

基于激基复合物的高显色指数白光有机发光二极管

付祥恩^{1*}, 杨飞宇², 唐宇³

上海理工大学理学院, 上海 200093

摘要 显色指数是白光有机发光二极管的重要评价参数。为了得到具有高显色指数的白光有机发光二极管,采用真空蒸镀法制备了一系列器件。以 NPB:TPBi(1:1)形成的激基复合物作为蓝色发光层可以降低白光有机发光二极管的制备难度和成本。与单层激基复合物发光层(3 nm)器件相比,采用双层激基复合物发光层(1.5 nm×2)有助于平衡激子分布,提高器件的显色指数。在此基础上,通过改变间隔层的厚度来调整激子的 Dexter 能量传输。当间隔层 1(Spacer 1)的厚度为 2 nm 时,暖白光器件 B2 的最大功率效率为 16.11 lm/W,其在 5 V 驱动电压下的显色指数高达 95,其相关色温为 2322 K。

关键词 光学器件; 白光有机发光二极管; 激基复合物; 显色指数; 间隔层

中图分类号 TN383+.1

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.212303

White Organic Light-Emitting Diodes with High Color-Rendering Index Based on Exciplex

Fu Xiang'en^{1*}, Yang Feiyu², Tang Yu³

College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

Abstract The color rendering index (CRI) is an important evaluation parameter of white organic light-emitting diodes (WOLEDs). We fabricated a series of devices by vacuum evaporation to obtain WOLEDs with high CRI. The exciplex formed by NPB:TPBi(1:1) as a blue emission layer can reduce the difficulty and cost of fabrication of WOLEDs. Comparing this to a device with an exciplex emitting layer (3 nm), the device with the double-exciplex emitting layers (1.5 nm×2) helps to balance the exciton distribution and improves the CRI. Furthermore, the thickness of the spacer is changed to adjust the Dexter energy transmission of the exciton. When the thickness of the spacer layer 1 (Spacer 1) is 2 nm, the maximum power efficiency of the warm white light device B2 is 16.11 lm/W, the CRI is as high as 95 under a driving voltage of 5 V, and its correlated color temperature is 2322 K.

Key words optical devices; white organic light-emitting diode; exciplex; color-rendering index; spacer

OCIS codes 230.3670; 230.2090; 300.6170

1 引言

白光有机发光二极管(WOLED)以其高显色指数(CRI)、高亮度、自发光、可柔性和宽视角等优点,被称为新一代显示技术,在固态照明和平板显示器上具有巨大的应用潜力^[1-6]。对于WOLED而言,显色指数、相关色温(CCT)和色坐标CIE(x,y)是三个重要的发光输出特性,其中显色指数是评估器件性能的重要参数。在需要精确对比色彩的照明场所,显色指数需要高于90。随着人们对有机发光二

极管(OLED)研究的深入,如何获得高的显色指数成为当前的研究热点^[7-8]。考虑到单个发光层的光谱带宽有限,为完全覆盖整个可见光谱,人们通常将多个发光层结合起来,以获得较高的显色指数^[9-12]。Luo等^[13]在三色器件中使用m-MTDATA作为间隔层,在亮度为1000 cd/m²时获得了显色指数为85、相关色温为2376 K的白光器件。Yu等^[14]将TCTA:Tm₃PyPB作为四色磷光超薄层的间隔层制作白光器件,最优化白光器件在7 V电压时的显色指数为77.4。该白光器件的显色指数不够高,难以

收稿日期: 2020-02-24; 修回日期: 2020-03-16; 录用日期: 2020-03-20

* E-mail: 1907324312@qq.com

满足实际应用要求。Zhang 等^[15]采用 CBP 隔离磷光材料和荧光材料制作了白光器件,该器件在亮度为 1000 cd/m^2 时的显色指数为 92,相关色温低于 2500 K。Miao 等^[16]利用蓝色荧光材料 Beep₂ 作为磷光材料的间隔层制作了暖白光器件,该器件在 9 V 电压时的显色指数大于 90,相关色温为 2468 K。以上器件的显色指数均较高,但磷光和荧光的混合发光机制使得器件的结构更加复杂,不利于批量化生产。

本文采用激基复合物(NPB:TPBi)替代价格高昂的磷光材料制作了单层激基复合物结构和双层激基复合物结构器件,研究了激子分布对白光器件显色指数的影响。本文发现,对间隔层(TCTA)厚度进行调制,可以管理激子的 Dexter 能量传输,简化器件的结构。

