

基于超薄发光层及双极性混合间隔层的白光有机发光器件研究

俞浩健 姚方男 代旭东 曹进 田哲圭

White organic light emitting devices based on ultrathin emitting layer and bipolar hybrid interlayer

Yu Hao-Jian Yao Fang-Nan Dai Xu-Dong Cao Jin Chulgyu Jhun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 017202 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181803

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.68.20181803>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2019/V68/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[电场和温度对聚合物空间电荷陷阱性能的影响](#)

Simulations of the effects of electric field and temperature on space charge traps in polymer
物理学报.2017, 66(8): 087201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.087201>

[杂质离子对有机共轭聚合物中极化子动力学性质的影响](#)

Dynamics of polarons in organic conjugated polymers with impurity ions
物理学报.2016, 65(6): 067202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.067202>

[共轭聚合物中均匀无序对极化子输运动力学的影响](#)

Effects of uniform disorder on polaron dynamics in conjugated polymers
物理学报.2015, 64(6): 067201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067201>

[基于电子顺磁共振的 ZnTPP 激发态及其 TEMPO 各向异性的研究](#)

Study on the excited states of zinc porphyrinogen and anisotropy of 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidinoxy by the technology of electron paramagnetic resonance
物理学报.2014, 63(9): 097201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.097201>

[功能层厚度对叠层有机电致发光器件出光性能影响的数值研究](#)

Influence of the functional layer thickness on the light output property of tandem organic light emitting diode: a numerical study
物理学报.2013, 62(24): 247201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.247201>

基于超薄发光层及双极性混合间隔层的白光有机发光器件研究*

俞浩健¹⁾ 姚方男²⁾ 代旭东¹⁾ 曹进^{1)†} 田哲圭¹⁾³⁾

1) (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)

2) (上海大学微电子研究与开发中心, 上海 200072)

3) (韩国湖西大学绿色能源与半导体工程学院, 韩国牙山 366-795)

(2018年10月5日收到; 2018年11月12日收到修改稿)

本文采用非掺杂超薄发光层及双极性混合间隔层结构, 获得了高效、光谱稳定的白光有机发光器件. 基于单载流子器件及单色蓝光有机发光器件的研究, 确定了双极性混合间隔层的最佳比例; 通过瞬态光致发光寿命研究, 验证了不同发光材料之间的能量传递过程; 得到的三波段和四波段白光有机发光器件的最高效率分别为 52 cd/A (53.5 lm/W) 和 13.8 cd/A (13.6 lm/W), 最高外量子效率分别为 17.1% 和 11.2%. 由于发光层不同颜色之间依次的能量传递结构, 三波段白光有机发光器件的亮度从 465 到 15950 cd/m² 时, 色度坐标的变化 Δ CIE 仅为 (0.005, 0.001); 四波段白光有机发光器件的亮度从 5077 到 14390 cd/m² 时, 色度坐标的变化 Δ CIE 为 (0.023, 0.012).

关键词: 白光有机发光器件, 非掺杂, 双极性混合间隔层, 超薄发光层

PACS: 72.80.Le, 78.60.Fi, 85.60.Jb

DOI: 10.7498/aps.68.20181803

1 引言

有机电致发光二极管 (OLED) 将成为下一代平板显示器和照明的重要技术^[1,2], 因为它具有效率高、重量轻、寿命长、可卷曲等诸多优点^[3-7]. 由于磷光发光材料能够同时利用单线态和三线态激子的辐射发光, 因此磷光 OLEDs 的内量子效率可以达到 100%^[8-11].

制备白光 OLEDs (WOLEDs), 至少需要一个可以同时发出蓝光、绿光和红光的结构. 应用于照明领域时, 光源需具大于 80 的显色指数值 (color-rendering index, CRI) 以满足市场需求^[12]. 为了得到 WOLEDs, 可以将多种发光材料混合在同一个发光层中^[13-15], 也可以使用多个掺杂了不同发光材料的发光层^[16-20], 或者采用叠层结构^[21,22]. 主体材料的三线态能级需要比发光材料更高, 才

能保证能量从主体材料更有效地传递到发光材料^[23-28]. 目前, 制备发光层的一般方法是共蒸发技术, 但是共蒸发技术也带来了许多问题, 两种材料的蒸发速率很难控制到每次都相同, 这将导致掺杂浓度的改变, 降低器件制备的可重复性, 提高成本, 不利于商业化.

自从 Tsuji 等^[29] 第一次制备出非掺杂 WOLEDs 以来, 由于其简单的制备过程、良好的可重复性以及较低的成本, 获得了广泛的关注^[30-35]. Lee 等^[30] 将黄色磷光发光层插入到两个蓝色磷光发光层中间, 获得了两波段的 WOLEDs. 虽然在 1000 cd/m² 时功率效率达到了 35 lm/W, 但是两波段的白光并不适合用于照明和显示. Liu 等^[36,37] 使用蓝色荧光材料和其他颜色的磷光材料制备了混合 WOLEDs, 获得了较高的性能和较长的器件寿命. Xue 等^[35] 采用非掺杂的结构制备了三波段和四波段的 WOLEDs, 他们将超薄的发

* 国家重点研发计划 (批准号: No.2017YFB0404503) 和上海大学“高端外国专家项目”资助的课题.

† 通信作者. E-mail: cj2007@shu.edu.cn

光层制备到空穴传输层和电子传输层中来实现白光, 在1000 cd/m²的亮度时, 三波段和四波段的WOLEDs的功率效率分别达到了29和19 lm/W. 此外, 由于双极性主体材料有利于载流子的注入, 并且能够控制发光层中电子和空穴的平衡, 从而提高磷光OLEDs的性能^[38-41]; Sun等^[42,43]将磷光材料掺入到双极性主体材料中, 减少了激子的淬灭. 然而, 合成满足蓝色磷光所有要求的双极性主体材料是非常困难的^[44]. 研究证明, 将空穴传输材料和电子传输材料混合, 作为混合主体也有助于空穴和电子的注入^[44-47]. 目前, 基于空穴传输材料和电子传输材料混合主体的全磷光白光有机发光器件的研究还很少.

本文采用空穴传输材料和电子传输材料混合主体的双极性间隔层以及非掺杂的超薄磷光发光层(<1 nm)结构, 实现了高效的光谱稳定的WOLEDs, 其中双极性间隔层为4, 40, 400-tri (N-carbazolyl) triphenylamine (TCTA)与1, 3, 5-tri (m-pyrid-3-yl-phenyl) benzene (TmPyPB)按一定比例的混合. 利用双极性间隔层控制了超薄发光层间的能量传递, 同时降低了超薄发光层中激子的浓度, 减少了激子淬灭. 最终得到三波段和四波段WOLED的最高外量子效率分别为17.1%和11.2%. 三波段WOLED的亮度为465

到15950 cd/m²时, 色度坐标的变化 ΔCIE 仅为(0.005, 0.001). 四波段WOLED的最高显色指数为92.7, 当亮度为5077 cd/m²到14390 cd/m², 色度坐标变化 ΔCIE 为(0.023, 0.012).

