

**低效率滚降、发光颜色稳定的磷光白色有机电致发光器件**

肖心明 朱龙山 关宇 华杰 王洪梅 董贺 汪津

**Highly efficient all-phosphorescent white organic light-emitting diodes with low efficiency roll-off and stable-color by managing triplet excitons in emissive layer**

Xiao Xin-Ming Zhu Long-Shan Guan Yu Hua Jie Wang Hong-Mei Dong He Wang Jin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 047202 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20191594

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191594>

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

---

**您可能感兴趣的其他文章**

**Articles you may be interested in**

利用银纳米立方增强效率的多层溶液加工白光有机发光二极管

Efficiency improvement in solution-processed multilayered phosphorescent white organic light emitting diodes by silica coated silver nanocubes

物理学报. 2020, 69(4): 047801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191526>

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

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

物理学报. 2019, 68(1): 017202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181803>

微腔效应对顶发射串联蓝光有机电致发光器件性能的影响

Study on the Effect of Microcavity Effect on the Performance of Top Emission Tandem Blue Organic Light Emitting Devices

物理学报. 优先发表 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191576>

基于激子阻挡层的高效率绿光钙钛矿电致发光二极管

High efficiency green perovskite light-emitting diodes based on exciton blocking layer

物理学报. 2020, 69(3): 038501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191263>

非周期微纳结构增强有机发光二极管光耦合输出的研究进展

Research progress of light out-coupling in organic light-emitting diodes with non-period micro/nanostructures

物理学报. 2018, 67(20): 207801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181209>

# 低效率滚降、发光颜色稳定的磷光白色有机电致发光器件\*

肖心明<sup>1)</sup> 朱龙山<sup>2)</sup> 关宇<sup>2)</sup> 华杰<sup>2)</sup> 王洪梅<sup>1)</sup> 董贺<sup>2)</sup> 汪津<sup>2)†</sup>

1) (吉林工程职业学院, 四平 136001)

2) (吉林师范大学信息技术学院, 功能材料物理与化学教育部重点实验室, 四平 136000)

(2019年10月21日收到; 2019年12月22日收到修改稿)

本文采用多发光层结构, 制备了高亮度下具有高发光效率, 同时在较宽亮度范围内发光颜色稳定的白色磷光有机电致发光器件(WOLED). 在对双发光层结构磷光 OLEDs 的发光机制和载流子传输过程进行系统研究的基础上, 将两种磷光 OLEDs 的发光层结构相结合, 获得的多发光层结构磷光 WOLED 最大电流效率和外量子效率分别为 34.6 cd/A 和 13.5%; 当亮度为 1000 cd/m<sup>2</sup> 时, 其电流效率和外量子效率分别为 33.9 cd/A 和 13.3%, 外量子效率滚降仅为 1.5%; 亮度从 1000 cd/m<sup>2</sup> 增至 10000 cd/m<sup>2</sup> 的过程中, 其 CIE 色度坐标从 (0.342, 0.403) 变化至 (0.326, 0.392), 变化量  $\Delta$ CIE 为 (0.016, 0.011).

**关键词:** 白色有机电致发光器件, 效率滚降, 颜色稳定性, 磷光

**PACS:** 72.80.Le, 78.60.Fi

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191594

## 1 引言

白色有机电致发光器件(WOLEDs)因其超薄、制造成本低、效率高、视角宽、响应速度快以及可柔性显示等优点, 成为最有应用前途的新一代平板显示和固态照明技术<sup>[1-6]</sup>. 由于磷光发光材料在常温下能同时利用电激发产生的单线态和三线态激子辐射发光, 理论上磷光 OLEDs 可实现接近 100% 的内量子效率<sup>[7-12]</sup>. 但是, 长寿命的三线态激子及其长距离的扩散引起的三线态-三线态湮灭(TTA)和三线态-极化子淬灭(TPQ)<sup>[13,14]</sup>, 导致磷光 WOLEDs 在高亮度下发光效率的滚降(roll-off)<sup>[15]</sup>. 为了抑制 TTA 和 TPQ 效应, 人们通过选择合适的主客体材料、平衡载流子注入和传输及扩展载流子复合区域等方法, 使磷光 WOLEDs 在高亮度下获得了较高的发光效率<sup>[9,16-20]</sup>. 此外, 由于多发光

层结构 WOLEDs 通常至少有两个发光层, 受载流子俘获、在电场诱导下有机材料迁移率的变化及载流子复合区移动等因素的影响, 易引起随器件内部电场变化的发光颜色漂移<sup>[21-23]</sup>.

为了达到节能环保的商业化应用目标, 在发光亮度超过 1000 cd/m<sup>2</sup> 时, WOLEDs 在具有高发光效率的同时还应具有高的发光颜色稳定性<sup>[9,22]</sup>. Liu 等<sup>[24]</sup>报道的单发光层结构磷光 WOLED 在亮度为 1000 cd/m<sup>2</sup> 时电流效率为 43.6 cd/A; 亮度从 1000 cd/m<sup>2</sup> 增至 12000 cd/m<sup>2</sup>, 其 CIE 色度坐标变化量  $\Delta$ CIE 为 (0.020, 0.005). Yang 等<sup>[25]</sup>制备了以激基复合物为主体的多发光层结构磷光 WOLED, 其亮度为 1000 cd/m<sup>2</sup> 时的电流效率为 44.5 cd/A; 亮度从 1000 cd/m<sup>2</sup> 增至 15000 cd/m<sup>2</sup>, 其 CIE 色度坐标变化量  $\Delta$ CIE 为 (0.006, 0.010), 上述两种磷光 WOLED 的发光层均采用三种材料掺杂的结构, 制备工艺复杂. 此外, 俞浩健等<sup>[26]</sup>制

\* 国家自然科学基金(批准号: 11774134)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jwang@jlnu.edu.cn

备了基于超薄发光层及双极性混合间隔层的四波段磷光 WOLED, 在亮度为 1000 cd/m<sup>2</sup> 时器件的电流效率为 14.8 cd/A; 亮度从 465 cd/m<sup>2</sup> 增至 15950 cd/m<sup>2</sup>, 其 CIE 色度坐标变化量  $\Delta$ CIE 为 (0.023, 0.012).

