

十周年专栏

# 白光有机发光二极管研究进展

魏鹏程, 宋晓增, 段 炼

(清华大学化学系 有机光电子与分子工程教育部重点实验室, 北京 100084)

**摘 要:** 照明一直是我国能源领域的消费大户, 寻找高效健康的白光光源一直是照明行业的重要任务。有机发光二极管 (OLED) 自 1987 年被柯达公司的邓青云博士提出以来, 经过了数十年的发展目前已经在小尺寸显示领域得到了广泛的应用和市场的认可。在照明领域, 白光有机发光二极管 (WOLED) 也以其高性能、可弯曲、面光源、无蓝害等一系列优势受到人们越来越多的重视, 是未来新型固态照明光源的有力竞争者。随着 OLED 技术的深入发展, WOLED 近年来已经得到了理论、技术、应用等多方面发展, 而且取得了重要成果。综述了近期 WOLED 的设计方法、主要进展以及所面临的问题, 主要从全荧光 WOLED、全磷光 WOLED 和杂化 WOLED 三种器件构筑方法对 WOLED 进行了概述。

**关键词:** 有机发光二极管; 白光; 传统荧光; 磷光; 热活化延迟荧光

**中图分类号:** O649.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)12-0985-08

## Recent Advances on White Organic Light-Emitting Diodes

WEI Pengcheng, SONG Xiaozeng, DUAN Lian

(Key Laboratory of Organic Optoelectronics and Molecular Engineering of Ministry of Education,  
Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The lighting industry is always a major consumer in China's energy sector. Finding efficient and healthy white light sources has always been an important task in the lighting industry. Since the introduction of Dr. CW Tang from Kodak in 1987, organic light-emitting diodes (OLEDs) have been widely used in the field of small-size displays and approved by the market after decades of development. In the field of lighting, white organic light-emitting diodes (WOLEDs), strong competitor for new solid-state lighting sources in the future, are also receiving more and more attention for their high performance, flexibility, surface light source, and blue-damage-free. With the in-depth development of OLED technology, WOLEDs have been developed in many aspects in theory, technology, application, etc., and have achieved many important results. This paper reviews the recent design methods, major developments and problems faced by white organic semiconductors. In this paper, WOLEDs are mainly summarized from three kinds of device construction methods: full-fluorescence WOLEDs, all-phosphor WOLEDs and hybrid WOLEDs.

**Key words:** OLEDs; white light; conventional fluorescence; phosphorescence; thermal activation delayed fluorescence

## 1 前 言

1987 年, 柯达公司邓青云等成功制备了低电压、高亮度的有机发光二极管 (OLED), 第一次向世界展示了 OLED 在商业上的应用前景<sup>[1]</sup>。1995 年, Kido 在 *Science*

杂志上发表了白光有机发光二极管 (WOLED) 的文章<sup>[2]</sup>, 虽然效率不高, 但揭开了 OLED 照明研究的序幕。经过几十年的发展, 目前 OLED 的效率和稳定性早已满足小尺寸显示器的要求, 受到众多高端仪器仪表、手机和移动终端公司的青睐, 大尺寸技术也日渐完善<sup>[3-5]</sup>。

OLED 材料的发展是 OLED 产业蓬勃发展的基础。最早的 OLED 发光材料是荧光材料, 但荧光材料由于自旋阻禁, 其理论内量子效率上限仅能达到 25%。1998 年, Ma 等<sup>[6]</sup>以及 Forrest 和 Thompson 等<sup>[7]</sup>先后报道了磷光材料在 OLED 材料中的应用, 从而为突破自旋统计规律、100%地利用所有激子的能量开辟了道路。但是磷光材料也存在一定的问题, 由于含有贵金属, 价格很高而且蓝

收稿日期: 2018-09-16

基金项目: 国家重点研究发展计划项目 (2017YFA0204501); 国家自然科学基金项目 (51525304)

第一作者: 魏鹏程, 男, 1992 年生, 博士研究生

宋晓增, 男, 1993 年生, 硕士研究生

通讯作者: 段 炼, 男, 1975 年生, 教授, 博士生导师,

Email: duanl@mail. tsinghua. edu. cn

DOI: 10. 7502/j. issn. 1674-3962. 2018. 12. 05

光材料的稳定性长期停滞不前。2009 年,日本九州大学的 Adachi 教授首次将热活化延迟荧光(TADF)材料引入 OLED<sup>[8-11]</sup>,此类材料具有极低的单三线态能隙,可通过三线态激子的反向系间窜越(RISC)实现 100%的理论内量子效率。材料体系和器件结构的日渐完善,使得 OLED 在显示领域崭露头角。另一方面,WOLED 具有发光效率高、光谱可调、蓝光成分少和面光源等一系列优势<sup>[12-15]</sup>,作为低低温、无蓝害的高效光源,有望成为未来健康照明的新趋势。

本文综述了近年来国内外研究者在 WOLED 领域的研究进展,同时也介绍了作者课题组的相关工作。根据器件发光材料的组成,本文将从全荧光 WOLED、全磷光 WOLED 和杂化 WOLED 三个方面进行概述。

## 2 全荧光白光器件

传统荧光染料,其三线态激子(75%)的辐射跃迁是自旋禁阻的,仅有单线态激子(25%)可以发光。采用全传统荧光材料的 WOLED 内量子效率不超过 25%,近年来已慢慢淡出了人们视线。TADF 材料由于其较小的单-三线态能级差,三线态激子可通过 RISC 到单线态,理论上可实现 100%的内量子效率。使用 TADF 材料构建 WOLED 来突破自旋统计的限制,可制备出高性能 WOLED 器件。

