

基于深蓝光激基复合物构筑的 OLED 植物照明光源

孙阿辉¹, 李耀召³, 陈果^{2*}, 魏斌²¹上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072;²上海大学新型显示技术及应用集成教育部重点实验室, 上海 200072;³上海大学医学院, 上海 200444

摘要 为了得到可应用于植物照明且具有红蓝光谱的有机发光二极管(OLED),采用两种典型的载流子传输材料, N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(NPB)和 1,3,5-三(1-苯基-1 H-苯并[d]咪唑-2-基)苯基(TPBi)以界面接触或掺杂的方式形成深蓝光激基复合物,并将其与红色磷光材料 Ir(DMP-IQ)₂(acac)结合,制备得到符合植物光合作用光谱需求的 OLED 器件。通过改变器件结构中深蓝光激基复合物和红光发光层之间的间隔层厚度,可调节电致光谱中的蓝/红光强度比例。在以掺杂的方式形成激基复合物的结构基础上,将主体材料(mCP)掺入 NPBi:TPBi 膜中构成三元体系,减少膜中由载流子堆积引起的激子淬灭,在 NPBi:TPBi:mCP 掺杂比例为 1:1:3 的实验条件下得到 2.8 V 的开启电压,4528 cd/m² 的亮度,3.09 cd/A 的电流效率和 6.96% 的外量子效率。

关键词 光学设计; 有机发光二极管; 植物照明; 激基复合物; 三元体系

中图分类号 TN383+.1; TN312+.8

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202242.0423001

Organic Light-Emitting Diodes Based on Deep-Blue Exciplex for Plant Growth

Sun Ahui¹, Li Yaozhao³, Chen Guo^{2*}, Wei Bin²¹ School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;² Key Laboratory of Advanced Display and System Applications, Ministry of Education, Shanghai University, Shanghai 200072, China;³ School of Medicine, Shanghai University, Shanghai 200444, China

Abstract In order to obtain organic light-emitting diodes OLEDs that can be used in plant lighting and have red and blue spectra, two typical carrier transport materials are used, N, N'-bis(1-naphthyl)-N, N'-Diphenyl-(1, 1'-biphenyl)-4, 4'-diamine (NPB) and 1, 3, 5-tris(1-phenyl-1 H-benzo[d]imidazole-2- TPBi forms a deep blue exciplex by interface contact or doping, and combines it with the red phosphorescent material Ir(DMP-IQ)₂(acac), and the spectrum of the prepared OLED device meets the requirements of plant photosynthesis. By changing the thickness of the spacer layer between the deep blue exciplex complex and the red light emitting layer in the device structure, the blue/red light intensity ratio in the electroluminescence spectrum can be adjusted. On the basis of the structure of exciplex formed by doping, the host material (mCP) is incorporated into the NPBi:TPBi film to form a ternary system, which reduces the quenching of exciton caused by carrier accumulation in the film. Under the experimental conditions of a doping ratio of NPBi:TPBi:mCP of 1:1:3, a turn-on voltage of 2.8 V, a brightness of 4528 cd/m², a current efficiency of 3.09 cd/A and an external quantum efficiency of 6.96% are obtained.

Key words optical devices; organic light-emitting diodes; plant lighting; exciplex; ternary system

收稿日期: 2021-05-26; 修回日期: 2021-08-08; 录用日期: 2021-08-18

基金项目: 上海市科委项目(20392001100)

通信作者: *chenguo@shu.edu.cn

1 引言

有机发光二极管(OLED)由于具有高响应速度、宽色域、可柔性制造和环保等特点,被视为具有应用前景的下一代显示照明光源^[1-4]。如今 OLED 在固态照明和平板显示等多个领域已成功应用,例如家用照明、汽车照明和手机显示屏等^[5-7]。鉴于 OLED 是表面几乎不产生热量的冷光源,可以通过选用不同的发光材料或通过调整器件结构来调控 OLED 的电致发光(EL)光谱,使其与植物光合作用所需的吸收光谱匹配,因此在植物工厂的人工照明光源领域引起人们的关注^[8]。

在植物生长的各个阶段,光都是重要的环境因素之一。植物利用辐射波长在 400~700 nm 之间的可见光进行光合作用,但是植物不能吸收所有可见光,不同的波长对植物的生长和光合作用有不同的影响^[9]。通常,植物偏好吸收波长范围为 400~500 nm(波峰 λ_{\max} 约为 430~450 nm)的蓝光和波长为 600~700 nm(λ_{\max} 约为 640~660 nm)的红光,前者主要在促进植物发芽的同时抑制茎的生长,后者主要促进光合作用。因此,照明光源的光谱覆盖波峰峰值约为 440 nm 和 650 nm 的蓝光和红光范围对植物的生长是必不可少的。

为了获得覆盖蓝光和红光光谱范围的 OLED,通常将蓝光 OLED 和红光 OLED 的独立发光单元器件通过连接层串联的方式制成叠层器件。然而,叠层器件具有更复杂的器件结构,制备过程也因此更为复杂。此外,叠层器件的驱动电压不仅会成倍的增加,性能也会受到发光单元和连接层的影响,导致器件的效率和稳定性难以得到保证^[10]。因此,通过更简单的 OLED 器件结构同时实现深蓝光和红光 EL 光谱,对促进 OLED 在植物光源领域的应用具有重要的研究意义。

将激基复合物引入 OLED 器件构建具有蓝光和红光 EL 光谱的单结 OLED 是具有应用前景的方式,这一点已被大量基于激基复合物的白光 OLED 的研究证明^[11-16]。激基复合物是在电子供体和电子受体之间形成的复合物,通常其中之一处于 S1 状态^[17-19]。与激基复合物的构成材料相比,激基复合物的发光光谱具有明显的红移现象^[20-22],并且其半波峰宽相比于其构成材料更宽,因此可以通过构成材料的发光波峰来预测激基复合物的发光波峰。激基复合物具有较小的单重态-三重态能级差异^[23-25],这有利于提高 OLED 中激子的利用率。同时,通过

选择合适的构成材料可以有效限制激子复合,抑制激子淬灭,从而提高器件性能^[26]。在 OLED 器件中,激基复合物可以在有机功能层,即电子传输层和空穴传输层的界面处形成,这意味着由于激基复合物的形成,这些传输层材料也可以用作发光层。例如,Liang 等^[27-31]已经使用了两种典型的电荷传输材料,如 N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(NPB)和 1,3,5-三(1-苯基-1 H-苯并[d]咪唑-2-基)苯基(TPBi)制备深蓝光激基复合物 OLED。