本文采用蓝色磷光材料 Bis (3, 5-difluoro-2-(2-pyridyl) phenyl- (2-carboxypyridyl) iridium (III) (Firpic) 和橙色磷光材料 Iridium (III) bis (4-(4-tert-butylphenyl)thieno[3,2-c]pyridinato-N,C2') acetylacetonate (PO-01-TB) 分别作为发光客体, 分别以空穴传输材料 1, 3-Bis (carbazol-9-yl) benzene (mCP) 和电子传输材料 1, 3, 5-Tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl] benzene (TmPyPB) 作为发光层主体, 研究了双发光层结构磷光 OLEDs 的发光机制和载流子传输过程. 在此基础上制备了蓝色/橙色互补色发光的多发光层结构磷光 WOLED. 该器件同时实现了高亮度下的高发光效率和较宽亮度范围内稳定的白光发射, 并且制备工艺相对简单. 器件的最大电流效率和外量子效率分别为 34.6 cd/A 和 13.5%; 亮度为 1000 cd/m<sup>2</sup> 时, 其电流效率和外量子效率分别为 33.9 和 13.3%, 外量子效率滚降仅为 1.5%; 亮度从 1000 cd/m<sup>2</sup> 增至 10000 cd/m<sup>2</sup>, 其 CIE 色度坐标变化量  $\Delta$ CIE 为 (0.016, 0.011).

## 2 实验部分

图 1 为器件中所使用材料的能级图及 Firpic 和 PO-01-TB 的化学结构. PO-01-TB 和 Liq 购自西安宝莱特光电科技公司, 其余有机材料及涂覆有 ITO 的玻璃基底从台湾激光科技公司购买. 有机材料的最低未占有分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 和最高占有分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 能级以及三线态能量 ( $E_T$ ) 均从已发表的文献中获得. 所有 OLEDs 均采用方块电阻约为 15  $\Omega$ /sq 的 ITO 作为阳极, 4, 4', 4''-Tris (N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino) triphenylamine (m-MTDATA) 和 N, N'-Bis (naphthalen-1-yl)-N, N'-bis(phenyl)-benzidine (NPB) 分别作为空穴注入层和空穴传输层, 非掺杂的 mCP 作为激子阻挡层, TmPyPB 兼作电子传输层和空穴阻挡层, 8-Hydroxyquinolinolato-lithium (Liq)/Al 为复合阴极.

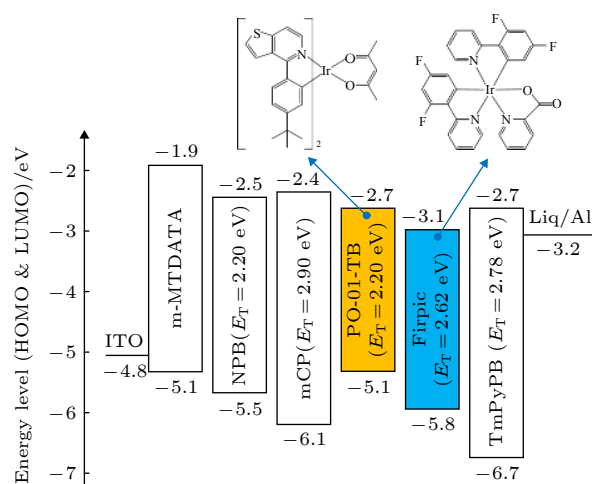


图 1 器件中所使用材料的能级示意图及 Firpic 和 PO-01-TB 的化学结构

Fig. 1. Energy level diagram of materials used in the devices, and the chemical structures of Firpic and PO-01-TB.

所有已刻蚀的 ITO 玻璃基底经由丙酮、乙醇和去离子水依次循环清洗、超声三次, 每次超声时间为 10 min, 然后用高速 N<sub>2</sub> 吹干基底表面, 最后在温度 120 °C 恒温真空干燥箱中干燥 30 min. 将预处理后的基底移入多源有机分子气相沉积系统的腔室内. 样品室内的真空度优于  $4 \times 10^{-4}$  Pa. 各有机功能层依次蒸镀在 ITO 基底之上, 蒸镀速率为 0.1—0.2 nm/s (Liq 的蒸镀速率为 0.02 nm/s), 之后覆盖掩膜版并蒸镀阴极 Al (~0.5 nm/s). 样品制备过程中, 采用 FTM-V 型石英晶体膜厚监测仪对薄膜厚度进行在线监测. ITO 层与阴极 Al 交叉覆盖形成的发光单元面积为 4 mm<sup>2</sup>. 器件的光电性能采用由电压电流源 (Keithley 2400) 和光谱扫描光度计 (PR655) 所构成的测试系统进行测量. 外量子效率 (EQE) 采用 Tanaka 等<sup>[27]</sup> 提出的方法由电流密度、发光亮度和电致发光光谱计算得出. 有机薄膜的吸收光谱和光致发光光谱 (PL) 分别采用紫外-可见分光光度计 (UV 1700, Shimadzu) 和荧光光谱仪 (Horiba JY Fluorolog-3) 进行测量. 器件均未封装且未加光输出耦合装置, 所有测量均在室温条件下大气环境中进行.

