

热激活延迟荧光器件性能影响因素研究进展

崔英杰^{1,2} 马玉芹¹ 赵学森² 耿爱芳¹ 杨秀云^{1*}

(1. 长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022;
2. 中国科学院长春应用化学研究所稀土资源利用国家重点实验室, 长春 130022)

摘 要 热激活延迟荧光(TADF)材料能够充分利用单重态和三重态激子,其理论内量子效率可达 100%,突破了传统荧光材料的极限。TADF 材料具有生产成本低、易合成、效率高等优点,近年来受到了广泛关注。介绍了 TADF 材料分子设计和器件结构设计的基本原则,综述了近年来 TADF 器件的最新研究进展。

关键词 有机发光二极管,热激活延迟荧光,研究进展

Research progress on influence factor of device performance based on TADF

Cui Yingjie^{1,2} Ma Yuqin¹ Zhao Xuesen² Geng Aifang¹ Yang Xiuyun¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022; 2. State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Thermal activation delayed fluorescence (TADF) materials can make full use of single and triplet excitons, and the internal quantum efficiency can reach 100% in theory, which is beyond the limit of traditional fluorescent materials. In recent years, TADF materials have received a lot of attention due to their advantages of low cost of production, easy synthesis, high efficiency, et al. The design principles of TADF and device structures were introduced. The research progress of TADF devices in recent years was reviewed.

Key words organic light-emitting diode, thermal activated delayed fluorescence, research progress

20 世纪 80 年代, Tang 等^[1]开创性地制备了超薄多层有机发光二极管(OLED)。OLED 除了具有低能耗、超薄、重量轻、响应速度快和易组装等优点,还具有制备工艺简单、发光颜色可调、易于大面积制作、无需背光源和柔韧弯曲等特点,被认为是未来重要的平板显示技术。30 多年来, OLED 在材料的合成工艺和器件的制备方面都取得了迅猛的发展,效率和稳定性都有了明显的提高。白光 OLED 在照明领域也显示了极大的应用前景。

众所周知,通过电激发的方法产生的激子分为单重态激子和三重态激子,二者的配合比为 1:3。第一代荧光 OLED 仅可利用单重态激子发光,其内量子效率的极限只有 25%,器件的最大外量子效率仅为 5%,极大限制了 OLED 的发展。第二代磷光 OLED 将贵金属引入到有机材料中,降低了三重态

发态与基态之间的能级差,使三重态激子可以直接跃迁回基态,从而综合利用了单重态和三重态激子,理论内量子效率可达 100%。但是由于使用了贵金属,磷光材料的生产成本昂贵,不利于工业化生产。为了突破荧光电致发光器件量子效率的极限,提高 OLED 的效率,科研人员做了许多努力以充分利用单重态和三重态激子,如:三重态-三重态湮灭^[2]、局域电荷转移杂化激发态^[3-6]和热激活延迟荧光^[7-9]。近年来,热激活延迟荧光(TADF)材料成了研究的重点,被称为第三代有机发光材料。

为了进一步了解 TADF 研究现状,笔者综述了近年来 TADF OLED 领域的研究进展。获得高效 TADF 电致发光器件的有效途径是降低材料的最低单重激发态(S_1)与三重激发态(T_1)之间的能级差(ΔE_{ST})和设计能级匹配的器件结构,从材料分子

基金项目:吉林省发改委项目(2017C050);长春市科技厅项目(2014051)

作者简介:崔英杰(1993-),男,硕士,主要从事有机发光材料与器件的研究。

联系人:杨秀云(1962-),女,教授,主要从事光电信息功能材料研究。

设计和器件结构设计两方面综述了 TADF OLED 领域的最新研究进展。

1 材料分子设计

在 TADF 材料分子中,控制材料的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未被占据分子轨道(LUMO)的重叠程度,可以有效降低 ΔE_{ST} ,提高激子从三重态跃迁到单重态的几率,更充分利用三重态激子发光,从而获得高效的电致发光器件。获得较小 ΔE_{ST} 的方式有 2 种:分子内电荷传递(ICT)激发态和供体/受体(D/A)激基复合物态。