对于激基复合物在 OLED 领域中的应用,目前多将其用于白光 OLED 器件以实现全光谱,为了更好地调节光谱,往往采用多层发光结构或叠层器件^[17,30],这将会导致器件驱动电压的增大,不利于实际应用。本文使用 NPB 与 TPBi 所形成的激基复合物作为深蓝光发光层,结合红色磷光材料(3,7-methyl-4,6-nonanedionato- κ O4, κ O6) bis [1-(6-isobutyl-2-quinolinyl- κ N)-3,5-methyl-2-phenyl- κ C]iridium[Ir(DMP-IQ)₂(acac)]并利用激基复合物与红光材料之间的能量传递,构建同时具有深蓝光和红光 EL 光谱的 OLED。在此基础上,通过调整激基复合物与红光材料之间的传输距离来改变红光材料吸收的能量,达到调整器件 EL 光谱的目的。更进一步,本文将 9,9'-(1,3-苯基)二-9H-咔唑(mCP)作为主体材料引入 NPB:TPBi 掺杂层中以构成三元体系,减少由激子堆积引起的三线态淬灭,有效提升了器件性能,使器件的驱动电压降至 2.8 V,亮度(L)、电流效率(CE)和外量子效率(EQE)分别为 4528 cd/m²、3.09 cd/A 和 6.96%。本文制备的基于深蓝光激基复合物的 OLED 器件,通过简单的器件结构实现了低驱动电压和高性能,并且在植物照明光源领域有一定的应用前景。

2 实验部分

2.1 器件制备与表征

室温下分别测量 NPB、TPBi 和 NPB:TPBi 的光致发光(PL)光谱,其中 NPB:TPBi 以 1:1 的质量比进行掺杂,验证 NPB:TPBi 激基复合物的形成。测量 Ir(DMP-IQ)₂(acac)薄膜的吸收光谱,并与激基复合物的 PL 光谱进行比较以研究两者之间的能量传递。

为了研究基于 NPB 和 TPBi 界面形成激基复合物的器件性能,本文设计的器件结构如下。器件 A 为 ITO/NPB(50 nm)/Ir(DMP-IQ)₂(acac)

(0.5 nm)/TPBi(20 nm)/Liq(1 nm)/Al(100 nm), 其中 50 nm 指 NPB 的厚度。器件 B 为 ITO/NPB: 15% MoO_x (50 nm)/TCTA(10 nm)/NPB: 3% Ir (DMP-IQ)₂ (acac) (20 nm)/TPBi(20 nm)/TPBi: 20% Liq(20 nm)/Al(100 nm), 其中 15% MoO_x 为氧化钼在该功能层的质量占比为 15%, TCTA 为 4, 4', 4''-tris(carbazol-9-yl)triphenylamine。为了研究基于 NPB 和 TPBi 掺杂形成激基复合物的器件性能, 设计的器件结构如下。器件 C 为 ITO/HAT-CN(20 nm)/NPB(20 nm)/NPB: TPBi(1:1, 10 nm)/Ir (DMP-IQ)₂ (acac) (0.5 nm)/TPBi(30 nm)/Liq(1 nm)/Al(100 nm), 其中 1:1 指 NPB: TPBi 的质量比为 1:1, HAT-CN 为 dipyrazino [2, 3-f: 2', 3'-h] quinoxaline-2, 3, 6, 7, 10, 11-hexacarbonitrile。

以基于 NPB 和 TPBi 掺杂形成激基复合物的器件为基础, 本文在激基复合物与红色磷光发光层间蒸镀厚度为 x 的 TPBi 作为间隔层, 器件结构如下。器件 D 为 ITO/HAT-CN(20 nm)/NPB(20 nm)/NPB: TPBi(1:1, 10 nm)/TPBi($x=1, 2, 3, 4$ nm)/Ir (DMP-IQ)₂ (acac) (0.5 nm)/TPBi(30 nm)/Liq(1 nm)/Al(100 nm), 通过该方式制备的器件在间隔层不同厚度下, EL 光谱呈现不同的红/蓝光比例, 由此达到调控蓝红光谱比例的目的。

为了减少 NPB: TPBi 层中由激子浓度过大而堆积引起的激子淬灭, 本文将主体材料 mCP 掺入 NPB: TPBi 层中以形成三元体系, 器件结构如下。器件 E 为 ITO/HAT-CN(20 nm)/NPB(20 nm)/NPB: TPBi: mCP(1:1: y , 10 nm)/Ir (DMP-IQ)₂ (acac) (0.5 nm)/TPBi(30 nm)/Liq(1 nm)/Al(100 nm), 其中 $y=1, 2, 3, 4, 8$ 。

2.2 器件表征

使用 HITACHI U-3900H 型紫外可见近红外分光光度计收集紫外可见吸收光谱, 并使用 FLSP920 型荧光光谱仪在室温下记录 PL 光谱。用于上述测试的膜和器件在相同条件下制备, 能够进行较为精确的比较。

器件的表征方式包括电流密度-电压特性曲线、电流效率-亮度特性曲线、EL 光谱及 EQE 等, 其中器件的亮度、EL 光谱和 CIE (International Commission on illumination) 等均通过 Photo Research 公司生产的 PR-650 型光谱仪测得, 电流密度和电压测试均由 Keithley 2400 Source Meter 型直流电源测得。所有测试均在器件未封装的条件下于空气中进行。

3 结果与讨论

3.1 基于 NPB/TPBi 界面形成深蓝光激基复合物的 OLED 器件

本文使用空穴传输层材料 NPB 与电子传输层材料 TPBi 作为激基复合物的产生来源, 如图 1(a) 所示。NPB 的最高占据分子轨道(HOMO)与 TPBi 的最低未占据分子轨道(LUMO)之间的能级差较大, 这会产生一个不利于载流子传输的势垒, 导致载流子在 NPB 与 TPBi 的界面附近发生无势垒复合, 进而产生深蓝光激基复合物。为了证明 NPB 和 TPBi 之间深蓝光激基复合物的形成, 本文测量了 NPB、TPBi 单层膜和 NPB: TPBi(1:1)混合膜的 PL 光谱, 结果如图 1(b) 所示, 可以看到 NPB 和 TPBi 膜的 PL 发射峰分别在 433 nm 和 381 nm 处, 而 NPB: TPBi 混合膜的发射峰位于 446 nm, 相较于前两者有明显的红移。446 nm 处发射峰的相应光子

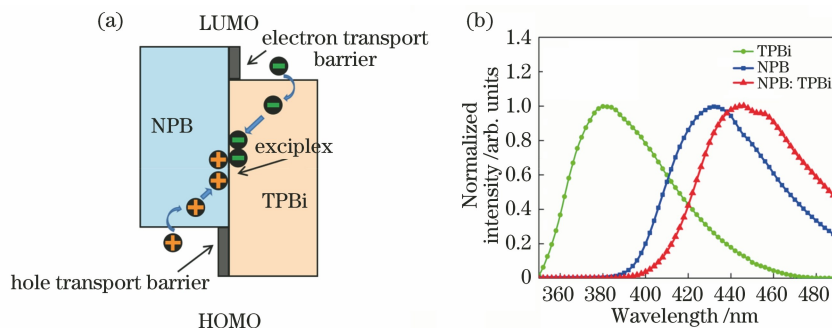


图 1 NPB 和 TPBi 产生激基复合物的原理与表征。(a) NPB: TPBi 界面产生激基复合物的原理;

