

基于有机发光材料的高性能 PeLEDs 的研究进展 (特邀)

高春红^{1,2}, 王林强¹, 周科文¹, 杨伟², 周莉¹, 殷晓君¹, 班鑫鑫^{3*}, 潘书生^{1,4*}

(1. 广州大学 物理与材料科学学院, 广东 广州 510006;

2. 西南大学 物理科学与技术学院, 重庆 400715;

3. 江苏海洋大学 环境与化学工程学院, 江苏 连云港 222005;

4. 广东省硅基信息材料与集成电路设计高校重点实验室, 广东 广州 510006)

摘要:近年来,金属卤化物钙钛矿发光材料由于具有优异的光电性能,被广泛地应用于金属卤化物钙钛矿发光二极管(Perovskite light-emitting diodes, PeLEDs),被视作下一代显示和照明领域的发光光源。激子利用率是影响 PeLEDs 效率的关键因素之一,研究者采用各种各样的方法将激子限制在钙钛矿发光层中,对激子能量回收利用以提高激子的利用率。文中将概述通过添加剂辅助法、器件界面工程和结构优化法,将传统荧光材料、磷光材料、热激活延迟荧光材料引入器件,改善绿光和蓝光 PeLEDs 的光电性能方面所做的尝试。并简要地介绍激子限制作用的原理,以及不同类型的发光材料引入 PeLEDs 中激子的能量转移机理和器件光电性能提升的物理机理。

关键词:金属卤化物钙钛矿发光二极管; 激子利用率; 磷光材料; 热激活延迟荧光材料

中图分类号: O472⁺.8 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20230630

0 引言

1994 年, Era 等首次报道了第一个基于二维钙钛矿发光材料的钙钛矿发光二极管(Perovskite Light-Emitting Diodes, PeLEDs)。但是由于当时器件只能在极低温(液氮温度)下工作,很难得到实际应用^[1],直到 2014 年, Friend 等人制备出可以在室温下工作的、基于有机-无机金属卤化物钙钛矿的发光材料 $\text{CH}_3\text{-NH}_3\text{PbBr}_3$ (MAPbBr₃) 的 PeLEDs,才受到越来越多的关注^[2]。研究表明,金属卤化物钙钛矿发光材料具有光致发光量子产率高、带隙可调、色纯度高、激子扩散长度长等出类拔萃的光学性能^[3-4]。经过研究者们近 10 年来的努力,采用成分工程^[5]、添加剂辅助^[6]、结构优化^[7]、界面工程^[8]、光提取^[9]等各种方法,将各类材料:溶剂、有机材料和无机材料;绝缘材料和半导体材料;不发光材料和发光材料等引入 PeLEDs 中^[10-24],

实现了薄膜质量的提升、载流子传输的平衡和激子利用率的改善,使 PeLEDs 的外量子效率(External Quantum Efficiency, EQE)由最早的不到 1%,到 30.84%,实现了 30% 的超越^[25],可以与量子点发光二极管(Quantum dot Light-Emitting Diodes, QLEDs)、有机发光二极管(Organic Light-Emitting Diodes, OLEDs)的效率媲美,在照明和显示器方面拥有巨大的潜力。

近 5 年来,笔者课题组与江苏海洋大学班鑫鑫课题组、苏州大学王照奎课题组合作,致力于将不同类型的有机发光材料引入 PeLEDs 中,例如,传统的荧光材料、磷光材料、热激活延迟荧光(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF),封装的热激活延迟荧光树形材料(Encapsulated-TADF dendrimer)、有机热激活延迟荧光聚合物材料(TADF polymer),来钝化薄膜中的缺陷、平衡载流子的传输和提高激子辐射复合效率,以提高 PeLEDs 的效率和稳定性,将绿光器件 PeLEDs

收稿日期:2023-11-10; 修订日期:2023-11-30

基金项目:广州市重点学科-材料科学与工程(202255464);广州大学“2+5”学科与科研创新平台-“新材料新装备新制造”平台;连云港科技成果转化项目(CA202103);江苏省六大大人才高峰项目(JNHB114);连云港 521 资助项目(LYG06521202161)

作者简介:高春红,女,副教授,博士,主要从事钙钛矿发光二极管和探测器方面的研究。

通讯作者:班鑫鑫,男,副教授,博士,主要从事有机光电材料与器件方面的研究。

潘书生,男,教授,博士,主要从事发光材料、光探测材料与器件方面的研究。

的电流效率提高到 66.1 cd/A, 蓝光 PeLEDs 的 EQE 提高到 12.38%。

文中首先介绍钙钛矿发光材料的结构, 然后阐述激子限制和回收利用的原理, 接着详细介绍笔者课题组的若干工作, 采用不同种类的有机发光材料作钙钛矿发光薄膜的添加剂或界面缓冲层时, PeLEDs 中激子的能量转移机理和器件光电性能提升的物理机理, 最后是结论。

1 钙钛矿发光材料的结构

1839 年, 德国化学家 Gustav Rose 在俄罗斯乌拉尔山发现了天然钛酸钙 (CaTiO₃), 为向俄国地质学家 Lev Perovski 致敬, 将其命名为钙钛矿 (Perovskite)^[26]。随后, 科学家用“钙钛矿”统一指代与 CaTiO₃ 结构相似的“ABX₃”型材料。元素周期表里, 90% 的金属元素都可以成为 A 或 B 离子, 而 B 和 X 离子组合成一个八面体, 不同的“部件”像搭积木一样组合会产生不同的效果。

1.1 三维 (3D) 金属卤化物钙钛矿结构

3D 金属卤化物钙钛矿结构的通式为“ABX₃”, 其中, A 通常为一价碱金属阳离子/有机阳离子 (例如, Cs⁺、MA⁺、FA⁺、CH₃NH₃⁺等), B 通常为二价金属阳离子 (例如, Pb²⁺、Sn²⁺等), X 通常为卤素阴离子 (例如, Cl⁻、Br⁻、I⁻)^[27]。其中, B 离子和 X 离子通过配位形成八面体 [BX₆]⁴⁺, 而 A 处于八面体 [BX₆]⁴⁺ 结构之间的空隙中, 在 3D 空间里扩展就形成了 3D 钙钛矿结构, 如图 1 所示。笔者课题组前期的工作是基于 3D 钙钛矿 (CsPbBr₃) 开展的。

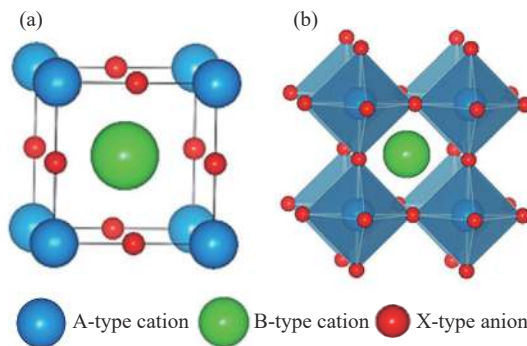


图 1 ABX₃ 金属卤化物钙钛矿的一般晶体结构。(a) A 阳离子占据晶格角, B 阳离子占据间隙位, X 阴离子占据晶格面心; (b) 另一种视角下, B 阳离子聚集在 X 阴离子周围形成 [BX₆]⁴⁺ 结构^[27-28]

Fig.1 ABX₃ metal halide perovskite general crystal structure. (a) A-type cations occupy lattice corners, B-type cations occupy interstitial sites, and X-type anions occupy lattice face centers; (b) B-type cations cluster around X-type anions to form [BX₆]⁴⁺ structures^[27-28]

