着较高的内外量子效率,但也存在重金属污染的问题。在 2012 年,C.Adachi 等人设计出了 TADF,该材料特有的反向系间窜越(RISC)特性,使得器件的内量子效率可达 100%,TADF 材料的研制成功解决了前两种材料存在的问题,成为发光材料的新宠^[1-8]。反向系间窜越(RISC)现象是指:当材料具备比较小的单-三重态能级差 ΔE_{ST} ,可以使 TADF 材料在室温热能活化下激子从三重态到单重态能级反向跃迁,使得单重态激子和三重态激子都作用于发光,达到更高的量子效率。

目前基于 TADF 材料的 OLED 器件因其优异的性能而广受欢迎,尤其当 TADF 材料作为掺杂剂与荧光材料共发光时,器件的光电性能和寿命都要优于纯 TADF 发光器件,在掺杂结构中如何合成或是选择一种合适的主体材料对制备高效稳定的 OLED 器件至关重要。寿命是 OLED 器件的重要指标,造成 OLED 衰减的原因主要分为本质劣化和非本质劣化,本质劣化一般为器件自身的电化

学反映和热稳定性,非本质劣化基本是来自于空气中水氧分子和金属电极之间的反应,劣化会在发光表面产生不发光的黑点,黑点的大小和数量与时间呈正比^[9,10]。

在本文工作中,选择主体材料为 1,3-二-9-咔唑基苯(1,3-Di-9-carbazolylbenzene,简称 mCP)^[11]、2,8-双(二苯基磷氧基)二苯并呋喃(2,8-Bis(diphenylphosphoryl)dibenzo[b,d]furan,简称 PPF)^[12]和二[2-((氧代)二苯基磷基)苯基]醚(Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl] ether oxide,简称 DPEPO)^[13],客体材料为双[4-(9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶)苯基]硫磺(Bis[4-(9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine)phenyl] sulfone,简称 DMAC-DPS)^[14],构成主客体掺杂的发光层。DMAC-DPS 是一种高效率的蓝光 TADF 材料,mCP 是一种广泛采用的有机荧光材料,PPF 是一种宽带隙有机荧光材料,DPEPO 是一种宽带隙 TADF 材料。基于三种发光层制备了蓝光 OLED 器件,研究主体材料对 DMAC-DPS 光电性能和稳定性的影响。

1 实验准备

本文采用的器件结构是 MoO_3 (1 nm)/TAPC (40 nm)/mCP (10 nm)/[HOST: DMAC-DPS (30%)] (30 nm)/PPF (10 nm)/TPBi (40 nm)/LiF/Al,其中 HOST 为主体材料(mCP、PPF 和 DPEPO),如图 1a 所示。将掺杂浓度设置为 30%是

[收稿日期] 2020-05-18

[基金项目] 国家级大学生创新创业训练计划项目(201810500008);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(HBSEES201801, HBSEES201705)

[第一作者] 冯俊杰(1998-),男,湖北荆门人,湖北工业大学本科生,研究方向为电子科学与技术

[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

因为当掺杂浓度过小时主客体之间的能量转移不充分,而掺杂浓度过大时,发光层中的激子会因浓度过高而湮灭^[15]。实验过程中所采用的有机材料均从西安宝莱特光电科技有限公司(Polymer Light Technology corp)购买。本实验中用到的玻璃基板是预先刻蚀有 150 nm 的 ITO 阳极的玻璃基板,其电阻为 15 Ω/m^2 ,每块玻璃基板上 有 4 个器件制备区域,每个区域的有效面积为 0.1 mm^2 。用超声波清洗机将基板依次在丙酮、乙醇和去离子水清洗 5 min,然后用纯氮气吹干玻璃表面后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,提高基片表面平整度。最后,把预处理后的 ITO 玻璃置于真空度为 1×10^{-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和 Al 阴极。为隔绝水分和氧气的影响,器件在纯氮气环境下封装,在室温环境下测试。

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,MoO₃ 作为空穴注入层,其较低的 HOMO 能级有望提升空穴注入能力。

