

蓝色荧光有机发光二极管中的 激子-电荷相互作用*

管胜婕 周林箭 沈成梅 张勇†

(西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

(2019年12月19日收到; 2020年5月21日收到修改稿)

有机发光二极管 (OLED) 作为新一代显示技术已广泛商用, 但蓝光有机发光二极管在效率和稳定性等方面仍存在不足, 虽用磷光染料能明显地提高效率, 其制作成本之高却限制了产业化发展. 因此, 本文对蓝色荧光有机发光二极管中的效率滚降现象进行了深入探究. 首先, 从稳态和瞬态两个角度研究了电子电流和空穴电流对单极器件光致发光行为的影响, 表明空穴对激子的淬灭效果更显著. 实验证明激子-电荷相互作用是荧光 OLED 中效率滚降的主要机制, 且激子主要是被束缚电荷淬灭而非移动电荷. 另一方面制备了不同掺杂浓度的有机发光二极管器件以探究掺杂浓度对激子-极化子相互作用的影响, 得到了综合性能较好的蓝色有机荧光器件, 分析表明调控发光层电荷俘获可以平衡界面堆积电荷和发光层束缚电荷对激子的淬灭. 本文完善了激子-极化子淬灭的内在机制, 给减缓蓝色荧光有机发光二极管的效率滚降提供了有益参考.

关键词: 蓝色荧光 OLED, 效率滚降, 激子-电荷相互作用, 束缚电荷

PACS: 71.35.Gg, 72.80.Le, 78.55.Kz, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.69.20191930

1 引言

有机发光二极管 (OLED) 作为一种高效光源, 在研究和工业领域内引起了广泛的关注, 然而仍存在蓝光器件在效率和稳定性方面不如红、绿光器件的问题. 目前, 利用磷光染料制备的蓝光器件虽然内量子效率高, 但由于三重态激子的寿命较长、激子扩散距离远、更容易被淬灭, 致使磷光器件性能不稳定且寿命较短. 而单重态激子的寿命远小于三重态激子, 因此蓝色有机荧光器件其寿命、稳定性均优于磷光器件^[1-3]. 虽然荧光器件效率不及磷光器件, 但由于成本低廉益于产业化, 更有研究、发展和应用价值^[4]. 在 OLED 的发展过程中, 效率滚降现象引起了研究者的注意, 即 OLED 在高亮度水平下的效率降低. 因为在 OLED 的发光层

(EML) 中, 电荷载流子和激子总是共存的, 所以该层中的激子可以通过光物理过程被淬灭. 一般认为 OLED 效率滚降的主要原因有激子-激子湮灭、激子-极化子淬灭和电场诱导下的激子离解^[5]. 由于三重态激子的长寿命, 通常效率滚降现象在磷光器件中更严重, 大多数研究也集中于磷光器件, 鲜有针对荧光器件的报道. 但荧光发光二极管中的效率滚降对器件整体性能的影响仍然是不可忽视的. 因此, 如何改善效率滚降是提升蓝色荧光 OLED 性能的关键.

近年来, 研究者们努力了解效率滚降中潜在的物理过程, 寻找改善高亮度下发光二极管性能的方法. 例如 Luo 等^[6]报道了在不同电流下对荧光器件光致发光 (PL) 行为的研究, 结果表明电子与空穴对激子都有淬灭作用, 载流子引起的激子淬灭是导致效率滚降的主要机制. Guo 等^[7]针对荧光

* 国家自然科学基金 (批准号: 61475126) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yzh6127@swu.edu.cn

OLED 器件, 通过提高电子注入抑制载流子平衡引起的高亮度淬灭, 获得了高亮度效率滚升的蓝色倒置 OLED 器件. 尽管进行了这些研究, 但由于未深入探究激子-极化子淬灭的内在机制, 人们对器件中效率滚降的全貌还没有很好的了解.

本文实验中, 首先制备了以 mCBP: DPAVBI 为发光层的蓝色荧光单极空穴器件和单极电子器件, 通过稳态和瞬态两种测量手段研究了电子电流和空穴电流对单极器件光致发光行为的影响. 研究发现空穴淬灭效果更强, 且束缚电荷是淬灭激子的主力. 本文还进一步探究了掺杂浓度对激子-电荷相互作用的影响, 得到掺杂浓度为 10 wt.% 的综合性能较好的蓝色有机荧光器件. 本文为减少 OLED 中的效率滚降现象提供了调控发光层电荷俘获这个新角度, 这将有助于人们在提高有机发光器件效率方向上寻找到更多新路径.