2 材料与实验

图1是材料的化学结构和详细的能级图. PO-01从西安宝莱特购买, 其余材料通过西格玛购买获得. 为了降低工作电压, 将MoO₃掺杂到TCTA中作为P型空穴传输层, 提高了空穴的注入, 从而实现了高功率效率^[48,49]. 同时, 1 nm的LiF也被用来提高电子注入. 由于TCTA的电子迁移率很低, 只有10⁻⁸ cm²/Vs^[50], 而且TCTA和TmPyPB的最低占有分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能级相差0.3 eV, 电子很难从TmPyPB注入到TCTA. TmPyPB的最高占有分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)能级达到6.7 eV, 作为电子传输层的同时也起到了很好的空穴阻挡作用. 因此, TCTA和TmPyPB对激子起到了很好的限制作用. 由于TCTA (2.86 eV)和TmPyPB (2.8 eV)的三线态能级都高于这四种磷光材料, 因此激子可以高效地传递给发光材料而发光.

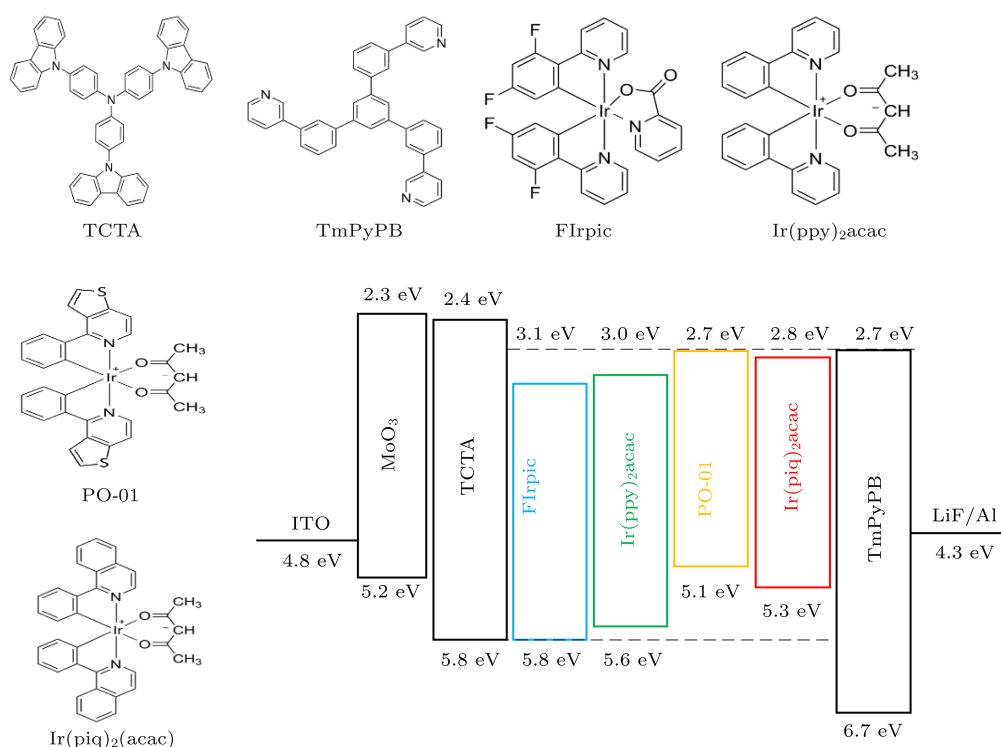


图1 化学结构及详细的能级图

Fig. 1. Chemical structures and detailed energy level diagram.

实验中选用的ITO厚度为150 nm, 方块电阻为 $10 \Omega/\text{sq}$. 进行实验前, 先将ITO玻璃依次用清洁剂、去离子水、丙酮、异丙醇洗净. 空穴传输层、电子阻挡层、发光层、间隔层、电子传输层、电子注入层、阴极都在约 10^{-4} Pa的环境下通过热蒸镀的方式制备. 一个石英振荡厚度监测仪被用于监测材料的厚度及沉积速率. 器件的发光面积为 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$. 电压和电流由一个可编程的源表(Keithley 2400)测得, 亮度由亮度计(LS110, Konica Minolta)测得, 光谱由分光光度计(Spectrascan PR670, Photo Research)测得, 光致发光光谱及激子寿命由稳态瞬态荧光光谱仪(FLS_920)测得.

3 结果与讨论

3.1 Only 器件

为了研究双极性混合材料的电学特性, 制备了一系列的单载流子器件, 器件结构如下.

单空穴型器件: ITO/MoO₃(5 nm)/TCTA:TmPyPB ($X\%$, 20 nm)/MoO₃(5 nm)/Al(120 nm).

单电子型器件: ITO/TPBi(20 nm)/TCTA:TmPyPB ($X\%$, 20 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm); 其中 $X = 0, 50, 80, 100$ 为TmPyPB的比例.

器件的空穴电流特性和电子电流特性如图2(a)所示. 不使用双极性混合材料时, 单空穴型器件(0%)的空穴电流明显大于单电子型器件(100%)的电子电流. 当TmPyPB的比例达到80%时, 单空穴型器件的空穴电流与单电子型器件的电子电流达到了平衡. 图2(b)所示分别为TCTA

薄膜、TmPyPB薄膜以及TCTA与TmPyPB混合形成的co-host薄膜的光致发光光谱. co-host薄膜并没有形成新的发射峰, 由此可见, 将TCTA与TmPyPB混合, 并不会形成激基复合物.

3.2 基于双极性混合材料的单色 OLEDs 研究

由单载流子我们确定了双极性混合材料的比例, 为了再次验证80% TmPyPB比例的双极性混合材料在磷光器件中的性能, 通过将双极性混合材料作为主体, 设计了基于不同比例的双极性混合材料的掺杂型蓝光 OLEDs. 器件结构为: ITO/MoO₃:TCTA (35 nm)/TCTA:TmPyPB:FIrpic (20 nm)/TmPyPB (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm), 其中FIrpic的掺杂浓度为9%, 双极性混合材料中TmPyPB的比例分别为50%, 80%和90%.

图3(a)为器件的电流密度-电压-亮度(J - V - L)特性曲线图, 插图为蓝光 OLEDs 的光谱, 最高峰位于470 nm. 随着双极性混合材料中TmPyPB比例的提高, 电流密度逐渐减小, 但是当TmPyPB的比例为80%时, 器件的亮度最高, 且起亮电压也最低, 大约为2.70 V, 与FIrpic(三线态能级约为2.64 eV)的三线态能级一致. 如图3(b)所示, 当TmPyPB的比例为80%时, 器件的外量子效率及功率效率更高, 最高的外量子效率和功率效率分别达到了19.5%和44.7 lm/W, 最高电流效率为43.2 cd/A. 详细的器件性能见表1.

