基于激子和电致激基复合物双重发光的白光 OLED

檀康明^{1,‡} 闫敏楠^{1,‡} 王英男¹ 解令海¹ 钱妍^{1,*} 张宏梅^{1,*} 黄维^{1,2,*}¹南京邮电大学有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地和信息材料与纳米技术研究院,
先进生物与化学制造协同创新分中心, 南京 210023;²南京工业大学柔性电子重点实验室和先进材料研究院, 先进生物与化学制造协同创新中心, 南京 211816)

摘要: 基于四苯基乙烯衍生物设计合成了两种蓝光材料 TPE-4Br 和 TPE-3Br, 并将其作为有机发光二极管 (OLED) 器件的发光层, 研究发现其可与合适的邻层(空穴传输层/电子传输层)形成电致激基复合物。利用材料的本征激子发光及其电致激基复合物发光, 可以得到理想的白光电致发光。将 TPE-4Br 和 TPE-3Br 掺杂于 mCP 中作为发光层, 以 TAPC 和 TmPyPB 分别作为空穴传输层和电子传输层分别制备器件 A 和器件 B, 所得器件在操作电压为 9 V 时的色坐标分别为(0.32, 0.33)和(0.31, 0.34)。其中器件 B 的最大亮度和最大电流效率分别为 364.66 cd·m⁻² 与 0.79 cd·A⁻¹。

关键词: 白光有机发光二极管; 电致激基复合物; 四苯基乙烯; 固态发光
中图分类号: O649

White Organic Light-Emitting Diodes Based on Exciton and Electroplex Dual Emissions

TAN Kang-Ming^{1,‡} YAN Min-Nan^{1,‡} WANG Ying-Nan¹ XIE Ling-Hai¹ QIAN Yan^{1,*}
ZHANG Hong-Mei^{1,*} HUANG Wei^{1,2,*}¹Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays & Institute of Advanced Materials, Jiangsu National Synergistic Innovation Center for Advanced Materials, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, P. R. China;²Key Laboratory of Flexible Electronics & Institute of Advanced Materials, Jiangsu National Synergistic Innovation Center for Advanced Materials, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, P. R. China)

Abstract: Two new blue-light-emitting materials based on tetraphenylethylene (TPE), TPE-4Br, and TPE-3Br have been designed and synthesized. They have been used as emitting materials in organic light-emitting diodes (OLEDs) and have been found to form electroplex with an appropriate neighboring hole or electron transporting layer. Using the intrinsic local exciton emission and electroplex emission, desirable white electroluminescence has been obtained. Using TPE-4Br and TPE-3Br in 1,3-di(9H-carbazol-9-yl)benzene (mCP) matrix as the emitting layer, 4,4'-(cyclohexane-1,1-diyl)bis(N,N-di-p-tolylaniline) (TAPC) and 3,3'-(5'-(3-(pyridin-3-yl)phenyl)-

Received: December 14, 2016; Revised: February 16, 2017; Published online: February 16, 2017.

*Corresponding authors. QIAN Yan, Email: iamyqian@njupt.edu.cn; ZHANG Hong-Mei, Email: iamhmzhang@njupt.edu.cn;

HUANG Wei, Email: iamwhuang@njupt.edu.cn.

[‡]These authors contributed equally to this work.

The project was supported by the National Basic Research Program of China (973 Program) (2012CB723402), Jiangsu National Synergistic Innovation Center for Advanced Materials, China (SICAM), Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD) (YX03001), China, Synergistic Innovation Center for Organic Electronics and Information Displays, National Natural Science Foundation of China (21373114, 21573111, 61674081, 51333007), six Talents Peak Project of Jiangsu Province, China (XCL-CXTD-009), Qing Lan Project of Jiangsu Province, NUPT 1311 project, China.

国家重大科学研究计划(973 计划) (2012CB723402)、先进生物与化学制造协同创新中心(国家级 2011 协同创新中心)、江苏高校优势学科建设工程(YX03001)、江苏省有机电子和信息显示协同创新中心、国家自然科学基金(21373114, 21573111, 61674081, 51333007)、江苏省“六大人才高峰”创新人才团队(XCL-CXTD-009)、江苏省青蓝工程、南京邮电大学“1311”人才项目资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

[1,1':3',1''-terphenyl]-3,3''-diyl) dipyrindine (TmPyPB) as the hole and electron transporting layers, respectively, Device A and Device B have been fabricated with the corresponding CIE coordinates of (0.32, 0.33) and (0.31, 0.34) at 9 V. Device B showed the maximum luminance of $364.66 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ and the maximum current efficiency of $0.79 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$.