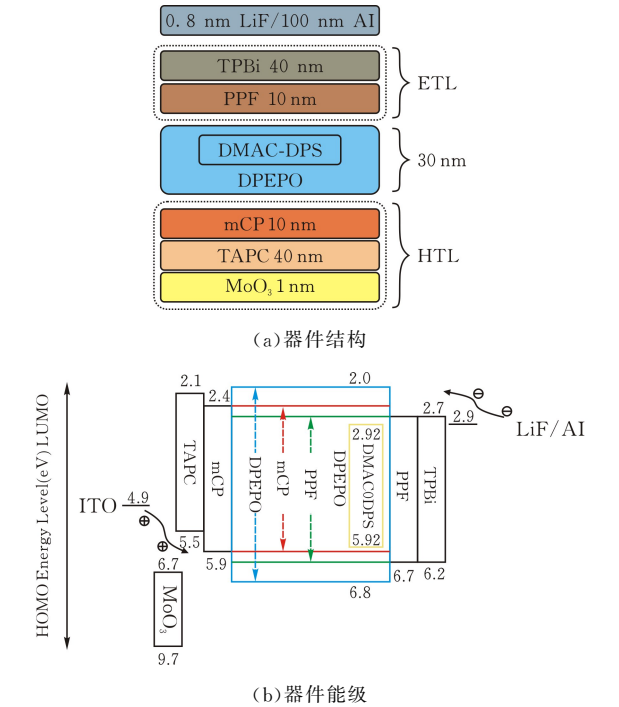


图 1 器件结构与能级

2 结果与讨论

由图 1b 可知 DPEPO 和 PPF 的 LUMO 和 HOMO 能级分别为 2.0 eV/6.8 eV 和 2.7 eV/6.7 eV,这两种材料的带隙都比 mCP 更宽,随之会对器

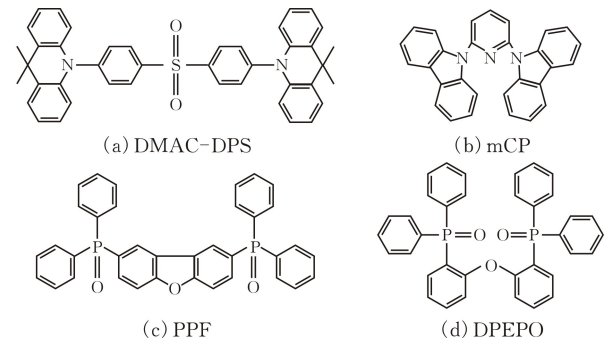


图 2 材料分子结构

件的性能影响较大。图 3 为 OLED 器件光电性能曲线。如图 3a 可知,mCP 器件的传输效率要比 DPEPO 器件和 PPF 器件更好,在同样的 50 mA/cm^2 电流密度下,mCP、PPF 和 DPEPO 三种器件的电压为 7.64 V、8.19 V 和 7.89 V。出现这样的情况归因为 DPEPO 和 PPF 的能级与传输层材料存在势垒,DPEPO 的 LUMO 能级和 PPF 和 TPBi 有 0.7 eV 的势垒,HOMO 能级与 mCP 存在 0.9 eV 的势垒,PPF 的 LUMO 虽能级匹配顺滑,但是 HOMO 能级和 mCP 存在着 0.8 eV 的能级势垒。电子和空穴从两极注入时存在势垒,使得电子和空穴不能有效地注入有机层,继而从 J-V 曲线上存在差异。

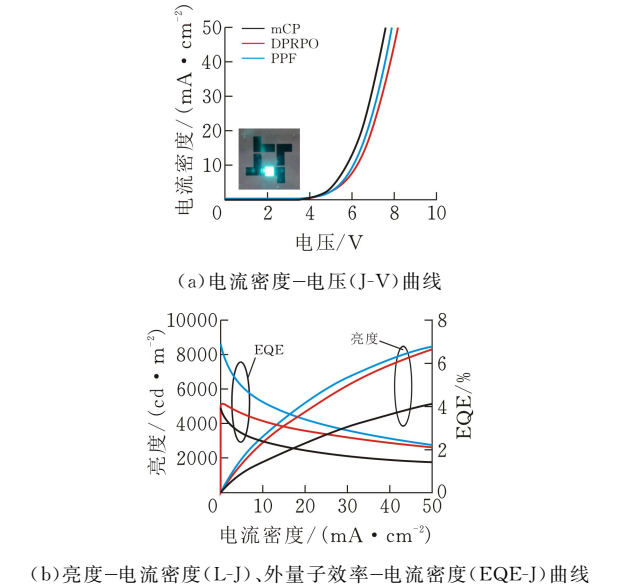
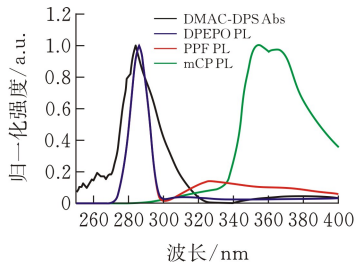


图 3 器件光电性能曲线

由图 3b 可知,DPEPO 和 PPF 的亮度比 mCP 高很多,在 50 mA/cm^2 电流密度下,DPEPO 和 PPF 器件的亮度为 8493.3 cd/m^2 和 8320 cd/m^2 ,而 mCP 的亮度仅为 5310 cd/m^2 ,亮度分别提升了 59.95% 和 56.69%。亮度的大幅提升,说明 DPEPO 和 PPF 相较于 mCP 更适合做 DMAC-DPS 的主体材料。主要原因有两点:首先,在掺杂结构中,主客体能量传递是否能够发生以及传递的效率都取决于主体材料