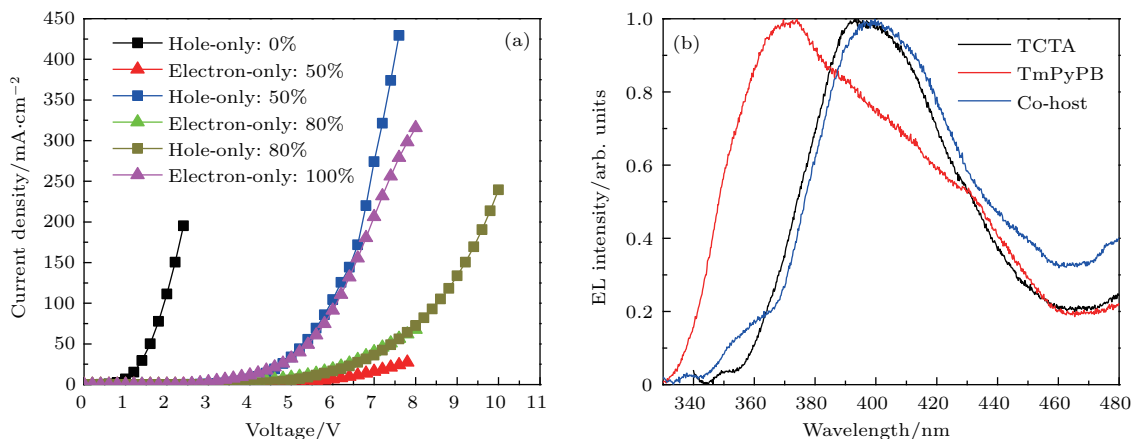


图2 (a) 单空穴型器件和单电子型器件的电压-电流密度曲线; (b) TCTA 薄膜, TmPyPB 薄膜及 TCTA:TmPyPB 混合形成的 co-host 薄膜的光致发光光谱图

Fig. 2. (a) J - V characteristics of hole only devices and electron only devices; (b) the photoluminescence spectra of TCTA film, TmPyPB film and the co-host film composed by TCTA:TmPyPB.

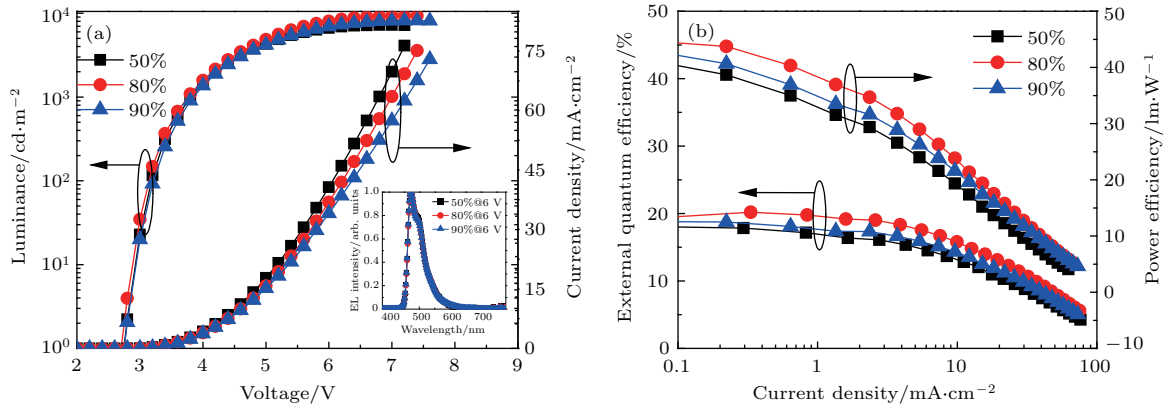


图3 用不同比例的双极性混合材料制备的蓝光 OLEDs 的电致发光性能 (a) 电流密度-电压-亮度特性; 插图为 6 V 时的光谱; (b) 外量子效率和功率效率-电流密度特性

Fig. 3. Electroluminescent characteristics of blue OLEDs with different proportion of co-host: (a) J - V - L characteristics; inset is the EL spectra at 6 V; (b) external quantum efficiency and power efficiency-current density characteristics.

表1 掺杂的蓝光 OLEDs 性能

Table 1. The characteristics of blue OLEDs.

双极性混合材料中 TmPyPB 的比例	V_{on}/V^a	CE/ $cd \cdot A^{-1}$		PE/ $lm \cdot W^{-1}$		EQE/%	
		Max ^b	1000 ^c	Max ^b	1000 ^c	Max ^b	1000 ^c
50%	2.74	39.8	35.5	40.7	29.4	18.0	16.1
80%	2.70	43.2	42.0	44.7	34.7	19.5	19.0
90%	2.76	41.4	38.2	42.2	31.6	18.8	17.3

^a 亮度为 1 cd/m^2 时的电压; ^b 最高的效率; ^c 当亮度为 1000 cd/m^2 时的效率.