Key Words: White organic light-emitting diode; Electrophex; Tetraphenylethene; Solid state emission

1 引言

有机发光二极管(OLED)由于具有自发光、高对比度、宽视角、低驱动电压、低功耗、快速响应性、可柔性制备等优势,使其在平板显示和固态照明领域中受到了广泛关注¹⁻⁴。其中,白光发光二极管(WOLED)因为其在大面积全彩显示和照明上的应用前景而尤为受到关注⁵⁻⁹。制备白光发光二极管的方法有很多¹⁰⁻¹⁶,其中最普遍的方法是在发光层中使用两种互补色或三基色发色团来得到白光¹⁷⁻²³。然而,这些发色团之间大都存在从高能发光材料到低能发光材料的能量传递,这就要求低能发色团的掺杂浓度一般都控制在很小的范围内。因此,为了得到色度纯正、高显色指数的白光,就需要精确控制低能发色团的含量与能量传递的程度。这样,就难以避免会伴随着器件制备工艺难以控制、重复性较差等问题。

利用器件界面层之间形成电致激基复合物的长波长发光来实现白光是另一种确实可行的方法²⁴⁻³⁰。有机电致发光二极管界面层形成的激基复合物是由具有低电离势的电子给体上的电子与具有高电子亲和能的电子受体上的空穴相互作用形成的电荷转移复合物³¹⁻³⁵。与同种分子上的电子和空穴复合形成的激子相比,电致激基复合物的电致发光会在光谱上产生一个长波长的新峰³⁶。电致激基复合物发光是在电致发光条件下形成的激基复合物的发光的一种现象^{26,37-39}。在本工作中,利用电致发光的激基复合物发光光谱特性制备白光器件。设计合成了一种蓝光材料1,1,2,2-四(4-溴苯基)乙烯(TPE-4Br)和一种青蓝光材料4-(1,2,2-三(4-溴苯基)苯基)-1,1'-联苯(TPE-3Br)分别作为发光层材料,在电致发光器件结构中通过选用合适的空穴传输层和电子传输层,在界面处形成激基复合物发光,可以在保持发光层材料的本征激子发光的同时获得理想电致激基复合物发光,进而得到色度理想的白光OLED。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

Bruker AV400 核磁共振波谱仪(德国布鲁克公司); Bruker autoflex speed MALDI-TOF 质谱仪(德国布鲁克公司); Shimadzu UV-3600 紫外-可见分光光度计(日本岛津公司); Perkin Elmer LS 55 荧光分光光度计(美国珀金埃尔默公司); Decteck-8 台阶仪(德国布鲁克公司); LN-1103SA 型多源有机气相沉积系统; INFICON 公司 SQC-310 型膜厚测量仪(德国英福康公司); ST-86LA 屏幕亮度计; PR-655 亮度光谱仪(美国 photo Research 公司)。

二苯甲酮(纯度 99.9%)、NPB (纯度 99.5%)、Bphen (纯度 99.5%)购买自 Alfa 试剂公司; 四(三苯基膦)钯(纯度 99.8%)购自百灵威科技有限公司; 氧化铟锡(ITO)玻璃基板购自深圳南玻集团; TAPC (纯度 99.5%)、mCP (纯度 99.5%)、TmPyPB (纯度 99.5%)和 LiF (纯度 99.9%)均购自台湾 Nichem 公司; 其它试剂均为市售分析纯试剂,试剂的纯度均为质量分数。

2.2 1,1,2,2-四(4-溴苯基)乙烯(TPE-4Br)的合成

TPE-4Br 的合成路线如图 1 所示。在 150 mL 两口反应瓶中,加入 TPE (1.3 g, 3.91 mmol)和 100 mL 氯仿,然后在避光的条件下滴入液溴(Br_2) (1 mL, 3.91 g),在避光条件下搅拌反应 12 h。反应完成后,加水猝灭反应,用二氯甲烷萃取反应液,取下层有机相;旋蒸除去溶剂后,经硅胶柱层析提纯得到 2.28 g 白色固体,产率为 90% (w)。¹H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO): δ 7.38–7.36 (d, J = 8.4 Hz, 8H), 6.90–6.88 (d, J = 8.4 Hz, 8H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl_3) 141.49, 139.64, 132.81, 131.33, 121.32; MALDI-TOF m/z : 648.67 [$\text{M}+4$]⁺; 分析计算得 $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Br}_4$ (643.80): C, 48.19%; H, 2.49%; 实验得到 C, 48.11%; H, 2.62%。

