

文章编号: 1000-7032(2018)06-0809-06

# 中间层对三原色白光 OLED 的影响

王 培, 王 振\*, 郑 新, 柳 菲, 陈 爱, 谢嘉凤, 王玉婵

(重庆邮电大学 光电工程学院, 重庆 400065)

**摘要:** 基于 ITO/NPB/TCTA/Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac):TCTA/Flrpic:TmPyPb/Ir(ppy)<sub>3</sub>:TmPyPb/TmPyPb/LiF/Al 结构的三原色白光器件,通过分别在蓝光与红光、绿光发光层界面处插入 2 nm TCTA 与 2 nm TmPyPb 中间层,研究了中间层的有无对器件性能的影响。结果表明,中间层的引入可以调整激子的分布,影响能量转移。具有双中间层的器件实现了高质量的白光发射,最大发光效率达到 22.56 cd/A。

**关键词:** 有机发光二极管; 中间层; 三原色; 能量转移

中图分类号: TN383+.1; TN873.3

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20183906.0809

## Effects of Interlayer on White Organic Light-emitting Diodes Based on Three Primary Colors

WANG Pei, WANG Zhen\*, ZHENG Xin, LIU Fei, CHEN Ai, XIE Jia-feng, WANG Yu-chan

(School of Optoelectronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

\* Corresponding Author, E-mail: wangzhen@cqupt.edu.cn

**Abstract:** The effects of the interlayer on the white organic light-emitting diodes (WOLEDs) was studied by inserting the 2 nm TCTA and 2 nm TmPyPb interlayer into the interface between different emission layers respectively based on the structure of ITO/NPB/TCTA/Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac):TCTA/Flrpic:TmPyPb/Ir(ppy)<sub>3</sub>:TmPyPb/TmPyPb/LiF/Al. The results show that the distribution of exciton and energy transfer can be adjusted and influenced because of the existence of interlayer. The peak efficiency of the high quality WOLEDs with two interlayers is 22.56 cd/A.

**Key words:** organic light-emitting diodes (OLEDs); interlayer; primary three colors; energy transfer

## 1 引 言

白光有机发光二极管 (White organic light-emitting diodes, WOLEDs) 作为一种新型的照明技术正在全世界范围内掀起一股行业潮流。与 LED 照明不同的是, WOLEDs 照明可以高效节能地实现模拟自然白光, 对环境的污染较小。同时 WOLEDs 具有制造工艺简单、可大面积制作等优

点<sup>[1-11]</sup>。因此, 设计高效的白光器件便成为了各国科研者工作的目标。多发光层白光器件是目前研究最多的一种白光器件<sup>[12-14]</sup>。Sun 等<sup>[15]</sup>设计了 BGR 三原色白光器件, 其三发光层结构为 Flrpic: UGH<sub>2</sub>/Ir(ppy)<sub>3</sub>: mCP/PQIr: TCTA, 在 1 000 cd/m<sup>2</sup> 时获得了 34 lm/W 的效率。Reineke 等<sup>[16]</sup>同样利用三原色发光层发光混合成白光原理, 得到了在 1 000 cd/m<sup>2</sup> 时效率为 90 lm/W 的白光器

收稿日期: 2017-08-10; 修订日期: 2017-11-27

基金项目: 重庆市教委科学技术研究项目 (KJ1600439, KJ1500424); 重庆市基础与前沿研究计划 (cstc2016jcyjA0272) 资助项目 Supported by Scientific and Technological Research Foundation of Chongqing Municipal Education Commission (KJ1600439, KJ1500424); Basic and Advanced Technology Research Project of Chongqing Municipality (cstc2016jcyjA0272)

件。载流子的注入通过在各发光层之间引入中间层方式来平衡<sup>[15]</sup>。

FIrpic 与 TmPyPb 的 T1 能级分别为  $\sim 2.65$  eV 和  $\sim 2.62$  eV, 两者可以形成共振, 对于在含有 TmPyPb 区域内的三线态激子而言, 其运动几乎是自由的。不仅如此, 由于两者三线态能级接近, 出现辐射发出蓝光的过程包括正常退激和延迟退激, 较长寿命的三线态激子在转移的途中能量包括两部分: 一是将能量传递给客体发光, 二是将能量传递到其他区域, 导致蓝光发光层的效率不高。综上, 将蓝色发光层位于红色发光层与绿色发光层之间, 以保证激子的充分利用和各发光层均实现发光, 形成白光。