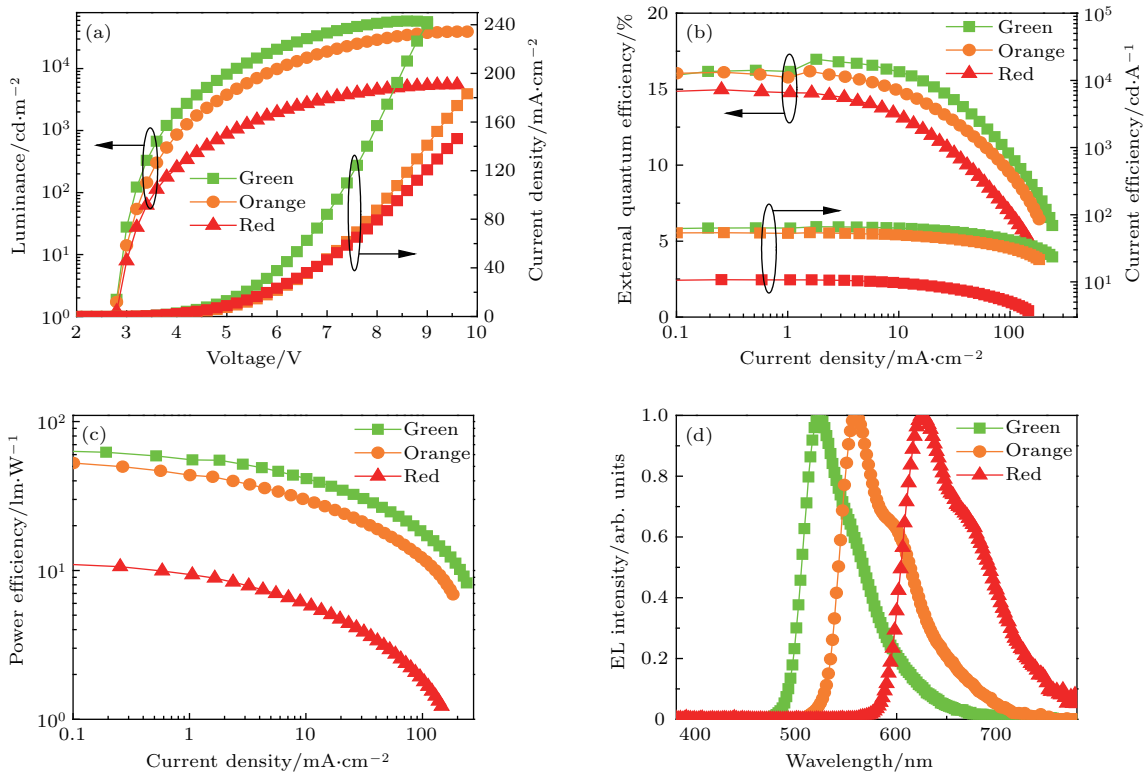


图4 绿光、橙光及红光 OLEDs 的电致发光性能 (a) 电流密度-电压-亮度特性; (b) 外量子效率和电流效率-电流密度特性; (c) 功率效率-电流密度特性; (d) 6 V 时的光谱

Fig. 4. Electroluminescent characteristics of green, orange and red OLEDs: (a) J - V - L characteristics; (b) external quantum efficiency and current efficiency-current density characteristics; (c) power efficiency-current density characteristics; (d) EL spectra at 6 V.

由于TCTA和TmPyPB的三线态能级分别为2.8和2.75 eV, 与FIrpic的三线态能级接近, 因此它们的混合物比较适合作为FIrpic的主体材料. Ir(ppy)₂acac, PO-01和Ir(piq)₂(acac)的三线态能级较低, 分别为2.4, 2.2和2 eV, 与TCTA和TmPyPB的三线态能级有较大的差距. 为了确认双极性混合材料也适合作为Ir(ppy)₂acac, PO-01和Ir(piq)₂(acac)的主体材料, 将这三种发光材料掺入到双极性混合材料中, 器件结构为ITO/MoO₃:TCTA(35 nm)/TCTA:TmPyPB: Ir(ppy)₂acac or PO-01 or Ir(piq)₂(acac) (20 nm)/TmPyPB(40 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm). 其中双极性混合材料中TmPyPB的比例为80%, 发光材料的掺杂浓度为9%.

如图4(a)—图4(c)所示, 随着发光材料的三线态能级的降低, 器件的亮度、电流和电流效率都降低了, 起亮电压则逐渐升高. 掺杂Ir(ppy)₂acac, PO-01或Ir(piq)₂(acac)的器件的起亮电压分别为2.76, 2.77和2.78 V, 最大电流效率分别为62.6, 53.8和10.6 cd/A, 最大功率效率分别为63.0, 52.9和10.9 lm/W. 虽然掺杂红色磷光材料的器件的亮度、电流效率和功率效率相较于掺杂绿色磷光材料和橙色磷光材料的器件有大幅下降, 起亮电压也更高了, 但是其外量子效率与掺杂FIrpic的器件的外量子效率相当. 掺杂Ir(ppy)₂acac, PO-01和Ir(piq)₂(acac)的器件的最高外量子效率分别为16.9%, 16.1%和15.0%. 因此, 双极性混合材料也可以作为Ir(ppy)₂acac, PO-01和Ir(piq)₂(acac)的主体材料. 图4(d)所示为Ir(ppy)₂acac, PO-01和Ir(piq)₂(acac)的光谱图, 最高峰分别位于520, 560和620 nm.

3.3 基于双极性混合材料与超薄发光层的WOLEDs研究

采用非掺杂的方式制备超薄发光层有助于简化工艺、降低成本、提高器件制备的可重复性. 首先, 将FIrpic, Ir(ppy)₂acac和PO-01作为超薄发光层(<1 nm), 双极性混合材料作为间隔层, 制备了三波段的WOLED. 器件结构为ITO/MoO₃:TCTA (2 : 3, 35 nm)/ TCTA (20 nm)/FIrpic(0.4 nm)/TCTA : TmPyPB(3 nm)/Ir(ppy)₂acac (0.06 nm)/ TCTA : TmPyPB (3 nm)/PO-01 (0.13 nm)/TmPyPB(40 nm)/ LiF (1 nm)/ Al (120 nm), 其中双极性混合材料中TmPyPB的比

例为80%. 根据前期的研究, 增加两种发光材料之间的间隔层厚度可以改变发光材料间能量传递的大小: 随着间隔层厚度的增加, 能量传递逐渐降低^[51]. 超薄发光层的厚度也对器件的性能有影响, 增加某一种发光层的厚度不仅能增强其自身的发光强度, 还会增强其与波长较短的发光材料间的能量传递, 提高波长较短的发光材料的发光强度^[51]. 经过优化, 最终确定了超薄发光层及双极性混合间隔层的厚度.

图5(a)和图5(b)分别为三波段WOLED的亮度、电流密度、外量子效率及功率效率特性曲线图. 三波段WOLED的起亮电压为2.75 V, 最大外量子效率和功率效率分别为17.1%及53.5 lm/W, 最大电流效率为52 cd/A. 详细的器件性能见表2. 图5(c)所示为三波段WOLED在不同电压下的电致发光光谱图. 光谱非常稳定, 在亮度为465, 5758, 10650及15950 cd/m²时(分别对应于3.5, 5, 6及7 V的操作电压), CIE色度坐标分别为(0.340, 0.476), (0.336, 0.476), (0.335, 0.476)及(0.339, 0.477), 色度坐标的变化 Δ CIE仅为(0.005, 0.001), 对应的CRI为53.3, 54.2, 54.2及54.3.

由于三波段白光的显色指数太低, 为了获得能满足照明要求的白光(CRI>80), 在三波段的基础上增加了红光材料Ir(piq)₂(acac). 器件结构为ITO/MoO₃:TCTA (2 : 3, 35 nm)/TCTA (17 nm) /FIrpic (0.4 nm)/TCTA: TmPyPB (3 nm)/ Ir(ppy)₂acac (0.06 nm)/TCTA : TmPyPB (3 nm)/PO-01(0.13 nm)/TCTA : TmPyPB(3 nm)/Ir(piq)₂(acac) (0.13 nm)/ TmPyPB (40 nm)/ LiF (1 nm)/Al (120 nm), 其中双极性混合材料中TmPyPB的比例为80%.