1.2 准二维 (quasi-2D) 金属卤化物钙钛矿结构

quasi-2D 金属卤化物钙钛矿结构的通式是 (A')_m(A'')_{n-1}B_nX_{3n+1} (n=1, 2, ...), 其中, (A') 是大的有机长链间隔的阳离子 (例如: 2-苯乙胺 (PEA⁺) 和 n-丁基铵 (n-BA⁺) 等), (A'') 是一价金属或有机短链阳离子 (例如: Cs⁺、MA⁺、FA⁺等), B 是二价金属阳离子, X 是卤化物阴离子, n 表示每个量子阱内 [BX₆]⁴⁺ 八面体层的数量。当 n=1 时, 是 2D 钙钛矿; 随着八面体数量增加至 n=∞ 时, 其钙钛矿的晶体结构和物理性质则与 3D 钙钛矿相近; 而当 n 值具有 1 < n < ∞ 的混合值时, 为 quasi-2D 钙钛矿结构^[29-31], 见图 2(a)。这是由于 quasi-2D 钙钛矿发光材料相较于 3D 钙钛矿结构, 不同 n 结晶相

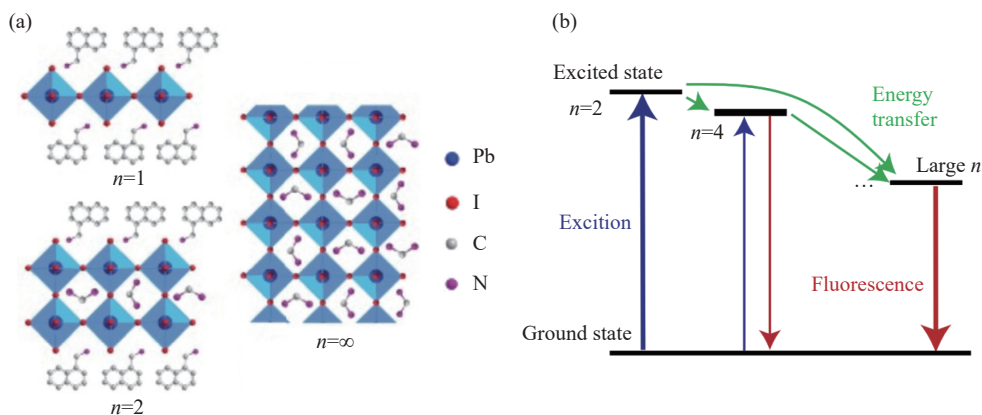


图 2 (a) quasi-2D 钙钛矿结构的示意图; (b) 能量漏斗效应示意图^[32]

Fig.2 (a) Schematic of quasi-2D perovskite structure; (b) Schematic of energy funnel effect^[32]

被疏水性较强的有机长链离子环绕,可避免 $[BX_6]^{+}$ 正八面体与外界直接接触,具有更高的空气稳定性;其原位多量子阱结构的形成更有利于超快的能量漏斗效应^[32]和电荷转移^[33],可以增强激子的发光效率;quasi-2D 钙钛矿晶粒受生长尺寸的限制,晶粒比 3D 钙钛矿小,且更致密,孔洞更少,漏电流现象也得到抑制。自 2016 年首次报道以 quasi-2D 钙钛矿材料作为发光光源制备 PeLEDs 以来,短短的几年里,quasi-2D PeLEDs 的最大 EQE 值已飙升至 30.84%^[25]。这一系列的优势使得 quasi-2D 钙钛矿材料在电子和光学领域具有良好的应用前景。笔者后期研究也正是围绕 quasi-2D 钙钛矿材料(绿光 $PEA_2Cs_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$ 和蓝光 p-F- $PEA_2Cs_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}$)展开的。

2 基于有机发光材料改善激子利用率

激子是由从 PeLEDs 的阳极和阴极分别注入的空穴和电子在空穴传输层/发光层界面、电子传输层/发光层界面相遇形成或在钙钛矿发光材料内部相遇形成的“电子-空穴”对。激子由 25% 的单重态激子和 75% 的三重态激子组成。在 PeLEDs 中,常引入具有荧光发光性能的有机小分子半导体传输材料(TPBi)、有机聚合物空穴传输材料(PVK)或传统聚合物荧光材料(PEO^[34])等作为钙钛矿发光薄膜的添加剂或近邻层。这些材料中的激子在退激发时,由于自旋“禁阻”,以及单重态和三重态能级差较大,只有单重态激子可以通过发光辐射的形式退激发,而三重态激子不能以发光的形式退激发,导致四分之三的激子被浪费。这就使得用传统荧光材料作为掺杂剂或者界面缓冲层的 PeLEDs 的内量子效率 (Internal Quantum Efficiency, IQE) 不会超过 25%。

为了使单重态激子的利用率更高和回收利用三重态激子能量,笔者在 PeLEDs 中引入不同种类的发光材料,使 PeLEDs 中 IQE 有望达到 100%。

2.1 传统有机小分子荧光材料

2.1.1 传统有机小分子荧光材料作空穴和激子阻挡层

2017 年,为了降低成本,笔者采用具有高电子迁

移率和低成本的有机小分子传输材料 Alq_3 作电子传输层,但导致钙钛矿发光层中的激子向紧邻的传输层扩散。为了解决该问题,在钙钛矿发光薄膜/ Alq_3 界面引入了具有传统荧光发光性能的、能隙比 TPBi、BAIq 和 Alq_3 都大的 TmPyPB 作激子阻挡层,有效地阻止了单重态激子的扩散。同时,如图 3 所示,深的 HOMO 能级能很好地将空穴限制在钙钛矿发光层中,进一步提高器件的激子复合效率。基于 TmPyPB 的绿光 PeLEDs 表现出最大的电流效率为 9.37 cd/A,是没有激子阻挡层的对比器件的 25 倍^[13]。

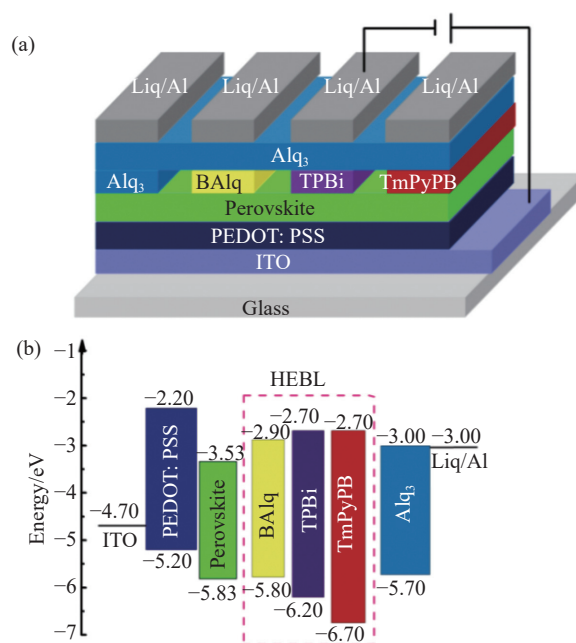


图 3 (a) PeLEDs 器件结构; (b) PeLEDs 能级示意图^[13]

Fig.3 (a) Device structure of PeLEDs; (b) Energy level alignment of PeLEDs^[13]

2.1.2 多次旋涂制备多量子阱结构

笔者采用结构优化法,将钙钛矿发光薄膜/传统有机小分子荧光材料单元 ($CsPbBr_3/TmPyPB$) 多次旋涂制作如图 4 所示的 $(CsPbBr_3/TmPyPB)_n$ 多量子阱结构,其中 $n=1$ 或 4。在具有 4 个单元的绿光 PeLEDs 中,激子产生界面比只有 1 个单元的多 6 个,激子的形成区域加宽,继而使激子产生界面处的激子浓度降低,减少激-激淬灭,使更多的激子辐射复合发光,改善了器件的 EL 性能和稳定性^[14]。