1.1 分子内电荷传递激发态

具有 ICT 体系材料的分子结构可以表示为“供体-连接基团-受体(D- π -A)”,即供体与受体通过一个合适的桥连接起来形成 D- π -A 结构,此结构有利于促进载流子在发光材料分子中的传递,使发光层中的载流子趋于平衡,进而获得高效的有机电致发光器件。近年来,ICT 材料的研究取得了巨大的突破。采用 D- π -A 结构可以较好解决由载流子注入、传输不平衡引起的驱动电压高、电致发光效率低、发光区间宽等问题。但是随着桥连基团 π 共轭程度的增加,具有 D- π -A 结构材料的 ΔE_{ST} 会逐渐变大,不利于获得高效的 TADF 电致发光器件。Yu 等^[10]采用了一种间接连接的方式,可以有效抑制载流子传输基团之间的影响,从而减小分子的共轭程度。该课题组设计了一种间接性 D- π -A 结构的深蓝色发光材料 9-[4-(二苯膦酰基)苯]-9-苯基-9-氢-苝基-三苯胺(9TPAFSPO),选用二苯基氧膦(DPPO)作为电子传输基团,由于 DPPO 类衍生基团的不对称结构和很强的位阻效应,有效降低了分子内的 π - π 相互作用,进而减小了分子的共轭程度。用其制备的电致发光器件的最大外量子效率为 2.7%。Ye 等^[11]以咔唑作为供体基团,砒作为受体基团,设计合成了 2 种蓝紫色材料,其中二(4-(4-(咔唑-9-基)苯基)苯基)砒(CzS1)的电荷平衡性能更好,所制备器件的最大外量子效率高达 4.2%,这是近年来深蓝色器件所获得的最好性能。2013 年,Hu 等^[12]设计了一种蓝色 TADF 材料 1-(10-(4-甲氧苯基)蒽-9-基)-4-(10-(4-苯基)蒽-9-基)苯(BD3),通过结构设计降低了分子供、受体基团之间的 π 共轭程度。采用 4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)作为主体材料的电致发光器件的最大外量子效率为 12.0%。2014 年,Zhang 等^[13]设计合成了一系列红色 TADF 材料,其中采用材料 b1 制备的电致发光器件的最大

外量子效率为 12.5%。2016 年,Park 等^[14]选用二苯基吡啶(DPAc)作为供体基团,噻啉基团作为受体基团,合成了一种蓝色 TADF 材料 2(二苯基吡啶)-噻啉(2DPAc-PPM)。此材料结构体系带有分子内电荷传递的特性,其反系间窜越率(Φ_{RISC})高达 93%,进一步提高了三重态激子的利用率,制得器件的最大外量子效率为 20.8%。

研究发现,引入大体积取代基能够通过其空间阻碍效应降低分子的 π 共轭程度,从而将材料的 HOMO、LUMO 能级分别限制在供体、受体基团中,减小 S_1 与 T_1 能级的重叠程度,获得较小的 ΔE_{ST} 。2011 年,Endo 等^[15]通过引入大体积取代基合成了 TADF 材料 2-联苯-4,6-二(12-苯基吡啶[2,3-a]咔唑-11-基)-1,3,5-三嗪(PIC-TRZ), ΔE_{ST} 仅为 0.11eV,制得器件的最大外量子效率为 5.3%。另外,螺环连接和非平面结构也可减小 HOMO、LUMO 能级的重叠程度,从而降低 ΔE_{ST} 。Lin 等^[16]采用螺环连接的方式设计了一种螺环衍生物 2,2'-联苯-9,10-二氢吡啶-1,3,5-三嗪(Spiro AC-TRZ), ΔE_{ST} 仅为 72meV,最大外量子效率高达 36.7%。由此可见,选择能级匹配的 D/A 基团和合适的连接基团是获得高效 TADF 电致发光器件的有效途径。