2.3 4-(1,2,2-三(4-溴苯基)苯基)-1,1'-联苯(TPE-3Br)

TPE-3Br 的合成路线如图 1 所示。在 150 mL 三口反应瓶中,加入 TPE-4Br (2.03 g, 3.13 mmol)和苯硼酸(0.61 g, 5.01 mmol),抽真空冲氮气三次,

图1 TPE-4Br和TPE-3Br的合成路线
Fig.1 Synthetic routes of TPE-4Br and TPE-3Br

然后快速加入 50 mg 四三苯基磷) 钯至反应瓶中, 用注射器分别抽取 100 mL 甲苯和 3 mL 碳酸钾/氟化钾混合溶剂($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)打入反应瓶中, 加热至 90°C , 搅拌反应 48 h。反应完成后, 加水猝灭反应, 用二氯甲烷萃取反应液, 取下层有机相; 旋蒸除去溶剂后, 经硅胶柱层析提纯得到 0.60 g 白色固体, 产率为 30% (w)。 ^1H NMR (400 MHz, d_6 -DMSO): δ 7.63–7.61 (d, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2H), 7.53–7.51 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H), 7.43–7.31 (m, 9H), 7.05–7.03 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2H), 6.96–6.94 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 4H), 6.93–6.91 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 2H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 142.01, 141.92, 141.86, 141.51, 140.55, 140.28, 139.70, 139.12, 132.91, 132.88, 131.62, 131.28, 131.23, 131.19, 128.80, 127.46, 126.91, 126.61, 121.11, 121.06; MALDI-TOF m/z : 645.77 [$\text{M} + 4$] $^+$; 分析计算得到: $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{Br}_3$ (641.92): C, 59.57%; H, 3.28%; 实验得到: C, 59.36%; H, 3.51%。

2.4 器件的制备

将已图案化的透明导电电极 ITO ($10 \Omega/\square$) 玻璃基片做为阳极, 依次用专用清洗液、去离子水、丙酮、乙醇超声清洗, 每种溶液超声两遍, 每次 15 min, 然后用氮气吹干 ITO 表面, 再对其表面进行 UV 紫外臭氧处理 5 min。采用真空蒸镀的方法制备 OLED 器件, 器件发光区域的有效面积为 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 。阳极界面层、各项有机层及其阴极界面层和阴极都依次在 $< 5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 真空腔中采用常规的热阻加热方法蒸发至衬底(膜厚由石英晶体振荡器监控)。所有器件的测试都是在室温大气环境

下进行, 器件的电流密度–电压–亮度特性曲线、电流效率–亮度–功率效率特性曲线由 KEITHLEY2400 电压电流源, KEITHLEY2000 数字多用表和北京师范大学光电仪器厂生产的 ST-86LA 屏幕亮度计配合使用测得, 使用 PR-655 亮度光谱仪、光学平台等辅助仪器测量器件的电致发光光谱图以及 CIE 色坐标。

器件 A 和器件 B 分别使用 TPE-4Br、TPE-3Br 作为发光层客体材料。器件结构是 ITO/MoO₃ (5 nm)/TAPC (45 nm)/mCP:emitter (w%, 15 nm)/TmPyPB (35 nm)/Cs₂CO₃ (2 nm)/Al, 其中 w% 为有机发光层中 TPE-4Br/TPE-3Br 的掺杂质量百分比, mCP 为主体材料, TAPC 作为空穴传输层, TmPyPB 作为电子传输层。实验所用有机材料分子的化学结构式和器件的结构如图 2 所示。

3 结果与讨论

3.1 光物理性质

图 3 是 TPE-4Br 和 TPE-3Br 在固态薄膜时的归一化紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱。TPE-4Br 固态薄膜的最大吸收峰位于 330 nm 左右, 最大荧光发射峰位于 460 nm 左右。对于 TPE-3Br, 由于一个苯环的加入使得分子的 π 共轭程度增大, 因此吸收光谱和荧光发射光谱都发生了红移。TPE-3Br