图5(a)和图5(b)所示分别为四波段WOLED的亮度、电流密度、外量子效率及功率效率. 四波段WOLED的起亮电压为2.89 V, 最大外量子效率和功率效率分别为11.2%及13.6 lm/W, 最大电流效率为14.8 cd/A. 详细的器件性能见表2. 图5(d)所示为四波段WOLED在不同电压下的电致发光光谱图. 在亮度为884, 5077, 10070及14390 cd/m²时(分别对应于4.5, 6, 7及8 V的操作电压), CIE色度坐标分别为(0.524, 0.421), (0.472, 0.442), (0.453, 0.450)及(0.449, 0.454), 对应的CRI为92.7, 89.9, 88.5及88.5. 当亮度为5077到14390 cd/m²时, 器件的光谱的稳定性较好, CIE色度坐标变化为

($\Delta 0.023$, $\Delta 0.012$), 这是由于各发光材料之间存在稳定的能量传递, 并且 CRI 也保持在 88 以上, 可以提供较好的照明效果. 在低压时 ($< 6\text{ V}$) 光谱稳定性并不佳, 但是当亮度为 884 cd/m^2 时 CRI 非常

高, 随着电压的升高红光的强度降低了, 这可能是由于随着电压的升高, FIrpic 附近产生了更多的激子, 或者是由于来自 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ 的发光已经饱和和 [52].

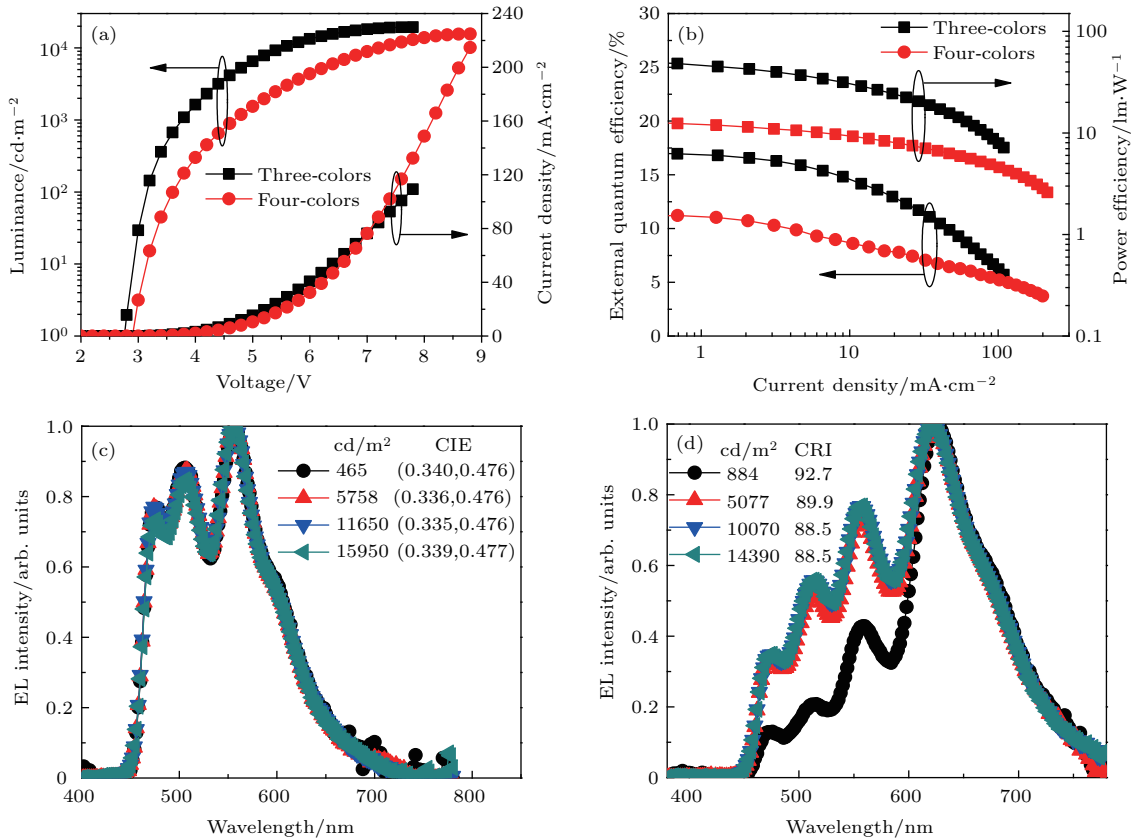


图 5 (a) WOLEDs 的电流密度-电压-亮度特性; (b) WOLEDs 的外量子效率和功率效率-电流密度特性; (c) 三波段 WOLEDs 在不同电压下的光谱; (d) 四波段 WOLEDs 在不同电压下的光谱
 Fig. 5. (a) J - V - L characteristics of WOLEDs; (b) external quantum efficiency and power efficiency-current density characteristics of WOLEDs; (c) EL spectra of three-colors WOLED at different voltages; (d) EL spectra of four-colors WOLED at different voltages.

表 2 WOLEDs 性能
 Table 2. The characteristics of WOLEDs.

WOLEDs	V_{on}/V^a	CE/ $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$		PE/ $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$		EQE/%	
		Max ^b	1000 ^c	Max ^b	1000 ^c	Max ^b	1000 ^c
三波段	2.75	52.0	51.6	53.5	42.6	17.1	16.6
四波段	2.89	14.9	14.8	13.6	10.0	11.2	9.1

^a 亮度为 1 cd/m^2 时的电压; ^b 最高的效率; ^c 当亮度为 1000 cd/m^2 时的效率.

另外, 在四波段器件结构中, 通过将双极性间隔层改为 TCTA 间隔层, 研究了单 TCTA 材料与双极性材料对器件性能的差异, 器件结构为 $\text{ITO}/\text{MoO}_3 : \text{TCTA}(2 : 3, 35\text{ nm})/\text{TCTA}(17\text{ nm})/\text{FIrpic}(0.4\text{ nm})/\text{TCTA}(3\text{ nm})/\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{acac}(0.06\text{ nm})/\text{TCTA}(3\text{ nm})/\text{PO-01}(0.13\text{ nm})/\text{TCTA}(3\text{ nm})/\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})(0.13\text{ nm})/\text{TmPyPB}(40\text{ nm})/\text{LiF}$

$(1\text{ nm})/\text{Al}(120\text{ nm})$. 如图 6 所示, TCTA 作为间隔层的四波段 WOLEDs 的最大电流效率和最大功率效率分别为 11.5 cd/A 和 12.7 lm/W , 均低于双极性材料作为间隔层的四波段 WOLEDs. 图 6(d) 所示为 6 V 时的光谱对比图, TCTA 作为间隔层的四波段 WOLEDs 器件仅红光较强, 其他发光材料几乎不能发光, CRI 仅 51.8. 这说明激子都分布在

TCTA 与 TmPyPB 的界面处, 且各发光材料间的能量传递很弱. 以 TCTA 作为间隔层及以双极性材料作为间隔层的器件的详细性能对比见表 3. 由此可见, 在非掺杂超薄发光层的 WOLEDs 中引进双极性混合材料, 可以有效地提高器件性能和 CRI.