(b) NPB 和 TPBi 单层膜以及 NPB: TPBi(1:1)混合膜的归一化 PL 光谱

Fig. 1 Principle and characterization of excimer produced by NPB and TPBi. (a) Principle of excimer generation at NPB/TPBi interface; (b) normalized PL spectra of NPB and TPBi monolayers and NPB: TPBi(1:1) hybrid film

能量根据 $E = 1240/\lambda$ 可计算得到约为 2.8 eV, 等于 NPB 的 HOMO 与 TPBi 的 LUMO 之间的能量差。因此, NPB: TPBi 混合膜的发光波峰可归因于深蓝光激基复合物的产生。

为了利用 NPB/TPBi 界面形成的深蓝光激基复合物构建同时具有深蓝光和红光光谱的 OLED 器件, 本文制备具有如下结构的器件。器件 A 为 ITO/NPB(50 nm)/Ir(DMP-IQ)₂(acac)(0.5 nm)/TPBi(20 nm)/Liq(1 nm)/Al(100 nm)。在器件 A 中, 将厚度仅为 0.5 nm 的红色磷光发光层 Ir(DMP-IQ)₂(acac) 蒸镀在 NPB 与 TPBi 之间。超薄发光层可确保 NPB 层与 TPBi 层接触并形成

深蓝光激基复合物, 同时 Ir(DMP-IQ)₂(acac) 可在 NPB/TPBi 界面处吸收激基复合物的能量而发光。如图 2(a) 所示, Ir(DMP-IQ)₂(acac) 薄膜的吸收光谱和 NPB: TPBi 混合薄膜的 PL 光谱具有较高的重叠度, 均在约 450 nm 处达到最大强度, 这证实了 Ir(DMP-IQ)₂(acac) 可以吸收激基复合物的能量而发光。如图 2(b) 所示, 器件 A 的 EL 光谱同时实现了波峰为 444 nm 的蓝光光谱及波峰为 640 nm 的红光光谱。器件 A 具有 3.7 V 的低开启电压(亮度为 1 cd/m²) 和 2101 cd/m² 的最高亮度。器件性能表明, 这种器件结构适合制备可用作植物照明光源的 OLED。

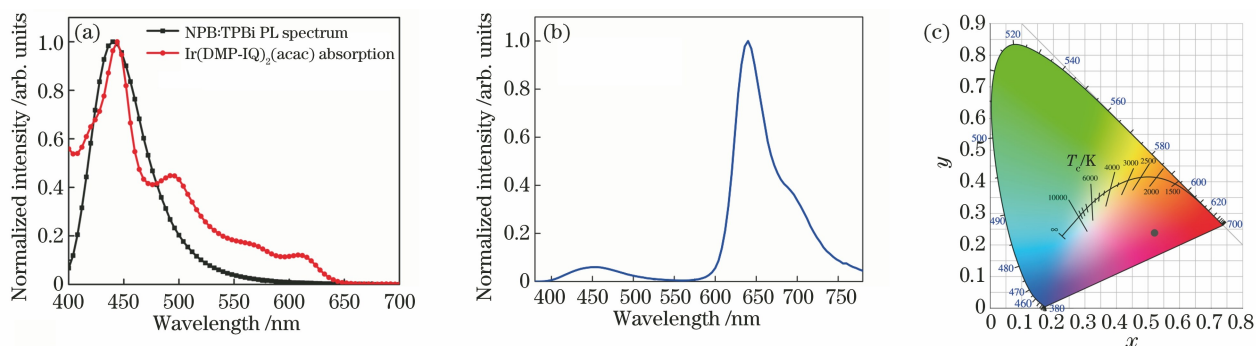


图 2 薄膜与器件的表征。(a) Ir(DMP-IQ)₂(acac) 薄膜的吸收光谱和 NPB: TPBi(1:1) 混合薄膜的 PL 光谱比较; (b) 器件 A 的归一化 EL 光谱; (c) 器件 A 的 CIE 坐标

Fig. 2 Characterization of films and devices. (a) Comparison of absorption spectrum of Ir(DMP-IQ)₂(acac) film and PL spectrum of NPB: TPBi (1:1) hybrid film; (b) normalized EL spectrum of device A; (c) CIE coordinates of device A

本文通过引入界面层和功能层对器件 A 的结构进行优化, 进一步提高器件性能。优化后的器件 B 结构如图 3(a) 所示, 图 3(b) 为制备该器件所使用的有机材料的化学结构。器件 B 将具有 17:3 质量比的 NPB: MoO_x 层用作器件的空穴注入层和空穴

传输层, 利用掺杂材料 MoO_x 可以有效提高器件的空穴注入能力。类似, 将具有 4:1 质量比的 TPBi: Liq 层用作电子注入层, 以提高器件的电子注入能力。另外, 将 Ir(DMP-IQ)₂(acac) 以 3% 的掺杂比例掺入 NPB 中, 通过此方式在 NPB 和 TPBi 界面处

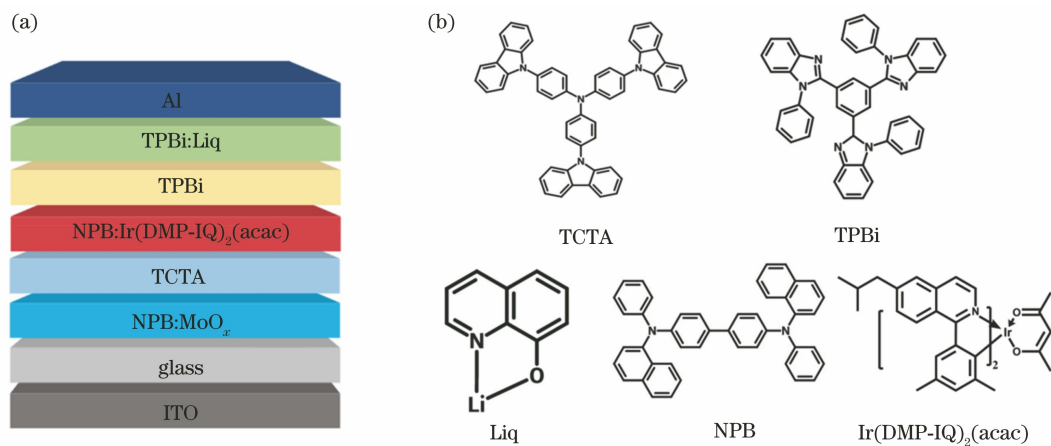


图 3 器件 B 结构与对应材料的分子结构。(a) 器件 B 结构; (b) 器件 B 中使用的有机材料的化学结构
Fig. 3 Structure of device B and molecular structure of corresponding materials. (a) Structure of device B; (b) chemical structures of organic materials used in device B

形成的激基复合物可以将能量充分传递到 Ir(DMP-IQ)₂(acac)中,从而改善器件性能。为了避免 MoO_x 和发光材料 Ir(DMP-IQ)₂(acac)直接接触产生金属络合物而影响发光性能,在 NPB:MoO_x 层和 NPB:Ir(DMP-IQ)₂(acac)层之间蒸镀 10 nm 厚的 TCTA 层作为阻挡层。