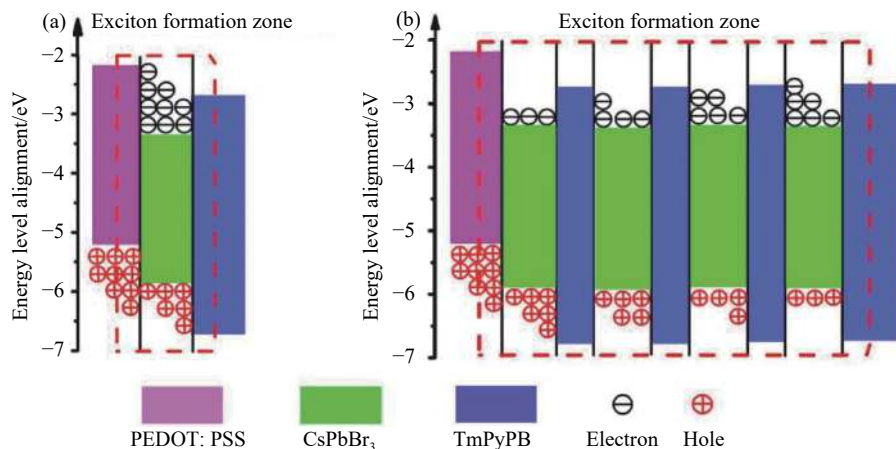


图 4 激子产生的界面和区域示意图。(a) 对比 PeLEDs ($n=1$); (b) 优化 PeLEDs ($n=4$)。黑色实线代表产生激子的界面, 红色虚线框代表产生激子的区域^[14]

Fig.4 Schematic of interface and region of exciton generating for (a) PeLEDs ($n=1$); (b) Optimized PeLEDs ($n=4$). Black solid line represents the interface for exciton generation, and red dashed box represents the region for exciton generation^[14]

2.1.3 有机小分子传统荧光材料作电子和激子阻挡层

在 PEDOT:PSS/CsPbBr₃ 之间引入一层具有传统荧光发光性能的空穴传输材料 TAPC 薄膜, 如图 5 所示。TAPC 可以有效地将 PEDOT:PSS 和 CsPbBr₃ 进行空间隔离, 减少强酸性 PEDOT:PSS 对钙钛矿中激子的淬灭; 由于 TAPC 具有高的 LUMO 能级, 可以很好地将电子限制在钙钛矿发光层; 同时, 阶梯状的 HOMO 能级排布使空穴注入势垒降低, 空穴传输能力得到明显提高, 使钙钛矿中可以形成更多的激子; 由于 TAPC 具有比钙钛矿大得多的能隙, 激子能更好地限制在钙钛矿发光层中辐射发光。见图 6, PEDOT:PSS/CsPbBr₃ 界面处激子淬灭被有效抑制, 获得了色

纯度高、发光颜色稳定的绿光 PeLEDs, 最大发光亮度和电流效率分别是 13 198 cd/m² 和 6.84 cd/A^[15]。

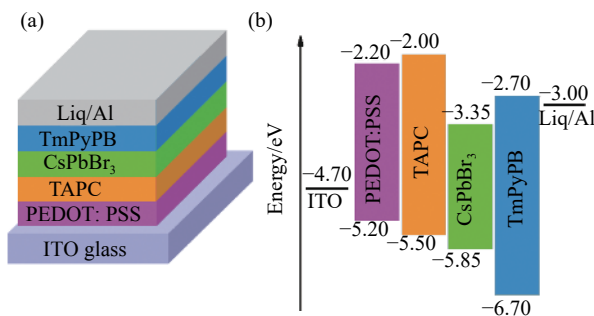


图 5 (a) PeLEDs 的器件结构示意图; (b) PeLEDs 的能级示意图^[15]

Fig.5 (a) Schematic of PeLEDs device structure; (b) Energy level alignment of PeLEDs^[15]

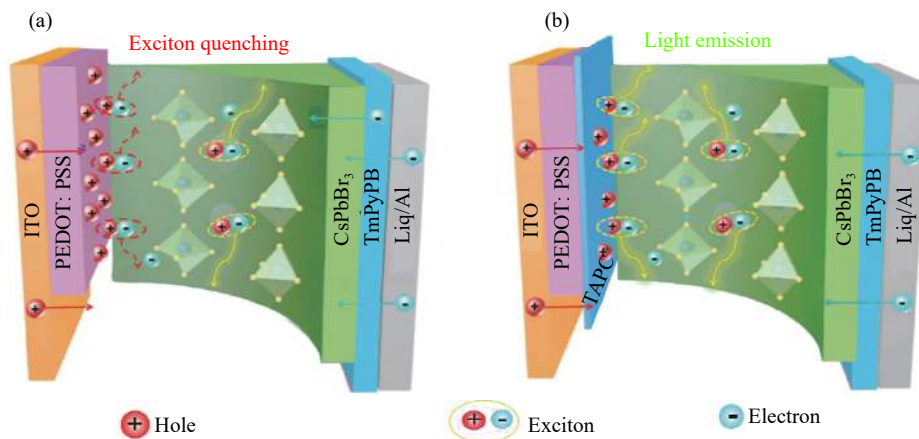


图 6 激子界面复合效应。(a) PEDOT:PSS/CsPbBr₃; (b) PEDOT:PSS/TAPC/CsPbBr₃^[15]

Fig.6 Exciton interface recombination effect. (a) PEDOT:PSS/CsPbBr₃; (b) PEDOT:PSS/TAPC/CsPbBr₃^[15]

2.2 有机磷光材料的激子限制作用

为了突破传统荧光材料中的强自旋轨道耦合的 IQE(<25%) 限制, 在 OLEDs 领域里研究者们通常在有机小分子中引入重金属元素 (如 Ir 等), 使单重态激子上的能量可以通过系间窜越 (Intersystem Crossing, ISC) 传递到三重态激子上, 继而退激, 发出磷光, 使 IQE 达到 100%。笔者实验发现, 在 PeLEDs 中引入有机磷光材料 Flrpic 有望提高单重态和三重态激子的利用率, 使其 IQE 趋于 100%。

2.2.1 有机磷光材料作钙钛矿薄膜的添加剂

为了回收利用 PeLEDs 中的三重态激子, Flrpic 被掺杂到 CsPbBr₃ 钙钛矿发光层中作为添加剂。有

机磷光材料 (Flrpic) 的 IQE 接近 100%, 通常被用作 OLEDs 的蓝光光源, 其三态激子的能量 (2.62 eV) 远大于绿光钙钛矿发光材料 CsPbBr₃ (2.37 eV), 可以很好地将三重态激子限制在 CsPbBr₃ 中。如图 7 所示, Flrpic 产生的激子中有 25% 是单重态激子, 75% 是三重态激子。一方面, 能量通过 ISC 过程由 Flrpic 的单重态激子转移到 Flrpic 三重态激子; 另一方面, 能量可以通过 Förster 进行能量转移 (蓝色箭头所示), 由 Flrpic 单重态激子和 Flrpic 三重态激子转移到 CsPbBr₃ 激发态, 使基于 CsPbBr₃: Flrpic 发光层的绿光 PeLEDs 中单重态和三重态激子都可以得到有效利用^[16]。