2 实验简介

本文使用方昇光电股份有限公司生产的 OMV-FS300 型有机-金属真空蒸发镀膜设备进行 OLED 器件的制备。实验中所有的器件都是在真空度低于 $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 的腔体压力下制备的,所用基底均为镀有氧化铟锡(ITO)薄膜的玻璃基板,其表面方阻为 $15 \Omega/\text{sq}$ 。玻璃基板在使用前依次在洗涤剂、去离子水、异丙醇中超声清洗 15 min。所有有机材料均以 $0.01 \sim 0.1 \text{ nm/s}$ 的速率沉积在基板上,金属阴极以 0.3 nm/s 的速率沉积。沉积速率和膜厚由石英晶体振荡器监控。电致发光(EL)光谱和亮度特性采

用 PR655 光谱仪进行测量。利用 Keithley 2400 数字电源提供电压信号,测量并记录电压和电流数据。

本实验所用材料的能级图如图 1 所示。1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylene-hexacarboni trile (HAT-CN) 和 1-bis-(4-(N,N-di(4-tolylamino)phenyl)-cyclohexan (TAPC)分别作为空穴注入层(HIL)和空穴传输层(HTL)^[17], Tris(2-phenylpyridine) iridium (III) ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$), iridium(III) bis(4-phenylthieno(4-[3,2-c]pyridinato-N,C20)acetylacetonate) (PO-01) 和 bis(1-phenylisoquinoline) (acetylacetonate) iridium(III) ($\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$) 分别用作绿色、橙色和红色磷光发光层^[18]。N,N'-bis(1-naphthyl)N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPB) 是空穴传输特性材料,1,3,5-tri(1-phenyl-1-H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenyl (TPBi) 是电子传输特性材料,NPB:TPBi (1:1) 形成激基复合物^[19],4,4',4''-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine (TCTA)^[20] 是空穴传输特性材料,1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene (TmPyPB) 用作电子传输层(ETL),8-hydroxyquinolinolato-lithium (Liq) 用作电子注入层(EIL)^[21]。

器件结构如图 2 所示,其中 NPB、TCTA 和 TPBi 的三重态能级分别为 2.38, 2.8, 2.73 eV^[17-19]。TCTA 的三重态能级高于磷光材料 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (2.4 eV)、PO-01 (2.2 eV) 和 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ (2.0 eV) 的三重态能级^[18-20],因此可以作为间隔层,有效管理激子能量的传输。