2 器件的制备与测量

为了探究不同电荷对激子的淬灭效果, 需要将电子与空穴有效的区分, 通过选择不同材料作为电荷传输层及电极修饰层设计结构进行能级匹配, 制备了单极电子器件和单极空穴器件, 其结构分别为 ITO/PEIE/TmPyPB(40 nm)/mCBP:DPAVBI (10 vol%, 10 nm)/TmPyPB(30 nm)/Liq(3 nm)/Al (150 nm) 和 ITO/PEDOT:PSS/TAPC(20 nm)/mCBP:DPAVBI (10 vol%, 10 nm)/TAPC(40 nm)/MoO₃(10 nm)/Al(150 nm). 图 1 展示了两种器件的能级结构图. 器件均采用 ITO(Indium Tin Oxide) 为阳极, Al 为阴极, 将蓝色荧光材料 DPAVBI 作为发射极 (4, 4'-Bis[4-(di-p-tolylamino)styryl]biphenyl)

掺杂到 mCBP(3, 3-Di(9 H-carbazol-9-yl)biphenyl) 中作为发光层. 在单极电子器件中, PEIE(polyethylenimine ethoxylated) 作为 ITO 修饰层阻挡空穴注入; TmPyPB(1, 3, 5-tri(m-pyrid-3-yl-phenyl) benzene) 充当电子传输层; Liq(8-hydroxyquinolinolato-lithium) 充当电子注入层, 使整个器件中只流通电子电荷, 从而形成了一个单极电子器件, 可以在电子电流下研究发光层的 PL. 在单极空穴器件中, PEDOT:PSS 作为阳极修饰层能增加 ITO 阳极的功函数以利于空穴传输; TAPC(4, 4'-cyclohexylidenebis[N, N-bis(p-tolyl)aniline]) 充当空穴传输层; MoO₃(molybdenum oxide) 兼作空穴注入层与电子阻挡层, 阻挡电子的注入使整个器件中只流通空穴电荷, 从而形成了一个单极空穴器件, 可以在空穴电流下研究发光层的光致发光 (PL) 性能. 如图 1 所示, 由于各层能级的适当选择, 可以实现仅一个电荷类型 (电子或空穴) 的传输.

制备器件时, 除 PEIE 与 PEDOT:PSS 采用旋涂工艺外, 所有薄膜层制备均采用真空蒸镀的方式. 在旋涂或蒸镀材料之前, 将 ITO 基片进行清洗和臭氧处理. PEIE 与 PEDOT:PSS 薄膜层的制备包括旋涂和退火两个过程: PEDOT:PSS 以 4500 r/min 的速率旋涂 40 s, 后在 120 °C 加热平台下退火 15 min; PEIE 以 3500 rpm 的速率旋涂 60 s, 后在 120 °C 加热平台下退火 5 min. 最后转移到真空度不低于 9.0×10^{-5} Pa 的真空镀膜系统进行蒸镀, 不同材料采用不同的蒸发速率 (0.01—0.3 nm/s), 蒸发速率和薄膜厚度通过石英晶体膜层检测仪实时监测.

本实验主要采用两种测量方式: 稳态测量和瞬态测量. 稳态测量是将波长为 375 nm 的紫光照射

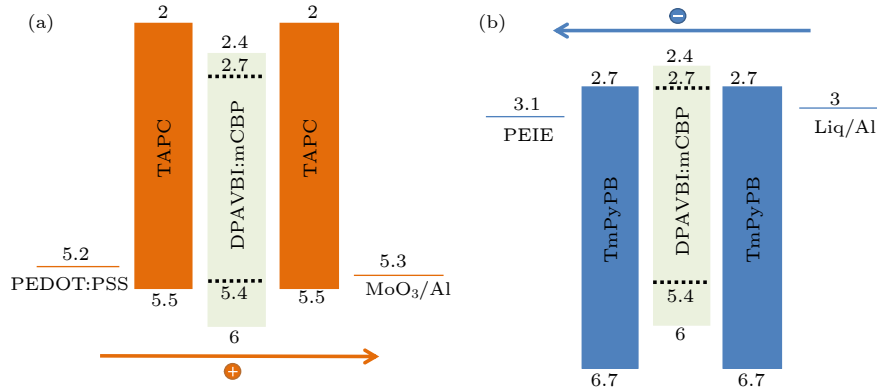


图 1 能级结构图 (a) 单极空穴器件; (b) 单极电子器件

Fig. 1. Energy level diagrams of (a) hole-only device and (b) electron-only device.

在样品上使单极器件光致发光, 同时通过 Keithley 2400 电源向器件施加电压, 再使用 PR670 光谱光度计检测器件在不同电流密度下的 PL 性能. 瞬态测量则使用 Edinburgh FLS920 稳态瞬态荧光光谱仪测量恒定电流密度下单极电子器件和单极空穴器件的瞬态荧光衰减曲线.

3 结果与讨论

3.1 稳态测量结果分析

图 2 和图 3 展示了单极器件的稳态测量结果. 图 2 为不同电流密度下器件归一化光致发光强度的变化. 从图 2 可以看到, 随着电流密度的增加, 光谱中的归一化发光强度呈下降趋势, 且单极空穴

器件的下降程度比单极电子器件更显著. 取每条光谱线的最高点作电流密度的函数, 得出图 3(a). 图 3(a) 可以清晰地展示出随着电流的增加, 器件的光致发光强度逐渐减弱. 其中在电子电流下的器件, 发光强度降低了约 25%; 而在空穴电流下的器件, 发光强度降低了约 40%. 这表明对 DPAVBI 激子而言, 空穴对其的淬灭效果是强于电子的, 结果与 Luo 等^[6]的结论类似.