## 3 结果与讨论

### 3.1 双发光层结构 OLEDs

选用磷光材料 Firpic 和 PO-01-TB 分别作为器件蓝光层和橙光层的发光客体, 制备了双发光层

Liq (0.8 nm)/Al	Liq (0.8 nm)/Al	Liq (0.8 nm)/Al	Liq (0.8 nm)/Al
TmPyPB (35 nm)	TmPyPB (25 nm)	TmPyPB (35 nm)	TmPyPB (25 nm)
mCP:Firpic (6%, 10 nm)	TmPyPB:PO-01-TB (1%, 10 nm)	mCP:Firpic (6%, 10 nm)	TmPyPB:PO-01-TB (1%, 10 nm)
mCP:PO-01-TB (1%, 25 nm)	mCP:Firpic (6%, 10 nm)	mCP (3 nm)	TmPyPB (3 nm)
mCP (10 nm)	mCP (35 nm)	mCP:PO-01-TB (1%, 25 nm)	mCP:Firpic (1%, 10 nm)
NPB (5 nm)	NPB (5 nm)	mCP (10 nm)	mCP (35 nm)
m-MTDATA (45 nm)	NPB (5 nm)	NPB (5 nm)	NPB (5 nm)
ITO	m-MTDATA (45 nm)	m-MTDATA (45 nm)	m-MTDATA (45 nm)
ITO	ITO	ITO	ITO
Device A	Device B	Device C	Device D

图 2 器件 A—D 的结构示意图

Fig. 2. Structure schematic of devices A—D.

结构的磷光 OLEDs. 图 2 为器件 A—D 的结构示意图. 由于 Firpic 具有较高的三线态能量 (2.62 eV), 为了防止 Firpic 至其主体的反向能量传递而导致的非辐射能量损失, 选用高三线态能量 (2.9 eV) 的空穴传输材料 mCP 作为其主体. 器件 A 橙光层与蓝光层的主体相同, 而器件 B 则选用电子传输材料 TmPyPB 作为橙光层的主体. 此外, mCP 具有较高空穴迁移率 ( $\sim 3.2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$ ), 大约是其电子迁移率的 1.6 倍<sup>[28]</sup>, TmPyPB 具有较深的 HOMO 能级 (6.7 eV) 和高的电子迁移率 ( $\sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{Vs}$ )<sup>[29]</sup>, 可以使空穴和电子积累在 mCP/TmPyPB 界面处. 同时, 由位于发光层两侧高三线态能量的非掺杂 mCP 和 TmPyPB (2.78 eV) 层形成的激子限制结构, 能够将激子有效限制在发光层中. 为了研究 Firpic 与 PO-01-TB 之间的能量传递问题, 在器件 A 和 B 的蓝光层与橙光层之间分别插入 3 nm 厚的非掺杂 mCP 和 TmPyPB 间隙层, 对应器件分别为 C 和 D. 一般 Dexter 和 Förster 能量传递的半径均不超过 3 nm<sup>[30]</sup>, 3 nm 厚的间隙层可阻挡从 Firpic 到 PO-01-TB 的能量传递.

通常 OLEDs 中有两种主要的激子形成机制, 即能量传递和载流子俘获<sup>[31,32]</sup>. Förster 能量传递的效率与发光层主体和客体之间的分子轨道重叠程度密切相关. 为了研究器件 A—D 的电致发光过程, 我们在石英基底上分别制备了 mCP (20 nm), Firpic (20 nm) 和 PO-01-TB (20 nm) 薄膜, 测量了常温下薄膜的吸收光谱和 PL 谱. 如图 3 所示, Firpic 和 PO-01-TB 的主发光峰分别位于 470 nm 和 558 nm. 在 350 nm 到 450 nm 范围内 Firpic 有

较宽的吸收谱, 与 mCP 的 PL 谱有较大范围的重叠区域, 表明从 mCP 至 Firpic 可实现有效的能量传递. 另外, PO-01-TB 的吸收光谱在 430—550 nm 范围内与 Firpic 的 PL 谱也有重叠, 说明 Firpic 的能量还可以进一步传递给 PO-01-TB.

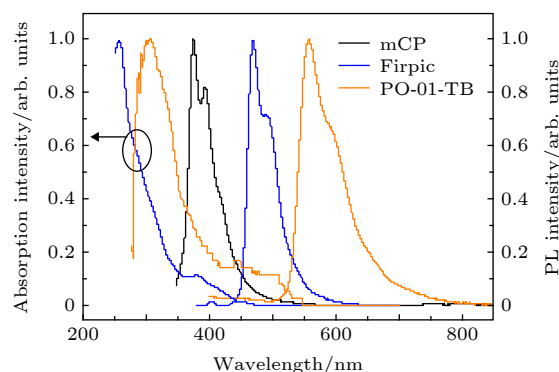


图 3 薄膜的紫外-可见光吸收光谱和光致发光光谱

Fig. 3. UV-vis absorption and PL spectra of the deposited films.

图 4 给出了器件 A—D 的电致发光光谱. 四种器件的光谱均呈现出位于 468 nm 处较强的 Firpic 蓝光发射, 而位于 556 nm 处 PO-01-TB 的相对发光强度则存在一定差别. 器件 B 橙光最强, 并且间隙层对器件 B 橙光相对强度减弱的影响明显大于器件 A, 可见器件 B 中经由 Firpic 能量传递产生的 PO-01-TB 激子比例较大, 这是该器件橙光较强的主要因素. 该实验结果表明, 器件 A—D 中载流子复合区位于 mCP/TmPyPB 的界面处. 器件 B 中的橙光层紧邻载流子复合区, 蓝光层中 Firpic 激子能量可以有效传递给相邻橙光层中的

PO-01-TB, 呈现出较强的橙光发射; 而器件 A 中橙光层与载流子复合区的距离较远, 在 mCP:PO-01-TB/mCP:Firpic 界面附近 Firpic 激子的密度较低, 使传递给 PO-01-TB 能量的 Firpic 激子数量较少, 导致 PO-01-TB 发光强度较弱. 另外, 值得注意的是含间隙层器件 B 和 D 的光谱中仍存在 PO-01-TB 的辐射发光.

为了研究器件 A 和 B 发光层中客体发光材料

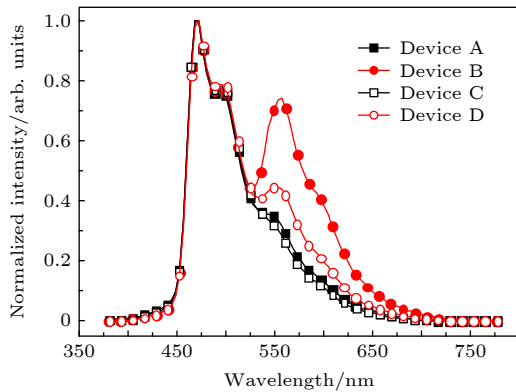


图 4 器件 A—D 的归一化电致发光光谱 (电流密度为 20 mA/cm<sup>2</sup>)

Fig. 4. Normalized EL spectra of devices A—D at 20 mA/cm<sup>2</sup>.