### 2.1 TADF 和传统荧光染料构筑的白光器件

2015 年,Adachi 等结合新型蓝光 TADF 材料 DMAC-DPS、绿色与红色传统荧光材料 TTPA 和 DBP 构筑了 WOLED。为了抑制电子空穴在传统荧光分子上直接复合而造成激子损失,在空间上分离了蓝光 TADF 和传统荧光分子,所得白光器件实现了超过 12%的外量子效率<sup>[16]</sup>。通过进一步优化器件结构,基于“三明治”发光层结构 DMAC-DPS:0.5wt%DBP/DMAC-DPS:1.0wt%DBP:0.5wt%TTPA/DMAC-DPS:0.2wt%TTPA 的 WOLED 实现了 18.4%的外量子效率,显色指数(CRI)达 82<sup>[17]</sup>。相比于全传统荧光 WOLED 5%外量子效率的上限,其效率有了巨大的提升。

Ma 和 Yang 等采用相同的 TADF 分子 DMAC-DPS 和传统荧光染料 TBRb 相结合,通过采用 TADF 敏化荧光的策略有效地利用三线态激子,采用 DPEPO:DMAC-DPS:TBRb 发光层结构构筑了 WOLED<sup>[18]</sup>,该器件最高外量子效率可达 14.0%,最大功率效率达到 48.0 lm/W。

2016 年,华南理工大学苏仕健课题组将黄绿光 TADF 材料 PXZDSO<sub>2</sub> 与深蓝色荧光材料 NI-1-PhTPA 相结合,构建了高效率、高 CRI 的 WOLED,所得双元色 WOLED 外量子效率达到 15.8%。之后加入红色荧光染料

DBP,三元色 WOLED 光色偏移,器件外量子效率高达 19.2%,CRI 为 68<sup>[19]</sup>。除单分子 TADF 材料与传统荧光材料结合用于构筑 WOLED 外,Chapran 等<sup>[20]</sup>通过在激基复合物形成区域(PPT 和 mMTDATA 层间)嵌入超薄的红色荧光材料 bThBODIP 层,构筑得到了 CIE 色坐标为(0.39, 0.35)的 WOLED 器件。目前,基于激基复合物和传统荧光染料发光构筑的 WOLED 器件效率较低,相对基于单分子 TADF 和传统荧光染料的 WOLED 还有较大差距<sup>[20, 21]</sup>。

### 2.2 全 TADF 白光器件

2014 年,Adachi 等将天蓝色和黄色 TADF 染料结合,首次报道了全 TADF WOLED 器件。其 CIE 坐标为(0.32, 0.39),最大外量子效率可达 6.7%,高于传统荧光 OLED 5%的上限,表明了全 TADF WOLED 的巨大潜力<sup>[22]</sup>。随后,通过将红绿蓝 3 种 TADF 染料掺入不同的主体中,进一步提高了器件效率。其中,主体具有比蓝光 TADF 材料更高的三线态,防止因主体三线态过低而引起染料三线态的淬灭。所得 WOLED 最大外量子效率超过 17%,最大功率效率为 34.1 lm/W, CIE 坐标为(0.30, 0.38)<sup>[23]</sup>。苏仕健课题组通过将蓝光 TADF 染料 3,6-2TPA-TX 和黄光 TADF 染料 3,6-2TPA-TXO 掺到相同的主体中,构筑得到多发光层全 TADF WOLED 器件,实现了高达 20.4%的最大外量子效率<sup>[24]</sup>。

苏州大学张晓宏课题组采用空穴传输材料 CDBP 和电子传输材料 PO-T2T 形成的激基复合物作为 WOLED 的主体,搭配天蓝光 2CzPN 和红光 AnbCz 两种 TADF 染料制备的全 TADF WOLED 器件,在实现高激子利用率的同时有效降低了器件驱动电压,器件最大外量子效率高达 19.0%,功率效率可达 63.0 lm/W<sup>[25]</sup>。基于相同的激基复合物主体,将红光 TADF 染料 AnbCz 换为 AnbTPA 构建得到的高效光色稳定的 WOLED,最大外量子效率为 19.2%,CRI 为 82,在 100~3000 cd/m<sup>2</sup>亮度范围内 CIE 坐标变化仅为(0.00, 0.02)<sup>[26]</sup>。激基复合物主体的优势有:① CDBP:PO-T2T 激基复合物具有高效 TADF 特性,使得主体三线态激子上转换为单线态,提高激子利用率;② CDBP:PO-T2T 激基复合物具有合适的能级,有利于电子空穴的注入;③ CDBP 和 PO-T2T 良好的空穴电子传输性能有利于调节发光层的载流子平衡<sup>[26]</sup>。

大多数 TADF 染料存在浓度淬灭效应,需要掺杂在适当主体中用于制备 OLED 器件,但主客体掺杂发光层的制备要求对染料浓度的精确控制,增大了器件制备难度。2018 年,中山大学池振国课题组通过结合无浓度淬灭的黄光 TADF 染料 OPDPO 与蓝光 TADF 染料 DMAC-DPS,首次实现了非掺全 TADF WOLED 器件的制备,其