然而, 仅凭上述结果不能完全得出是电荷有效淬灭激子的结论, 需要确定另两种机制在本实验中是否导致激子淬灭: 1) 激子-激子湮灭; 2) 电场诱导导致的激子离解. 为此进行实验验证: 使用单色激光 (波长为 375 nm) 激发发光层的光致发光, 改变激发光的激发功率的同时, 测量发光层的 PL 强

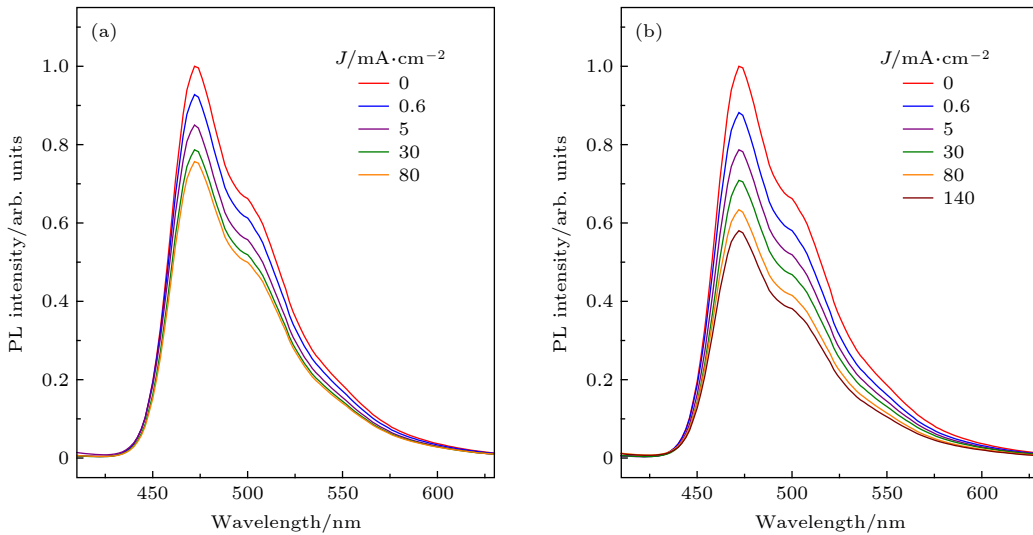


图 2 (a) 单极电子器件的归一化发光光谱; (b) 单极空穴器件的归一化发光光谱

Fig. 2. (a) Normalized PL spectra of electron-only device; (b) normalized PL spectra of hole-only device.

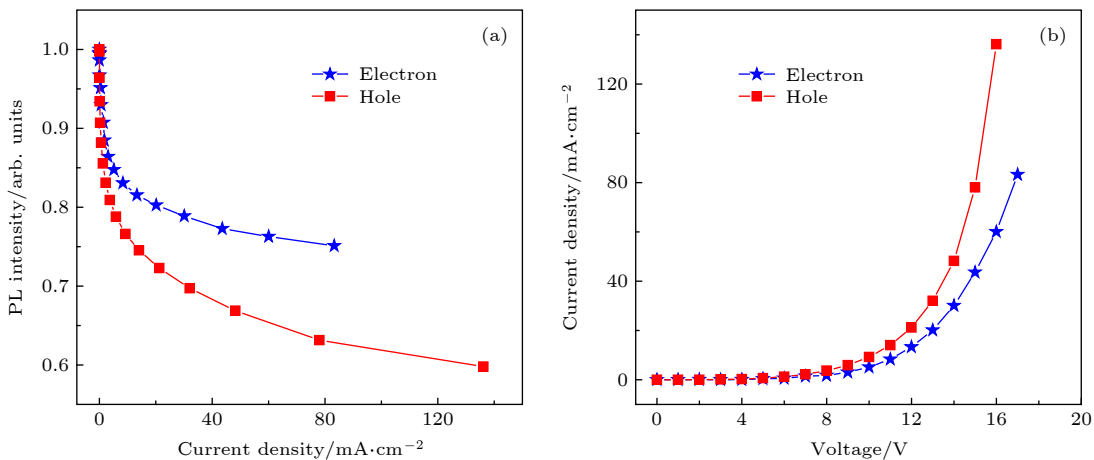


图 3 (a) 归一化光致发光亮度随电流密度的变化曲线; (b) 电流密度随电压的变化曲线

Fig. 3. (a) Normalized PL intensity versus current density; (b) J - V characteristics.