器件 A 与 B 的表征结果如图 4 所示,与器件 A

相比,在 EL 光谱几乎保持不变的前提下,器件 B 的性能得到显著的改善,即亮度达到 5390 cd/m²,最大电流效率从 1.02 cd/A 增加到 3.36 cd/A,最大 EQE 从 1.97% 增加到 6.80%。器件性能的提高可归因于器件 B 具有更好的载流子注入和传输能力,以及从激基复合物到红色磷光材料 Ir(DMP-IQ)₂(acac)的更高能量传递效率。

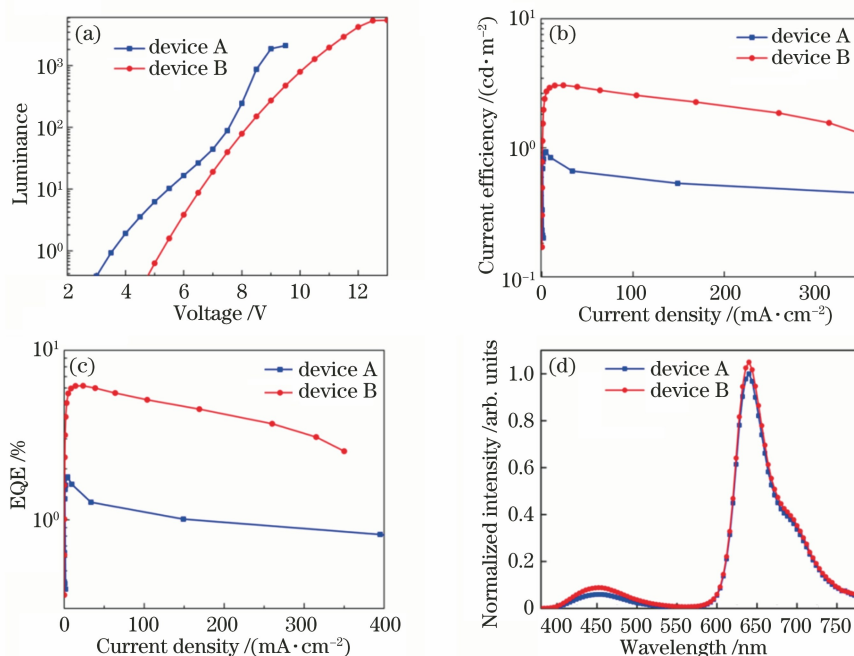


图 4 器件 A 与 B 的性能对比。(a)亮度与电压的特性曲线;(b)电流密度与电流效率的特性曲线;(c)电流密度与 EQE 的特性曲线;(d)归一化 EL 光谱

Fig. 4 Performance comparison of device A and device B. (a) Characteristic curves of luminance and voltage; (b) characteristic curves of current density and current efficiency; (c) characteristic curves of current density and EQE; (d) normalized EL spectra

3.2 基于 NPB/TPBi 掺杂产生的深蓝光激基复合物的 OLED 器件

基于 NPB/TPBi 界面产生深蓝光激基复合物的 OLED 器件具有较高的亮度和效率,但由器件的归一化 EL 光谱可知,蓝红光强度的比例(蓝/红比)是固定的,这限制了此类 OLED 在植物照明光源领域的实际应用。人造照明光源应针对不同植物生长阶段对蓝红光谱的需求,设计、制备不同蓝/红比的发光器件^[9]。因此,接下来将 NPB 与 TPBi 掺杂以获得深蓝光激基复合物,并在 Ir(DMP-IQ)₂(acac)层和 NPB:TPBi 层之间引入间隔层,通过改变激基复合物与红色磷光材料 Ir(DMP-IQ)₂(acac)之间的能量传递距离,从而调节 EL 光谱的蓝/红比。制备的器件 C 结构为 ITO/HAT-CN(20 nm)/NPB(20 nm)/NPB:TPBi(1:1, 10 nm)/Ir(DMP-IQ)₂(acac)(0.5 nm)/TPBi(30 nm)/Liq(1 nm)/Al。器件 C 的能级示意图

如图 5(a)所示,EL 光谱如图 5(b)所示。在器件 C 中,激基复合物产生于 NPB 与 TPBi 掺杂层,产生的深蓝光激基复合物将其能量部分传递到 Ir(DMP-IQ)₂(acac)层,从而在 640 nm 处产生红光发光峰。由此获得了具有与器件 A 和 B 相似 EL 光谱的器件,其亮度为 1925 cd/m²,最大电流效率为 1.69 cd/A,最大 EQE 为 1.21%。

分析器件 C 的 EL 光谱,可看出其蓝/红比明显高于器件 A 与 B,说明其 EL 光谱的蓝/红比能够更好地满足植物照明光源的需求。基于该结构,本文在 NPB:TPBi 掺杂层与 Ir(DMP-IQ)₂(acac)之间蒸镀不同厚度的 TPBi 作为间隔层,通过改变 Ir(DMP-IQ)₂(acac)吸收蓝光能量的多少来调节发光光谱的蓝/红比。器件的结构:ITO/HAT-CN(20 nm)/NPB(20 nm)/NPB:TPBi(1:1, 10 nm)/TPBi($x = 1, 2, 3, 4$ nm)/Ir(DMP-IQ)₂(acac)

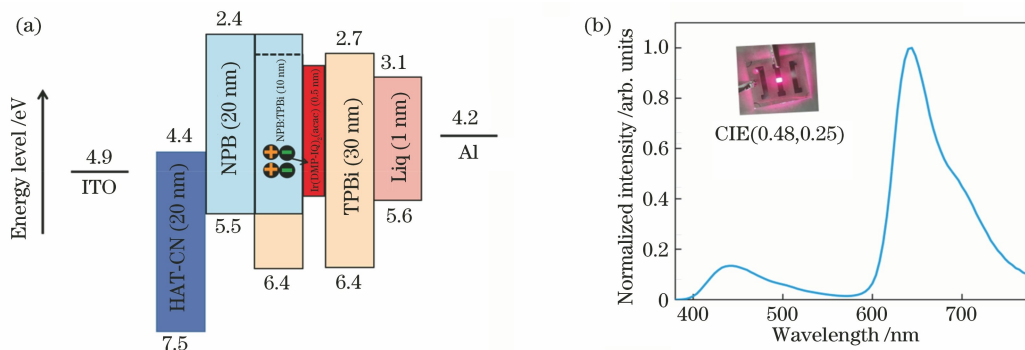


图 5 器件 A 与 B 的性能对比。(a) 器件 C 的能级图;(b) 器件 C 的 EL 光谱及 CIE 图像
Fig. 5 Performance comparison of device A and device B. (a) Energy level diagram of device C;
(b) EL spectrum and CIE image of device C

(0.5 nm)/TPBi(30 nm)/Liq(1 nm)/Al(100 nm)。根据间隔层厚度(1~4 nm)的不同,这些器件分别命名为 D1、D2、D3 和 D4。