中黄色和蓝色 TADF 发光层紧密堆叠在一起, 器件最大外量子效率高达 19.8%<sup>[27]</sup>。

### 3 全磷光白光器件

磷光材料利用重原子效应通过高效的系间窜越, 可对电激发下形成的单线态和三线态激子加以有效利用从而实现 100% 的内量子效率, 通常用于构筑高效 WOLED。

#### 3.1 单发光层全磷光 WOLED

单发光层器件由于结构简单、价格低、可量产等特点, 日益受到人们的重视。D' Andrade 等将红绿蓝 3 种不同光色的磷光染料掺到同一 p 型宽带隙主体 UGH2 中, 实现了单发光层磷光 WOLED 器件的制备。该器件最大功率效率为 42 lm/W, 是当时单发光层 WOLED 的最高性能<sup>[28]</sup>。廖良生课题组设计合成了一种新型双极性主体 BCzBMe, 构建了双元色全磷光 WOLED, 该器件最大外量子效率达到 18.8%<sup>[29]</sup>。苏仕健课题组采用电子给体 mCP 和电子受体 B4PyMPM 形成的激基复合物作为磷光染料的主体, 构筑了单发光层 WOLED。不仅利用激基复合物的 TADF 特性, 使主体三线态激子通过 RISC 转化为单线态激子, 增强 Forster 能量传递, 而且增大载流子复合区域, 抑制激子淬灭。器件功率效率高达 105.0 lm/W, 电流效率为 83.6 cd/A, 最大外量子效率为 28.1%<sup>[30]</sup>。

为深入研究单发光层全磷光 WOLED 的色移机制, Ma 等通过采用蓝色磷光染料 FIrplic 和橙色磷光染料 (fbi)<sub>2</sub>Ir(acac)<sup>[31]</sup>, 报道了一种高效全磷光 WOLED, 实现了 42.5 lm/W 的功率效率和 19.3% 的外量子效率。研究得出磷光染料 FIrplic 和 (fbi)<sub>2</sub>Ir(acac) 激子是由主客体能量传递和载流子在染料上直接复合形成的, 这两个途径产生的激子均用于染料发光, 大大降低了器件中的激子损失, 器件能级结构如图 1 所示。进一步研究证明空穴在橙色磷光染料上的捕获和在发光层中传输之间的竞争是造成 WOLED 色移的原因。由于使用两种互补色染料, 所得器件无论是在 CRI 还是在光色稳定性方面仍有待优化。之后, 该课题组采用湿法制备了红绿蓝三元色 WOLED, 最终实现了 15.7% 的外量子效率, CRI 超过 80, CIE 坐标变化量仅为 (0.004, 0.001)<sup>[32]</sup>。当前单发光层全磷光 WOLED 已经实现了较为理想的性能, 但器件制备工艺要求较高。发光层中多种染料掺杂浓度的精确控制和载流子的平衡对提高器件效率和稳定光色至关重要<sup>[33, 34]</sup>。

#### 3.2 多发光层全磷光 WOLED

相比于单发光层器件, 多发光层器件可允许设计更复杂的发光层及功能层结构, 从而对发光层中载流子和激子分布进行更精确的调控。尽管其制备工艺相对更加

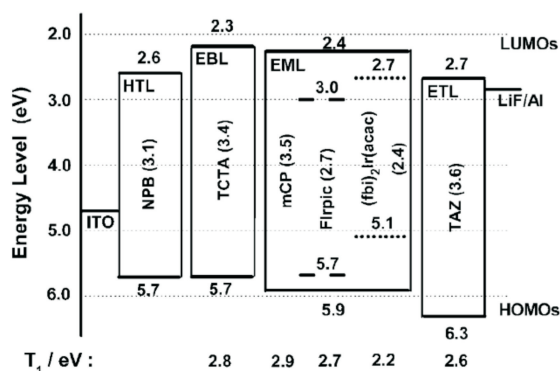


图 1 单发光层全磷光 WOLED 器件能级示意图<sup>[31]</sup> (注: HOMO 和 LUMO 分别为最高占据和最低未占分子轨道能级及能隙 (括号中); T<sub>1</sub> 为三线态能级)

Fig. 1 Single emitting layer energy diagram of the phosphorescence WOLED<sup>[31]</sup> (Tips: HOMO and LUMO indicate the highest occupied and lowest unoccupied molecular orbital energies as well as the energy gaps (in parentheses), respectively; T<sub>1</sub> exhibits the triplet levels)

复杂, 但由于其对掺杂浓度的精度要求较低, 故在工业应用方面具有较大的发展潜力。

为了提高能量传递效率、减少能量损失, Halbert 等使用相同的材料作为不同发光层的主体, 基于蓝橙两种颜色的磷光染料制备的 WOLED 器件实现了 16.9% 的最高外量子效率<sup>[35]</sup>。为了提高器件 CRI 值, Ma 等提出使用相同的主体构建三元色 WOLED, 通过对载流子和激子的调节, 实现高效稳定多层全磷光 WOLED 的制备<sup>[36]</sup>。为确保激子可以在整个发光区域扩散, 作者使短波长磷光染料发光层靠近载流子复合区域, 构建了第一个 RGB 型 WOLED, 其中红绿蓝为独立的发光层, 最终器件实现了 20.1% 的最大外量子效率, CRI 高达 85。进一步研究发现红色磷光染料对载流子的捕获与器件色移密切相关, 通过优化, 进一步构建了 RGB 型多发光层全磷光 WOLED, 即红光和绿光染料掺杂在同一层而蓝光染料在单独一层, 所得器件效率仍保持在同等水平, 但电致光谱相当稳定, 在工作电压范围内, CIE 坐标 (0.39, 0.42) 保持不变。