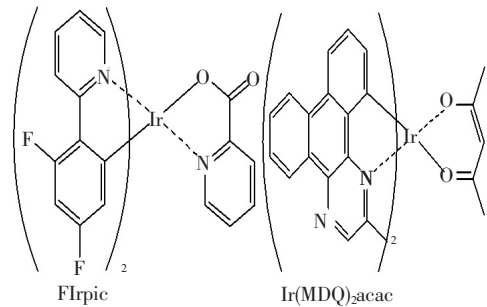
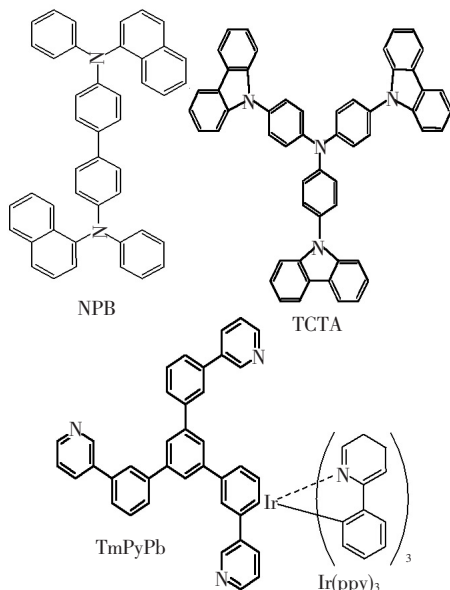
本文通过在各发光层之间插入中间层, 利用 Dexter 与 Forster 能量转移条件与材料对激子的调节作用, 研究中间层对器件白光发射的影响。研究表明, 具有双中间层的器件实现了优异的白光发射, 其最大发光效率达到了 22.56 cd/A。

## 2 实 验

实验中设计了以下 A、B、C、D 4 种器件, 其中的百分数为质量分数:

ITO/NPB(35 nm)/TCTA(5 nm)/Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac): TCTA 10% (6 nm)/TCTA( $x$  nm)/FIrpic: TmPyPb 20% (6 nm)/TmPyPb( $y$  nm)/Ir(ppy)<sub>3</sub>: TmPyPb 10% (6 nm)/TmPyPb(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm), 其中 A:  $x=0, y=0$ ; B:  $x=0, y=2$ ; C:  $x=2, y=0$ ; D:  $x=2, y=2$ 。

实验中所用有机化合物材料的结构式如下:



玻璃衬底参数为: ITO 厚度约为 40 nm, 方块电阻约为  $50 \Omega/\square$ 。为去除其表面的油污和灰尘对衬底进行常规的清洗操作, 丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗。为了获得较高的表面洁净度和 ITO 功函数, 采用氧等离子体对衬底进行处理。处理过程中保持  $O_2$  流量 800 mL/min, 处理设备功率 80 ~ 100 W, 处理时间为 8 min。然后立即放入蒸发镀膜设备中。采用真空热蒸镀方法, 在高真空条件下 ( $\sim 10^{-5}$  Pa) 制备三原色磷光白光 OLED 器件。器件的结构和能级图如图 1 所示。

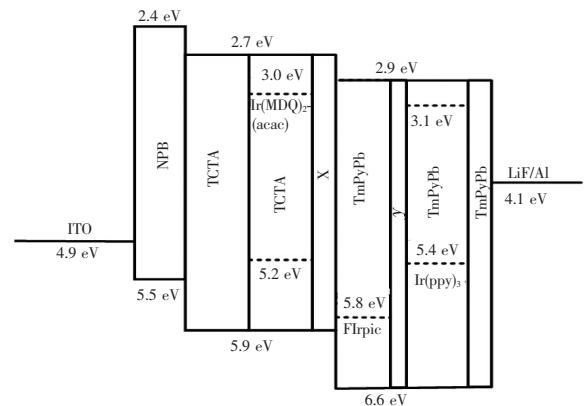


图 1 器件结构和能级图

Fig. 1 Structure and energy level of the devices

可以从器件结构上得知: 空穴从 NPB 注入到 Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac): TCTA 红光区域后可以不越过任何势垒达到靠近中间发光层 FIrpic: TmPyPb 的左侧附近, 电子从 TmPyPb 传输到 FIrpic: TmPyPb 发光层的右侧或者 Ir(ppy)<sub>3</sub>: TmPyPb 发光层的左侧附近, 进而复合产生激子。