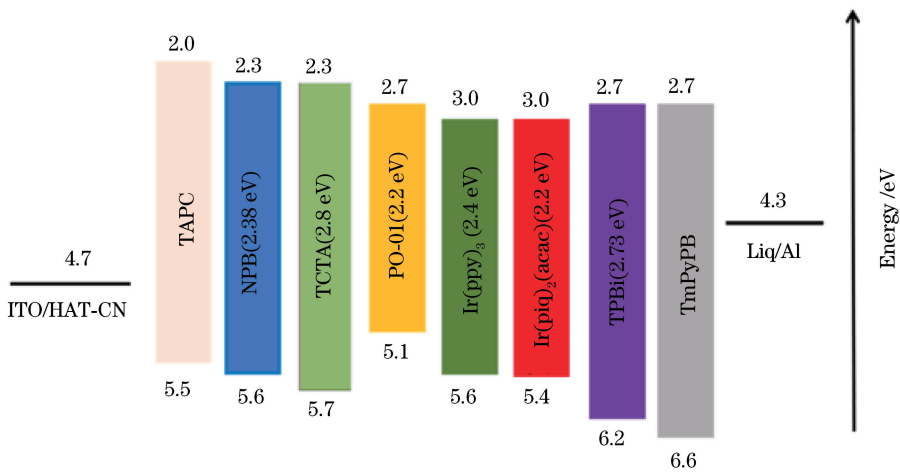


图 1 实验中使用材料的能级图

Fig. 1 Energy levels of materials in the experiment

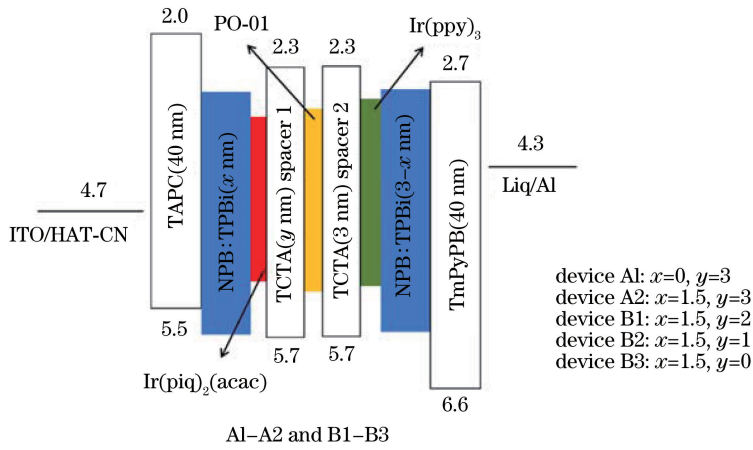


图 2 器件的结构示意图
Fig. 2 Schematic of devices

3 分析与讨论

本文首先制备了基于单层激基复合物的器件 A1 和基于双层激基复合物的器件 A2。

器件 A1 的结构为:ITO (100 nm)/HAT-CN (10 nm)/TAPC (40 nm)/NPB:TPBi (x nm, $x = 0$)/Ir(piq)₂(acac) (0.15 nm)/TCTA (3 nm)/PO-01 (0.1 nm)/TCTA (3 nm)/Ir(ppy)₃ (0.1 nm)/NPB:TPBi ($3 - x$ nm)/TmPyPB (40 nm)/Liq (2 nm)/Al (100 nm)。

器件 A2 的结构为:ITO (100 nm)/HAT-CN (10 nm)/TAPC (40 nm)/NPB:TPBi (x nm, $x = 1.5$)/Ir(piq)₂(acac) (0.15 nm)/TCTA (y nm, $y = 3$)/PO-01 (0.1 nm)/TCTA (3 nm)/Ir(ppy)₃ (0.1 nm)/NPB:TPBi ($3 - x$ nm)/TmPyPB (40 nm)/Liq (2 nm)/Al (100 nm)。

图 3(a)给出了器件 A1、A2 的亮度-电压-电流密度曲线。器件 A1、A2 的最大电流密度分别为 199.98 mA/cm² 和 156.50 mA/cm²。在单层激基复合物器件 A1 中,间隔层为空穴传输特性材料 TCTA,主要的激子复合区位于绿光材料 Ir(ppy)₃ 与电子传输材料 TmPyPB 之间。当激基复合物作为发光层置于两侧时,左侧激基复合物发光层内的 TPBi 就会限制空穴电流的注入,从而降低了电流密度。

图 3(b)给出了器件 A1、A2 的功率效率-电流密度-电流效率曲线图,可以看出,基于双层激基复合物制备的器件可以降低效率滚降。器件 A1、A2 的最大亮度分别为 3325 cd/m² 和 3538 cd/m²,其他具体电光数据如表 1 所示,CD_{max} 为最大电流密度, L_{max} 为最大亮度, PE_{max} 为最大功率效率, CE_{max} 为最大电流效率, CIE(x, y) 为 1931 色坐标。

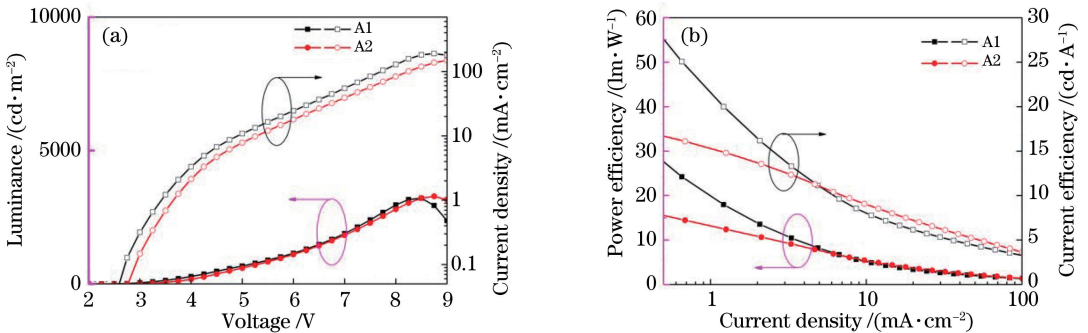


图 3 不同器件的性能曲线。(a)亮度-电压-电流密度曲线;(b)功率效率-电流密度-电流效率曲线图
Fig. 3 Property curves of different devices. (a) Luminance-voltage-current density curves; (b) power efficiency-current density-current efficiency curves