苏仕健课题组采用薄的发光层结构, 并优化材料能级使器件中各层的 HOMO 和 LUMO 能级呈阶梯式以确保高功率效率, 器件结构如图 2 所示。在器件中采用双发光层和双极性主体 DCzPPy 来拓宽激子形成区域, 从而降低效率滚降。空穴传输材料 3DTAPBP 具有 3.57 eV 的宽能隙, 电子传输材料 BmPyPB 具有 4.05 eV 的宽能隙, 可以有效地限制载流子和三线态激子。所得 WOLED 在 100 cd/m<sup>2</sup> 的亮度下功率效率为 53 lm/W, 是当时 WOLED 性能的最高值<sup>[37]</sup>。除采用主客体掺杂的策略外, Ma 等在空穴传输层和电子传输层间插入 0.1 nm 左右的超薄非



掺发光层以此制备高性能 WOLED。所得非掺发光层的 RGB 和 BO 型白光器件最大外量子效率分别为 18.5% 和 16.4%，可媲美掺杂 WOLED<sup>[38]</sup>。

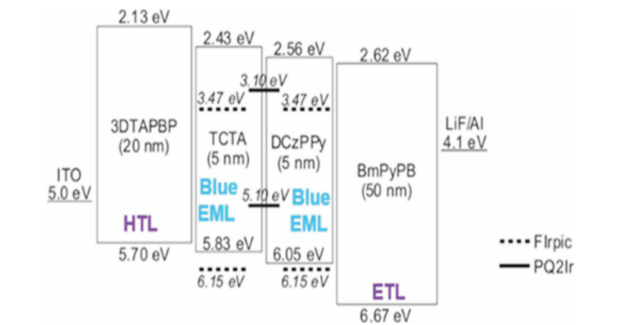


图 2 双发光层蓝光和白光 OLED 器件结构示意图 (含 HOMO, LUMO 能级和各层厚度)<sup>[37]</sup>

Fig. 2 Double emitting layer energy-level diagrams of the blue and white OLEDs, showing the HOMO, LUMO energies and thicknesses of the constituents used<sup>[37]</sup>

TADF 材料同时包含电子受体和电子给体基团，具有良好的电子和空穴传输能力，可成为良好的主体材料。2013 年，清华大学段炼课题组首次将 TADF 材料用作磷光主体，构筑的绿光器件实现了 2.19 V 的低起亮电压<sup>[39]</sup>。由于 TADF 材料的三线态激子可上转换到单线态，进而将能量通过长程的 Forster 能量传递给染料。相比于传统主体只能通过短程 Dexter 相互作用将主体三线态传递给染料，长程的 Forster 能量传递能够实现更有效的传递，在低浓度 (<3%，质量分数) 掺杂下即可实现完全的能量传递 (图 3)。因此，利用 TADF 材料做磷光主体的器件能够降低成本。目前，大量工作对 TADF 材料作为磷光主体进行了研究，且已实现优异的性能<sup>[40, 41]</sup>。未来，TADF 材料用作全磷光 WOLED 主体，将有助于实现高效率、低成本 WOLED 器件的制备，非常具有应用前景。

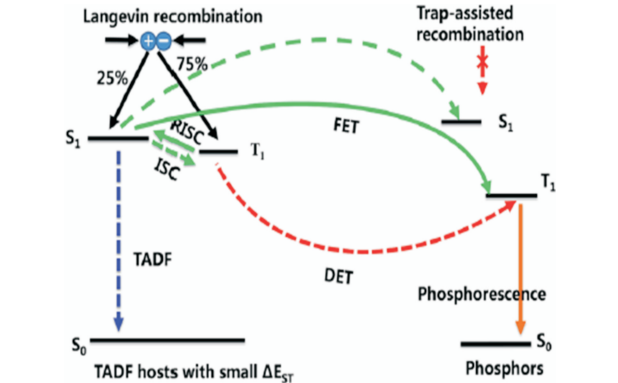


图 3 TADF 材料作为磷光材料主体的能量传递示意图<sup>[39]</sup>

Fig. 3 Diagram of energy transfer for TADF material as the host of phosphorescent dye<sup>[39]</sup>

## 4 杂化白光器件

尽管相比于荧光材料，磷光材料可利用旋轨耦合效应突破量子自旋限制，实现了 100% 的内量子效率，但是磷光材料也有自身的问题。磷光材料三线态激子由于其寿命较长，容易和极化子发生三线态-极化子湮灭 (TPA)，最终造成器件寿命变短<sup>[42]</sup>。而蓝色磷光材料由于激子能量更高，TPA 现象更加严重，所以蓝色磷光材料的寿命一直是一个难以解决的问题。而荧光材料虽然仅有 25% 的内量子效率，但其器件有着很长的寿命。在目前 OLED 已经广泛应用的显示领域中，通过红色和绿色磷光材料加蓝色荧光材料构建的 RGB 体系也是受到各大厂商青睐的主流体系。所以通过蓝色荧光材料配合红绿色或者互补色磷光材料构建的杂化白光体系也是很有前景的方向之一。

杂化白光的首要问题有两个，磷光染料和蓝色荧光染料之间的淬灭问题以及蓝色荧光材料本身效率不高的问题。淬灭问题是由于荧光材料的三线态普遍偏低，其三线态能级一般低于磷光材料，所以和磷光染料接触时会使得磷光材料的三线态激子传递给荧光材料从而被淬灭。效率不高是由于蓝色荧光材料本身 25% 自旋统计规律的限制。这两个问题也是早期杂化白光器件的研究没能实现较高效率的主要原因<sup>[43-50]</sup>。