的电学特性, 制备四种单空穴 (hole-only) 器件 H1—H4 和四种单电子 (electron-only) 器件 E1—E4, 其结构如图 5(a) 所示. 分别对比图 5(b) 和图 5(c) 中单空穴和单电子器件电流密度-电压曲线可以发现, mCP:Firpic 中客体 Firpic 既未俘获空穴, 也未见明显俘获电子的现象, 表明器件 A—D 的 mCP:Firpic 层中 Firpic 激子应来自其主体 mCP 的能量传递, 而非 Firpic 的载流子俘获. 此外, 对于 PO-01-TB 作为客体的掺杂结构, PO-01-TB 在 mCP:PO-01-TB 中对空穴和电子均具有俘获作用, 而 TmPypB:PO-01-TB 中 PO-01-TB 仅对空穴具有较强俘获作用. 上述实验结果主要是由于在 mCP:PO-01-TB 中 PO-01-TB 的 HOMO 和 LUMO 能级均陷在 mCP 的对应能级之中, 使其易于成为空穴或电子的陷阱; 在 TmPypB:PO-01-TB 中 PO-01-TB 与 TmPypB 高达 1.7 eV 的 HOMO 能级也使其成为较深的空穴陷阱点, 表现出较强的空穴俘获作用. 因此, 含间隙层器件 B 和 D 中仍然存在的橙光发射应主要来自客体 PO-01-TB 俘获载流子形成的激子辐射发光.

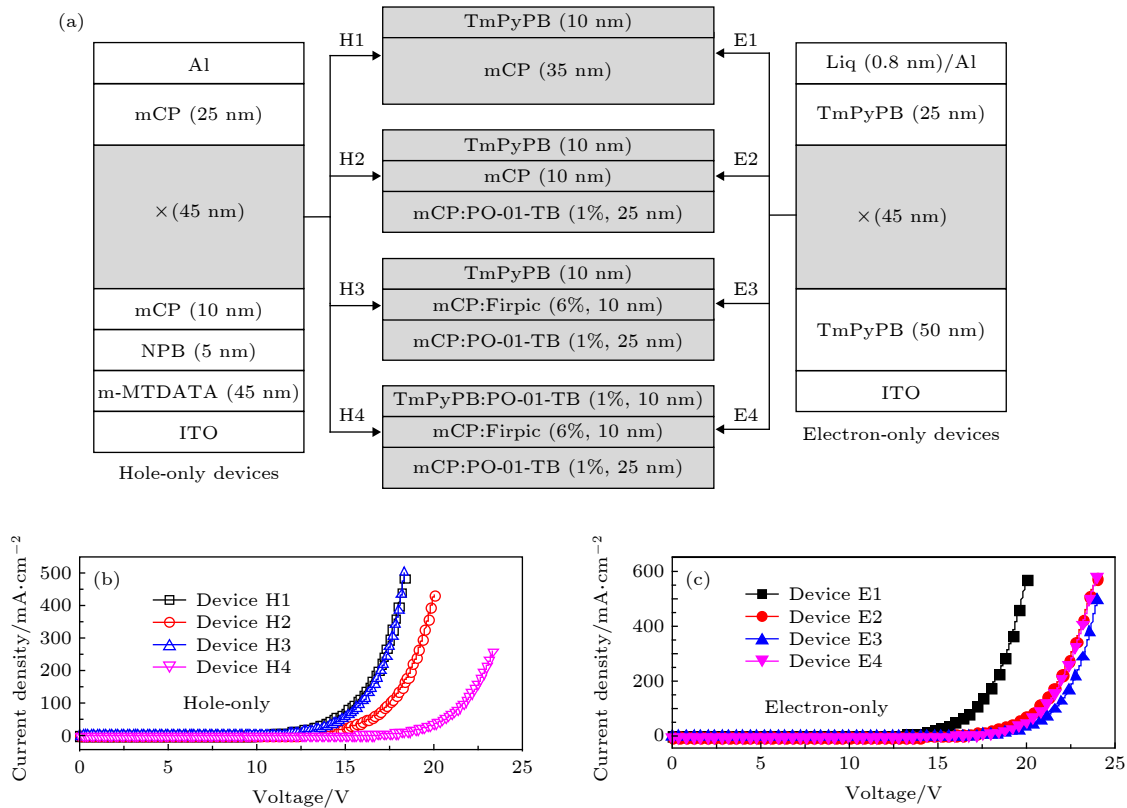


图 5 (a) 单空穴器件 H1—H4 和单电子器件 E1—E4 的结构示意图; (b) 单空穴器件 H1—H4 和 (c) 单电子器件 E1—E4 的电流密度-电压关系特性曲线

Fig. 5. (a) Structure schematic of hole-only devices H1—H4 and electron-only devices E1—E4; current density-voltage characteristics of (b) hole-only devices H1—H4 and (c) electron-only devices E1—E4.