度. 对测量结果分析发现, PL 强度随激发功率的变化基本呈线性. 说明激子-激子湮灭在实验中是不显著的, 可以排除其对实验结果的影响. 另一方面, 为研究电场引起的激子离解是否影响实验结果, 测量了二极管器件在反向偏压下的光致发光强度 (进行反向偏压测量可防止电荷载流子从电极注入发光层, 从而排除载流子引起的淬灭效应). 发现加压过程中光致发光强度基本不变. 这可归因于主体材料带隙比客体材料的带隙宽, 使得在客体分子上的激子受电场离解比较困难. 电子和空穴在离解过程中, 必须克服势垒 ΔE_{LUMO} 和 ΔE_{HOMO} , 使客体中的激子在客体能隙小于主体的情况下不易被电场解离. 因此, 电场诱导的激子离解不是导致激子淬灭的主要因素, 与一些研究组的结论一致 [8-11]. 综上可得出结论, 导致激子淬灭的主要机制是激子-电荷相互作用.

3.2 瞬态测量结果分析

图 4 为单极器件的瞬态测量结果, 即施加恒定电流密度测量单极电子器件和单极空穴器件的瞬态衰减曲线. 测量所得曲线通过一个单指数函数拟合分析: $y = Ae^{-\frac{t}{\tau}}$, 其中 τ 为寿命. 当电流为零时, 单极电子器件的荧光寿命为 0.85 ns; 单极空穴器件的荧光寿命为 0.71 ns, 与文献中纯 DPAVBI 薄膜寿命大致相同 [12]. 且单极电子器件的荧光寿命比单极空穴器件略长, 分析可能是以下原因导致: 激光分别通过不同的传输层 (TAPC 和 TmPyPB) 进入发光层的过程中, 会发生不同程度光的吸收和干涉, 由于激子的产生速率与激发光强度成正比, 从而导致两种器件结构的激子产生速率不同 [13], 同时也使激子在发光层中有不同的浓度差异分布, 最终扩散至界面、杂质处解离失活的概率产生差异; 另一方面可能是零电场时, 在光激发下发光层中已存在被俘获的载流子. 因此, 当无外加电压时, 两种器件有不同程度的衰减.

当施加外电压后, 器件中注入了空穴电流或电子电流, 两种器件的荧光寿命都随着电流的增加而减小, 说明激子在与空穴和电子的作用下发生了动态淬灭. 其中极化子对激子的淬灭效果可以用淬灭速率常数来表示. 淬灭速率常数的计算过程如下:

在发光层无电荷时, 激子通过以下两种途径失活:

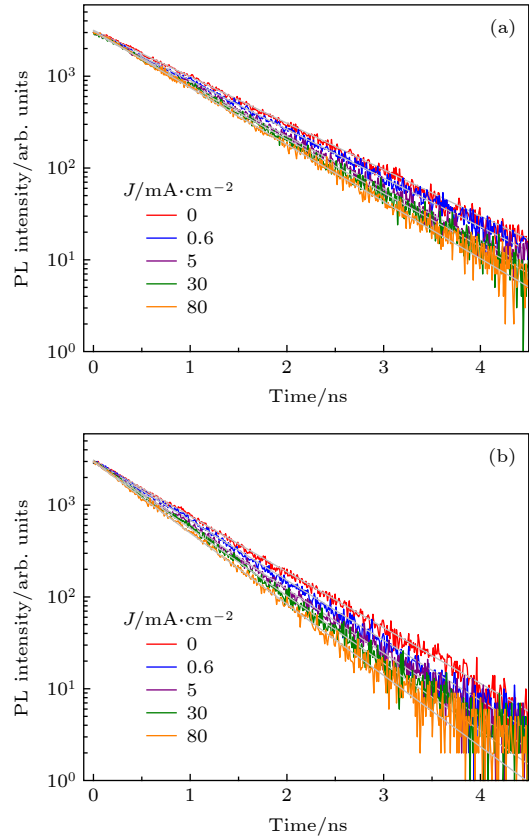
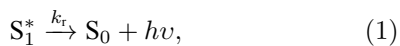
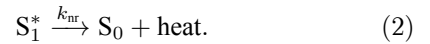


图 4 (a) 单极电子器件的瞬态衰减曲线; (b) 单极空穴器件的瞬态衰减曲线

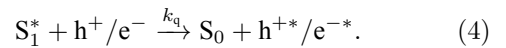
Fig. 4. (a) Transient PL decay curves of electron-only device; (b) transient PL decay curves of hole-only device.



其中 k_r 表示辐射速率常数, k_{nr} 表示非辐射速率常数, S_1^* 表示单重态激发态, S_0 表示基态. 则寿命可以表示为

$$\tau_0 = \frac{1}{k_r + k_{nr}}. \quad (3)$$

在器件中注入电荷后, 激子还有另外一种失活方式:



此时的寿命可以表示为

$$\tau_I = \frac{1}{k_r + k_{nr} + k_q}. \quad (5)$$

由 (4) 式和 (6) 式可推导出:

$$K_q = \frac{1}{\tau_I} - \frac{1}{\tau_0}. \quad (6)$$

因此, 计算电流为 I 和电流为 0 下的荧光寿命倒数之差可求出光致发光淬灭速率 K_q . 器件的淬灭速率常数随电流的变化总结在图 5 中. 从图 5 可

以看出,无论是单极电子器件还是单极空穴器件,淬灭速率都随着电流的增加而增大,且空穴淬灭速率常数(K_h)大于电子淬灭速率常数(K_e).瞬态荧光光谱反映的是激发态粒子数随时间的变化,器件内注入电子电流或空穴电流,在发光层中发生激子-电荷相互作用使一定数目激子失活.观察瞬态衰减曲线可以发现,单极电子器件的衰减比单极空穴器件缓慢,也就是电子对激子的淬灭效果比空穴弱.图5中 K_h 和 K_e 值随电流密度变化曲线可以更直观地反映了这一点.