### 4.1 磷光-传统荧光杂化体系

要避免杂化白光体系中蓝色荧光染料淬灭磷光染料的问题，一种方法是在空间上隔绝三线态激子从磷光材料到荧光材料的传递。2006 年，Sun 等<sup>[51]</sup>通过巧妙地在荧光材料与磷光材料之间引入一层中间层 CBP 从而实现了隔绝三线态激子的目的，使用 BCzVBi:CBP 作为蓝色荧光发光层，Ir(ppy)<sub>3</sub>:CBP 和 PQIr:CBP 分别作为绿色和红色磷光发光层，如图 4 所示。他们认为激子产生区位于传输层和蓝色发光层之间，单线态激子由于寿命和扩散距离较短无法跨越中间层所以被限制在蓝色荧光发光层，而三线态激子由于较长的寿命和扩散距离最终

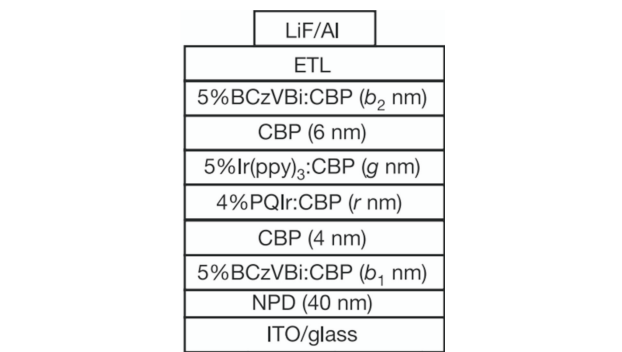


图 4 Sun 等设计的器件结构<sup>[51]</sup>

Fig. 4 The device structure designed by Sun et al.<sup>[51]</sup>

跨越中间层抵达磷光发光层, 实现了单线态激子和三线态激子的分离, 最终实现了 18.7% 的最大外量子效率和 37.6 lm/W 的功率效率。

另外一种避免杂化白光体系中淬灭问题的方法是采用较高三线态的荧光材料, 从而避免三线态激子从磷光材料到荧光材料的传递。其中 4P-NPB 就是同时具有高三线态(2.3 eV)和较高的量子荧光效率(92%)的蓝色荧光材料。2007 年, Leo 等首次使用高三线态的 4P-NPB 材料作为蓝色荧光材料与红色磷光材料  $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ 、绿色磷光材料  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  构建了杂化白光器件<sup>[52]</sup>。器件中的能量传递如图 5 所示, 4P-NPB 的高三线态能够有效地抑制磷光材料的三线态激子传递给荧光材料从而被淬灭, 最终实现了 57.6 lm/W 的功率效率和 20.3% 的最大外量子效率。后来 Leo 等又基于这种思想制备了一系列高效率、低滚降的器件<sup>[53]</sup>, 在此之后又有很多高三线态的荧光材料被开发出来<sup>[54-58]</sup>。

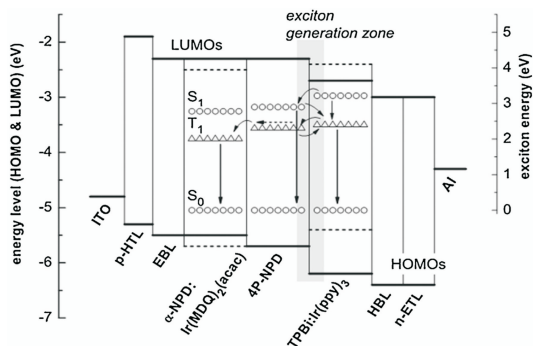


图 5 Leo 等设计的使用高三线态材料 4P-NPB 的器件能级和能量传递示意图<sup>[52]</sup>

Fig. 5 Energy level and energy transfer mechanism schematic of the device using high triplet material 4P-NPB designed by Leo *et al.*<sup>[52]</sup>

尽管很多高三线态的蓝色荧光材料被提出, 其三线态能级已经高于传统红色磷光染料, 但是其三线态能级

超过绿色磷光染料的却是寥寥。为了从器件结构上进一步抑制杂化白光的淬灭问题, 2014 年 Ma 等在使用 4P-NPB 加红色、绿色磷光染料体系的基础上, 使用纯 CBP 作为中间阻挡层并用  $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$  红色发光层分隔绿色和蓝色发光层, 来抑制  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  向 4P-NPB 三线态的激子传递<sup>[59]</sup>。制备的白光器件启亮电压仅为 3.3 V, 最大外量子效率为 21.2%, 最大功率效率为 40.7 lm/W。尽管中间层在白光器件中起到了很大的作用, 但是中间层的加入会增加器件不必要的压降从而造成器件功率效率的下降, 界面的增加也会增加激基复合物形成的概率, 影响器件的效率和寿命, 同时也会使得器件结构更加复杂。之后 Ma 等又设计制备了不采用中间层的杂化白光结构, 而是采用具有双极性传输性质的混合材料作为蓝色荧光染料的主体, 从而来抑制杂化白光中三线态激子淬灭的发生<sup>[60]</sup>。器件启亮电压降低为 3.1 V, 最大外量子效率和功率效率分别为 19.0% 和 41.7 lm/W, 器件的发光光谱相对稳定, 而且当把高三线态的 4P-NPB 换成三线能级更低的 DPAVB<sub>i</sub> 时, 最大功率效率仍然达到 40.3 lm/W, 从而证明了器件结构本身对三线态淬灭的抑制效果。