图 6 为器件 A 和 B 在不同工作电压下的归一化电致发光光谱. 随工作电压升高, 器件 A 的橙光先减弱后增强; 而器件 B 则相反, 且橙光相对强度变化幅度较大. 该实验结果反映了发光层中激子分布随器件内部电场的变化情况. 对于器件 A, 电压从 6 V 增至 9 V 的过程中, mCP/TmPyPB 界面处的空穴密度增加幅度较大, 使 mCP:Firpic 层中 Firpic 激子的相对数量有所增加, 导致橙光强度有所减弱; 随电压进一步升高, 器件内部电场增强, mCP 的电子迁移率增大, 使向阳极一侧传输的电子密度增加幅度变大, 较多的电子传输至 mCP:PO-01-TB 层, 使 PO-01-TB 激子的相对数量有所增加, 导致橙光强度有所增强. 与器件 A 相似, 器件 B 橙光相对强度随电压变化也遵循低电场下受 mCP/TmPyPB 界面处空穴密度变化影响, 高电场下受电子密度变化影响的规律, 其相对强度变化幅度较大主要归因于橙光层 TmPyPB:PO-01-TB 紧邻载流子复合区, PO-01-TB 激子数量受

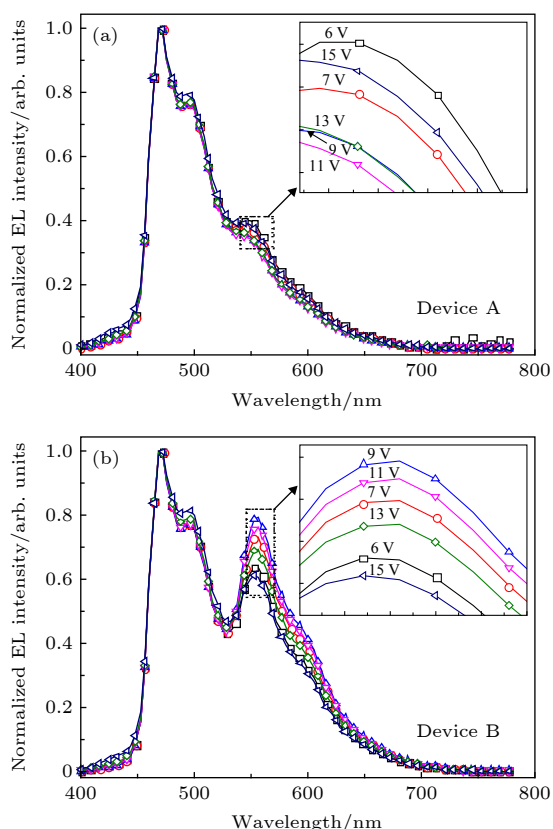


图 6 (a) 器件 A 和 (b) 器件 B 在不同电压下的归一化电致发光光谱; 插图为波长在 540—570 nm 之间的光谱放大图  
Fig. 6. Normalized EL spectra of devices A(a) and B(b) with different voltage. Inset is the corresponding enlarged spectra at 540–570 nm.

mCP/TmPyPB 界面处空穴密度的影响较大.

图 7 为器件 A 和 B 的亮度-电压及外量子效率-亮度关系特性曲线. 在工作电压为 10 V 时, 器件 A 和 B 的亮度分别为  $442 \text{ cd/m}^2$  和  $1823 \text{ cd/m}^2$ , 对应的 CIE 色度坐标分别为 (0.209, 0.352) 和 (0.302, 0.412), 前者为蓝绿光, 后者发光颜色接近白光区. 另外, 当亮度为  $1000 \text{ cd/m}^2$  时, 器件 A 和 B 的外量子效率分别为 6.1% 和 11.7%, 分别滚降了 16.4% 和 1.7%.

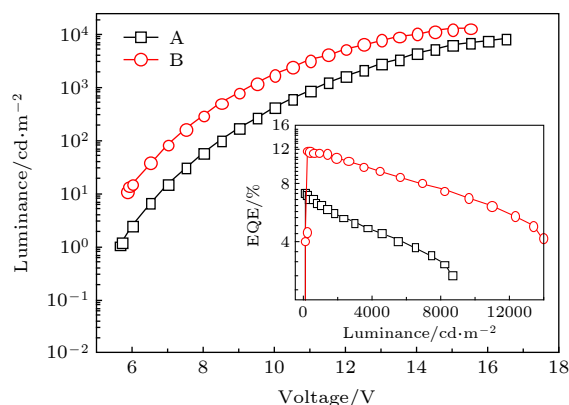


图 7 器件 A 和 B 的亮度-电压关系特性曲线; 插图为器件 A 和 B 的外量子效率-亮度关系特性曲线

Fig. 7. Luminance-voltage characteristics of devices A and B. Inset is EQE-luminance characteristic of devices A and B.

### 3.2 多发光层结构 WOLEDs

为了充分利用电激发产生的激子, 同时提高器件发光颜色稳定性, 将 mCP:Firpic 置于 mCP:PO-01-TB 和 TmPyPB:PO-01-TB 之间, 形成三明治结构的发光层, 并通过改变 Firpic 的掺杂浓度, 制备了多发光层结构的 WOLEDs. 图 8(a) 给出了器件 W1 和 W2 的能级结构和发光层中激子的复合过程. 器件 W1 和 W2 中 Firpic 的掺杂浓度分别为 6% 和 4%. 如图 8(b) 所示, 在工作电压为 10 V 时, 器件 W1 和 W2 的亮度分别为  $2252 \text{ cd/m}^2$  和  $3496 \text{ cd/m}^2$ , 对应的 CIE 色度坐标分别为 (0.315, 0.386) 和 (0.333, 0.397), 均位于白光区. 由图 8(c) 可知, 器件 W1 和 W2 的最大电流效率、外量子效率分别为  $29.4 \text{ cd/A}$ , 11.8% 和  $34.6 \text{ cd/A}$ , 13.5%. 可见, 器件 W2 表现出更优的光电性能. 如表 1 所列, 当亮度为  $1000 \text{ cd/m}^2$  时, 器件 W2 的外量子效率为 13.3%, 仅滚降了 1.5%; 即使在  $5000 \text{ cd/m}^2$  时, 其外量子效率仍为 11.7%, 滚降为 13.4%.