## 3 结果与讨论

图 2 是 A 器件在电流密度分别为 1, 10, 100 mA/cm<sup>2</sup> 下的 EL 光谱。红光发射强度最大, 随着电流密度的增加, 蓝光和绿光发光强度逐渐增强, 且绿光强度略高于蓝光强度。主要原因有: Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac) 三线态能级最低, 获取能量

的能力最强,红色发光强度最大。发光层与发光层之间无中间层,随电流密度增加,蓝色与红色发光层之间的接触面处出现激子复合而造成三线态激子猝灭<sup>[17]</sup>, Dexter 能量转移被抑制,红光发射强度减弱,绿色与蓝色光发射强度上升。电流密度增加,使得在蓝光与绿光发光层内辐射发光的激子增多,从而蓝色与绿色光发射强度增加。绿光强度略高于蓝光则是由于 TmPyPb、Flrpic、Ir(ppy)<sub>3</sub> 的三线态能级分别为 2.62, 2.65, 2.4 eV, Ir(ppy)<sub>3</sub> 从 TmPyPb 获得能量更容易。

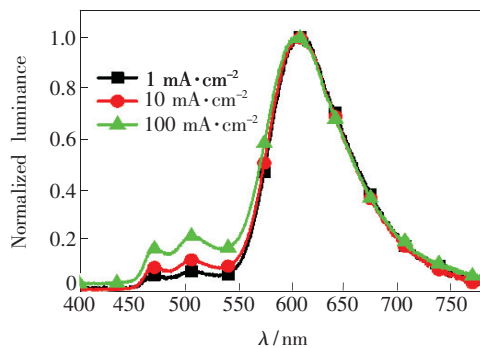


图2 器件 A 的 EL 光谱

Fig. 2 EL spectra of device A

图3是器件B在1,10,100 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下的 EL 光谱。只在蓝色发光层与绿色发光层之间插入 2 nm TmPyPb 中间层后,红光发射最强,随着电流密度的增加,蓝色和绿色发射强度均出现了上涨,且蓝色略高于绿色。Dexter 能量转移最佳距离在 1~2 nm 内<sup>[18]</sup>,对于铱复合物而言, Foster 能量转移的典型距离低于 2 nm<sup>[19]</sup>, 2 nm 的中间层引入导致蓝色发光层与绿色发光层之间的 Forster 与 Dexter 能量转移被抑制,因此蓝光发射强度大于绿光。另外, TmPyPb 的电子传输与空穴阻挡特性,使得相对较多的激子在蓝色发光层

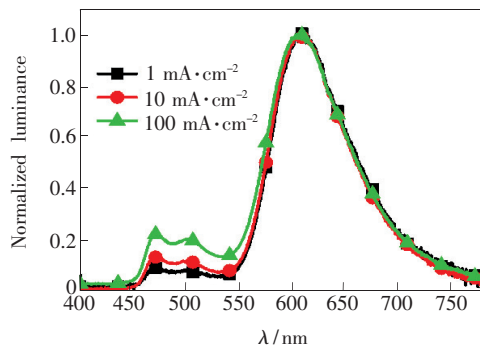


图3 器件 B 的 EL 光谱

Fig. 3 EL spectra of device B

复合发光,蓝色发射强度高于绿色。红光发射最强的原因与图2中分析类似。随电流密度增加,蓝色发光层区域内的更多载流子越过势垒在绿色发光层形成激子复合发光,使得蓝色与绿色发光比例上升。