图 6(a)和图 6(b)分别为器件 D1~D4 的 EL 光谱及对应器件的发光颜色,器件 A~D 的性能参数对比如表 1 所示。从图 6(a)和图 6(b)可以看到,蓝/红比随着间隔层厚度的增加而增加;在间隔层厚度增加到大于 2 nm 之后,器件的 EL 光谱从红光为主变为蓝光为主,具有不同间隔层厚度的器件电性能也不同。结合图 6 与表 1 可以看到,随着间隔层厚度的增

加,器件的亮度逐渐增加,D1、D2、D3 和 D4 的最大亮度分别为 1881,2079,2365,2475 cd/m^2 ,亮度的增强是由能量更高的蓝光强度增加导致。D1、D2、D3 和 D4 的开启电压分别为 3.6,3.5,3.6,3.8 V,可见间隔层对器件开启电压的影响很小。如果间隔层的厚度进一步增加到 5,10,15 nm,那么相应器件的 EL 光谱几乎不再变化,如图 6 (c)所示,这意味着由 NPB:TPBi 掺杂形成的激基复合物,其能量的最大传输距离为 4 nm,超过 4 nm 激基复合物的能量几乎不会传递到红色磷光材料上。

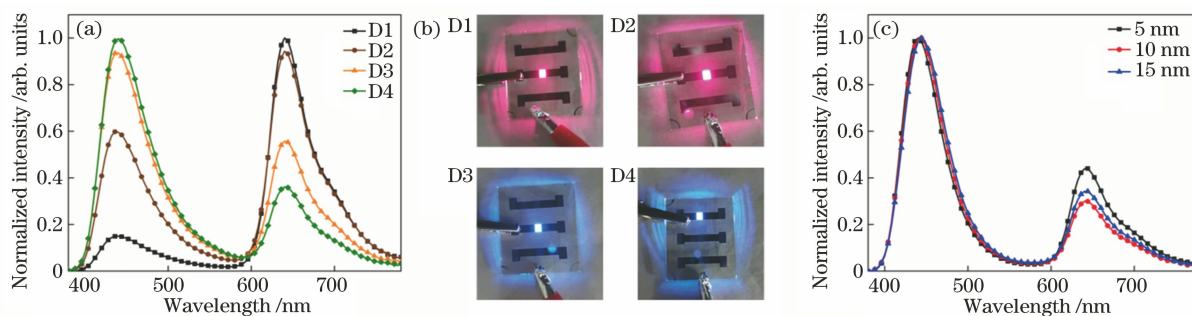


图 6 器件 D1~D4 的 EL 发光性能表征。(a) 器件 D1~D4 的归一化 EL 光谱;(b) 器件 D1~D4 的发光颜色;
(c) 间隔层厚度为 5,10,15 nm 的器件归一化 EL 光谱

Fig. 6 Characterization of EL luminescence performance of devices D1-D4. (a) Normalized EL spectra of devices D1-D4;
(b) light-emitting color of devices D1-D4; (c) normalized EL spectra of devices with spacer layer thickness of 5, 10, 15 nm

表 1 器件 A~D 的性能参数对比

Table 1 Comparison of performance parameters of device A-D

Device	$V_{on}/V^{①}$	$L_{max}/(\text{cd}\cdot\text{m}^{-2})^{②}$	Maximum CE / $(\text{cd}\cdot\text{A}^{-1})$	Maximum EOE / %	CE / $(\text{cd}\cdot\text{A}^{-1})^{③}$	EQE / %
A	3.7	2101	1.02	1.97	0.88	1.82
B	5.1	5390	3.36	6.80	2.75	5.72
C	4.0	1925	1.69	1.21	0.50	0.35
D1	3.6	1881	0.92	2.04	0.90	1.99
D2	3.5	2079	1.62	3.70	1.22	2.52
D3	3.6	2365	2.13	4.33	0.97	1.68
D4	3.8	2475	1.02	2.40	0.84	1.81

注:①turn-on voltage at 1 cd/m^2 ; ②maximum luminance of device; ③efficiency at 100 cd/m^2 。

基于上述实验结果,本文获得了 NPB 与 TPBi 掺杂产生的深蓝光激基复合物的最大传输距离,通过改变其与红光材料 $\text{Ir}(\text{DMP-IQ})_2(\text{acac})$ 之间的间隔层厚度,可有效控制器件的电致发光光谱中红光与蓝光的强度比例。该发现对于 OLED 植物照明光源的实际应用具有重要意义,植物工厂往往会根据不同植物所需的蓝/红比来选择合适的光源。通过更精确地控制间隔层的厚度,可以获得适宜各种植物生长的光源。

3.3 基于三元体系减少激基复合物激子淬灭的高性能 OLED

图 7 为器件中主要发光材料的相对能级示意图。NPB 与 TPBi 形成的激基复合物具有 2.85 eV 的单线态能级(E_S)和 2.80 eV 的三线态能级(E_T),两者都比红光材料 $\text{Ir}(\text{DMP-IQ})_2(\text{acac})$ 的 E_T (2.10 eV) 高,因此激基复合物的三线态能量和单线态能量都有可能传递到 $\text{Ir}(\text{DMP-IQ})_2(\text{acac})$ 中,这也进一步解释了在间隔层厚度增加到 4 nm 后,激基复合物的能量几乎不会传递到红色磷光材料上,器件的 EL 光谱几乎不再变化的现象。此外,激基复合物的单线态能量与三线态能量差 ΔE_{ST} 仅有 0.05 eV,这一特性使得应用该激基复合物的 OLED 器件很可能获得较低的驱动电压^[17]。

在 NPB:TPBi 掺杂层中,载流子会在其中发生无势垒复合而产生深蓝光激基复合物,激基复合物的能量会传递到 $\text{Ir}(\text{DMP-IQ})_2(\text{acac})$ 超薄层上而激发红光材料发光,但由于 NPB 与 TPBi 是 1:1 掺杂,两种材料分子的浓度过高会引起三线态激子的堆积淬灭,进而降低器件的性能^[12]。

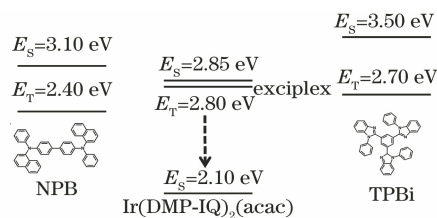


图 7 发光材料的相对能级示意图

Fig. 7 Schematic of relative energy levels of luminescent materials

为了减少激子淬灭,使能量能够被更有效地传递,本文在器件 C 的基础上,将常用的主体材料 mCP 引入 NPB:TPBi 掺杂层中以构成三元体系深蓝光发光层。mCP 作为主体材料,其三线态能级较高($E_T=2.9$ eV),可阻止激子向相邻功能层扩散,将载流子限制在发光层内复合提高了激子的利用率。在三元体系的发光层中主体与客体材料的掺杂比例是影响器件性能的主要因素之一^[12]。若主体材料(mCP)掺杂比例过低,仍有由大量三线态激子聚集引起的淬灭;若掺杂比例过高,NPB 与 TPBi 激子浓度过低,则无法充分复合形成激基复合物。因此在制备 OLED 器件的过程中,本文对主客体材料的比例进行优化,制备了如下结构的器件。器件 E 为 ITO/HAT-CN(20 nm)/NPB(20 nm)/NPB:TPBi:mCP(1:1:y, y=1,2,3,4,8)(10 nm)/ $\text{Ir}(\text{DMP-IQ})_2(\text{acac})$ (0.5 nm)/TPBi(30 nm)/Liq(1 nm)/Al(100 nm),根据 mCP 所占比例由 1:1:1 到 1:1:8 的器件命名为 E1~E5,具体的器件性能参数如表 2 所示,图 8(a)~8(c)为器件 E1~E5 的亮度与电压、电流效率与电流密度以及 EQE 与电流密度特性曲线。