1.2 D/A 激基复合物态

D/A 激基复合物态是一种电荷传递状态,它是电子供体与电子受体在光或电的激发下而形成的。激基复合物的发光是电子由受体的 LUMO 能级向供体的 HOMO 能级的传递而产生的。激基复合物的 HOMO 与 LUMO 能级被分别限制在供体和受体材料分子中,所以其 ΔE_{ST} 普遍极小(≤ 50 meV)。

ΔE_{ST} 与材料 HOMO/LUMO 能级之间的交换能成正比,因此,通过分离 HOMO 与 LUMO 能级,降低两者间的重叠程度,可以获得较小的 ΔE_{ST} ^[17]。对 TADF 激基复合物发光材料来说,不需要考虑复杂的材料设计及合成,只需要从众多已有的材料中选择合适的供体、受体材料即可^[18]。2012 年,Goushi 等^[19]首次报道了基于 TADF 激基复合物的电致发光器件,选用 4,4',4''-三[3-甲苯基(苯)氨基]三苯胺(m-MTDATA)作为供体材料,三-[3-(3-噻啉)苯基]硼烷(3TPYMB)作为受体材料,形成了激基复合物发光层 m-MTDATA-3TPYMB,制得的器件的最大外量子效率为 5.4%。Goushi 等^[17]以 m-MTDATA 为基础,选用 T_1 能级较高的 2,8-二(二苯基氧化磷)二苯并噻吩(PPT)作为受体材料,

形成了激基复合物 m-MTDATA-PPT,提高了材料的反系间窜越效率,将器件的最大外量子效率提高到了 10.0%。Zhang 等^[20]在 Adachi 课题组研究成果的基础上,选用 4,7-二苯-1,10-邻二氮菲(Bphen)作为受体材料,形成了激基复合物 m-MTDATA-Bphen, ΔE_{ST} 仅为 1.12meV。此供-受体搭配促进了器件中的载流子平衡,减缓了效率的衰减。制得的器件在 10mA/cm² 条件下的外量子效率为 7.8%,比 Goushi 等报道的性能提高了 1.5 倍。

电荷不平衡也是影响激基复合物发光性能的一个重要因素。电荷不平衡的原因主要有以下几方面:供体-受体的配合比、发光层的厚度和载流子的移动性。Yuan 等^[21]选用 APDC-DTPA-TPBi 为发光层,设计制备了单层电致发光器件。由于 3,4-二(4-(二苯胺)苯基)伸甲萘酚[1,2-b]吡嗪-8,9-二咪唑(APDC-DTPA)和 1,3,5-三(1-苯基-1 氢-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)良好的载流子传输性能,发光层中材料分子内的电荷分布趋于平衡,提高了器件的发光效率,最大外量子效率为 10.2%。因此,设计合成宽能带、电荷分布平衡的 TADF 材料是获得高效 TADF 电致发光器件的有效方法。

2 器件结构设计

由于反系间窜越(RISC)的影响,基于 TADF 材料的电致发光器件可以获得很高的发光效率,而三重态激子引起的猝灭效应会明显降低器件的性能,运用主-客体掺杂体系可以有效地抑制三重激发态的无辐射衰减。因此,对 TADF 材料而言,采用主-客体掺杂体系可以获得高效电致发光器件。

2014 年, Kim 等^[22]合成了一种双极性主体材料 2,7-二(二苯磷酰基)-9-苯基-9 氢-咪唑(PPO27),并选用(4s,6s)-2,4,5,6-四(9 氢-咪唑-9-基)间苯二腈(4CzIPN)为客体材料,采用此主-客体体系制备的 TADF 电致发光器件的最大外量子效率高达 24.2%。Nishimoto 等^[23]分别选用苯丙烯(9 氢-咪唑-9-基)环磷腈(PzCz)和 4CzIPN 为主-客体材料,制备的 TADF 电致发光器件,最大外量子效率达到 18.2%。2015 年, Wu 等^[24]采用二[4-(9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶)苯]砜(DMAC-DPS)为蓝光 TADF 材料,同时结合红光铱材料与绿光铱材料制备了 TADF/磷光混合型白光电致发光器件,最大外量子效率高达 23.0%。