图4是器件C在1,10,100 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下的 EL 光谱。在蓝色发光层与红色发光层之间引入 2 nm TCTA 中间层,出现绿光发射最强、蓝光其次、红光最弱。因为 TCTA 是一种良好的空穴传输与电子阻挡材料,导致较多激子在蓝色发光层中退激,发射蓝光。Flrpic 与 Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac) 之间存在的能量转移均被抑制。同时,蓝色到红色发光层之间的能量转移由于 TCTA 中间层的高三线态能级被极大地削弱,限制了激子扩散到红色发光层<sup>[20]</sup>,红光发射强度最低。但激子在 TmPyPb 材料中的运动几乎自由,绿光客体材料获取能量能力较强,绿光发射强于蓝光。考虑到在有机物中的三线态激子的扩散长度为 100 nm 左右<sup>[21]</sup>,在 100 mA/cm<sup>2</sup> 时,更多激子扩散到红色发光层使得其发光强度略高于 1,10 mA/cm<sup>2</sup> 两种电流密度。

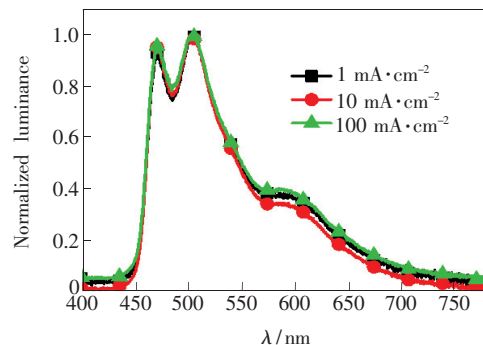


图4 器件 C 的 EL 光谱

Fig. 4 EL spectra of device C

图5是器件D在1,10,100 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下的 EL 光谱。可见在各发光层之间均插入中间层后,器件实现了很好的白光发射。蓝光发光强度最强、绿光其次、红光最弱,其原因:一是 2 nm TCTA 与 2 nm TmPyPb 中间层同时插入,保证了更多的激子在蓝色发光层中退激辐射发光;二是双中间层导致 B 和 C 两种器件中存在的能量转移导致的发光强度增强效果同时出现在器件 D 中,使得激子被传输到各个发光层均辐射发光。

图6是4种器件的 J-V-L 特性曲线图。电流密度的差异性来源于中间层的引入,还与不同的

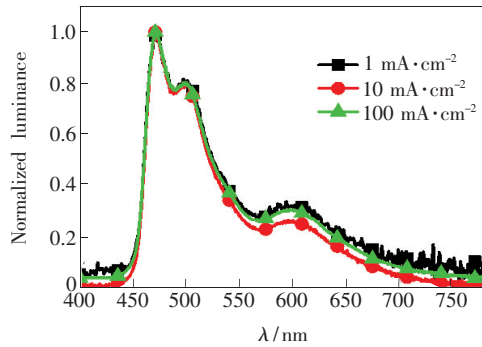


图5 器件D的EL光谱

Fig. 5 EL spectra of device D

中间层和中间层数量有关。器件D最厚,内阻较大,使得在相同电压下其电流密度与其余3种器件相比最低。器件A最薄,电流密度最大,B由于中间层与相邻两发光层主体材料一致,载流子注入更平衡,电流密度高于器件C。器件A由于能量转移,激子在所有发光层内复合发光,激子浓度较低,发光强度最弱。中间层阻碍了C中三线态激子向蓝色发光层转移,同时蓝色发光层中有部分激子可运动到TmPyPb中,激子浓度低于器件B,因此发光强度低于器件B。总之,器件D发光强度最大。

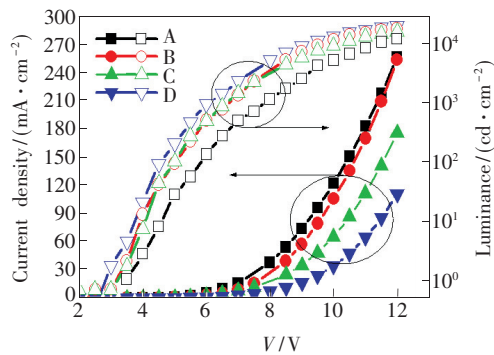


图6 器件的J-V-L特性曲线

Fig. 6 J-V-L characteristics of the devices

图7是器件的E-V特性曲线,器件A、B、C、D的最大效率分别为28.25, 25.33, 26.88, 22.56 cd/A。器件的最大发光效率随中间层数量下降,这是因为中间层可以直接调节载流子分布以及影响能量转移使得存在中间层的器件与无中间层器件相比,激子被限制在某些区域内,利用率下降,发光效率较低。B器件最大发光效率不及C则是因为C器件中蓝绿发光层主体材料相同,客体材料之间形成共振,激子能够更高效地被利用。4种器件均是随电流密度增加达到峰值后开始下降,主要