稳定的光谱是因为各发光材料之间稳定的能量传递 [35], 据报道, 激子的寿命会随着能量转移的出现而发生改变 [9,53]. 如图 7 (a) 所示, 将 FIrpic 薄膜插入双极性混合材料中, 测得非掺杂蓝光薄膜 FIrpic (470 nm) 的瞬态光致发光寿命为 0.95 μs (τ_1), 然后将 FIrpic 及 Ir(pppy)₂acac 薄膜同时插入

双极性混合材料中, 距离为 3 nm, FIrpic 的瞬态光致发光寿命降低为 0.60 μs (τ_2). 根据公式 [54]

$$\eta_{ET} = 1 - \tau_2/\tau_1, \quad (1)$$

从施主到受主的能量转移率 η_{ET} 为 36.8%, 这证明了 FIrpic 与 Ir(pppy)₂acac 之间存在能量传递. 同时, 分别测得非掺杂的绿光薄膜 Ir(pppy)₂acac (520 nm) 和橙光薄膜 PO-01 (560 nm) 的瞬态光致发光寿命分别为 0.96 和 0.51 μs . 然后将 Ir(pppy)₂acac 及 PO-01 薄膜同时插入双极性混合材料中, 距离为 3 nm, Ir(pppy)₂acac 的瞬态光致发光寿命降低为 0.62 μs ,

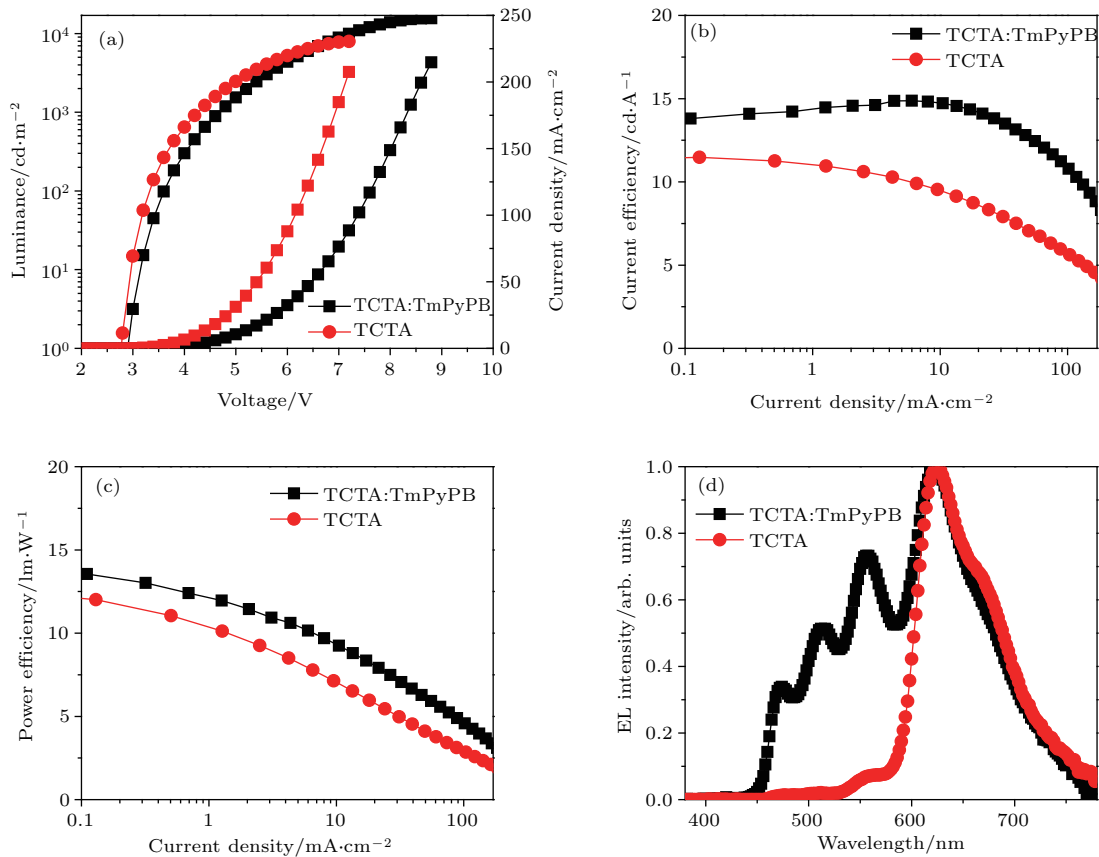


图 6 TCTA 作为间隔层与 TCTA : TmPyPB 作为间隔层的四波段 WOLEDs 的电致发光性能 (a) 电流密度 -电压 -亮度特性; (b) 电流效率 -电流密度特性; (c) 功率效率 -电流密度特性; (d) 电压为 6 V 时的光谱

Fig. 6. Electroluminescent characteristics of four-colors WOLEDs with TCTA interlayer and TCTA: TmPyPB interlayer: (a) J - V - L characteristics; (b) current efficiency-current density characteristics of WOLEDs; (c) power efficiency-current density characteristics; (d) EL spectra at 6 V.

表 3 四波段 WOLEDs 下 TCTA 主体和双极性主体器件的性能

Table 3. The characteristics of four-colors WOLEDs with TCTA interlayer and TCTA: TmPyPB interlayer.

WOLEDs	V_{on}/V^a	CE/ $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$		PE/ $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$		CRI	
		Max ^b	1000 ^c	Max ^b	1000 ^c	@5 V	@6 V
TCTA 间隔层	2.8	11.5	9.41	12.7	6.92	33.6	51.8
双极性间隔层	2.89	14.9	14.8	13.6	10.0	91.8	89.9

^a 亮度为 1 cd/m^2 时的电压; ^b 最高的效率; ^c 当亮度为 1000 cd/m^2 时的效率.

其能量转移率 $\eta_{ET} = 1 - 0.62/0.96 = 35.4\%$; 也将 PO-01 及 Ir(ppy)₂acac 薄膜同时插入双极性混合材料中, 距离为 3 nm, PO-01 的瞬态光致发光寿命降低为 0.22 μ s, 其能量转移率 $\eta_{ET} = 1 - 0.22/0.51 = 56.9\%$. 由此可见, Ir(ppy)₂acac 与 PO-01 之间以及 PO-01 与 Ir(piq)₂(acac) 之间也存在能量传递. 图 7 (b) 所示为四波段 WOLED 的能量传递和发光原理图. 另外, 由于双极性混合材料及非掺杂超薄发光层的使用降低了发光层中激子的浓度, 减少了三线态-三线态淬灭, 提高了光谱的稳定性 [51].