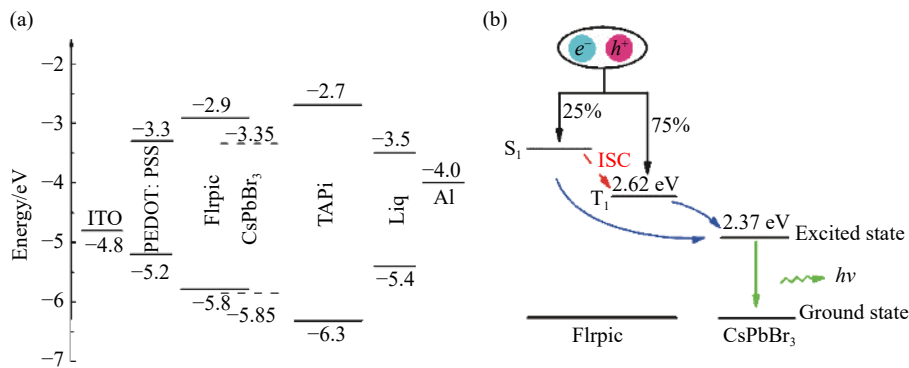


图 7 (a) PeLEDs 的能级结构示意图; (b) Flrpic: CsPbBr₃ 中激子能量转移示意图^[16]

Fig.7 (a) Energy level alignment of PeLEDs; (b) Schematic of exciton energy transfer mechanism in Flrpic: CsPbBr₃^[16]

2.2.2 有机磷光材料和电子传输材料作复合添加剂

上述绿光 PeLEDs 中, 在钙钛矿发光层中引入 Flrpic 作添加剂, 可以从一定程度上阻止三重态激子的扩散, 但是 PeLEDs 中载流子传输不平衡, 导致激子和载流子之间发生俄歇复合, 激子的能量以热量的形式耗散。而笔者课题组在 2017 年将电子传输材料 TmPyPB 引入钙钛矿发光薄膜中作为添加剂, 表明 TmPyPB 的引入可以使载流子传输更平衡, 同时还能提高钙钛矿薄膜的成膜质量, 使得 PeLEDs 电致发光性能更好^[35]。为了同时解决三重态激子利用率和载流子传输不平衡的问题, 有机磷光材料 Flrpic 和电子传输材料 TmPyPB 作为复合添加剂同时引入到钙钛矿薄膜中。研究表明, 同时引入 Flrpic 和 TmPyPB 不仅可以使钙钛矿薄膜更平整致密、全膜覆盖、缺陷降低, Flrpic 还可以作激子能量在 TmPyPB 与 CsPbBr₃ 之间转移的敏化剂。首先, 在 TmPyPB 上形成单重态激子和三重态激子。见图 8, 能量通过 Förster 能量转

移过程和 Dexter 能量转移过程分别由 TmPyPB 单重

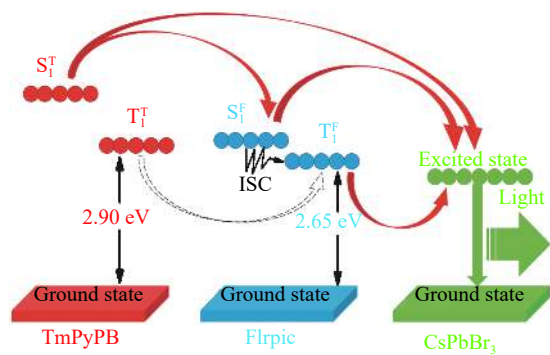


图 8 TmPyPB: Flrpic: CsPbBr₃ 薄膜中激子能量转移机理图 (红色实线箭头表示 Förster 能量转移过程, 虚线箭头表示 Dexter 能量转移过程)^[17]

Fig.8 Diagram of exciton energy transfer mechanism in TmPyPB: Flrpic: CsPbBr₃ film (red solid arrow indicates Förster energy transfer process, dashed arrow indicates Dexter energy transfer process)^[17]

态激子和三重态激子上转移给 FIrpic 的单重态激子和三重态激子。同时,能量通过 ISC 过程由 FIrpic 单重态激子转移到 FIrpic 三重态激子能级。然后,能量通过 Förster 能量转移过程由 TmPyPB 的单重态激子、FIrpic 单重态激子和 FIrpic 的三重态激子转移给 CsPbBr₃, 形成激发态。最后,由 CsPbBr₃ 激发态退激辐射,发射绿光。最终,基于 TmPyPB: FIrpic: CsPbBr₃ 复合薄膜作为发光层的 PeLEDs 实现了最大亮度、最大电流效率和最大 EQE 分别为 37 784 cd/m²、22.6 cd/A 和 5.85% 的高性能发光^[17]。

2.2.3 有机磷光材料: 电子传输材料复合薄膜作激子阻挡层

如前所述,笔者在 PeLEDs 中使用具有传统荧光发光性能的电荷传输材料作激子阻挡层(如 TAPC、TmPyPB),虽然可以在一定程度上抑制单重激子和三重态激子的扩散,但是这些材料由于自旋禁阻效应,其本身的三重态激子无法通过辐射复合的方式退激发,使得钙钛矿发光层中的三重态激子不能被充分利用来发光。为了解决这个问题,具有 IQE 接近 100% 的磷光材料 FIrpic 和具有电子传输能力的 TmPyPB 以共蒸的形式热蒸镀沉积到钙钛矿发光层(CsPbBr₃)和电子传输层之间。如图 9 所示, CsPbBr₃/TmPyPB: FIrpic 界面产生的所有激子都可以利用 FIrpic 作为磷光敏化剂,是主体材料 TmPyPB 的受体;是发光材料 CsPbBr₃ 的施主,其能量传递有两个途径,分别为:

$$\begin{aligned} S_T^* + S_F &\rightarrow S_T + S_F^* \\ S_F^* &\rightarrow T_F^* \\ T_F^* + E_0 &\rightarrow S_F + E^* \\ E^* &\rightarrow E_0 + h\nu \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} T_T^* + S_F &\rightarrow T_T + T_F^* \\ T_F^* + E_0 &\rightarrow S_F + E^* \\ E^* &\rightarrow E_0 + h\nu \end{aligned} \quad (2)$$

式中: $h\nu$ 为发出光子的能量; S 和 T 分别表示单重态激子和三重态激子;下脚标 T 和 F 分别表示所用的主

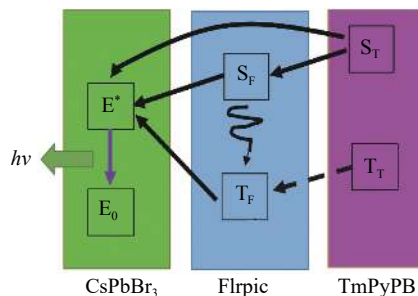


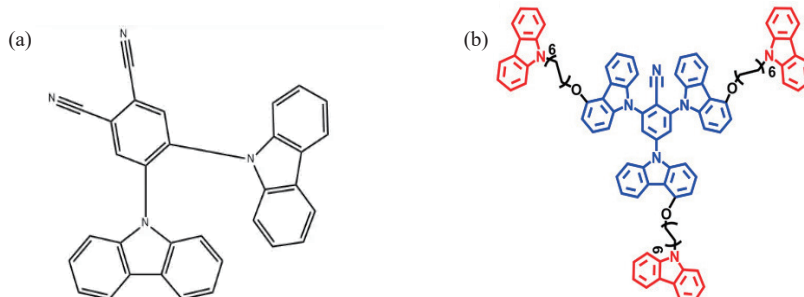
图 9 CsPbBr₃ 发光层和 TmPyPB: FIrpic 复合激子阻挡层之间的多级能量转移示意图(虚线箭头表示 Dexter 能量转移,实线箭头表示 Förster 能量转移)^[18]

Fig.9 Schematic of energy transfer processes between the CsPbBr₃ emission layer and the TmPyPB: FIrpic composite exciton blocking layer(dashed arrows indicate Dexter energy transfer and solid arrows indicate Förster energy transfer)^[18]