有两方面的原因:一是电子和空穴在越过势垒之后随电流密度增加出现了三线态极化子湮灭效应<sup>[22]</sup>;二是电流密度较高时出现激子聚集导致猝灭效应发生。在后续大电压的情况下,D器件开始逐渐拥有最大发光效率,这是由于器件D有双中间层的存在,三线态激子猝灭效应低于器件A、B、C。表1为4种器件在不同电流密度下的CIE。

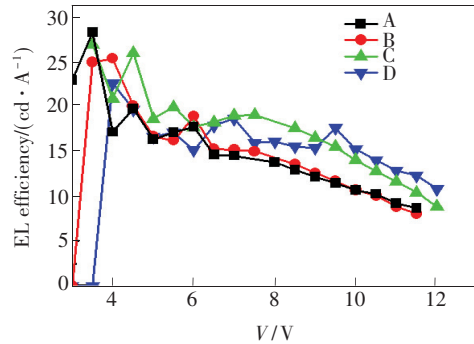


图7 器件的E-V特性曲线

Fig. 7 E-V characteristics of the devices

表1 器件在不同电流密度下的CIE坐标

Tab. 1 CIE coordinates of the devices in different current density respectively

Device	1 mA · cm <sup>-2</sup>	10 mA · cm <sup>-2</sup>	100 mA · cm <sup>-2</sup>
A	(0.58, 0.39)	(0.56, 0.40)	(0.52, 0.40)
B	(0.57, 0.38)	(0.56, 0.39)	(0.52, 0.39)
C	(0.28, 0.42)	(0.27, 0.42)	(0.29, 0.41)
D	(0.30, 0.37)	(0.29, 0.37)	(0.31, 0.37)