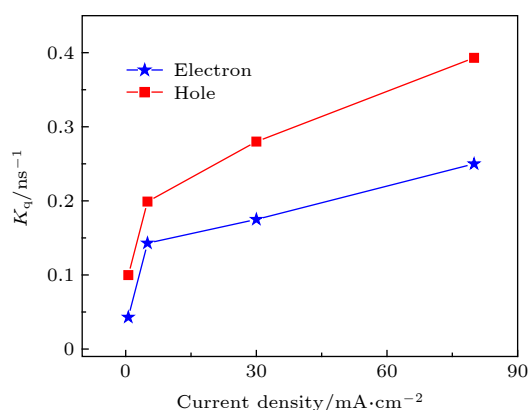


图5 淬灭速率常数 K_q 随电流密度的变化曲线
Fig. 5. Quenching rate constant K_q versus current density.

综合稳态和瞬态的结果可以得知,整体上空穴的淬灭效果强于电子.但需要注意的是,两种器件中的载流子密度是有差别的.图3(b)展示了两种器件的 J - V 曲线,发现在对器件施加相同的外电压下,空穴的电流密度更大.这是因为实验采用的主体材料mCBP为空穴传输型材料^[14],具有高空穴迁移率.根据公式

$$n_c = \frac{J}{e\mu_c E}. \quad (7)$$

其中 n_c 为电荷载流子密度; J 为电流密度; e 为单位电荷; μ_c 为载流子迁移率; E 为电场强度.由(7)式可知,迁移率越高,载流子密度越小,则相同电压下空穴的载流子密度比电子小.而一般认为迁移率越高、载流子密度越低,淬灭激子效果越不显著^[6,15,16],与实验结果为空穴淬灭激子的效果更加不同.这说明移动载流子密度不能完全决定电荷淬灭激子的效果强弱.

观察器件的能级结构图(图1)可知,由于客体材料的能级包含在主体材料的能级中,所以载流子注入客体分子的势垒更小,此时载流子可以直接注

入客体分子轨道.而注入客体分子的载流子会被客体表面或界面的陷阱捕获,从而降低其在发光层中的迁移速率.由于mCBP与DPAVBI的LUMO能级差 ΔE_{LUMO} 为0.3 eV,HOMO能级差 ΔE_{HOMO} 为0.6 eV,那么DPAVBI客体分子是电子的浅陷阱中心,空穴的深陷阱中心.实验中测得未掺杂单极空穴器件的电流密度可达360 mA/cm²,远大于掺杂单极空穴器件的电流密度,进一步证明DPAVBI客体分子俘获空穴.DPAVBI客体分子有更多的空穴陷阱捕获限制空穴,一定程度上降低了空穴迁移率,且束缚载流子的存在导致了额外的载流子密度,增加空穴-激子相互作用的发生几率,所以空穴对光致发光的衰减效果更显著.随着电压的增加,电荷注入达到一定程度后,陷阱将会被逐渐填满,填满后则不再影响电荷的传输.所以图3(a)的曲线呈现的是一个先急后缓的下降趋势.

由此可以推测,激子主要是被束缚电荷淬灭而非移动电荷.由于客体分子对电荷的捕获,导致极化子与激子同时局限于客体分子中,加近两者的间距,且载流子被束缚在深陷阱中心,需要较长的去俘获时间,这两个因素大大增加了激子-极化子淬灭作用的发生几率.

3.3 掺杂浓度对激子-电荷相互作用的影响

采用mCBP:DPAVBI掺杂系统作为蓝色荧光发射层,由于主体材料mCBP为空穴传输型材料,空穴流动过快会导致大量空穴积累在发光层(EML)与电子传输层(ETL)界面处,与激子发生相互作用使其失活,界面处激子与发光层内部激子形成激子密度梯度,促使内部激子更易扩散至界面发生淬灭.另一方面,由于发光层对空穴的捕获能力更强,大量空穴被客体俘获,减少了界面处电荷的堆积,使发光中心从EML/ETL界面处向EML内部移动,反而能降低界面空穴积累而引起的激子-电荷湮灭效应.而发光层对空穴的俘获可通过改变客体掺杂浓度来调控.就此制备了不同掺杂浓度的有机发光二极管器件以探究掺杂浓度对激子-电荷相互作用的影响.二极管器件结构如下:ITO/PEDOT:PSS/TAPC(45 nm)/mCBP:DPAVBI(x wt.%, 30 nm)/TmPyPB(30 nm)/Liq(2.5 nm)/Al(150 nm).设置的客体掺杂浓度为5, 8, 10, 12和15 wt.%.其电流效率变化曲线如图6所示,五种器件的最大效率分别为9, 9.96, 11.75, 9.17