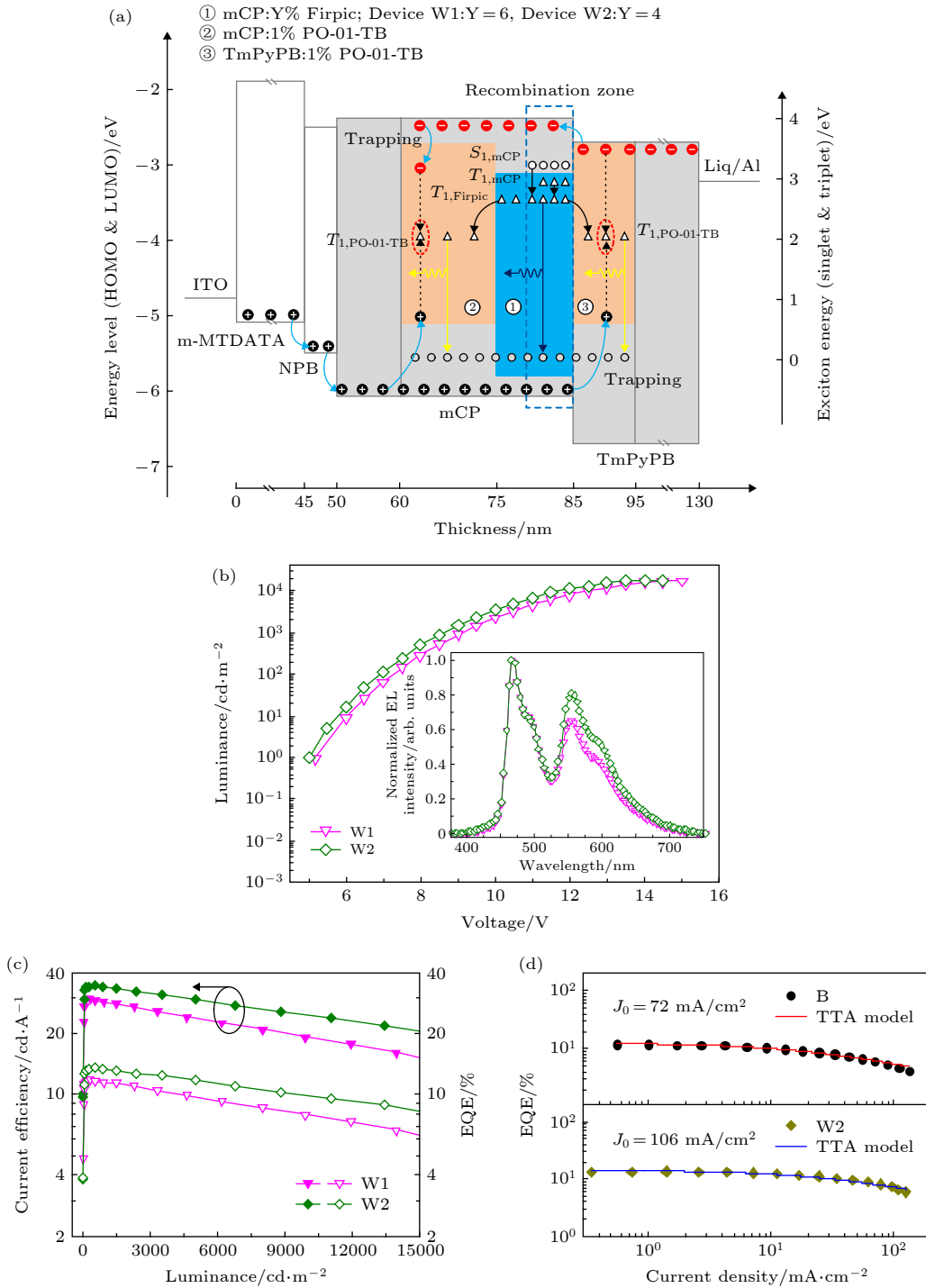


图 8 白光器件 W1 和 W2 的 (a) 能级结构和发光层中激子复合过程示意图, 蓝色虚线框为载流子复合区,  $S_1$  和  $S_0$  分别代表单线态能级和基态 ( $\circ$ ),  $T_1$  代表三线态能级 ( $\Delta$ ); (b) 亮度-电压和关系特性曲线和归一化电致发光光谱 (插图); (c) 电流效率-亮度-外量子效率关系特性曲线; (d) 器件 B 和 W2 的外量子效率-电流密度关系特性曲线, 图中红线和蓝线分别为的器件 B 和 W2 拟合曲线 (TTA 模型)

Fig. 8. (a) Energy diagram and exciton dynamics of the WOLEDs W1 and W2.  $S_1$  and  $T_1$  are respectively the singlet ( $\circ$ ) and triplet ( $\Delta$ ) energy levels, and  $S_0$  is the ground state ( $\circ$ ). The blue dashed box depicts the main region of carrier recombination. Luminance-voltage characteristics and the normalized EL spectra (b), and current efficiency-Luminance-external quantum efficiency characteristics (c) of the WOLEDs W1 and W2; (d) EQE-current density of the OLEDs B and W2. The red and blue lines are corresponding fitting curves based on the TTA model, respectively.

通常磷光 OLEDs 在高亮度下的效率滚降现象与 TTA, TPQ 以及电场诱导的激子淬灭密切相

关. 由于三线态激子的寿命较长, 且磷光 OLEDs 中载流子复合区的激子密度很大, TTA 是导致器

表 1 器件 A, B 和器件 W1, W2 的电致发光性能参数  
Table 1. EL performance parameters of the OLEDs in our studies.