图2 实验中所用有机材料分子的化学结构式和 OLED 器件的结构图

Fig.2 Chemical structures of organic materials and simplified configuration of OLED devices

TmPyPB: 3,3'-(5'-(3-(pyridin-3-yl)phenyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-3,3'-diyl)dipyridine; mCP: 1,3-di(9H-carbazol-9-yl)benzene; EM: emitting materials; TAPC: 4,4'-(cyclohexane-1,1-diyl)bis(*N,N*-di-*p*-tolylaniline); ITO: indium tin oxide

图3 TPE-4Br和TPE-3Br薄膜的归一化吸收和发射光谱
Fig.3 Normalized absorption and fluorescence spectra of TPE-4Br and TPE-3Br films

固态薄膜的最大吸收峰位于 340 nm 左右, 最大荧光发射峰位于 488 nm 左右。

3.2 电化学性质

为了估算 TPE-4Br 和 TPE-3Br 最高占据轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)的能级, 本文利用循环伏安法(CV)对化合物进行了电化学分析。测试以二茂铁为内标, 以无水四氢呋喃和二氯甲烷溶剂分别测试还原和氧化电势, 以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 六氟磷酸四丁基铵(Bu_4NPF_6)为电解质。图 4 为 TPE-4Br 和 TPE-3Br 的循环伏安曲线, 根据曲线可知该化合物的 TPE-4Br 的氧化电势(E_{ox})和还原电势(E_{red})分别为 1.18 和 -2.05 V , 由此得出 TPE-4Br 的 HOMO 的能级为 -5.7 eV , LUMO 能级为 -2.5 eV 。TPE-3Br 的氧化电势(E_{ox})和还原电势(E_{red})分别为 1.01 和 -2.11 V , 由此得出 TPE-3Br 的 HOMO 的能级为 -5.5 eV , LUMO 能级为 -2.4 eV 。

3.3 热稳定性质

本文采用热重分析法(TGA)和差示扫描量热法(DSC)对 TPE-4Br 和 TPE-3Br 的热稳定性质进行了

图4 TPE-4Br和TPE-3Br的循环伏安图
Fig.4 Cyclic voltammograms of TPE-4Br and TPE-3Br

图5 TPE-4Br和TPE-3Br的热重分析(TGA)曲线(a)和差示扫描量热法(DSC)曲线(b)
Fig.5 (a) Thermogravimetric analysis (TGA) and (b) differential scanning calorimetry (DSC) curves of TPE-4Br and TPE-3Br

测试。如图 5(a)所示, 以 5% (w)质量衰减为基准, 可以得出 TPE-4Br 和 TPE-3Br 的热分解温度(T_d)分别为 305 和 280°C ; 图 5(b)为 TPE-4Br 和 TPE-3Br 的差示扫描量热曲线, 从曲线中可知, TPE-4Br 没有显示出明显的玻璃化转变温度(T_g), TPE-3Br 的玻璃化转变温度为 90°C , 说明两个材料都具有良好的热稳定性, 可用于成膜与器件制备。

3.4 电致发光性质

为了研究 TPE-4Br 与邻层形成电致激基复合物的可能性, 本工作选用了不同的材料作为有机电致发光器件的空穴传输层(分别选用 NPB 与 TAPC)和电子传输层(分别选用 BPhen 与 TmPyPB), 观察其电致发光特性。制备了一系列以 TPE-4Br 作为有机发光层的 OLEDs, 器件结构分别为: 器件 1: ITO/ MoO_3 (5 nm)/NPB (45 nm)/TPE-4Br (15 nm)/BPhen (35 nm)/ CS_2CO_3 (2 nm)/Al; 器件 2: ITO/ MoO_3 (5 nm)/NPB (45 nm)/TPE-4Br (15 nm)/TmPyPB (35 nm)/ CS_2CO_3 (2 nm)/Al; 器件 3: ITO/ MoO_3 (5 nm)/TAPC (45 nm)/TPE-4Br (15 nm)/BPhen (35 nm)/ CS_2CO_3 (2 nm)/Al; 器件 4: ITO/ MoO_3 (5 nm)/TAPC (45 nm)/

TPE-4Br (15 nm)/TmPyPB (35 nm)/CS₂CO₃ (2 nm)/Al.