体材料 TmPyPB 和染料敏化剂 FIrpic; E₀ 和 E* 分别表示钙钛矿发光材料 CsPbBr₃ 的基态和激发态;上角标* 表示激发态。最终,基于 TmPyPB: FIrpic 复合激子阻挡层的 PeLEDs 的电致发光效率和稳定性都比参考器件提高了 2 倍多^[18]。

2.3 热激活延迟荧光材料(TADF)的激子限制作用

有机磷光材料中,稀有金属元素(如 Ir 或 Pt, Re 等)的引入使成本增加。为解决这个问题并突破自旋禁阻效应,实现 100% 的 IQE, Adachi 课题组在 2012 年提出并获得了无需引入重金属元素的、IQE 接近 100% 的热激活延迟荧光(TADF)材料。与传统的荧光材料相比, TADF 的单重态激子(S₁)能级和三重态激子能级(T₁)的能极差小很多(小于 100 meV),使得能量可以通过反向系间窜越过程(Reverse Intersystem Crossing, RISC)由三重态激子转移到单重态激子上,然后辐射复合发出荧光,实现 100% 的激子利用率。下面将讨论将不同种类的 TADF 分子(分子结构如图 10 所示)引入 PeLEDs 中的能量转移机理。



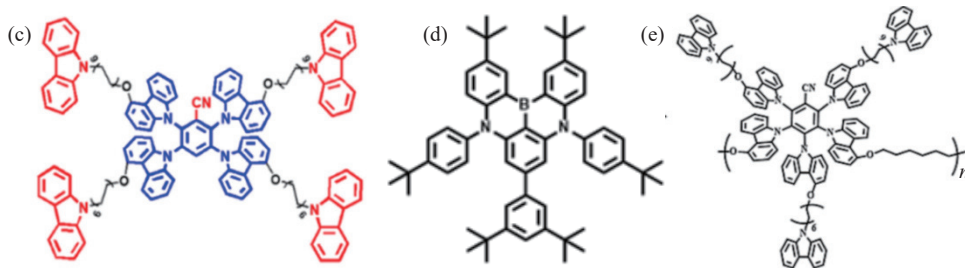


图 10 热激活延迟荧光材料 (TADF) 的分子结构。(a) 2CzPN (传统 TADF); (b) Cz-3CzCN (TADF 树形分子); (c) Cz-4CzCN (TADF 树形分子); (d) t-DABNA-dtB(TADF 树形分子); (e) P-Cz5CzCN (TADF 聚合物)^[19-24]

Fig.10 Molecular structure of thermally activated delayed fluorescence materials (TADF). (a) 2CzPN (traditional TADF); (b) Cz-3CzCN (TADF dendrimer); (c) Cz-4CzCN (TADF dendrimer); (d) t-DABNA-dtB (TADF dendrimer); (e) P-Cz5CzCN (TADF polymer)^[19-24]

2.3.1 传统的 TADF 材料作添加剂

基于传统的 TADF 材料 2CzPN(分子结构如图 10(a)所示)作添加剂的 PeLEDs 中 CsPbBr₃: 2CzPN 混合发光薄膜的能量转移示意图见图 11。单重态 (S₁[↑])、三重态 (T₁[↑]) 激子在 2CzPN 上形成后,由于它们之间的能级差很小(约 0.09 eV),三重态激子上的能量可以通过 RISC 上转换到更高的单重态激子能级上。然后,2CzPN 单重态激子上的能量通过 Förster 能量转移过程转移到 CsPbBr₃ 的激发态上退激发出绿光,实现了潜在的 100%IQE。最终,利用溶液一步旋涂方法,制备了基于 CsPbBr₃: 2CzPN 的高性能绿光 PeLEDs, 启亮电压和最高亮度分别是 3.6 V 和 22063 cd/m²^[19]。

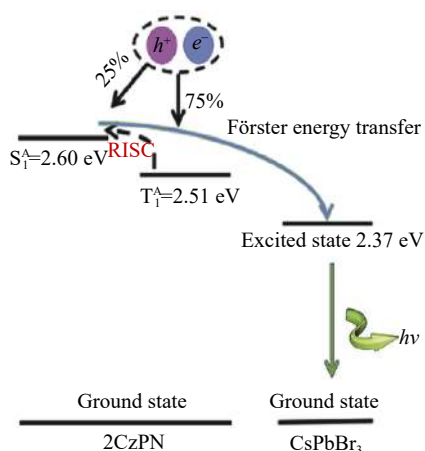


图 11 CsPbBr₃: 2CzPN 混合发光薄膜的能量转移示意图^[19-20]

Fig.11 Schematic diagram of energy transfer mechanism in CsPbBr₃: 2CzPN film^[19-20]

2.3.2 传统的 TADF 材料作超薄界面层

真空蒸镀的 2CzPN 超薄缓冲层被引入到 CsPbBr₃

层和 TmPyPB 层之间,可以阻止 CsPbBr₃ 的激子向 TmPyPB 层扩散,起到荧光增敏剂的作用,将激子有效地限制在 CsPbBr₃,使得单重态和三重态激子的辐射发光效率更高,能量转移图如图 11 所示。由于 2CzPN 超薄缓冲层的存在,绿光 PeLEDs 的电致发光性能比参考器件显著提高^[20]。

2.3.3 “核”-“壳”结构的 TADF 树形分子作添加剂

上述的传统 TADF 发光核(如 2CzPN)末端没有被不发光的有机官能团封装,容易受到水和氧气的破坏,并且激子浓度大时,容易发生分子聚集和激-激淬灭,不利于激子的有效利用,限制 PeLEDs 器件效率和稳定性的进一步提高。为了解决该问题,笔者采用班老师组合成的具有“核”-“壳”结构的 TADF 树形分子 Cz-3CzCN 和 Cz-4CzCN(分子结构如图 10(b)和(c)所示)作添加剂,可以进一步提高激子的利用率。Cz-3CzCN (Cz-4CzCN) 是由一个 3CzCN(4CzCN)TADF 发光核和 3 个(4 个)烷基链咪唑有机官能团作封装“壳”。由于封装“壳”的存在可以保护 TADF 发光“核”的光电性能不受环境的影响,同时使材料更易溶于常见有机溶剂,并抑制 TADF 发光核之间的分子间相互作用,减少分子聚集和由于激子浓度高带来的激-激淬灭,更高效地利用激子。图 12 展示了激子在 PEA₂Cs_{n-1}Pb_nBr_{3n+1} 和 Cz-3CzCN 上形成后,激子能量由于 Cz-3CzCN 围绕在钙钛矿晶粒四周,其能量可以被 Cz-3CzCN 限制在 quasi-2D 钙钛矿晶粒 PEA₂Cs_{n-1}Pb_nBr_{3n+1} 中的能量转移过程。一方面,在 PEA₂Cs_{n-1}Pb_nBr_{3n+1} 上形成的激子,能量通过能量漏斗效应从小 n 结晶相能级转移到大 n 结晶相能级,直至 n=∞ 的三维钙钛矿相辐

射发光。另一方面,在 Cz-3CzCN 上形成的激子,由于单重态激子和三重态激子之间的能量差很小,能量可以通过 RISC 过程从三重态激子转移到单重态上。然后,能量通过 Förster 能量转移由 Cz-3CzCN 单重态直接转移到大 n (例如 $n=\infty$) 上辐射发绿光。同时,由于 Cz-3CzCN 的钝化作用,PEA₂Cs _{$n-1$} Pb _{n} Br _{$3n+1$} 薄膜的缺陷减少,颗粒更小,薄膜的形貌更好,更有利于激子