Device	Max EQE/CE/Luminance/ (%/[cd/A]/[cd/m <sup>2</sup> ])	At 1000 cd/m <sup>2</sup>			At 5000 cd/m <sup>2</sup>		
		EQE/CE/(%/[cd/A])	CIE/(x, y)	CRI	EQE/CE/(%/[cd/A])	CIE/(x, y)	CRI
A	7.3/16.5/8589	6.1/13.8	0.209, 0.351	44	4.2/9.6	0.215, 0.354	46
B	11.9/31.2/13890	11.7/30.8	0.303, 0.413	56	9.0/23.4	0.294, 0.408	56
W1	11.7/29.4/17260	11.4/28.3	0.320, 0.390	64	9.8/23.7	0.309, 0.383	65
W2	13.5/34.6/18340	13.3/33.9	0.342, 0.403	64	11.7/29.3	0.331, 0.395	65

件效率滚降的重要因素. Baldo 等<sup>[13]</sup>报道的 TTA 模型中外量子效率  $\eta_{\text{ext}}^{TT}$  与电流密度  $J$  的关系为

$$\frac{\eta_{\text{ext}}^{TT}}{\eta_0} = \frac{J_0}{4J} \left( \sqrt{1 + 8 \frac{J}{J_0}} - 1 \right), \quad (1)$$

式中  $\eta_0$  为低电流密度下近似无三线态激子淬灭时的初始外量子效率,  $J_0$  为  $\eta_{\text{ext}} = \eta_0/2$  时的临界电流密度. 临界电流密度  $J_0$  越大, TTA 的程度越低. 为了对比双发光层和多发光层结构器件随电流变化的激子淬灭程度, 分别选择器件 B 和 W2 作为研究对象, 采用 TTA 模型对实验数据进行了拟合, 如图 8(d) 所示, 该模型的拟合结果与实验数据匹配度较好, 表明 TTA 是引起器件 B 和 W2 激子淬灭的主导因素. 器件 W2 的临界电流密度 ( $J_0 \approx 106 \text{ mA/cm}^2$ ) 约为器件 B ( $J_0 \approx 72 \text{ mA/cm}^2$ ) 的 1.5 倍, 进一步表明多发光层结构降低了 TTA 的程度. 从图 8(a) 中可以看出, Firpic 三线态激子能量可以传递给两侧相邻的 PO-01-TB, 降低了载流子复合区中 Firpic 三线态激子的密度并扩展了发光区的宽度, 从而降低了 TTA 的程度, 减缓了器

件在高亮度下发光效率的滚降. 此外, 两个橙光层中 PO-01-TB 的载流子俘获及 Firpic 能量传递的共同作用, 平衡了不同电场下 WOLEDs 的蓝光和橙光发射, 减弱了因器件内部电场变化而引起的发光层中激子分布变化所带来的发光颜色漂移的影响. 如图 9 所示, 器件 W2 在较宽发光亮度范围内呈现出发光颜色稳定的白光发射. 当亮度从  $1000 \text{ cd/m}^2$  增至  $10000 \text{ cd/m}^2$  过程中, CIE 色度坐标从 (0.342, 0.403) 变化至 (0.326, 0.392), 变化量仅为 (0.016, 0.011), 显色指数 (CRI) 稳定在 64—65 之间.

#### 4 总结与展望

综上所述, 我们在对双发光层结构磷光 OLEDs 的发光机制和载流子传输过程进行系统研究的基础上, 制备了互补色发光的多发光层结构磷光 WOLED. 该器件不仅实现了高亮度下的高发光效率, 同时还实现了在较宽亮度范围内稳定的白光发射, 并且制备工艺相对简单. WOLED 的最大电流效率和外量子效率分别为  $34.6 \text{ cd/A}$  和  $13.5\%$ ; 亮度为  $1000 \text{ cd/m}^2$  时, 其电流效率和外量子效率分别为  $33.9$  和  $13.3\%$ , 外量子效率滚降仅为  $1.5\%$ ; 亮度从  $1000 \text{ cd/m}^2$  增至  $10000 \text{ cd/m}^2$  的过程中, 其 CIE 色度坐标从 (0.342, 0.403) 变化至 (0.326, 0.392), 变化量  $\Delta\text{CIE}$  为 (0.016, 0.011), 显色指数稳定在 64—65 之间. 该实验结果为制备达到商业化应用目标的高性能磷光 WOLEDs 提供了一种有效方法.

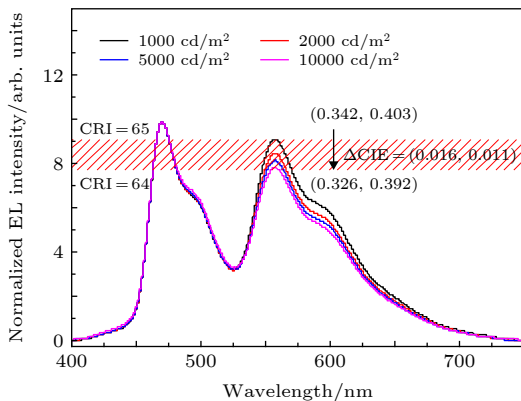


图 9 白光器件 W2 的亮度从  $1000 \text{ cd/m}^2$  增至  $5000 \text{ cd/m}^2$  过程中的归一化电致发光光谱和相应 CIE 色度坐标及显色指数的变化

Fig. 9. Normalized EL spectra and the corresponding CIE coordinates, CRI of the device W2 at brightness of 1000–5000  $\text{cd/m}^2$ .

#### 参考文献

- [1] Kido J, Hongawa K, Okuyama K, Nagai K 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 815
- [2] Liu Y C, Li C S, Ren Z J, Yan S K, Bryce M R 2018 *Nat. Rev. Mater.* **3** 18020
- [3] Ai X, Evans E W, Dong S, Gillett A J, Guo H, Chen Y, Hele