表 2 器件 E 与器件 C 的性能参数

Table 2 Performance parameters of device E and device C

Device	$V_{on}/V^{\text{①}}$	$L_{max}/(\text{cd}\cdot\text{m}^{-2})^{\text{②}}$	Maximum CE / $(\text{cd}\cdot\text{A}^{-1})$	Maximum EQE / %	CE / $(\text{cd}\cdot\text{A}^{-1})^{\text{③}}$	EQE / %
C	4.0	1925	1.69	1.21	0.50	0.35
E1	2.8	2846	1.32	3.05	1.20	2.85
E2	2.9	3362	2.24	5.32	2.03	4.70
E3	2.8	4528	3.09	6.96	2.90	6.70
E4	3.2	3478	2.62	6.23	2.05	4.82
E5	3.2	3846	2.28	5.32	2.01	4.81

注:①turn-on voltage at 1 cd/m^2 ; ②maximum luminance of device; ③efficiency at 100 cd/m^2 。

结合表 2 和图 8 可以看出,mCP 在三元体系中的掺杂比例改变(从 1:1:1 到 1:1:8)后,器件性能相较于未掺杂 mCP 的器件 C 均有明显提升,当 NPB:TPBi:mCP 三者的掺杂比例为 1:1:3 时,器件

E3 的性能达到最优,亮度、电流效率和 EQE 分别为 4528 cd/m^2 、3.09 cd/A 和 6.96%。

图 8(d)为 E1~E5 的归一化 EL 光谱,5 个器件的峰位波长一致,均为 440 nm 与 640 nm,但器件

E3 的深蓝光波峰明显高于其他器件,这是当 NPB: TPBi:mCP 三者的掺杂比例为 1:1:3 时,掺杂的主体材料 mCP 有效分散了三线态激子,减少了由激子堆积引起的激子淬灭,提高了激子利用率,同时在

该比例下,客体材料 NPB 与 TPBi 的激子数量较为充足,有利于复合产生激基复合物,由此得到了相对较强的深蓝光。

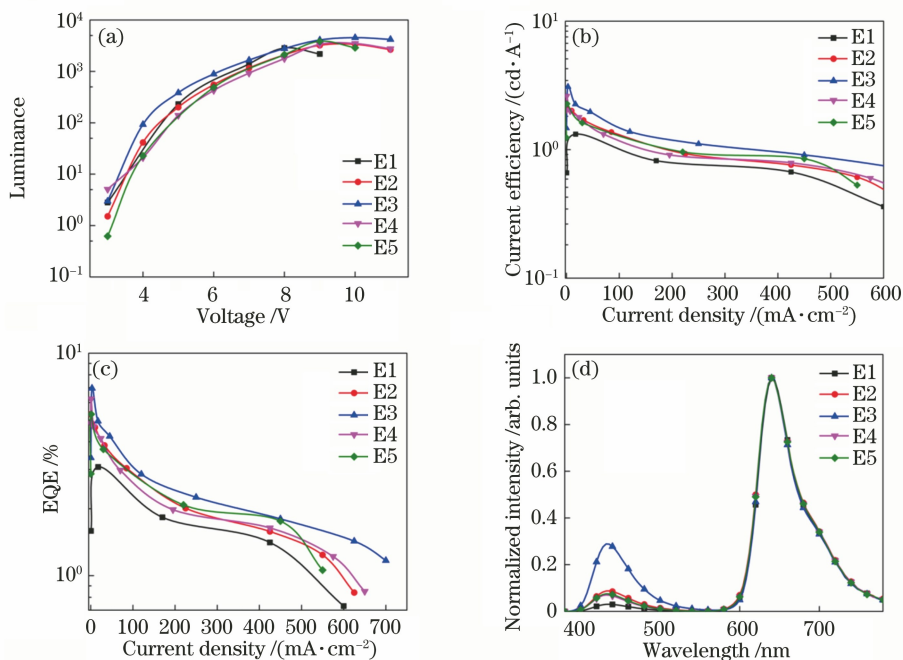


图 8 器件 E1~E5 的性能曲线。(a)亮度与电压;(b)电流效率与电流密度;(c) EQE 与电流密度;(d)归一化 EL 光谱
Fig. 8 Performance curves of devices E1-E5. (a) Luminance and voltage; (b) current efficiency and current density; (c) EQE and current density; (d) normalized EL spectra

根据图 9 的理论模型可进一步解释 NPB: TPBi:mCP 掺杂比例对器件性能带来的影响。模型 I:当掺杂比例较低(1:1:1)时,该三元掺杂层中空穴与电子密度较大,在其复合形成激子后大量激子堆积,其间距往往小于 3 nm。根据本文 3.2 节的结

论可以推断出激子的扩散距离约为 3~4 nm,因此激子在尚未来得及释放光能前便由于堆积而淬灭,造成了大量能量的损失,进而降低了器件的性能。模型 II:随着 mCP 掺杂比例的增加,当其比例在一定区间内时,电子与空穴的密度适宜,在载流子复合

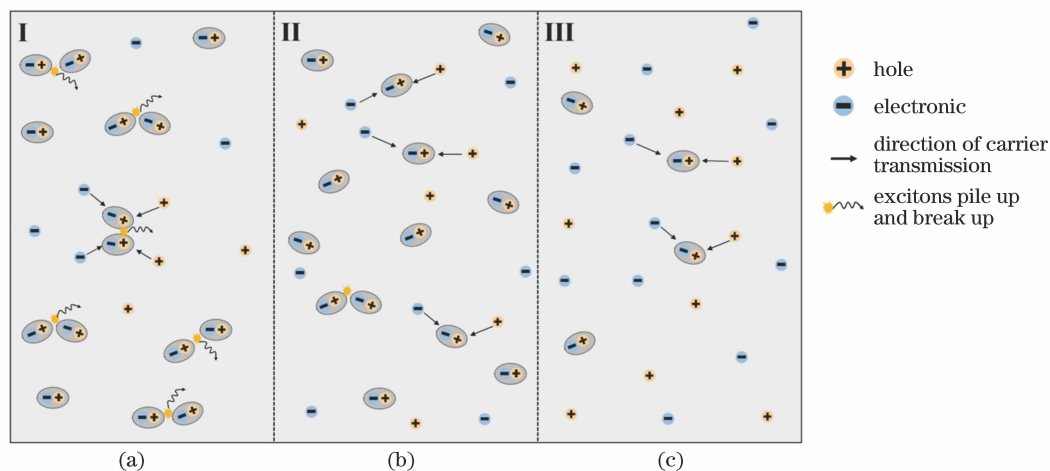


图 9 mCP 在三元体系中掺杂不同比例下的理论模型。(a)较低比例的模型 I;(b)适中比例的模型 II;(c)较高比例的模型 III
Fig. 9 Theoretical model of mCP in ternary system with different doping ratio. (a) Lower proportion model I; (b) moderate scale model II; (c) high proportion of model III