关于提高传统蓝色荧光染料量子效率的方法, 可以采用三线态-三线态淬灭(TTA)机理。TTA 机理是两个三线态激子在一定条件下按照一定比例转化为单线态激子和基态分子, 从而突破量子极限。段炼课题组将 TTA 效应引入杂化白光体系中, 从而提高了蓝色荧光染料的量子效率(图 6)<sup>[61]</sup>。器件中使用  $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$  和  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  作为长波长磷光染料, 由于采用的电子传输层 BPBiPA 有很好的电子迁移率和优异的激子阻挡能力, 提高了发光层中 TTA 的发生几率, 从而提高了蓝光染料的量子效率。最终实现了 65.7 cd/A 的电流效率、28.0% 的最大外量子效率和 57.3 lm/W 的功率效率, 并且实现了较好的器件寿命。

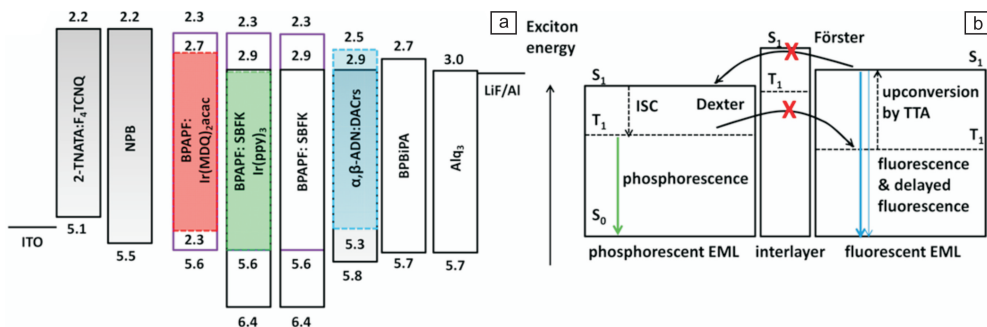


图 6 引入 TTA 效应的杂化白光器件结构(a)和激子能级图(b)<sup>[61]</sup>

Fig. 6 Structure (a) and exciton energy level (b) diagram of the hybrid white light device with TTA effect<sup>[61]</sup>

## 4.2 磷光-热活化延迟荧光杂化体系

TADF 材料理论上具有 100% 的内量子效率, 而且由

于 RISC 速率的要求, 三线态与单线态能隙很窄, 所以三线态能级一般很高, 可以同时解决杂化白光器件中蓝色

荧光材料本身效率不高以及磷光染料和蓝色荧光染料之间的淬灭问题。段炼课题组分别使用蓝色 TADF 材料 2CzPN 和 DMAC-DPS, 作为磷光染料 PO-01 的主体和蓝色染料, 实现了单发光层杂化白光器件(图 7)<sup>[62, 63]</sup>。TADF 材料作为染料可以实现 100% 的内量子效率, 作为磷光材料的主体, 可以通过 RISC 把三线态激子转化为单线态激子, 然后通过长程能量传递把能量传递到磷光染料, 从而减少能量损失, 实现了 20.8% 的最大外量子效率、51.2 lm/W 的功率效率、CIE 色坐标为 (0.398, 0.456)。之后为了实现更好的 CRI, 作者课题组更换了磷光染料最终器件结果 CIE 色坐标为 (0.360, 0.390), CRI 为 85<sup>[64]</sup>。TADF 杂化白光器件相对于传统杂化白光体系有着明显的优势, 这是因为磷光染料的重原子效应会提高荧光材料中单线态激子转化为三线态激子的速率, 从而会淬灭荧光发光, 最终降低器件效率。但是重原子效应会提高 TADF 材料的 RISC 效率, 从而提高 TADF 杂化白光器件的效率(图 8)<sup>[65]</sup>。所以以蓝色 TADF 作为磷光染料的主体这一杂化白光策略, 在未来有着很大的应用潜力。不仅如此, TADF 材料的引入还可以解决蓝色磷光染料寿命过短的问题, 段炼课题组<sup>[66]</sup>和 Adachi 课题组<sup>[67]</sup>分别设计并合成了一系列长寿命 TADF 材料, 进一步证明了 TADF 材料在长寿命杂化白光器件中的应用潜力。

激基复合物体系同时采用空穴传输和电子传输材料, 具有注入势垒小、单三线态能隙小等一系列优势, 有利于实现较低的工作电压和较高的效率, 也可以应用于

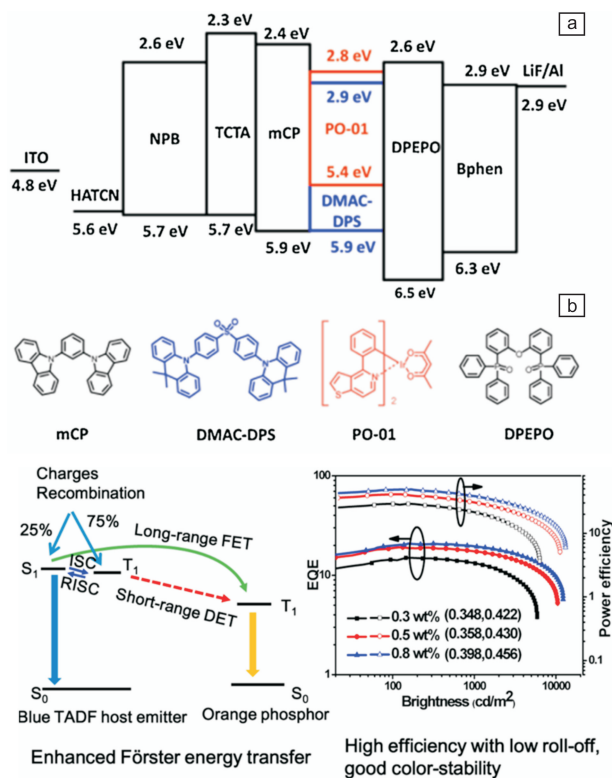


图 7 单发光层杂化白光器件能级图(a)以及能量传递示意图和相关器件性能(b)<sup>[63]</sup>

Fig. 7 Energy level diagram (a) and energy transfer diagram and related device performance (b) of the single-layer hybrid white light device<sup>[63]</sup>