辐射复合发光。最后,Cz-3CzCN(Cz-4CzCN) 中的烷基链咪唑基团还能保护钙钛矿免受水和氧的侵蚀,避免发光“核”之间的直接接触,降低由分子聚集和激子浓度高带来激-激淬灭。因此,绿光 quasi-2D PeLEDs 的光电性能得到极大的提升,最大的电流效率达到 39 cd/A,比不添加“核”-“壳”TADF 的器件时提高了 5 倍^[21-22]。

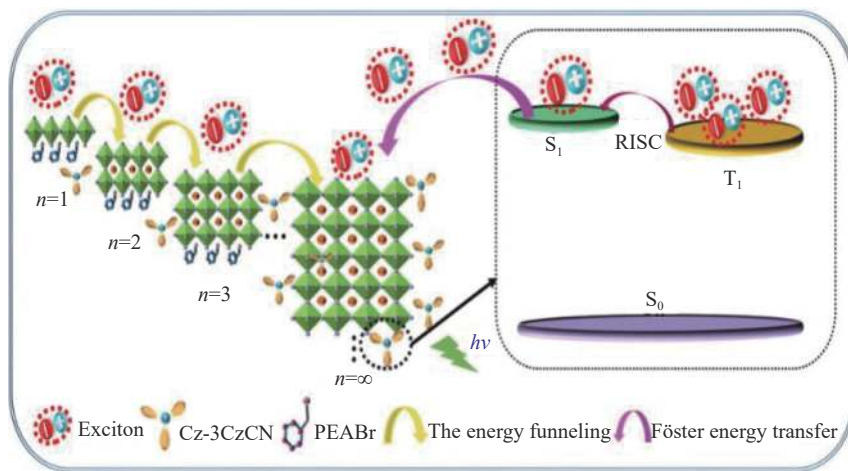


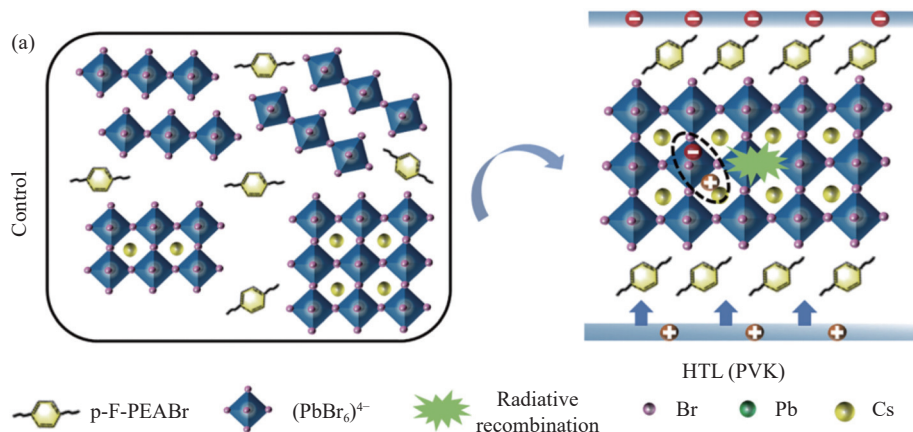
图 12 PEA₂Cs _{$n-1$} Pb _{n} Br _{$3n+1$} 与 Cz-3CzCN 之间能量转移示意图^[21-22]

Fig.12 Schematic diagram of energy transfer mechanism between PEA₂Cs _{$n-1$} Pb _{n} Br _{$3n+1$} and Cz-3CzCN^[21-22]

2.3.4 “核”-“壳”结构的 TADF 树形分子:空穴传输材料复合薄膜作荧光增强层

为解决激子向空穴传输层扩散的问题,笔者在聚合物空穴传输材料(PVK)中掺杂具有“核”-“壳”结构的 TADF 树形分子 t-DABNA-dtB(分子结构见图 10(d)),使准二维钙钛矿薄膜 p-F-PEA₂Cs _{$n-1$} Pb _{n} Br _{$3n+1$} 的缺陷态密度更低、成膜质量更好,空穴的注入和传输能力得到增强,可以使钙钛矿结晶相的分布更有利于能量

漏斗效应的发生,最重要是 t-DABNA-dtB 分子可以作为染料敏化剂,利用 Förster 能量转移通道来回收利用钙钛矿发光层中扩散到空穴传输层的激子,提高蓝光 PeLEDs 的光电性能。图 13 所示为基于 PVK:t-DABNA-dtB 复合薄膜作荧光增强剂的蓝光 quasi-2D PeLEDs 中相位分布、载流子输运和激子辐射复合的示意图。优化的蓝光 quasi-2D PeLEDs 的亮度达到 1 599 cd/m²,EQE 达到 12.38%,器件半寿命达到 1 236 s^[23]。



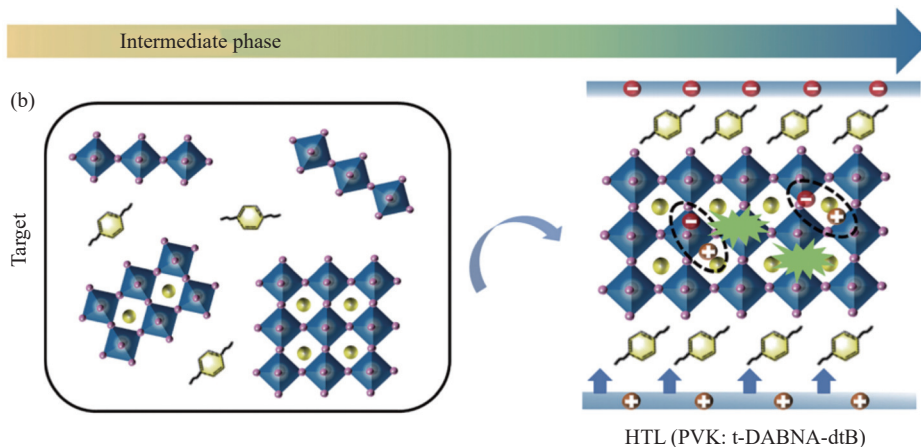


图 13 (a) 基于 PVK 和 (b) PVK: t-DABNA-dtB 作 HTLs 的蓝光 PeLEDs 中, 相位分布、载流子输和激子辐射复合的示意图^[23]
 Fig.13 Schematic diagram of phase distribution, carrier transport, and exciton radiative recombination in blue PeLEDs based on (a) PVK and (b) PVK: t-DABNA-dtB as HTLs^[23]

2.3.5 TADF 聚合物作添加剂

TADF 树形分子可以很好地回收利用单重态激子和三重态激子, 也可以很好地避免 TADF 分子发光核之间的激-激淬灭, 但是 TADF 树形分子的导电性不好。为了解决导电性差的问题, 笔者采用班老师组合成的两种聚合物作为钙钛矿发光薄膜的添加剂, 即导电性差的无“TADF 发光核”-“壳”结构的绝缘聚合物 P-5CzCN 和导电性较好的有“TADF 发光核”-“壳”

结构的半导体 TADF 聚合物 P-Cz5CzCN。研究表明: 两种聚合物都可以钝化钙钛矿膜的缺陷来减少钙钛矿的非辐射跃迁从而抑制俄歇复合, 但是无“TADF 发光核”-“壳”结构的绝缘体聚合物 P-5CzCN 不能有效地抑制激子的淬灭, 而具有“TADF 发光核”-“壳”结构的半导体聚合物 P-Cz5CzCN 更有利于改善载流子传输和改善激子利用率, 如图 14 所示。进一步的研究表明: 具有“TADF 发光核”-“壳”结构的聚合物更有