和 8.71 cd/A, 电流效率下降的程度分别为 71.5%, 62.5%, 49.5%, 53.3% 和 62.5%. 从图 6 可以看出, 随着 DPAVBI 的掺杂浓度从 5 wt.% 增大到 10 wt.% 的过程中, 电流效率逐渐升高, 且电流效率的下降程度也在逐渐减少. 因为在低浓度时, 器件的 EL 发光更多是来自主体的能量传递, 此时客体俘获的电荷较少, 陷阱密度低, 而空穴的高传输速率使其大量积累在 EML/ETL 界面处, 导致激子的复合发光区域集中在界面处. 因此, 低掺杂浓度时激子失活的主要原因是激子与界面电荷之间的相互作用导致的淬灭. 随着掺杂浓度的增加, 客体对空穴的俘获量增多, 使发光区域向 EML 的内部移动, 从而减少了界面淬灭的情况. 所以随着掺杂浓度的增加, 电流效率也水涨船高. 此时的客体分子作为电荷捕获中心, 可以有效增加空穴-电子复合几率, 将载流子有效限制在 EML 内, 促使发光中心从界面向 EML 内部移动; 而当掺杂浓度再继续增大时, 电流效率反而开始下降. 说明过多的空穴俘获对激子产生了淬灭作用. 此时的客体分子成为电荷陷阱, 束缚电荷成为淬灭中心, 激子扩散途中遇之解离失活, 从而限制了发光效率, 致使发光效率降低. 综上所述, mCBP: DPAVBI

掺杂体系的最佳掺杂浓度为 10 wt.%, 此时器件电流效率最大值为 11.75 cd/A.

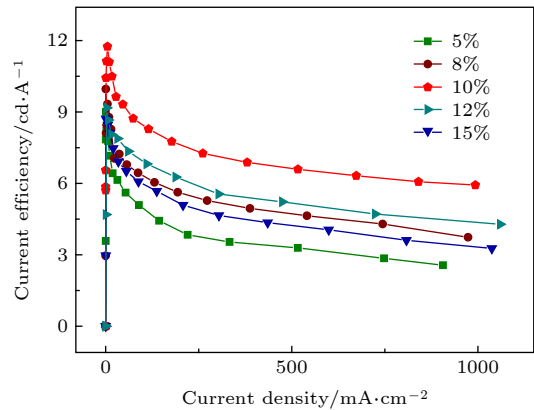


图 6 不同掺杂浓度下器件的电流效率随电流密度的变化曲线

Fig. 6. Current efficiency vs current density in devices with mCBP:DPABI, 5%—15% guest concentration.

图 7(a)—(d) 分别展示了掺杂浓度为 10 wt.% 的器件的电流密度-电压 ($J-V$) 曲线、发光强度-电压 ($L-V$) 曲线、电流效率-电流密度 ($\eta-J$) 曲线、外量子效率-发光强度 ($EQE-L$) 曲线. 实测该器件的启亮电压约 3 V, 表明器件的各层能级匹配, 电荷