图 6(a)为在 9 V 操作电压下 OLED 器件的归一化电致发光光谱。如图所示, 器件 1 仅出现一个蓝光峰, 其最大荧光发射峰位于 455 nm 左右, 这归属于 TPE-4Br 的本征激子发光。因此, TPE-4Br 与空穴传输层 NPB 及电子传输层 BPhen 均不能形成激基复合物。固定空穴传输层, 将电子传输层换为 TmPyPB, 所制备的器件 2 的激子发光峰位于 450 nm 左右, 除此之外在长波区域 520 nm 左右还出现一个新的发光峰。比较器件 1 和器件 2 的结构, 可以判断出该 520 nm 左右的荧光峰是来自于发光层 TPE-4Br 和电子传输层 TmPyPB 之间形成的电致激基复合物发光。以器件 1 为参照, 固定电子传输层, 将空穴传输层换为 TAPC, 所制备的器件 3 的激子发光峰位于 470 nm 左右, 发生了一定程度

的红移, 除此之外在长波区域 650 nm 左右出现新的发光峰。比较器件 1 和器件 3 的结构, 可以判断出该 650 nm 左右的荧光峰是发光层 TPE-4Br 和空穴传输层 TAPC 之间形成的电致激基复合物发光。从器件 3 的轨道能级图可以看出(图 7), TPE-4Br 的能隙是 3.2 eV, 而 TPE-4Br 层的 LUMO 轨道和 TAPC 层 HOMO 轨道的能级差较小, 约为 2.8 eV, 这可以说明 TPE-4Br 的 LUMO 轨道上的电子很容易与 TAPC 的 HOMO 轨道上的空穴进行复合, 得到长波长的 650 nm 左右的电致激基复合物发光。

以器件 1 为参照, 同时将空穴传输层和电子传输层分别替换为 TAPC 和 TmPyPB, 制备的器件 4。除了 470 nm 的激子本身发光以外, 长波方向主要在 650 nm 出现了电致发光峰。基于与器件 2 及器件 3 的比较, 有理由认为该长波峰主要来源于

图 6 器件 1-6 在 9 V 时归一化电致发光光谱

Fig.6 Normalized electroluminescence (EL) spectra of Device 1-6 at 9 V

inset: PL spectrum of quartz/TAPC (40 nm)/mCP (40 nm)

图 7 器件 1-6 的轨道能级图

Fig.7 Energy levels of the used materials in Device 1-6

TPE-4Br 和 TAPC 形成的电致激基复合物发光, 并且其中应当包含了少量的 TPE-4Br 与 TmPyPB 形成的 520 nm 左右的电致激基复合物发光。为了分析发光层与电子传输层之间形成激基复合物发光的机理, 我们给出了器件 4 的轨道能级图(图 7)。从图 5 可以看出, 电子从 TmPyPB 层注入到 TPE-4Br 层的势垒为 0.2 eV, 而电子从 TPE-4Br 层注入到 TAPC 层的势垒为 0.7 eV, 因此, 电子容易被阻挡在 TAPC 与 TPE-4Br 层之间, 形成 TPE-4Br/TAPC 激基复合物。而对于空穴来说, 空穴从 TAPC 层注入到 TPE-4Br 层的势垒为 0.4 eV, 而空穴从 TPE-4Br 层注入到 TmPyPB 层的势垒为 1.0 eV。因此, 空穴容易被阻挡在 TPE-4Br 层与 TmPyPB 层之间, 形成 TPE-4Br/TmPyPB 激基复合物。

由于器件 4 中, 发光层与相邻的空穴传输层和电子传输层的发光比例不均衡, 不易得到理想的白光。考虑到发光层中还可以有主体材料 mCP, 为此我们又研究了主体材料 mCP 与 TAPC 层(或 TmPyPB 层)形成电致激基复合物的可能性, 制备了如下器件。器件结构分别为: 器件 5: ITO/MoO₃ (5 nm)/NPB (45nm)/mCP(15 nm)/TmPyPB (35 nm)/CS₂CO₃(2 nm)/Al; 器件 6: ITO/MoO₃ (5 nm)/TAPC (45 nm)/mCP (15 nm)/Bphen (35 nm)/CS₂CO₃ (2 nm)/Al。图 6(b) 为在 9 V 操作电压下 OLED 器件的归一化电致发光光谱。如图所示, 器