区域内复合形成激子,绝大多数激子之间的距离大于激子的扩散距离。在这一条件下,激子的堆积淬灭大大减少,提高了激子的利用率,器件的性能也在这一区间内达到最佳。模型Ⅲ:随着 mCP 掺杂比例的继续增加,电子与空穴的密度较小。作为激子产生的来源,较低的载流子密度使其复合产生激基复合物的概率减小,难度增大,仅有少量激子产生。在这种情况下,mCP 的掺杂比例越大,器件的性能也越低。

由上述模型可以推断,在三元体系中,mCP 的掺杂比例在一定程度上影响着器件的整体性能。当 mCP 的掺杂比例过小时,激子由堆积淬灭造成能量损失,进而降低器件性能;当掺杂比例过大时,由于载流子密度较小,复合产生的激子较少,也会造成器件性能的衰减。本文在三元体系中改变 mCP 的掺杂比例(从 1:1:1 到 1:1:8),得到的实验结果符合

理论模型的解释,且当 NPB:TPBi:mCP 三者的掺杂比例为 1:1:3 时,器件的性能达到最优。

在基于目前 NPB:TPBi:mCP 三者掺杂比例为 1:1:3 的条件下,为了研究 NPB:TPBi 的最佳掺杂比例,本文制备了器件 S1~S5,器件结构为 ITO/HAT-CN (20 nm)/NPB(20 nm)/NPB:TPBi:MCP(10 nm, $a:b:3$)/RD(0.5 nm)/TPBi(30 nm)/Liq(1 nm)/Al(100 nm),其中 RD 为 Ir(DMP-IQ)₂(acac)。根据 $a:b$ 比例的减小依次命名为 S1~S5,5 个器件中 NPB:TPBi:mCP 的掺杂比例分别为 4:1:3、2:1:3、1:1:3、1:2:3 和 1:4:3,其中器件 S3 对应本文的 E3。器件制备完成后,在相同的条件下对其进行表征,表征参数如表 3 所示。图 10 为器件 S1~S5 的亮度与电压、电流效率与电流密度、EQE 与电流密度特性曲线以及归一化 EL 光谱。

表 3 器件 S1~S5 的性能参数

Table 3 Performance parameters of device S1-S5

Device	V_{on}/V ^①	$L_{max}/(cd \cdot m^{-2})$ ^②	Maximum CE $/(cd \cdot A^{-1})$	Maximum EQE /%	CE $/(cd \cdot A^{-1})$ ^③	EQE /%
S ₁	3.3	880	0.66	1.52	0.57	1.32
S ₂	3.2	1744	1.93	4.28	1.41	2.80
S ₃ (E ₃)	2.8	4528	3.09	6.96	2.90	6.70
S ₄	3.2	2889	2.76	5.37	2.42	4.90
S ₅	3.4	1832	1.75	4.08	1.21	2.70

注:①turn-on voltage at 1 cd/m²; ②maximum luminance of device; ③efficiency at 100 cd/m²。

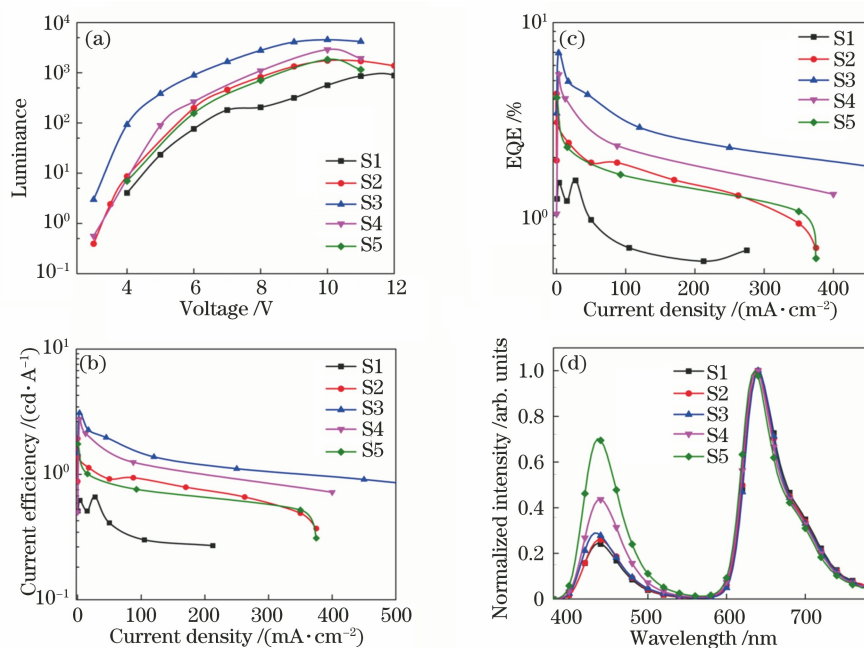


图 10 器件 S1~S5 的性能曲线。(a) 亮度与电压;(b) 电流效率与电流密度;(c) EQE 与电流密度;(d) 归一化 EL 光谱
Fig. 10 Performance curves of device S1-S5. (a) Luminance and voltage; (b) current efficiency and current density; (c) EQE and current density; (d) normalized EL spectra

结合图 10 和表 3 分析可知,在 mCP 比例固定的条件下,随着 NPB:TPBi 掺杂比例由 4:1 变化到 1:4,器件的性能先逐渐升高再逐渐降低;当比例为 1:1 时,器件 S3(E3)的性能达到最佳,亮度、电流效率和 EQE 分别为 4528 cd/m^2 、 3.09 cd/A 和 6.96% 。综合上述结果可以看出,NPB:TPBi 的掺杂比值为 1:1 是一个较为合适的比例。

4 结 论

根据植物照明光源对红蓝色 EL 光谱的需求,本文将 NPB 与 TPBi 通过界面接触或掺杂的方式形成的深蓝色激基复合物与红色磷光发光材料结合,制备了一系列 OLED 植物照明光源器件。基于在 NPB/TPBi 界面处形成的深蓝光激基复合物并结合红色磷光材料 $\text{Ir}(\text{DMP-IQ})_2(\text{acac})$,制备得到的器件同时具有深蓝光波峰和红光波峰,峰值分别在 444 nm 和 640 nm 处,同时优化后器件的最大亮度可以达到 5390 cd/m^2 。基于 NPB:TPBi 掺杂形成的激基复合物制备的器件,可以通过改变激基复合物与红光发光层之间的间隔层厚度来调节红光吸收的能量,进而调节器件 EL 光谱中蓝/红光强度的比例。更进一步,本文在 NPB:TPBi 薄膜中引入三线态能量较高的主体材料 mCP 以构成三元体系,阻止了激子向相邻功能层的扩散,将载流子限制在发光层内复合,结合理论模型分析,选择了合适的掺杂比例(1:1:3)以减少激基复合物激子的堆积淬灭,提升了激子的利用率,有效提高了器件的性能,开启电压降至 2.8 V ,亮度、电流效率和 EQE 分别为 4528 cd/m^2 、 3.09 cd/A 和 6.96% ,实现了低电压、高效率的 OLED 器件制备,这种 OLED 器件在促进植物生长的人工照明光源领域具有广阔的潜力。