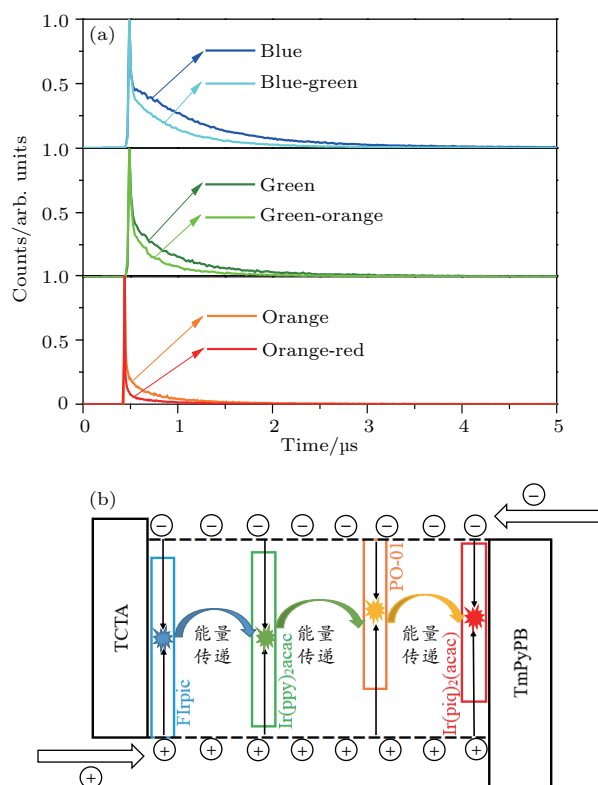


图 7 (a) 蓝光薄膜及蓝绿薄膜的瞬态光致发光寿命、绿光薄膜及绿橙薄膜的瞬态光致发光寿命、橙光薄膜及橙红薄膜的瞬态光致发光寿命; (b) 能量传递及发光机理示意图

Fig. 7. (a) Transient PL lifetime of blue film and blue-green film, transient PL lifetime of green film and green-orange film and transient PL lifetime of orange film and orange-red film; (b) schematic diagrams of the energy transfer and emission mechanisms.

4 总结与展望

综上所述, 非掺杂超薄发光层及双极性混合间隔层结构, 获得了高效且光谱稳定的 WOLEDs, 并验证了不同发光材料之间能量传递的存在. 三波段和四波段 WOLED 的最高效率为 52 cd/A (53.5 lm/W) 和 13.8 cd/A (13.6 lm/W), 最高外量子效率分别为及 17.1% 和 11.2%. 从 465

到 15950 cd/m² 时, 三波段 WOLED 的色度坐标的变化 Δ CIE 仅为 (0.005, 0.001), 四波段 WOLED 的最高显色指数为 92.7. 此外, 磷光 OLED 的器件寿命通常表现不佳, 这是由于三线态-极化子湮灭 (triplet-polaron annihilation, TPA) 形成的陷阱造成的 [55]. 在我们的器件中, 由于采用了超薄发光层 (<1 nm) 和双极性混合材料, 可以拓宽激子分布区并减少发光层中激子的浓度, 因此, TPA 将被减少 [55], 也有望改善 OLEDs 的器件寿命.

参考文献

- [1] Reineke S, Lindner F, Schwartz G, Seidler N, Walzer K, Lussem B, Leo K 2009 *Nature* **459** 234
- [2] D'Andrade B W, Forrest S R 2004 *Adv. Mater.* **16** 1585
- [3] Yang X L, Zhou G J, Wong W Y 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 8484
- [4] Fan C, Yang C L 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 6439
- [5] Sasabe H, Kido J 2013 *J. Mater. Chem.* **1** 1699
- [6] So F, Kondakov D 2010 *Adv. Mater.* **22** 3762
- [7] Wang Q, Ma D G 2010 *Chem. Soc. Rev.* **39** 2387
- [8] Wang Q, Ding J Q, Ma D G, Cheng Y X, Wang L X, Jing X B, Wang F S 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 84
- [9] D'Andrade B W, Holmes R J, Forrest S R 2004 *Adv. Mater.* **16** 624
- [10] Sun Y, Forrest S R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 263503
- [11] Wang Q, Ding J Q, Ma D G, Cheng Y X, Wang L X, Wang F S 2009 *Adv. Mater.* **21** 2397
- [12] D'Andrade B W, Thompson M E, Forrest S R 2002 *Adv. Mater.* **14** 147
- [13] Shih P I, Shu C F, Tung Y L, Chi Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 251110
- [14] Liu B Q, Wang L, Gao D Y, Xu M, Zhu X H, Zou J H, Lan L F, Ning H L, Peng J B, Cao Y 2015 *Mater. Horiz.* **2** 536
- [15] Liu B Q, Li X L, Tao H, Zou J H, Xu M, Wang L, Peng J B, Cao Y 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 7668
- [16] Sun Y R, Giebink N C, Kanno H, Ma B W, Thompson M E, Forrest S R 2006 *Nature* **440** 908
- [17] Tokito S, Iijima T, Tsuzuki T, Sato F 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2459
- [18] Liu B Q, Wang L, Gao D Y, Zou J H, Ning H L, Peng J B, Cao Y 2016 *Light: Science & Applications* **5** e16137
- [19] Liu B Q, Nie H, Zhou X B, Hu S B, Luo D X, Gao D Y, Zou J H, Xu M, Wang L, Zhao Z J, Qin A J, Peng J B, Ning H L, Cao Y, Tang B Z 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 776
- [20] Liu B Q, Wang L, Xu M, Tao H, Zou J H, Gao D Y, Lan L F, Ning H L, Peng J B, Cao Y 2014 *Sci. Rep.* **4** 7198
- [21] Ding L, Sun Y Q, Chen H, Zu F S, Wang Z K, Liao L S 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 10403
- [22] Liu B Q, Wang L, Tao H, Xu M, Zou J H, Ning H L, Peng J B, Cao Y 2017 *Sci. Bull.* **62** 1193
- [23] Lee C W, Lee J Y 2013 *Adv. Mater.* **25** 596