件 4 只出现了一个 450 nm 左右的单发光峰, 这来源于 NPB 的本征激子发光, 因此 mCP 与邻层 NPB 层和 TmPyPB 层都不能形成电致激基复合物。器件 6 的电致发光光谱主要包含位于 405 和 580 nm 的两个发光峰, 其中 405 nm 的荧光峰于 TAPC 的荧光发射⁴⁰, 长波段的 580 nm 的荧光发射峰应该来源于 mCP 层和 TAPC 层形成的电致激基复合物发光(光致激基复合物发光峰位于 515 nm, 见图 6(b)插图)。

在此基础上, 为了得到色度纯正的白光 OLED, 我们进一步改进了器件结构, 除了选用 TAPC 和 TmPyPB 分别作为空穴传输层和电子传输层以外, 我们还选用 mCP 做为发光层的主体材料, 制备了器件 A: ITO/MoO₃ (5 nm)/TAPC (45 nm)/mCP:TPE-4Br (14% (w)15 nm)/TmPyPB (35 nm)/CS₂CO₃ (2 nm)/Al。图 8 为在不同电压下 OLED 器件的归一化电致发光光谱图, 从图中可以发现器件 A 的发光峰主要由 470 和 580 nm 两个固定波长的发光峰, 以及一个 620 到 680 nm 范围内随着电压增大逐渐红移的红光峰从组成。从以上结果分析可以得知, 其中 460 nm 的荧光来自于 TPE-4Br 的本征激子发光, 580 nm 的荧光主要来自于 mCP 层与 TAPC 空穴传输层之间形成的电致激基复合物发光, 而 620–680 nm 的发光来自于 TPE-4Br/TAPC 电致激基复合物发光。随着电压的增大, TPE-4Br/TAPC 电致激基复合物的发光比例逐渐增强。

图 8 在不同电压时器件 A 和器件 B 归一化电致发光光谱

Fig.8 Normalized EL spectra of Device A and Device B at different operating voltages

表 1 不同操作电压时 OLED 器件的 CIE 色坐标

Table 1 CIE coordinations of the OLEDs at different operating voltages

Device	CIE (x, y)				
	8 V	9 V	10 V	11 V	12 V
A	(0.29, 0.31)	(0.32, 0.33)	(0.38, 0.37)	(0.38, 0.37)	(0.39, 0.38)
B	(0.30, 0.33)	(0.31, 0.33)	(0.34, 0.36)	(0.36, 0.36)	(0.37, 0.37)

CIE: Commission Internationale de L'Eclairage

图9 器件A和B的电流密度-电压-亮度曲线(a, b)以及电流效率-亮度曲线(c, d)

Fig.9 Current density-voltage-luminance (a, b) and current efficiency-luminance (c, d) curves of Device A and Device B

在操作电压为9 V时, 器件A可以得到CIE色坐标为(0.32, 0.33)色度纯正的白光。器件A在不同电压下的CIE色坐标可见表1。器件A的最大亮度为 $184.31 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, 最大电流效率为 $0.28 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ (图9)。我们采用同样的方法制备和研究了基于发光材料TPE-3Br的器件B: ITO/MoO₃ (5 nm)/TAPC (45 nm)/mCP:TPE-3Br (16% (w) 15 nm)/TmPyPB (35 nm)/CS₂CO₃ (2 nm)/Al。器件B在9 V时可以得到CIE色坐标分别为(0.31, 0.34)色度纯正的白光。器件B的最大亮度是 $364.66 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, 最大的电流效率是 $0.79 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。这类白光器件的器件效率有望通过器件结构的优化进一步提高。

4 结 论

合成了两种含溴的化合物TPE-4Br和TPE-3Br, 并分别掺杂于mCP主体中作为发光层, 通过选择合适的空穴传输层TAPC和电子传输层TmPyPB, 获得了理想多个长波段的电致激基复合物发光, 并同时保持了发光材料的本征激子发光, 进而得到了色度纯正的白光OLED。两种材料通过合理的设计器件结构, 可以分别获得色坐标

为(0.32, 0.33)和(0.31, 0.34)的白光, 其中器件B的最大亮度 $364.66 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, 最大电流效率 $0.79 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