D/A 材料混合层通常具有很好的双极性电导性,因此以 D/A 混合层为主发光层不仅能简化器件

的结构,而且也会降低器件的启亮电压。Liu 等^[18]设计了一种 TADF 材料 6-(9,9-二甲基吡啶-10(9 氢)-基)-3-甲基-1 氢-乙基-1——(MAC),再与受体材料 2,4,6-三[3-(二苯基氧化磷)苯]-1,3,5-三嗪(PO-T2T)形成激基复合物发光层,其 ΔE_{ST} 仅有 18meV。用此激基复合物制备了最大外量子效率为 17.8%的器件。

然而,对蓝色 TADF 材料而言,单一主体材料很难满足需要,如高三重态能级、低能垒和平衡的载流子传输性能。Sun 等^[25]研究发现,采用混合主体可以增强空穴的注入,促进载流子的平衡,进而提高效率。他们选用 mCP 与 2,8-二-(二苯磷酰基)二苯并噻吩(PO15)形成混合主体材料,以 4,5-二(9 氢-咪唑-9-基)酞腈(2CzPN)为蓝色发光材料,设计的电致发光器件,最高外量子效率达到 21.8%。

另外,还有一些特殊结构的电致发光器件也获得了良好的性能。Meng 等^[26]设计了一种基于 9-氢-噻吨酮-9——10,10-二氧化-苯基咪唑(TXO-PhCz)的量子阱结构的 TADF 电致发光器件,单量子阱结构为 ITO/PEDOT/TAPC/mCP/TXO-PhCz/mCP/TmPyPB/LiF/Al。经过试验,七量子阱结构的器件能有效地限制发光层的电荷与激子,其最大外量子效率为 22.6%,与采用主-客体体系的器件性能相当。Wang 等^[27]制备了一种结构为 ITO/m-MTDATA/m-MTDATA-HAT-CN/HAT-CN/Be(pp)₂-Li₂CO₃/Be(pp)₂/Be(pp)₂-Ir(ppy)₂acac/TCTA-Ir(ppy)₂acac/TAPC/TAPC-HAT-CN/HAT-CN/Al 的倒置型电致发光器件[其中 HAT-CN 为 1,4,5,8,9,11-六亚苯基六甲腈, Ir(ppy)₂acac 为二(2-苯基吡啶)(乙酰基丙酮)-铱(III), TAPC 为 1,1-二-(四-甲基)-氮苯基-环己烷, TCTA 为 N,N,N-三(N-咪唑基)三苯胺],其最大外量子效率为 21.4%,并且亮度为 1000cd/m² 时的外量子效率为 20.7%。Huang 等^[28]设计了一种结构为 ITO/HAT-CN/TAPC/TCTA/mCP-TPBi-4CzIPN/TmPyPB/Bphen-Li/HAT-CN/TAPC/TCTA/mCP-TPBi-4CzIPN/TmPyPB/Liq/Al 的串联型器件[其中 TmPyPB 为 1,3,5-三[(3-吡啶基)-苯-3-基]苯],其最大外量子效率高达 32.5%。所以,选用适当的主-客体材料、设计能级匹配的器件结构也是获得高效 TADF 电致发光器件的重要途径。

3 结语

TADF 材料具有低成本、资源丰富、易合成和光

电性能优异等特点,有望成为下一代 OLED 材料。如上所述的高效 TADF 电致发光器件说明了 TADF 材料在捕获三重态激子方面的重要性,为进一步工业化应用提供了基础。但是,我国对 TADF 材料和器件的研究仍处于初期阶段,还有许多亟待解决的难题,如效率衰减快、稳定性差等。只有获得性能优良的 TADF 材料,再结合器件结构的优化,才能实现 OLED 的全面产业化。