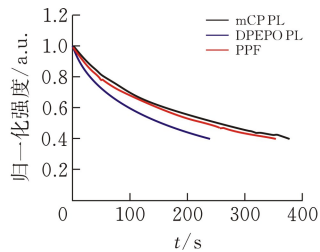
荧光发射谱(PL)和客体材料的吸收谱(Abs)是否有重叠以及重叠的程度。图 4 是三种主体材料的 PL 光谱和客体材料的吸收谱(Abs),从图中可以看到客体材料 DMAC-DPS 在 270~320 nm 有一个吸收主峰,客体材料 DPEPO 和 PPF 的 PL 主峰位于 270~300 nm,两者的 PL 峰和 DMAC-DPS 的 Abs 峰有着很宽的重叠部分,这有利于主客体的能量传递,主体可以将其激子能量传递给客体激子进行发光。然而 mCP 的 PL 峰仅在 300~320 nm 与 DMAC-DPS 的 Abs 峰有部分重叠,并且峰位强度很低,说明这一组主客体掺杂结构中能量传递效率较低,载流子直接捕获发光成为此结构发光机理的主导因素。其次,DPEPO 和 PPF 属于宽带隙材料,带隙的加宽可以提供电子空穴更大的复合空间,提高复合率,更多的电子空穴对的产生,意味着更多光子的产生,所以 DPEPO 和 PPF 的亮度要比 mCP 提升很大,同样也意味着 DPEPO 和 PPF 的 EQE 也相对 mCP 提升很大。



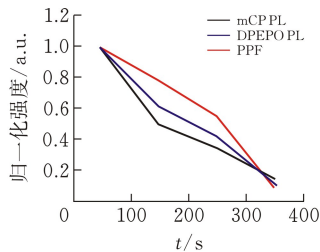
从图 3b 中还可以看出 DPEPO 和 PPF 在 50 mA/cm² 电流密度的亮度相差不多,但是在到达 50 mA/cm² 电流密度之前,DPEPO 的亮度要高于 PPF,例如在 30 mA/cm² 电流密度下,DPEPO 的亮度为 6771.7 cd/m²,PPF 的亮度为 6260 cd/m²。mCP、DPEPO 和 PPF 的 EQE 最大值分别为 3.99%,6.95%和 4.15%,mCP 的亮度最低,EQE 最低都是源于能量传递准则,DPEPO 和 PPF 之间 EQE 出现差别的主要原因是:这两种类型中所采用的主体材料种类不同。DPEPO 属于热活化延迟荧光(TADF)材料,而 PPF 是普通有机荧光材料。理论上,DPEPO 中自身单重态和三重态间的能量转换率可达 100%,这比 PPF 这种普通有机荧光材料 25% 的转换率要高很多,同时 Förster 能量转移发生在主客体的单重态之间^[16],单重态转化率高的 DPEPO 材料可以转移更多的能量给客体,所以导致了 DPEPO 与 PPF 之间的数据差异。

器件寿命即器件亮度下降为起始亮度的一半所经历的时间,对 OLED 器件的应用至关重要,器件寿命测试曲线如图 5 所示。由图 5a 可看出,三种器

件中电流寿命最长的是 mCP,其次是 PPF,最后是 DPEPO,此顺序正好与各材料所展现出的光电性能优劣相反。这主要归因于器件本质衰减中激发态的稳定性原理,mCP 分子在由基态被激发到激发态时候稳定性较强,这样造成电子和空穴再结合时的激发态也会较稳定,可以一定程度上提高器件的寿命,而 DPEPO 和 DMAC-DPS 同属于 TADF 材料,稳定性都较弱,导致制成的器件的寿命最低。



(a)1MA 电流寿命



(b)存放寿命

图 5 器件寿命

通过电子显微镜观察器件发光表面,图 6 所示区域大小为 1.36 mm×1.06 mm,面积约为总面积的 1/10,由图可见,三种器件刚点亮工作时,发光都较为均匀,只存在分散的小黑点。但是在经过一个半衰期后,由图 7 可看出,三种器件中的黑点都有不同程度增加和扩大,寿命时间最短的 DPEPO 器件中的黑点数量最多,最密集,这主要是因为 DPEPO 器件中会同时发生单重态激子湮灭和三重态激子湮灭,这会造成缺陷数的增加,最后导致发光层中产生的不发光的黑点区域增多。