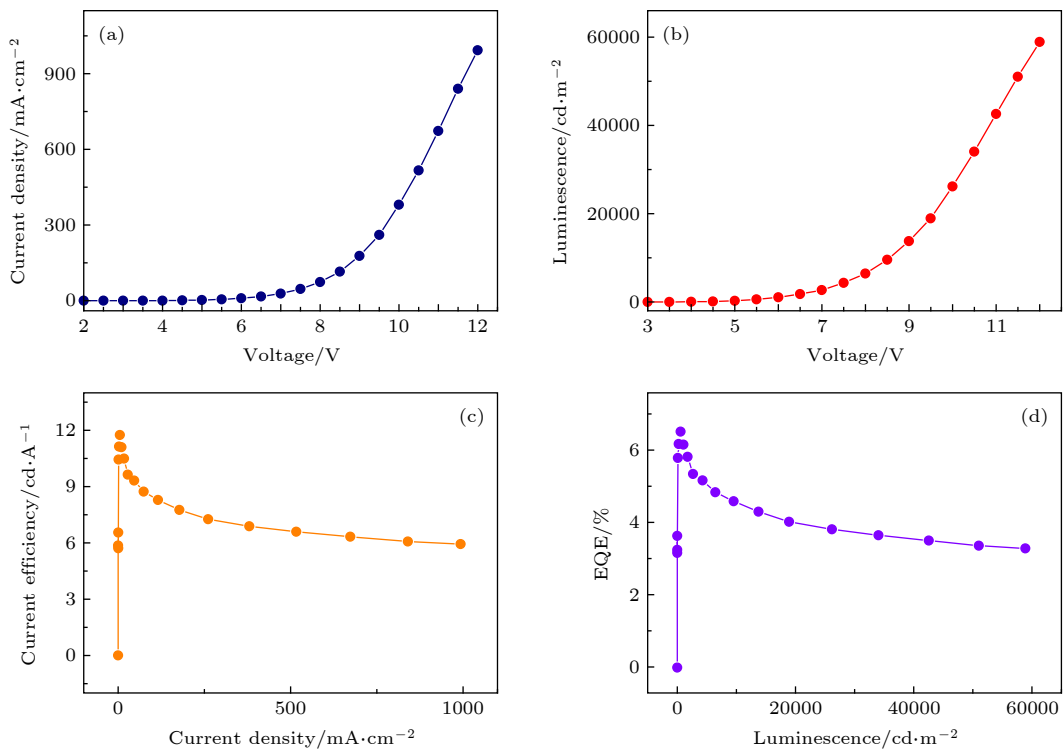


图 7 (a) 电流密度随电压变化曲线; (b) 发光强度随电压变化曲线; (c) 电流效率随电流密度变化曲线; (d) 外量子效率随发光强度变化曲线

Fig. 7. (a) $J-V$ characteristics; (b) $L-V$ characteristics; (c) $\eta-J$ characteristics; (d) $EQE-L$ characteristics.

的注入势垒较小; 电流-电压特性曲线则呈现良好的整流特性; 在 12 V 电压下器件发光强度达 58900 cd/m², 说明主体至客体的能量转移比较完全, 能量传递效率高; 电流密度为 5 mA/cm² 时, 电流效率达到最大值 11.75 cd/A, 外量子效率最大值为 6.53%, 表明客体分子对电荷的适量俘获使发光区域得到了调节, 使器件发光区域向 EML 中心移动的同时, 激子-极化子湮灭效应的影响也较小.

除寻找合适的掺杂浓度之外, 仍有许多方式可以调节发光区域或载流子俘获情况. 主要从两个方面进行考虑: 1) 对发光层进行优化; 2) 对传输层进行优化. 对于发光层的优化来说, 主体材料的选择决定发光层的陷阱深度, 减小其与客体材料之间的能级势垒可以抑制电荷的俘获^[17]; 而开发更多高性能蓝色荧光染料更是重中之重^[18-21]. 其次, 可以选用双主体发光层结构或混合主体发光层结构^[2,22,23], 有效提高发光层的双极传输特性, 比单发光层或者单主体结构更有优势. 还有一种思路是在发光层中引入某种可代替客体分子作为电荷捕获陷阱的材料, 一定程度上“隔离”极化子和激子, 从而减少激子-极化子相互作用. 在对于传输层的优化这一方面, 首先要选择适当能级和适当载流子迁移率的传输层材料: 各层之间的能级差越小, 就越不易在界面上引起电荷堆积; 传输层合理的载流子迁移率更能有效地平衡电荷传输, 减小器件内电阻. 另外还可以在发光层与电子传输层之间加入空穴阻挡层以缓冲过多传递的空穴, 并将在此层形成的激子能量转移至客体, 增大激子利用率. 或采用掺杂传输层结构, 可有效地抑制电荷导致的激子淬灭, 保证效率的同时延长器件寿命^[24,25].

4 结 论

本文利用稳态和瞬态两种测量方法研究了电子电流和空穴电流下 mCBP: DPAVBI 掺杂蓝色荧光器件的光致发光行为. 证明在荧光 OLED 中激子-电荷相互作用是导致效率滚降的主要机制, 其中空穴的淬灭效果强于电子, 且起主要淬灭作用的是束缚电荷. 由于束缚在深陷阱中心的电荷需要较长的去俘获时间, 束缚电荷可以淬灭大量激子, 其淬灭效果可能远高于流动电荷. 本掺杂体系中影

响激子-电荷相互作用的因素主要为 EML 界面堆积电荷以及内部束缚电荷, 就此研究了不同掺杂浓度对有机发光二极管器件中激子-电荷相互作用的影响, 得到了掺杂浓度为 10 wt.% 的综合性能较好的蓝色有机荧光器件. 本文工作进一步完善了效率滚降的内在机制, 有助于今后改善荧光有机发光二极管中的效率滚降现象.