参考文献

- [1] Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes[J]. *Applied Physical Letter*, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] Partee J, Frankevich E L, Uhlhorn B, et al. Delayed fluorescence and triplet-triplet annihilation in p-conjugated polymers[J]. *Physical Review Letter*, 1999, 82(18): 3673-3676.
- [3] Li W J, Pan Y Y, Xiao R, et al. Employing $\sim 100\%$ excitons in OLEDs by utilizing a fluorescent molecule with hybridized local and charge-transfer excited state[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(11): 1609-1614.
- [4] Pan Y Y, Li W J, Zhang S T, et al. High yields of singlet excitons in organic electroluminescence through two paths of cold and hot excitons[J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(6): 510-515.
- [5] Yao L, Zhang S T, Wang R, et al. Highly efficient near-Infrared organic light-emitting diode based on a butterfly-shaped donor-acceptor chromophore with strong solid-state fluorescence and a large proportion of radiative excitons[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(8): 2119-2123.
- [6] Zhang S T, Li W J, Yao L, et al. Enhanced proportion of radiative excitons in non-doped electro-fluorescence generated from an imidazole derivative with an orthogonal donor-acceptor structure[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(96): 11302-11304.
- [7] Fan C C, Duan C B, Han C M, et al. Dibenzothiophene sulfone-based phosphine oxide electron transporters with unique asymmetry for high-efficiency blue thermally activated delayed fluorescence diodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(40): 27383-27393.
- [8] 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.
- [9] Wu Z B, Yu L, Zhao F C, et al. Precise exciton allocation for highly efficient white organic light-emitting diodes with low efficiency roll-off based on blue thermally activated delayed fluorescent exciplex emission[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(20): 1700415-1700419.
- [10] Yu D H, Zhao F C, Zhang Z, et al. Insulated donor-p-acceptor systems based on fluorene-phosphine oxide hybrids for non-doped deep-blue electroluminescent devices[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(49): 6157-6159.
- [11] Ye J, Chen Z, Fung M K, et al. Carbazole/sulfone hybrid D- π -A structured bipolar fluorophores for high-efficiency blue-violet electroluminescence[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(13): 2630-2637.
- [12] Hu J Y, Pu Y J, Satoh F, et al. High-efficiency blue-violet electroluminescence dopants; highly efficient deep-blue emission in organic light-emitting devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(14): 2064-2071.
- [13] Zhang Q S, Kuwabara H, Potscavage W J, et al. Light-emitting devices computational molecular design, thermally activated delayed fluorescence, and highly efficient red electro-luminescence[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(52): 18070-18081.
- [14] Park I S, Lee J, Yasuda T. High-performance blue organic light-emitting diodes with 20% external electroluminescence quantum efficiency based on pyrimidine-containing thermally activated delayed fluorescence emitters[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(34): 7911-7916.
- [15] 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): 83302-83309.
- [16] Lin T A, Chatterjee T, Tsai W L, et al. Sky-blue organic light emitting diode with 37% external quantum efficiency using thermally activated delayed fluorescence from spiroacridine-triazine hybrid[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(32): 6976-6983.
- [17] Goushi K, Adachi C. Efficient organic light-emitting diodes through up-conversion from triplet to singlet excited states of exciplexes[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(2): 23306-23312.
- [18] Liu W, Chen J X, Zheng C J, et al. Novel strategy to develop exciplex emitters for high-performance OLEDs by employing thermally activated delayed fluorescence materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(12): 2002-2008.
- [19] Goushi K, Yoshida K, Sato K, et al. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion[J]. *Nature Photonics*, 2012, 6: 253-257.
- [20] Zhang T Y, Chu B, Li W L, et al. Efficient triplet application in exciplex delayed-fluorescence OLEDs using a reverse intersystem crossing mechanism based on a ΔE_{S-T} of around zero[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(15): 11907-11914.
- [21] Yuan Y, Hu Y, Zhang Y X, et al. Efficient triplet application in exciplex delayed-fluorescence OLEDs on a thermally activated delayed fluorescence emitter[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(26): 1700986-1700992.
- [22] Kim B S, Lee J Y. Phosphine oxide type bipolar host material for high quantum efficiency in thermally activated delayed fluorescent device[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(11): 8396-8400.
- [23] Nishimoto T, Yasuda T, Lee S Y, et al. Efficiency in thermally activated delayed fluorescent device host with high triplet energy to realize efficient delayed-fluorescence OLEDs[J]. *Materials Horizons*, 2014, 1(2): 264-269.