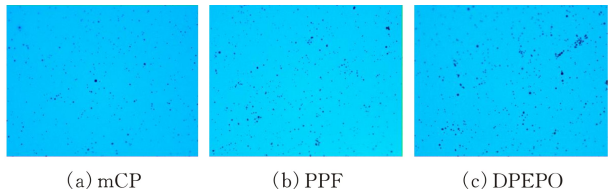


图 6 电流寿命测试前器件发光显微镜图

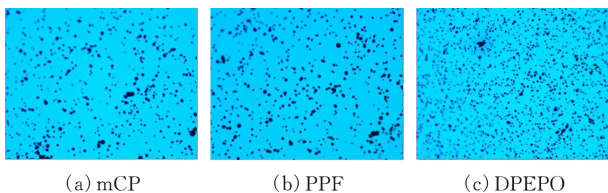
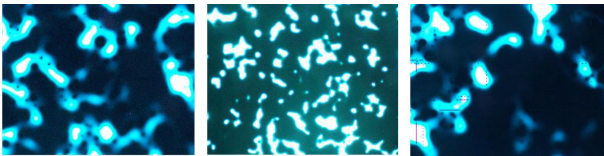


图 7 电流寿命测试半衰期后器件发光显微镜图

图 5b 为器件的存放寿命测试图,将器件置于室温空气中,每间隔 2 h 测试器件亮度,结合表 1 和线形图,mCP 的半衰期约为 2 h,PPF 半衰期约为 4.3 h,DPEPO 半衰期约为 3.3 h,PPF 器件在存放测试中寿命最长,说明此器件受环境中水氧影响较小。从图 8 中可以看出,在经过存放测试的每个器件的发光区域存在大量的黑色不发光区域,这些区域就是因为水氧通过与电极反应,或是通过电极中的孔隙进入器件内部氧化有机层所导致的。与电流寿命测试相比,三种材料受环境影响更严重。

表 1 器件存放测试亮度归一化表

<i>t</i> /h	主体材料		
	mCP	PPF	DPEPO
0	1	1	1
2	0.5046	0.7843	0.6375
4	0.3477	0.5482	0.4388
6	0.1492	0.0988	0.1250



(a) mCP (b) PPF (c) DPEPO

图 8 存放寿命测试半衰期后器件发光显微镜图

3 结论

在本文工作中,将 mCP、PPF 和 DPEPO 作为主体,DMAC-DPS 作为客体材料一起构建器件发光层,制备了蓝光 OLED 器件并研究了三种不同器件的差异性。实验结果表明,mCP 做主体时,器件光电性能最差,但是电流寿命最长;DPEPO 与 mCP 相反,有着高效率高亮度的同时电流寿命最差;同时三种材料受环境中的水氧影响都很强;PPF 主体材料的综合性能最佳。从这些结果可以看出,选择一种合适的主体材料对 TADF-OLED 的性能提升十分关键,本文可为日后研究者的材料选择提供科学依据。

[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. 45 Invited paper: Summary for: Recent progress in highly efficient blue TADF emitter materials for OLEDs[C]//SID Symposium Digest of Technical Papers. John Wiley & Sons, Ltd, 2017.

[5] YU T, LIU L, XIE Z, et al. Progress in small-molecule luminescent materials for organic light-emitting diodes [J]. Science China Chemistry, 2015, 58:907-915.

[6] ZHANG S, YAO L, PENG Q, et al. Achieving a significantly increased efficiency in nondoped pure blue fluorescent oled: a quasi-equivalent hybridized excited state[J]. Advanced Functional materials, 2015, 25: 1755-1762.

[7] FAN D, YIY, LI Z, et al. Solvent effects on the Optical spectra and excited-state decay of triphenylamine-thiadiazole with hybridized local excitation and intramolecular charge transfer [J]. J Phys Chem A, 2015, 119:5233-5240.

[8] 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):1-9.

[9] 张稳稳, 陈卓, 李格, 等. 热激活延迟荧光 OLED 稳定性研究[J]. 光子学报, 2020, 49(1): 7-14.

[10] 李亭亭. 影响 OLED 寿命因素的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2018.

[11] HUH D, H KIM G W. High hole mobility hole transport material for organic light-emitting devices [J]. Synthetic Metals, 2013, 180: 79-84.

[12] VECCHI P, PADMAPERUMA A, QIAO H, et al. A dibenzofuran-based host material for blue electrophosphorescence[J]. Organic Letters, 2006, 8(19):4

[13] 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, 7:2870-2882.

[14] ZHANG Q, LI B, HUANG S, et al. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence [J]. Nature Photonics, 2014 (8):326-332.

[15] 王豪杰, 周远明. 基于 TADF 共掺杂的蓝光 OLED 器件性能研究[J]. 湖北工业大学学报, 2021, 36(2):19-23.

[16] TANAKA I, TABATA Y, TOKITO S. Frster and Dexter energy-transfer processes in fluorescent BALq thin films doped with phosphorescent Ir(ppy)₃ molecules [J]. Journal of Applied Physics, 2006, 99(7):913