- T J H, Friend R H, Li F 2018 *Nature* **563** 536
- [4] Uoyama H, Goushi K, Shizu K, Nomura H, Adachi C 2012 *Nature* **492** 234
- [5] Reineke S, Lindner F, Schwartz G, Seidler N, Walzer K, Lüssem B, Leo K 2009 *Nature* **459** 234
- [6] Zhang X, Pan T, Zhang J, Zhang L, Liu S, Xie W 2019 *ACS Photonics* **6** 2350
- [7] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, Shoustikov A, Sibley S, Thompson M E, Forrest S R 1998 *Nature* **395** 151
- [8] Zaen R, Park K M, Lee K H, Lee J Y, Kang Y J 2019 *Adv. Opt. Mater.* **190138** 7
- [9] Udagawa K, Sasabe H, Igarashi F, Kido J 2016 *Adv. Opt. Mater.* **4** 86
- [10] Liu D, Deng L J, Li W, Yao R J, Li D L, Wang M, Zhang S F 2016 *Adv. Opt. Mater.* **4** 864
- [11] Zhu L P, Wu Z B, Chen J S, Ma D G 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 3304
- [12] Lee C W, Lee J Y 2013 *Adv. Mater.* **25** 5450
- [13] Baldo M A, Adachi C, Forrest S R 2000 *Phys. Rev. B* **62** 10967
- [14] Reineke S, Walzer K, Leo K 2007 *Phys. Rev. B* **75** 125328
- [15] Giebink N C, Forrest S R 2008 *Phys. Rev. B* **77** 235215
- [16] Zhao C Y, Yan D H, Ahamad T, Alshehri S M, Ma D G 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 045501
- [17] Yu Z W, Zhang J X, Liu S H, Zhang L T, Zhao Y, Zhao H Y, Xie W F 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 6292
- [18] Wang F, Zhao Y P, Xu H X, Zhang J, Miao Y Q, Guo K P, Shinar R, Shinar O S, Wang H, Xu B S 2019 *Org. Electron.* **70** 272
- [19] Maheshwaran A, Sree V G, Park H Y, Kim H, Han S H, Lee J Y, Jin S H 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1802945
- [20] Lee S, Kim K H, Limbach D, Park Y S, Kim J J 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 4105
- [21] Gather M C, Alle R, Becker H, Meerholz K 2007 *Adv. Mater.* **19** 4460
- [22] Chen S F, Wu Q, Kong M, Zhao X F, Yu Z, Jia P P, Huang W 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 3508
- [23] Kim S H, Jang J, Lee J Y 2009 *Synth. Met.* **159** 1295
- [24] Liu B Q, Wang L, Xu M, Tao H, Xia X H, Zou J H, Su Y J, Gao D Y, Lan L F, Peng J J 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 5870
- [25] Ying S A, Xiao S, Yao J W, Sun Q, Dai Y F, Yang D Z, Qiao X F, Chen J S, Zhu T F, Ma D G 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1901291
- [26] Yu H J, Yao F N, Dai X D, Cao J, Jhun C 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 017202 (in Chinese) [俞浩健, 姚方男, 代旭东, 曹进, 田哲圭 2019 *物理学报* **68** 017202]
- [27] Tanaka I, Tokito S 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 7733
- [28] Jou J H, Wang W B, Chen S Z, Shyue J J, Hsu M F, Lin C W, Shen S M, Wang C J, Liu C P, Chen C T, Wu M F, Liu S W 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 8411
- [29] Su S J, Chiba T, Takeda T, Kido J 2008 *Adv. Mater.* **20** 2125
- [30] 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
- [31] Xu Z, Gong Y B, Dai Y F, Sun Q, Qiao X F, Yang D Z, Zhan X J, Li Z, Tang B Z, Ma D G 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1801539
- [32] Wu Z B, Wang Q, Yu L, Chen J S, Qiao X F, Ahamad T, Alshehri S M, Yang C L, Ma D G 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 28780

# Highly efficient all-phosphorescent white organic light-emitting diodes with low efficiency roll-off and stable-color by managing triplet excitons in emissive layer\*

Xiao Xin-Ming<sup>1)</sup> Zhu Long-Shan<sup>2)</sup> Guan Yu<sup>2)</sup> Hua Jie<sup>2)</sup>  
Wang Hong-Mei<sup>1)</sup> Dong He<sup>2)</sup> Wang Jin<sup>2)†</sup>

1) (*Jilin Engineering Vocational College, Siping 136001, China*)

2) (*Key Laboratory of Functional Materials Physics and Chemistry of Ministry of Education, College of Information & Technology, Jilin Normal University, Siping 136000, China*)

( Received 21 October 2019; revised manuscript received 22 December 2019 )

## Abstract

White organic light-emitting diodes (WOLEDs) have drawn considerable attention for next-generation lighting and display applications owing to their remarkable advantages. Phosphorescent OLED technology is crucial to realize high-efficiency white OLEDs because phosphorescent emitters enable to achieve almost 100% internal quantum efficiency (IQE) by harvesting all the excitons of 75% of triplets and 25% of singlets. However, an efficiency roll-off at high-brightness and a shift in color under various operation biases remains challenges. With the goal towards commercial applications, it requires WOLEDs should simultaneously realize high efficiency at high-brightness region over 1000 cd/m<sup>2</sup> and good color stability over a wide electroluminescent range. In this paper, we first investigated the energy transfer process between the blue-emitting Bis(3,5-difluoro-2-(2-pyridyl)phenyl-(2-carboxypyridyl) iridium (III) (Firpic) and the orange emitting Iridium (III) bis(4-(4-tert-butylphenyl)thieno[3,2-c]pyridinato-N,C2')acetylacetonate (PO-01-TB), in addition to the behavior of the carrier trapping in the phosphorescent OLEDs with double emissive layers. Then we successfully fabricated phosphorescent WOLED with multiple emissive layers. The resulting phosphorescent WOLED achieves the maximum forward-viewing current efficiency (CE) of 34.6 cd/A and external quantum efficiency (EQE) of 13.5%, and the CE and the EQE remain 33.9 cd/A and 13.3% at 1000 cd/m<sup>2</sup>, respectively, indicating that the WOLED exhibits low efficiency roll-off. Furthermore, the WOLED shows very stable white emission with small Commission Internationale de L'Eclairage (CIE) coordinate varying range of (0.016, 0.011) from 1000 to 10000 cd/m<sup>2</sup>. The results provide a promising avenue to simultaneously achieve high efficiency, lower the efficiency roll-off at high brightness and color-stability for phosphorescent WOLEDs by carefully designing the device architecture to redistribute the charge carriers and excitons in the recombination zone.

**Keywords:** white organic light-emitting diodes, efficiency roll-off, color-stability, phosphorescence

**PACS:** 72.80.Le, 78.60.Fi

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191594

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11774134).

† Corresponding author. E-mail: [jwang@jlnu.edu.cn](mailto:jwang@jlnu.edu.cn)