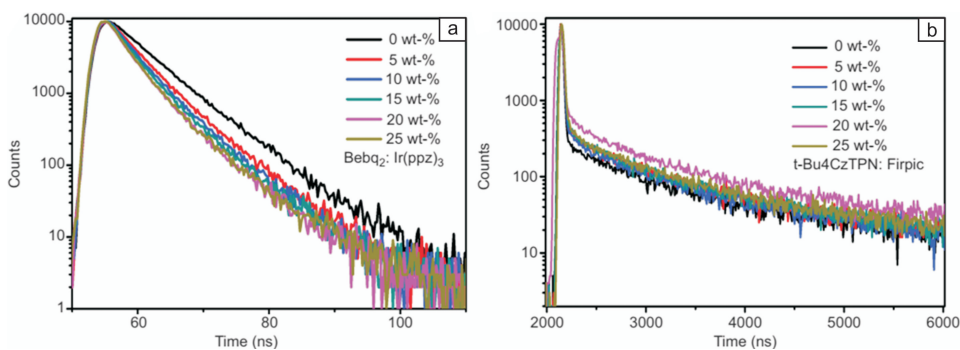


图 8 磷光染料重原子效应对传统杂化白光器件瞬态曲线的影响(a), 磷光染料重原子效应对 TADF 杂化白光器件瞬态曲线的影响(b)<sup>[65]</sup>

Fig. 8 The effect of heavy atomic effect of phosphorescent dye on transient curve of traditional hybrid white light devices (a), the effect of heavy atomic effect of phosphorescent dye on transient curve of TADF hybrid white light devices (b)<sup>[65]</sup>

TADF 杂化白光器件。张晓宏课题组在蓝光激基复合物 CDBP : POT2T 体系中掺入绿光染料 Ir(ppz)<sub>2</sub>(acac) 和红光染料 Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac), 最终实现了 25.5% 的最大外量子效率和 84.1 lm/W 的功率效率<sup>[68]</sup>。但是在 1000 cd/m<sup>2</sup> 的亮度下, 外量子效率和功率效率就已经下降到 14.8% 和 24.2 lm/W, 可见效率滚降十分严重, 而且光谱也不是很稳定, 这些都是之后亟需解决的问题。

## 5 结语

过去几十年, WOLED 在科研和工业领域都受到了极大的关注。高效率、低电压、柔性等特点使其成为最有希望的下一代全彩显示屏和固态照明源。本文综述了基于不同发光材料的 WOLED 近期的进展, 虽然目前长寿命 WOLED 中仍不得不采用传统蓝色荧光染料, 但随着蓝光 TADF 材料的发展, 高效、稳定的 WOLED 有望在不远的将来得到突破。