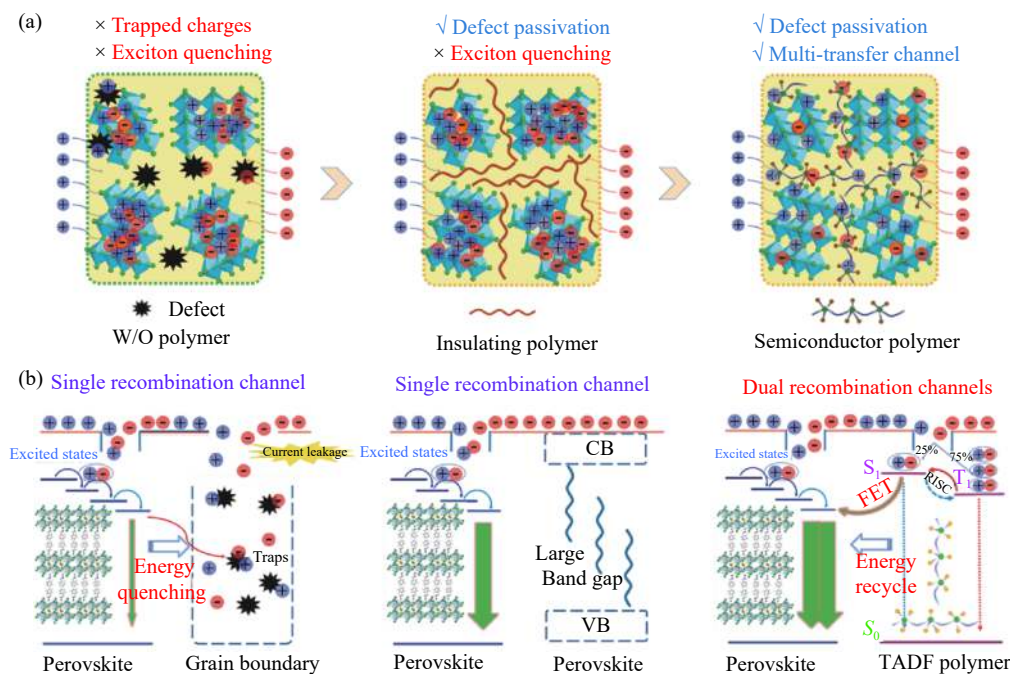


图 14 (a) 钙钛矿、添加剂、陷阱和晶界分布示意图; (b) 发光薄膜的电荷注入、激子复合和能量转移示意图^[24]
 Fig.14 (a) Schematic diagram of the distribution of the perovskite, additives, traps and grain boundary; (b) Schematic diagram of charge injection, exciton recombination, and energy transfer mechanism in luminescent thin films^[24]

利于增强疏水性、钙钛矿的热稳定性、结晶的均匀性和发光性能。最后,基于有“TADF 发光核”-“壳”结构的 TADF 聚合物的绿光 quasi-2D PeLED 实现了 66.1 cd/A 的高电流效率和 17.4% 的 EQE, 小的效率滚降和高的色纯度^[24]。

3 结 论

文中总结了近 5 年来笔者课题组和班鑫鑫老师课题组、王照奎老师课题组为了增强激子限制和激子回收利用,在 PeLEDs 中引入不同种类的有机发光材料到钙钛矿发光层内作添加剂或者钙钛矿发光层/传输层界面作激子回收的敏化剂,或者多次旋涂制作多量子阱结构。研究表明:引入能隙比钙钛矿能隙更大的传统荧光发光材料可以更好地回收单重态激子;引入单重态和三重态激子能量都远高于钙钛矿能隙的、内量子效率接近 100% 的有机磷光材料和不同种类的 TADF 材料可以更好地回收利用单重态和三重态激子,使 PeLED 的 IQE 有望达到 100%。与传统的 TADF 材料相比,新型 TADF 材料:具有“核”-“壳”结构的 TADF 树形分子(例如, Cz-3CzCN 和 Cz-4CzCN 等)、具有“TADF 核”-“壳”结构的半导体 TADF 聚合物(P-Cz5CzCN),可以钝化薄膜内的缺陷的同时,还可以有效地抑制 TADF 发光核之间由于直接接触所导致的激-激淬灭,进一步提高激子的利用率,使绿光和蓝光 PeLEDs 的效率和稳定性得到极大的提高。这种方法在基于 3D 的钙钛矿发光薄膜(CsPbBr₃)和 quasi-2D 钙钛矿发光薄膜(PEA₂Cs_{n-1}Pb_nBr_{3n+1}、p-F-PEA₂Cs_{n-1}Pb_nBr_{3n+1})的 PeLEDs 中得到了论证。该方法也可以应用其他类型的钙钛矿发光器件,以实现高效率和高稳定性,为钙钛矿发光器件的商业化提供一条可行的参考策略。

参考文献:

[1] Era M, Morimoto S, Tsutsui T, et al. Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄ [J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(6): 676-678.

[2] Tan Z K, Moghaddam R S, Lai M L, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite [J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(9): 687-692.

[3] Shen X, Kang K, Yu Z, et al. Passivation strategies for

mitigating defect challenges in halide perovskite light-emitting diodes [J]. *Joule*, 2023, 7(2): 272-308.

[4] Fakhruddin A, Gangishetty M K, Abdi-jalebi M, et al. Perovskite light-emitting diodes [J]. *Nature Electronics*, 2022, 5(4): 203-216.

[5] Yan C, Lin K, Lu J, et al. Composition engineering to obtain efficient hybrid perovskite light-emitting diodes [J]. *Frontiers of Optoelectronics*, 2020, 13(3): 282-290.

[6] Zhang L, Li N, Liu D, et al. Deep learning for additive screening in perovskite light-emitting diodes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(37): e202209337.

[7] Shan Q, Song J, Zou Y, et al. High performance metal halide perovskite light-emitting diode: from material design to device optimization [J]. *Small*, 2017, 13(45): 1701770.

[8] Han T, Tan S, Xue J, et al. Interface and defect engineering for metal halide perovskite optoelectronic devices [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(47): 1803515.

[9] Saleem M I, Choi R, Lee J H. Light outcoupling strategies in oriented perovskite light-emitting-diodes: recent trends, opportunities, and challenges toward innovation [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2023, 7(12): 2316-2336.

[10] Xia Y, Lou Y H, Zhou Y H, et al. Solvent strategies toward high-performance perovskite light-emitting diodes [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(9): 3276-3286.

[11] Chen H, Fan L, Zhang R, et al. Sodium ion modifying in situ fabricated CsPbBr₃ nanoparticles for efficient perovskite light emitting diodes [J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7(21): 1900747.

[12] Liu Y, Ono L K, Qi Y. Organic additive engineering toward efficient perovskite light-emitting diodes [J]. *InfoMat*, 2020, 2(6): 1095-1108.

[13] Wang R, Zhang Y, Yu F, et al. An efficient CsPbBr₃ perovskite light-emitting diode by employing 1, 3, 5-tri(m-pyrid-3-yl-phenyl) benzene as a hole and exciton blocking layer [J]. *Journal of Luminescence*, 2020, 219: 116915.

[14] Wang R, Jia Y L, Ding L, et al. Efficient halide perovskite light-emitting diodes with emissive layer consisted of multilayer coatings [J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, 126(16): 165502.