参 考 文 献

- [1] Kido J, Kimura M, Nagai K. Multilayer white light-emitting organic electroluminescent device [J]. *Science*, 1995, 267(5202): 1332-1334.
- [2] Forrest S R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic [J]. *Nature*, 2004, 428(6986): 911-918.
- [3] Sasabe H, Kido J. Multifunctional materials in high-performance OLEDs: challenges for solid-state lighting [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(3): 621-630.
- [4] Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. *Nature*, 2012, 492(7428): 234-238.
- [5] Bin Z Y, Shi D Y, Su R C, et al. Hydrogen bond modulation in 1, 10-phenanthroline derivatives for versatile electron transport materials with high thermal stability, large electron mobility and excellent n-doping ability [J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(2): 153-160.
- [6] Ni T, Ding L, Wang J N, et al. OLED with high performance based on exciplex [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2019, 34(9): 841-848. 倪婷, 丁磊, 王江南, 等. 基于激基复合物主体的高性能 OLED 器件 [J]. *液晶与显示*, 2019, 34(9): 841-848.
- [7] Lee J H, Shin H, Kim J M, et al. Exciplex-forming co-host-based red phosphorescent organic light-emitting diodes with long operational stability and high efficiency [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(4): 3277-3281.
- [8] Zhu W Q, Shang Y Z, Zhang M Y, et al. Novel organic light-emitting diodes to be used for plant growth [J]. *Current Nanoscience*, 2012, 8(5): 749-752.
- [9] Pu Y J, Chiba T, Ideta K, et al. Fabrication of organic light-emitting devices comprising stacked light-emitting units by solution-based processes [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(8): 1327-1332.
- [10] Zhao J, He Z Q, Zhang J, et al. Formation and suppression of multi-component exciplex in white organic light emitting devices [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(8): 0823002. 赵江, 何志群, 张娇, 等. 白色有机电致发光器件中多组份电致激基复合物形成及抑制 [J]. *光学学报*, 2014, 34(8): 0823002.
- [11] Yang S Y, Jiang M X. White light generation combining emissions from exciplex, excimer and electromer in TAPC-based organic light-emitting diodes [J]. *Chemical Physics Letters*, 2009, 484(1/2/3): 54-58.
- [12] Zhang J H, Guan Y X, Yang J L, et al. Highly-efficient solution-processed green phosphorescent organic light-emitting diodes with reduced efficiency roll-off using ternary blend hosts [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(36): 11109-11117.
- [13] Tian Q S, Zhang L, Hu Y, et al. High-performance white organic light-emitting diodes with simplified structure incorporating novel exciplex-forming host [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(45): 39116-39123.
- [14] Zhang M, Wang K, Zheng C J, et al. Efficient, color-stable and high color-rendering-index white organic light-emitting diodes employing full thermally

- activated delayed fluorescence system [J]. *Organic Electronics*, 2017, 50: 466-472.
- [15] Zhao F C, Zhu L P, Liu Y P, et al. Doping-free hybrid white organic light-emitting diodes with fluorescent blue, phosphorescent green and red emission layers [J]. *Organic Electronics*, 2015, 27: 207-211.
- [16] Zhao J W, Du X Y, Yuan S L, et al. Highly efficient green and red OLEDs based on a new exciplex system with simple structures [J]. *Organic Electronics*, 2017, 43: 136-141.
- [17] Sarma M, Wong K T. Exciplex: an intermolecular charge-transfer approach for TADF [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(23): 19279-19304.
- [18] Mamada M, Tian G, Nakanotani H, et al. The importance of excited-state energy alignment for efficient exciplex systems based on a study of phenylpyridinato boron derivatives [J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 57(38): 12380-12384.
- [19] Liu X K, Chen Z, Zheng C J, et al. Prediction and design of efficient exciplex emitters for high-efficiency, thermally activated delayed-fluorescence organic light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(14): 2378-2383.
- [20] Chen M Y, Yang J L, Ye Z H, et al. Extremely low-efficiency roll-off of phosphorescent organic light-emitting diodes at high brightness based on acridine heterocyclic derivatives [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(36): 9713-9722.
- [21] Zhao B, Miao Y Q, Wang Z Q, et al. Highly efficient orange fluorescent OLEDs based on the energy transfer from bilayer interface exciplex [J]. *Organic Electronics*, 2016, 37: 1-5.
- [22] Oh C S, Kang Y J, Jeon S K, et al. High efficiency exciplex emitters using donor-acceptor type acceptor material [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(39): 22618-22624.
- [23] Li H Y, Zhang Y X, Zhang H K, et al. Effect of a series of host material on optoelectronic performance of red phosphorescent OLED [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2009, 30(5): 585-589.
- 李红燕, 张玉祥, 张宏科, 等. 不同主体材料对红色磷光 OLED 器件性能的影响 [J]. *发光学报*, 2009, 30(5): 585-589.
- [24] Li D, Hu Y, Liao L S. Triplet exciton harvesting by multi-process energy transfer in fluorescent organic light-emitting diodes [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(4): 977-985.
- [25] Tang Z Y, Zhu J, Pan S H, et al. Synthesis of carboline-based host materials for forming copper(I) complexes as emitters: a promising strategy for achieving high-efficiency and low-cost phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 149: 387-392.
- [26] Nguyen T B, Nakanotani H, Hatakeyama T, et al. The role of reverse intersystem crossing using a TADF-type acceptor molecule on the device stability of exciplex-based organic light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(9): 1906614.
- [27] Liang B Y, Wang J X, Cheng Z, et al. Exciplex-based electroluminescence: over 21% external quantum efficiency and approaching 100 lm/W power efficiency [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(11): 2811-2816.
- [28] Lo Y C, Yeh T H, Wang C K, et al. High-efficiency red and near-infrared organic light-emitting diodes enabled by pure organic fluorescent emitters and an exciplex-forming cohost [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(26): 23417-23427.
- [29] Nagai Y J, Sasabe H, Takahashi J, et al. Highly efficient, deep-red organic light-emitting devices using energy transfer from exciplexes [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(3): 527-530.
- [30] Nishimura N, Lin Z S, Jinnai K, et al. Many exciplex systems exhibit organic long-persistent luminescence [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(22): 2000795.
- [31] Jankus V, Chiang C J, Dias F, et al. Deep blue exciplex organic light-emitting diodes with enhanced efficiency; P-type or E-type triplet conversion to singlet excitons? [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(10): 1455-1459.