器件 A1 的红、黄、蓝和绿色发射峰强度与器件 A2 有所差别。相对较高的红色发射峰强度更有助于提高亮度。因此,器件 A1 的效率虽然较高,但其

亮度并不高。另外,器件 A1 的显色指数为 64,器件 A2 的显色指数为 69,这说明双层激基复合物的结构有利于提高显色指数。

表 1 不同结构器件的电致发光特性

Table 1 Electroluminescence characteristics of different devices

Device	CRI (5 V)	$CD_{max}/$ ($mA \cdot cm^{-2}$)	$L_{max}/$ ($cd \cdot m^{-2}$)	$PE_{max}/$ ($lm \cdot W^{-1}$)	$CE_{max}/$ ($cd \cdot A^{-1}$)	CCT (5 V)/K	$CIE(x, y)$ (5 V)	$CIE(x, y)$ (7 V)
A1	64	199.98	3325	45.07	39.45	3919	(0.3814, 0.3697)	(0.3159, 0.2936)
A2	69	156.50	3538	19.88	18.99	3378	(0.4252, 0.4263)	(0.3842, 0.3777)
B1	85	173.30	3704	18.51	16.21	3347	(0.4163, 0.4001)	(0.3524, 0.3367)
B2	95	182.62	3785	16.11	14.11	2322	(0.4717, 0.3818)	(0.3825, 0.3239)
B3	72	189.75	4100	14.76	12.92	1689	(0.5265, 0.3617)	(0.4323, 0.3191)

图 4 给出了器件 A1、A2 在 5 V 电压下的归一化 EL 光谱以及相应的显色指数。可见,主复合区中的激基复合物厚度减半后,蓝色发射峰强度也降低了一半。更加平衡的载流子分布可以提高绿色发射峰的强度,从而提高了显色指数。但是器件 A2 的显色指数小于 90,没有达到照明标准。为了优化器件结构,本文尝试调整从橙色发光层到红色发光层的 Dexter 能量传递量。因此,本文在 A2 器件的基础上设计了 B 组器件(器件 B1、B2 和 B3),B 组器件的结构为 ITO (100 nm)/HAT-CN (10 nm)/TAPC (40 nm)/NPB: TPBi (1.5 nm)/Ir (piq)₂ (acac) (0.15 nm)/TCTA (Spacer 1, y nm)/PO-01 (0.1 nm)/TCTA (Spacer 2, 3 nm)/Ir (ppy)₃ (0.1 nm)/NPB: TPBi (1.5 nm)/TmPyPB (40 nm)/Liq (2 nm)/Al (100 nm)。对于器件 B1、B2 和 B3,

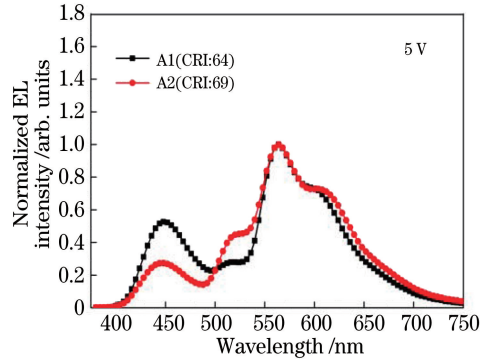


图 4 器件 A1、A2 在 5 V 下的归一化 EL 光谱
Fig. 4 Normalized EL spectra of devices A1 and A2 at voltage of 5 V

Spacer 1 的厚度 y 逐渐减小,分别为 2,1,0 nm。

图 5 是器件 B1、B2、B3、A2 的亮度-电压-电流密度曲线以及功率效率-电流密度-电流效率曲线。

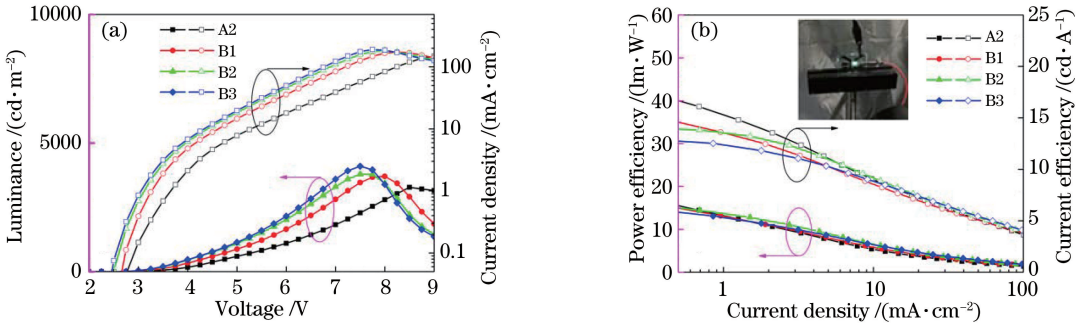


图 5 不同器件的性能曲线。(a)亮度-电压-电流密度曲线;(b)功率效率-电流密度-电流效率曲线,插图为器件 B2 在点亮状态下的图片

Fig. 5 Property of different devices. (a) Luminance-voltage-current density curves; (b) power efficiency-current density-current efficiency curves, the inset showing a picture of device B2 in lighted state