- [24] Holmes R J, Forrest S R, Tung Y J, Kwong R C, Brown J J, Garon S, Thompson M E 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2422
- [25] Yeh S J, Wu M F, Chen C T, Song Y H, Chi Y, Ho M H, Hsu S F, Chen C H 2005 *Adv. Mater.* **17** 285
- [26] Tokito S, Iijima T, Suzuri Y, Kita H, Tsuzuki T, Sato F 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 569
- [27] Brunner K, Dijken A, Borner H, Bastiaanesen J J A M, Kiggen N M M, Langeveld B M W 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 6035
- [28] Thoms T, Okada S, Chen J P, Furugori M 2003 *Thin Solid Films* **436** 264
- [29] Tsuji T, Naka S, Okada H, Onnagawa H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3329
- [30] Lee M T, Chu M T, Lin J S, Tseng M R 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 442003
- [31] Yin Y M, Yu J, Cao H T, Zhang L T, Sun H Z, Xie W F 2014 *Sci. Rep.* **4** 6754
- [32] Zhao Y B, Chen J S, Ma D G 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 965
- [33] Luo D X, Xiao Y, Hao M M, Zhao Y, Yang Y B, Gao Y, Liu B Q 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 061105
- [34] Luo D X, Li X L, Zhao Y, Gao Y, Liu B Q 2017 *ACS Photon.* **4** 1566
- [35] Xue K W, Sheng R, Duan Y, Chen P, Chen B Y, Wang X, Duan Y H, Zhao Y 2015 *Org. Electron.* **26** 451
- [36] Liu B Q, Nie H, Lin G W, Hu S B, Gao D Y, Zou J H, Xu M, Wang L, Zhao Z J, Ning H L, Peng J B, Cao Y, Tang B Z 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 34162
- [37] Liu B Q, Tao H, Wang L, Gao D Y, Liu W C, Zou J H, Xu M, Ning H L, Peng J B, Cao Y 2016 *Nano Energy* **26** 26
- [38] Su S J, Gonmori E, Sasabe H, Kido J 2008 *Adv. Mater.* **20** 4189
- [39] Ding J Q, Wang Q, Zhao L, Ma D G, Wang L X, Jing X B, Wang F S 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 8126
- [40] Su S J, Sasabe H, Takeda T, Kido J 2008 *Chem. Mater.* **20** 1691
- [41] Cai X Y, Padmaperuma A B, Sapochak L S, Vecchi P A, Burrows P E 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 083308
- [42] Sun N, Wang Q, Zhao Y B, Chen Y H, Yang D Z, Zhao F C, Chen J S, Ma D G 2014 *Adv. Mater.* **26** 1617
- [43] Sun N, Wang Q, Zhao Y B, Yang D Z, Zhao F C, Chen J S, Ma D G 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 7494
- [44] Marina E K, Thomas D P, Ralph H Y, David J G, Denis Y K, Christopher T B, Joseph C D, Jerome R L, Kevin P K 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 094501
- [45] Lee J, Lee J I, Lee J Y, Chu H Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 253304
- [46] Chen Y H, Chen J S, Zhao Y B, Ma D G 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 213301
- [47] Chen P, Chen B Y, Zuo L M, Duan Y, Han G G, Sheng R, Xue K W, Zhao Y 2016 *Org. Electron.* **31** 136
- [48] Xie G H, Meng Y L, Wu F M, Tao C, Zhang D D, Liu M J, Xue Q, Chen W, Zhao Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 093305
- [49] Jeon S O, Yook K S, Joo C W, Lee J Y 2010 *Org. Electron.* **11** 881
- [50] Kang J W, Lee S H, Park H D, Jeong W I, Yoo K M, Park Y S, Kim J J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 223508
- [51] Yu H J, Dai X D, Yao F N, Wei X, Cao J, Jhun C 2018 *Sci. Rep.* **8** 6068
- [52] Schwartz G, Pfeiffer M, Reineke S, Walzer K, Leo K 2007 *Adv. Mater.* **19** 3672
- [53] Zhao Y B, Zhu L P, Chen J S, Ma D G 2012 *Org. Electron.* **13** 1340
- [54] Zhu L P, Zhao Y B, Zhang H M, Chen J S, Ma D G 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 244512
- [55] Zhang Y F, Lee J, Forrest S R 2014 *Nat. Commun.* **5** 5008

White organic light emitting devices based on ultrathin emitting layer and bipolar hybrid interlayer*

Yu Hao-Jian¹⁾ Yao Fang-Nan²⁾ Dai Xu-Dong¹⁾ Cao Jin^{1)†} Chulgyu Jhun¹⁾³⁾

1) (*Key Laboratory of Advanced Display and System Applications, Ministry of Education, Shanghai University, Shanghai 200072, China*)

2) (*Science and Technology Research Academy, Shanghai University, Shanghai 200072, China*)

3) (*School of Green Energy & Semiconductor Eng., Hoseo University, Asan City, Chungnam, 336-795, South Korea*)

(Received 5 October 2018; revised manuscript received 12 November 2018)

Abstract

In this paper, efficient phosphorescent white organic light-emitting diodes (WOLEDs) with stable spectra are fabricated based on doping-free ultrathin emissive layers and mixed bipolar interlayers. To achieve WOLEDs, at least three kinds of light-emitting layers, i.e. blue, green and red, are needed. The traditional method to fabricate emissive layers is by co-evaporation, which can improve electroluminescent efficiency. However, the co-evaporation rate and dopant concentration are difficult to control, which leads to a bad reproducibility and thus goes against commercialization. In order to simplify the structures of WOLEDs and improve repeatability, several doping-free ultrathin emissive layers are used in this paper with 3 nm mixed bipolar interlayers separating them. The optimal ratio of bipolar hybrid material is determined by hole-only device, electron-only device and blue phosphorescent OLED. In addition, green, orange and red monochromatic OLED have also been fabricated separately, which are used to prove that mixed bipolar material is also suitable for the three phosphorescent emitting material. The WOLED with TCTA interlayers is fabricated to confirm that mixed bipolar material is beneficial to the characteristics of WOLEDs. The energy transfer process between different emitting materials is verified by studying the transient photoluminescence lifetime. The maximum efficiency of three-color and four-color doping-free WOLED are 52 cd/A (53.5 lm/W) and 13.8 cd/A (13.6 lm/W), respectively, and the maximum external quantum efficiency of three-color and four-color doping-free WOLED are 17.1% and 11.2%, respectively. Due to the sequential energy transfer structure between different emitting layers, the Commission Internationale de L'Eclairage coordinates shows a very slight variation of (0.005, 0.001) from 465 cd/m² to 15950 cd/m² for three-color WOLED. The Commission Internationale de L'Eclairage coordinates shows a variation of (0.023, 0.012) from 5077 cd/m² to 14390 cd/m² for four-color WOLED. The four-color WOLED shows a maximum color rendering index of 92.7 at 884 cd/m², and it reaches 88.5 at 14390 cd/m². In addition, the lifetime of phosphorescent OLED is usually poor due to the trap formed by triplet-polaron annihilation. The exciton distribution can be broadened and the exciton concentration can be reduced by using ultrathin light emitting layers (< 1 nm) and mixed bipolar interlayers. Therefore, triplet-polaron annihilation will be reduced, and the lifetime of OLEDs will be improved.

Keywords: white organic light-emitting diodes, doping-free, bipolar hybrid interlayer, ultrathin emitting layer

PACS: 72.80.Le, 78.60.Fi, 85.60.Jb

DOI: 10.7498/aps.68.20181803

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No.2017YFB0404503) and the High-end Foreign Expert Program of Shanghai University, China.

† Corresponding author. E-mail: cj2007@shu.edu.cn