[15] Wang Run, Jia Yalan, Zhang Yue, et al. High efficiency green perovskite light-emitting diodes based on exciton blocking layer [J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(3): 038501. (in Chinese)

[16] Gao C H, Ma X J, Zhang Y, et al. 84% efficiency improvement in all-inorganic perovskite light-emitting diodes assisted by a phosphorescent material [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(28):

- 15698-15702.
- [17] Gao C H, Yu F X, Xiong Z Y, et al. 47-Fold EQE improvement in CsPbBr₃ perovskite light-emitting diodes via double-additives assistance [J]. *Organic Electronics*, 2019, 70: 264-271.
- [18] Gao C, Xiong Z, He Z, et al. Boosting the external quantum efficiency in perovskite light-emitting diodes by an exciton retrieving layer [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(28): 8705-8711.
- [19] Gao C H, Zhang Y, Ma X J, et al. A method towards 100% internal quantum efficiency for all-inorganic cesium halide perovskite light-emitting diodes [J]. *Organic Electronics*, 2018, 58: 88-93.
- [20] Jia Y L, Wang R, Zhang Y, et al. Large current efficiency enhancement in the CsPbBr₃ perovskite light-emitting diodes assisted by an ultrathin buffer layer [J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 209: 251-257.
- [21] Ban X, Yu J, He X, et al. Highly efficient quasi-2D perovskite light-emitting diodes incorporating a TADF dendrimer as an exciton-retrieving additive [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(37): 44585-44595.
- [22] He X, Qiu S, Xu Q, et al. Exciton harvesting in quasi-2D perovskite light-emitting diodes with an encapsulated thermally activated delayed fluorescence [J]. *Applied Physics Letters*, 2021, 119(24): 242101.
- [23] Yang W, Gao C H, Xia Y, et al. Enhancing energy channel and carriers recycling in sky-blue perovskite light-emitting diodes via a fluorescent fortifier [J]. *Applied Physics Letters*, 2023, 123(15): 153502.
- [24] Ban X, Cao Q, Yang W, et al. Developing TADF polymer as semiconductor additive for high performance perovskite light emitting diodes with dual recombination channel and small efficiency roll-off [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145749.
- [25] Bai W, Xuan T, Zhao H, et al. Perovskite light-emitting diodes with an external quantum efficiency exceeding 30% [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(39): 2302283.
- [26] Rose G. Ueber einige neue mineralien des uralis [J]. *Journal für Praktische Chemie*, 1840, 19(1): 459-468.
- [27] Wei Z, Xing J. The rise of perovskite light-emitting diodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(11): 3035-3042.
- [28] Chen Q, De Marco N, Yang Y (Michael), et al. Under the spotlight: the organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications [J]. *Nano Today*, 2015, 10(3): 355-396.
- [29] Lan C, Zhou Z, Wei R, et al. Two-dimensional perovskite materials: from synthesis to energy-related applications [J]. *Materials Today Energy*, 2019, 11: 61-82.
- [30] Chen Y, Sun Y, Peng J, et al. 2D ruddlesden-popper perovskites for optoelectronics [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(2): 1703487.
- [31] Gao X, Zhang X, Yin W, et al. Ruddlesden-popper perovskites: synthesis and optical properties for optoelectronic applications [J]. *Advanced Science*, 2019, 6(22): 1900941.
- [32] Wang N, Cheng L, Ge R, et al. Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells [J]. *Nature Photonics*, 2016, 10(11): 699-704.
- [33] Chen P, Meng Y, Ahmadi M, et al. Charge-transfer versus energy-transfer in quasi-2D perovskite light-emitting diodes [J]. *Nano Energy*, 2018, 50: 615-622.
- [34] Bade S, Shan X, Hoang P, et al. Stretchable light-emitting diodes with organometal-halide-perovskite-polymer composite emitters [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(23): 1607053.
- [35] Yu F X, Zhang Y, Xiong Z Y, et al. Full coverage all-inorganic cesium lead halide perovskite film for high-efficiency light-emitting diodes assisted by 1, 3, 5-tri(m-pyrid-3-yl-phenyl)benzene [J]. *Organic Electronics*, 2017, 50: 480-484.

Research progress of high-performance PeLEDs based on organic light-emitting materials (*invited*)

Gao Chunhong^{1,2}, Wang Linqiang¹, Zhou Kewen¹, Yang Wei²,
Zhou Li¹, Yin Xiaojun¹, Ban Xinxin^{3*}, Pan Shusheng^{1,4*}

(1. School of Physics and Materials Science, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China;

2. School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China;

3. School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China;

4. Key Lab of Si-based Information Materials & Devices and Integrated Circuits Design, Department of Education of Guangdong Province, Guangzhou 510006, China)

Abstract:

Objective In recent years, metal halide perovskite light-emitting materials have attracted great attention for their application in metal halide perovskite light-emitting diodes (PeLEDs) due to their outstanding optoelectronic properties, and are considered as the next generation of light-emitting sources in the field of display and lighting. Exciton utilization is one of the key factors affecting the efficiency of PeLEDs. Various methods have been employed to confine excitons in the perovskite light-emitting layer and recycle the energy of excitons to improve the utilization rate of excitons. This article will review the attempts made to improve the optoelectronic properties of green and blue PeLEDs by utilizing traditional fluorescent materials, phosphorescent materials, and thermally activated delayed fluorescent materials. It will also briefly introduce the principle of exciton confinement, as well as the energy transfer mechanism of different types of light-emitting materials introduced into green and blue PeLEDs and the physical mechanism of improving the optoelectronic properties.

Methods Films are fabricated using the methods of spincoating and vacuum thermal evaporation deposition. All the perovskites films are obtained by spincoating method. Various types of organic luminescent materials are introduced into the perovskite emissive layer as additives or inserted between the perovskite emissive layer/transport layer as sensitizers for exciton recycling, or through multiple coating to create multi-quantum well structures. These materials are brought into the PeLEDs through additive-assisted methods, device interface engineering, and structural optimization methods.

Results and Discussions It has been demonstrated that the introduction of traditional fluorescent emitters with a larger bandgap than that of the perovskite can better recycle singlet excitons. The incorporation of organic phosphorescent materials and different types of TADF materials, which have internal quantum efficiencies near 100% and energies of both singlet and triplet excitons that are significantly higher than the bandgap of the perovskites, can better recycle and utilize both singlet and triplet excitons of the perovskites. This leads to a potential internal quantum efficiency value of 100% for PeLEDs. Compared to traditional TADF materials, new TADF materials with a "core"-shell structure (such as Cz-3CzCN and Cz-4CzCN) and semiconductor TADF polymers with a "TADF core"-shell structure (such as P-Cz5CzCN) can not only passivate the defects in the perovskites film but also effectively suppress "exciton"-exciton quenching due to direct contact between the TADF emission cores. This further improves the utilization of excitons, greatly enhancing the efficiency and stability of green- and blue-emitting PeLEDs.

Conclusions This article reviews the work made by the groups of Gao Chunhong, Ban Xinxin and Wang

Zhaokui in the fields of exciton confinement and exciton recycling in the past five years. These approaches mentioned above have been demonstrated in PeLEDs based on 3D perovskite emissive films (CsPbBr_3) and quasi-2D perovskite emissive films ($\text{PEA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$, p-F- $\text{PEA}_2\text{Cs}_{n-1}\text{Pb}_n\text{Br}_{3n+1}$). These methods can also be extended to various types of light-emitting devices to achieve efficient and stable PeLEDs, providing a feasible strategy for the commercialization of PeLEDs.

Key words: metal halide perovskite light-emitting diodes; exciton utilization; phosphorescent materials; thermally activated delayed fluorescent materials

Funding projects: Key Discipline of Materials Science and Engineering, Bureau of Education of Guangzhou (202255464); Guangzhou University "2+5" Discipline and Scientific Research Innovation Platform- "New Materials, New Equipment, New Manufacturing" Platform; Lianyungang Project for Transformation of Scientific and Technological Achievements (CA202103); Six Talent Peaks Project in Jiangsu Province (JNHB114); Lianyungang 521 Funding Project (LYG06521202161)