参考文献

- [1] Wang J, Zhao Y, Xie W F, Duan Y, Chen P, Liu S Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 579 (in Chinese) [汪津, 赵毅, 谢文法, 段羽, 陈平, 刘式塘 2011 物理学报 **60** 579]
- [2] Song W, Lee J Y 2017 *Org. Electron.* **51** 1
- [3] Cui R L, Tang Y R, Ma Y Q, Yang X Y, Gen L H, Li Y H 2015 *Chin. J. Appl. Chem.* **32** 855 (in Chinese) [崔荣朕, 唐艳茹, 马玉芹, 杨秀云, 耿丽华, 李云辉 2015 应用化学 **32** 855]
- [4] Xu Z, Tang B Z, Wang Y, Ma D G 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 2614
- [5] Song D D, Zhao S L, Luo Y C, Aziz H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 3
- [6] Luo Y C, Aziz H, Xu G, Popovic Z D 2007 *Chem. Mater.* **19** 2288
- [7] Guo K, Li W, Zhang J, Zhang X, Wang X, Chen G, Xu T, Yang L, Zhu W, Wei B 2016 *RSC Adv.* **6** 55626
- [8] Wang Q, Oswald I W H, Perez M R, Jia H, Gnade B E, Omary M A 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 5420
- [9] Reineke S, Walzer K, Leo K 2007 *Phys. Rev. B* **75** 13
- [10] Baldo M A, Adachi C, Forrest S R 2000 *Phys. Rev. B* **62** 10967
- [11] Giebink N C, Forrest S R 2008 *Phys. Rev. B* **77** 9
- [12] Fukuda T, Okada T, Wei B, Ichikawa M, Taniguchi Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 3
- [13] Wang L S 2010 *M. S. Thesis* (Baoding: Hebei University) (in Chinese) [王利顺 2010 硕士学位论文 (保定: 河北大学)]
- [14] Seo J A, Jeon S K, Lee J Y 2016 *Org. Electron.* **34** 33
- [15] Baldo M A, Holmes R J, Forrest S R 2002 *Phys. Rev. B* **66** 16
- [16] Murawski C, Leo K, Gather M C 2013 *Adv. Mater.* **25** 6801
- [17] Song W, Kim T, Lee Y, Lee J Y 2017 *Org. Electron.* **43** 82
- [18] Tan Y, Wang Z, Wei C, Liu Z, Bian Z, Huang C 2019 *Org. Electron.* **69** 77
- [19] Liao L M, Deng B, Lei G D 2017 *Spectrosc. Spect. Anal.* **37** 636 (in Chinese) [廖立敏, 邓兵, 雷光东 2017 光谱学与光谱分析 **37** 636]
- [20] Lin N 2016 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Tsinghua University) (in Chinese) [林娜 2016 博士学位论文 (北京: 清华大学)]
- [21] Patil V V, Lee K H, Lee J Y 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 3051
- [22] Wu Z G, Zheng Y X, Zhou L, Wang Y, Pan Y 2017 *Org. Electron.* **42** 141
- [23] Lee J H, Huang C L, Hsiao C H, Leung M K, Yang C C, Chao C C 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 3
- [24] Song W, Lee J Y 2017 *Org. Electron.* **49** 152
- [25] Liu Z J, Zheng W Y, Wei P, Xu Z, Song D D, Qiao B, Zhao S L 2020 *RSC Adv.* **10** 13215

Exciton-polaron interaction in blue fluorescent organic light-emitting diodes*

Guan Sheng-Jie Zhou Lin-Jian Shen Cheng-Mei Zhang Yong[†]*(School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China)*

(Received 19 December 2019; revised manuscript received 21 May 2020)

Abstract

OLEDs are popular as display technology nowadays, which have been widely used in commercial application. However, there are still some problems that blue light devices are not as efficient or stable as red and green light devices. Although the use of phosphorescent dyes can significantly improve the internal quantum efficiency, the high production cost and unstable performance limit the industrialization of phosphorescent OLEDs. In the development of OLEDs, the researchers found that OLEDs suffered from a decline in their efficiency at high brightness levels, a behavior known as “efficiency roll-off”. The efficiency roll-off is more pronounced in phosphorescent devices due to the longer lifetime of triplet exciton than singlet exciton, so that it has been widely investigated in recent years. Little is known, still, about fluorescent devices. Accordingly, unraveling the exciton loss mechanism in blue fluorescent OLEDs is particularly important, as it is a limiting factor for the improvement of efficiency. In this work, the efficiency roll-off in blue fluorescent OLEDs is investigated by observing the quenching of DPAVBI excitons. Firstly, the effects of electron current and hole current on photoluminescence(PL) behavior of unipolar devices are studied by steady-state and transient-state measurements, and we analyze PL spectrum and calculate the exciton quenching rate constant according to the transient PL decay curves to clarify the exciton quenching dynamics. The results show that the holes are much more efficient in quenching the excitons when the host is a hole transport material. This is different from the general understanding that exciton-polaron quenching effect with higher carrier mobility is weaker. Because the existence of bound charges produces additional charge density, and it is inferred that the exciton is mainly quenched by trapped charge rather than moving charge. We also exclude the effect of exciton-exciton annihilation and electric-field-induced dissociation on the efficiency degradation of the OLEDs. It is confirmed experimentally that exciton-polaron interaction is the dominant mechanism of the efficiency roll-off in fluorescent OLEDs. We then fabricate organic light-emitting diode devices with different doping concentrations to figure out the effect of doping concentration on exciton-polaron interaction, and obtain a blue fluorescence device with good comprehensive performance. We also summarize some feasible methods to optimize the efficiency of the OLEDs. In this paper, our findings about exciton-polaron interaction might provide a viable source for efficiency improvement by regulating charge trapping in light emitting layer.

Keywords: blue fluorescent OLEDs, efficiency roll-off, exciton-polaron interaction, bound charge**PACS:** 71.35.Gg, 72.80.Le, 78.55.Kz, 78.60.Fi**DOI:** 10.7498/aps.69.20191930

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61475126).

† Corresponding author. E-mail: yzh6127@swu.edu.cn