References

- (1) Muller, C. D.; Falcou, A.; Reckefuss, N.; Rojahn, M.; Wiederhirn, V.; Rudati, P.; Frohne, H.; Nuyken, O.; Becker, H.; Meerholz, K. *Nature* **2003**, *421* (6925), 829. doi: 10.1038/nature01390
- (2) Sun, Y. R.; Giebink, N. C.; Kanno, H.; Ma, B. W.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **2006**, *440* (7086), 908. doi: 10.1038/nature04645
- (3) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* **2012**, *492* (7428), 234. doi: 10.1038/nature11687
- (4) Kaji, H.; Suzuki, H.; Fukushima, T.; Shizu, K.; Suzuki, K.; Kubo, S.; Komino, T.; Oiwa, H.; Suzuki, F.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Adachi, C. *Nat. Commun.* **2015**, *6*. doi: 10.1038/ncomms9476
- (5) D'Andrade, B. W.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2004**, *16* (18), 1585. doi: 10.1002/adma.200400684
- (6) Gather, M. C.; Kohnen, A.; Meerholz, K. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (2), 233. doi: 10.1002/adma.201002636
- (7) Ye, J.; Zheng, C. J.; Ou, X. M.; Zhang, X. H.; Fung, M. K.; Lee, C. S. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (25), 3410. doi: 10.1002/