## 4 结 论

本文通过在一种三原色白光OLED结构中相邻发光层之间插入中间层,系统研究了中间层对器件能量转移、激子产生和复合等内在物理机制的影响。研究发现,无中间层的器件与只在蓝色与绿色发光层之间插入2 nm TmPyPb中间层的器件发光主要成分均为红光,后者蓝光成分强于前者;只在蓝色与红色发光层之间插入2 nm TCTA中间层,器件发光成分主要为绿色和蓝色,红色发射比例较低;各发光层之间均插入中间层,器件发光成分主要为蓝色与绿色,实现了较好的白光发射,获得了发光效率达22.56 cd/A、色坐标接近标准白光的三原色混合白光器件。研究表明,中间层的引入可以调整激子的分布,影响能量转移,进而影响三原色白光器件的发光性能。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] SERVICE R F. Organic LEDs Look forward to a bright, white future [J]. *Science*, 2005, 310(5755):1762-1763.
- [ 2 ] UDAGAWA K, SASABE H, CAIC, *et al.*. Low-driving-voltage blue phosphorescent organic light-emitting devices with external quantum efficiency of 30% [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(29):5062-5066.
- [ 3 ] 王振, 陈双文, 周翔. 高效率有机蓝光和白光电致发光器件 [J]. *发光学报*, 2011, 32(7):715-719.  
WANG Z, CHEN S W, ZHOU X. Study on efficient blue and white organic light-emitting devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2011, 32(7):715-719. (in Chinese)
- [ 4 ] 胡俊涛, 程群, 余承东, 等. Bphen 掺杂 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为电子传输层对 OLED 器件性能的影响 [J]. *液晶与显示*, 2015, 30(6):943-948.  
HU J T, CHENG Q, YU C D, *et al.*. Impact of Bphen doping Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as electron transport layer on the performance of OLEDs [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2015, 30(6):943-948. (in Chinese)
- [ 5 ] 胡俊涛, 宗艳凤, 邓亚飞, 等. 溶液法制备 SimCP:FIrpic 掺杂的蓝色磷光器件 [J]. *液晶与显示*, 2015, 30(2):240-245.  
HU J T, ZONG Y F, DENG Y F, *et al.*. Solution processible SimCP:FIrpic doped blue phosphorescent devices [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.*, 2015, 30(2):240-245. (in Chinese)
- [ 6 ] RAUPP S M, MERKLEIN L, PATHAK M, *et al.*. An experimental study on the reproducibility of different multilayer OLED materials processed by slot die coating [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2017, 160(160):113-120.
- [ 7 ] MIN Y K, LEE J H, JI G J. Fabrication and characterization of high luminance WOLED using single host and three color dopants [J]. *Korean J. Mater. Res.*, 2016, 26(3):117-122.
- [ 8 ] WANG K, GAO Z, MIAO Y, *et al.*. Improved color stability of complementary WOLED with symmetrical doped phosphors in single host: experimental verification and mechanism analysis [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(54):33782-33788.
- [ 9 ] LI X L, XIE G, LIU M, *et al.*. High-efficiency WOLEDs with high color-rendering index based on a chromaticity-adjustable yellow thermally activated delayed fluorescence emitter [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(23):4614-4619.
- [ 10 ] WU Z, YU L, ZHOU X, *et al.*. Management of singlet and triplet excitons: a universal approach to high-efficiency all fluorescent WOLEDs with reduced efficiency roll-off using a conventional fluorescent emitter [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2016, 4(7):1067-1074.
- [ 11 ] HENWOOD A F, BANSAL A K, CORDES D B, *et al.*. Solubilised bright blue-emitting iridium complexes for solution processed OLEDs [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(17):3726-3737.
- [ 12 ] KIDO J, HONGAWA K, OKUYAMA K, *et al.*. White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly(N-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 64(7):815-817.
- [ 13 ] LEI G, WANG L, QIU Y. Blue phosphorescent dye as sensitizer and emitter for white organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(22):5403-5405.
- [ 14 ] GAO C H, SHI X B, ZHOU D Y, *et al.*. Highly efficient white organic light-emitting diodes with controllable excitons behavior by a mixed interlayer between fluorescence blue and phosphorescence yellow-emitting layers [J]. *Int. J. Photoenergy*, 2013, 2013(2):110-119.
- [ 15 ] SUN Y, FORREST S R. High-efficiency white organic light emitting devices with three separate phosphorescent emission layers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(26):197-199.
- [ 16 ] REINEKE S, LINDNER F, SCHWARTZ G, *et al.*. White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency [J]. *Nature*, 2009, 459(7244):234-241.
- [ 17 ] SONG D, ZHAO S, LUO Y, *et al.*. Causes of efficiency roll-off in phosphorescent organic light emitting devices: triplet-triplet annihilation versus triplet-polaron quenching [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97(24):268-270.
- [ 18 ] SCHWARTZ G, FEHSE K, PFEIFFER M, *et al.*. Highly efficient white organic light emitting diodes comprising an interlayer to separate fluorescent and phosphorescent regions [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(8):083509-1-3.
- [ 19 ] KAWAMURA Y, BROOKS J, BROWN J J, *et al.*. Intermolecular interaction and a concentration-quenching mechanism of phosphorescent Ir(III) complexes in a solid film [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96(1):017404.
- [ 20 ] REINEKE S, SCHWARTZ G, WALZERK, *et al.*. Reduced efficiency roll-off in phosphorescent organic light emitting

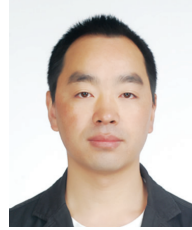
diodes by suppression of triplet-triplet annihilation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(12):123508-1-3.

- [21] BALDO M A, O'BRIEN D F, THOMPSON M E, *et al.*. Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, 60(20):14422-14428.
- [22] O'BRIEN D, BALDO M, THOMPSON M, *et al.*. Improved energy transfer in electrophosphorescent devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(3):442-444.



王培(1992-),男,四川达州人,硕士研究生,2016年于重庆邮电大学获得学士学位,主要从事有机电致发光器件物理的研究。

E-mail: wangpeischolar@qq.com



王振(1982-),男,贵州遵义人,博士,副教授,2012年于中山大学获得博士学位,主要从事有机光电子材料与器件物理方面的研究。

E-mail: wangzhen@cqupt.edu.cn