## 参考文献 References

- [1] Tang C W, VanSlyke S A. *Applied Physics Letters*[J], 1987, 51(12): 913–915.
- [2] Kido J, Kimura M, Nagai K. *Science* [J], 1995, 267 (5202), 1332–1334.
- [3] Farinola G M, Ragni R. *Chemical Society Reviews*[J], 2011, 40(7): 3467–3482.
- [4] D'Andrade B W, Forrest S R. *Advanced Materials*[J], 2004, 16(18): 1585–1595.
- [5] Yang X, Zhou G, Wong W Y. *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2014, 2(10): 1760–1778.
- [6] Ma Y G, Zhang H Y, Shen J C, et al. *Synthetic Metals*[J], 1998, 94 (3): 245–248.
- [7] Baldo M A, O'brien D F, You Y, et al. *Nature* [J], 1998, 395 (6698): 151.
- [8] Méhes G, Nomura H, Zhang Q, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2012, 51(45): 11311–11315.
- [9] Goushi K, Yoshida K, Sato K, et al. *Nature Photonics*[J], 2012, 6 (4): 253.
- [10] Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. *Nature* [J], 2012, 492 (7428): 234.
- [11] Nakanotani H, Masui K, Nishide J, et al. *Scientific Reports* [J], 2013, 3: 2127.
- [12] So F, Kido J, Burrows P. *MRS Bulletin*[J], 2008, 33(7): 663–669.
- [13] Wang Q, Ma D. *Chemical Society Reviews* [J], 2010, 39 (7): 2387–2398.
- [14] Zhou G, Wong W Y, Suo S. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*[J], 2010, 11(4): 133–156.
- [15] Chen J, Zhao F, Ma D. *Materials Today*[J], 2014, 17(4): 175–183.
- [16] Higuchi T, Nakanotani H, Adachi C. *Advanced Materials*[J], 2015, 27(12): 2019–2023.
- [17] Wu Z, Wang Q, Yu L, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(42): 28780–28788.
- [18] Wu Z, Yu L, Zhou X, et al. *Advanced Optical Materials*[J], 2016, 4 (7): 1067–1074.
- [19] Li X L, Xie G, Liu M, et al. *Advanced Materials*[J], 2016, 28(23): 4614–4619.
- [20] Chapran M, Angioni E, Findlay N J, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(5): 4750–4757.
- [21] Sahasithiwat S, Sooksimuang T, Kangkaew L, et al. *Dyes and Pigments*[J], 2017, 136(5): 754–760.
- [22] Lee S Y, Yasuda T, Yang Y S, et al. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2014, 53(25): 6402–6406.
- [23] Nishide J I, Nakanotani H, Hiraga Y, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2014, 104(23): 87–91.
- [24] Li Y C, Li X L, Chen D J, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2016, 26(38): 6904–6912.
- [25] Liu W, Zheng C J, Wang K, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2016, 8(48): 32984–32991.
- [26] Zhang M, Wang K, Zheng C J, et al. *Organic Electronics*[J], 2017, 50: 466–472.
- [27] Zhao J, Chen X J, Yang Z, et al. *Journal of Materials Chemistry C* [J], 2018, 6(13): 3226–3232.
- [28] D'Andrade B W, Holmes R J, Forrest S R. *Advanced Materials*[J], 2004, 16(7): 624–628.
- [29] Sun Q, Cui L S, Xie Y M, et al. *Organic Electronics*[J], 2017, 48 (7): 112–117.
- [30] Wu S F, Li S H, Wang Y K, et al. *Advanced Functional Materials* [J], 2017, 27(31): 1701314.
- [31] Wang Q, Ding J, Ma D, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2010, 19(1): 84–95.
- [32] Fu Q, Chen J, Shi C, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2012, 4(12): 6579–6586.
- [33] Zhao Y, Chen J, Ma D. *Applied Physics Letters* [J], 2011, 99 (16): 226.
- [34] Zhao Y, Zhu L, Chen J, et al. *Organic Electronics*[J], 2012, 13(8): 1340–1348.
- [35] Wang Q, Ma D, Ding J, et al. *Organic Electronics*[J], 2015, 19(4): 157–162.
- [36] Qi W, Ding J, Ma D, et al. *Advanced Materials*[J], 2010, 21(24): 2397–2401.
- [37] Su S J, Gonmori E, Sasabe H, et al. *Advanced Materials*[J], 2008, 20(21): 4189–4194.
- [38] Zhao Y, Chen J, Ma D. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2013, 5(3): 965–971.
- [39] Zhang D D, Duan L, Zhang D Q, et al. *Organic Electronics* [J], 2013, 14(1): 260–266.
- [40] Shin H, Lee S, Kim K H, et al. *Advanced Materials* [J], 2014, 26 (27): 4730–4734.
- [41] Lee J H, Shin H, Kim J M, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2017, 9(4): 3277–3281.
- [42] Giebink N C, D'Andrade B W, Weaver M S, et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2009, 105(12): 124514.
- [43] Baldo M A, Thompson M E, Forrest S R. *Nature* [J], 2000, 403 (6771): 750.
- [44] D'Andrade B W, Baldo M A, Adachi C, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2001, 79(7): 1045–1047.
- [45] Cheng G, Li F, Duan Y, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2003, 82 (24): 4224–4226.
- [46] Lei G, Wang L, Qiu Y. *Applied Physics Letters*[J], 2004, 85(22): 5403–5405.



[47] Zhang Y, Cheng G, Zhao Y, *et al. Applied Physics Letters*[J], 2005, 86(1): 011112.

[48] Cheng G, Zhang Y, Zhao Y, *et al. Applied Physics Letters*[J], 2006, 88(8): 083512.

[49] Li G, Shinar J. *Applied Physics Letters* [J], 2003, 83 ( 26 ): 5359–5361.

[50] Qin D, Tao Y. *Applied Physics Letters*[J], 2005, 86(11): 113507.

[51] Sun Y, Giebink N C, Kanno H, *et al. Nature* [J], 2006, 440 (7086): 908.

[52] Schwartz G, Pfeiffer M, Reineke S, *et al. Advanced Materials*[J], 2007, 19(21): 3672–3676.

[53] Schwartz G, Reineke S, Walzer K, *et al. Applied Physics Letters*[J], 2008, 92(5): 39.

[54] Tao Y, Wang Q, Shang Y, *et al. Chemical Communications*[J], 2009 (1): 77–79.

[55] Peng T, Yang Y, Bi H, *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(11): 3551–3553.

[56] Wan J, Zheng C J, Fung M K, *et al. Journal of Materials Chemistry* [J], 2012, 22(10): 4502–4510.

[57] Ye J, Zheng C J, Ou X M, *et al. Advanced Materials*[J], 2012, 24 (25): 3410–3414.

[58] Zheng C J, Wang J, Ye J, *et al. Advanced Materials*[J], 2013, 25 (15): 2205–2211.

[59] Sun N, Wang Q, Zhao Y, *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2014, 2(36): 7494–7504.

[60] Sun N, Wang Q, Zhao Y, *et al. Advanced Materials*[J], 2014, 26 (10): 1617–1621.

[61] Zhang D, Zhang D, Duan L. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(35): 23197–23203.

[62] Zhang D, Duan L, Li Y, *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2014, 2(38): 8191–8197.

[63] Zhang D, Cai M, Zhang Y, *et al. ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2015, 7(51): 28693–28700.

[64] Wei P, Zhang D, Cai M, *et al. Organic Electronics*[J], 2017, 49: 242–248.

[65] Zhang D, Duan L, Zhang Y, *et al. Light: Science & Applications*[J], 2015, 4(1): e232.

[66] Zhang D, Cai M, Zhang Y, *et al. Materials Horizons*[J], 2016, 3 (2): 145–151.

[67] Noda H, Nakanotani H, Adachi C. *Science Advances* [J], 2018, 4 (6): eaao6910.

[68] Liu X K, Chen Z, Qing J, *et al. Advanced Materials*[J], 2015, 27 (44): 7079–7085.

( 编辑 吴 锐 )