- adma.201201124
- (8) Ying, L.; Ho, C. L.; Wu, H. B.; Cao, Y.; Wong, W. Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (16), 2459. doi: 10.1002/adma.201304784
 - (9) Yang, X. L.; Zhou, G. J.; Wong, W. Y. *J. Mater. Chem.* **2014**, *2* (10), 1760. doi: 10.1039/C3TC31953A
 - (10) Wang, X. P.; Qian, Y.; Zhu, T. J.; Cai, M. M.; Mi, B. X.; Jiang, X. Y.; Gao, Z. Q.; Huang, W.; Zhang, Z. L. *Phys. Status Solidi A* **2012**, *209* (2), 373. doi: 10.1002/pssa.201127297
 - (11) Ye, J. F.; Liu, C.; Ou, C. J.; Cai, M. M.; Chen, S. F.; Wei, Q.; Li, W. W.; Qian, Y.; Xie, L. H.; Mi, B. X.; Gao, Z. Q.; Huang, W. *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2* (10), 938. doi: 10.1002/adom.201400188
 - (12) Liu, X. K.; Chen, Z.; Qing, J.; Zhang, W. J.; Wu, B.; Tam, H. L.; Zhu, F. R.; Zhang, X. H.; Lee, C. S. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (44), 7079. doi: 10.1002/adma.201502897
 - (13) Wu, Z. B.; Luo, J. J.; Sun, N.; Zhu, L. P.; Sun, H. D.; Yu, L.; Yang, D. Z.; Qiao, X. F.; Chen, J. S.; Yang, C. L.; Ma, D. G. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26* (19), 3306. doi: 10.1002/adfm.201505602
 - (14) Zhao, B.; Zhang, T. Y.; Li, W. L.; Su, Z. S.; Chu, B.; Yan, X. W.; Jin, F. M.; Gao, Y.; Wu, H. R. *Org. Electron.* **2015**, *23*, 208. doi: 10.1002/adfm.201505602
 - (15) Kim, B. S.; Lee, J. Y. *Org. Electron.* **2015**, *21*, 100. doi: 10.1016/j.orgel.201502022
 - (16) Zhao, B.; Zhang, T. Y.; Chu, B.; Li, W. L.; Su, Z. S.; Luo, Y. S.; Li, R. G.; Yan, X. W.; Jin, F. M.; Gao, Y.; Wu, H. R. *Org. Electron.* **2015**, *17*, 15. doi: 10.1016/j.orgel.2014.11.014
 - (17) Zheng, C. J.; Wang, J.; Ye, J.; Lo, M. F.; Liu, X. K.; Fung, M. K.; Zhang, X. H.; Lee, C. S. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (15), 2205. doi: 10.1002/adma.201204724
 - (18) Zhang, B. H.; Tan, G. P.; Lam, C. S.; Yao, B.; Ho, C. L.; Liu, L. H.; Xie, Z. Y.; Wong, W. Y.; Ding, J. Q.; Wang, L. X. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (14), 1873. doi: 10.1002/adma.201104758
 - (19) Yang, X. H.; Wang, Z. X.; Madakuni, S.; Li, J.; Jabbour, G. E. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (12), 2405. doi: 10.1002/adma.200702940
 - (20) Wang, R. J.; Liu, D.; Ren, H. C.; Zhang, T.; Yin, H. M.; Liu, G. Y.; Li, J. Y. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (25), 2823. doi: 10.1002/adma.201100302
 - (21) Ho, C. L.; Wong, W. Y.; Wang, Q.; Ma, D. G.; Wang, L. X.; Lin, Z. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (6), 928. doi: 10.1002/adfm.200701115
 - (22) Zou, J. H.; Wu, H.; Lam, C. S.; Wang, C. D.; Zhu, J.; Zhong, C. M.; Hu, S. J.; Ho, C. L.; Zhou, G. J.; Wu, H. B.; Choy, W. C. H.; Peng, J. B.; Cao, Y.; Wong, W. Y. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (26), 2976. doi: 10.1002/adma.201101130
 - (23) Chen, S. M.; Tan, G. P.; Wong, W. Y.; Kwok, H. S. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21* (19), 3785. doi: 10.1002/adfm.201100895
 - (24) Wen, L.; Li, F. S.; Xie, J. X.; Wu, C. X.; Zheng, Y.; Chen, D. L.; Xu, S.; Guo, T. L.; Qu, B.; Chen, Z. J.; Gong, Q. H. *J. Lumin.* **2011**, *131* (11), 2252. doi: 10.1016/j.jlumin.2011.05.056
 - (25) Park, Y. S.; Jeong, W. I.; Kim, J. J. *J. Appl. Phys.* **2011**, *110* (12). doi: 10.1063/1.3672836
 - (26) Hao, Y. Y.; Meng, W. X.; Xu, H. X.; Wang, H.; Liu, X. G.; Xu, B. S. *Org. Electron.* **2011**, *12* (1), 136. doi: 10.1016/j.orgel.2010.10.019
 - (27) Zhang, M. X.; Chen, Z. J.; Xiao, L. X.; Qu, B.; Gong, Q. H. *Appl. Phys. Express* **2011**, *4* (8). doi: 10.1143/APEX.4.082105
 - (28) Nishikitani, Y.; Inokuchi, N.; Nishide, H.; Uchida, S.; Shibamura, T.; Nishimura, S. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (26), 13976. doi: 10.1021/acs.jpcc.6b04413
 - (29) Wei, M. Y.; Gui, G.; Chung, Y. H.; Xiao, L. X.; Qu, B.; Chen, Z. *J. Phys. Status Solidi B* **2015**, *252* (8), 1711. doi: 10.1039/C6CP07092B
 - (30) Zhu, H. N.; Xu, Z.; Zhang, F. J.; Zhao, S. L.; Wang, Z. B.; Song, D. D. *Synth. Met.* **2009**, *159* (23–24), 2458. doi: 10.1016/j.synthmet.2009.08.008
 - (31) He, S. J.; Wang, D. K.; Jiang, N.; Tse, J. S.; Lu, Z. H. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (4), 649. doi: 10.1002/adma.201504287
 - (32) Granlund, T.; Pettersson, L. A. A.; Anderson, M. R.; Inganas, O. *J. Appl. Phys.* **1997**, *81* (12), 8097. doi: 10.1063/1.365418
 - (33) Cao, H.; Gao, X. C.; Huang, C. H. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *161* (3–4), 443. doi: 10.1016/S0169-4332(00)00313-5
 - (34) Wang, Y. M.; Teng, F.; Xu, Z.; Hou, Y. B.; Wang, Y. S.; Xu, X. R. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41* (5), 1020. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2004.11.026
 - (35) Li, J. M.; Xu, Z.; Zhang, F. J.; Zhao, S. L.; Song, D. D.; Zhu, H. N.; Song, J. L.; Wang, Y. S.; Xu, X. R. *Solid-State Electron.* **2010**, *54* (4), 349. doi: 10.1016/j.sse.2009.12.029
 - (36) Matsumoto, N.; Nishiyama, M.; Adachi, C. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (20), 7735. doi: 10.1021/jp800443r
 - (37) Li, G. J.; Fleetham, T.; Li, J. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (18), 2931. doi: 10.1002/adma.201305507
 - (38) Kalinowski, J.; Cocchi, M.; Virgili, D.; Fattori, V.; Williams, J. A. G. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (22), 4000. doi: 10.1002/adma.200700655
 - (39) Fleetham, T.; Ecton, J.; Wang, Z.; Bakken, N.; Li, J. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (18), 2573. doi: 10.1002/adma.201204602
 - (40) Stampor, W. *Chem. Phys.* **2000**, *256* (3), 351. doi: 10.1016/S0301-0104(00)00123-3