随着 Spacer 1 的厚度减小,电流密度逐渐增大,这说明更薄的间隔层有利于载流子注入。电流密度的变化趋势可以用公式来解释^[22],即

$$J = \mu \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}}, \quad (1)$$

式中: J 为电流密度; V 为驱动电压; μ 和 d 分别为载流子迁移率和整体器件的厚度; $m = E_{trap}/(kT)$ (k 为玻尔兹曼常数, T 为器件的工作温度, E_{trap} 为

缺陷能级和本征能级之间的差值)。

器件 A2、B1、B2、B3 的功率效率分别为 19.88, 18.51, 16.11, 14.76 lm/W 。较薄的间隔层会导致大量激子传输到红色发光层,过量的激子聚集在磷光层不仅会发生三重态激子猝灭,并且会降低器件的整体效率^[23]。更加平衡的激子分布可提高器件的亮度,如器件 B3 的亮度从器件 A2 的 3538 cd/m^2 提高到 4100 cd/m^2 。

图6是器件A2、B1、B2、B3在5V电压下的归一化EL光谱图。器件A2、B1、B2、B3的显色指数分别是69、85、95、72。当Spacer 1的厚度 y 为2nm(器件B1)时,从橙色发光层传递到红色发光层的激子较为充分,红光发射达到饱和,在5V时显色指数从69提高至85;当Spacer 1的厚度 y 为0nm时(器件B3),从蓝色发光层、绿色发光层传递到橙色发光层、红色发光层的激子过多,致使大量激子猝灭,蓝光、绿光、橙光的发射峰强度降到最低,其显色指数也降至72。最适合的间隔层厚度使得器件B2有最大的显色指数(其值在5V电压下为95),可以满足实际应用要求。

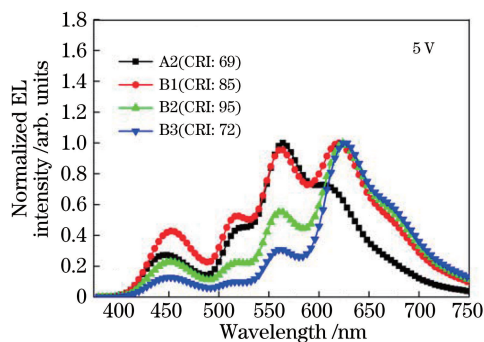


图6 不同器件在5V下的归一化EL光谱

Fig. 6 Normalized EL spectra of different devices at voltage of 5 V

图7是器件A2、B1、B2、B3的色坐标 $CIE(x, y)$ 随电压变化的曲线,可见,这4个器件的色坐标均出现在暖白光区域。

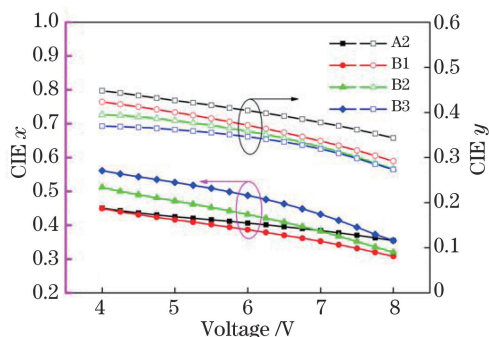


图7 器件的色坐标 x 和 y 随电压的变化

Fig. 7 Variation of CIE x and CIE y coordinates versus voltage for devices

4 结 论

采用双层激基复合物结构可以制备出高显色指数的WOLED。本文主要探究了激子分布对白光器件显色指数的影响。采用单层激基复合物结构时,激子多数聚集于复合区,致使传递到绿色、橙色和红

色发光层的能量不充分。采用双层激基复合物结构后,激子分布得更加均匀。通过对间隔层TCTA进行调整,有效地促进了三重态激子在发光层之间的传递。最优暖白光器件B2的最大功率效率为16.11 lm/W,在5V电压下的显色指数可达95,相对色温为2322 K。

使用激基复合物替代传统的蓝色发光层,可以降低生产成本和制备难度,为实现高显色指数(>90)的WOLED提供了一条可行路线。

参 考 文 献

- [1] Zhao Y B, Chen J S, Ma D G. Realization of high efficiency orange and white organic light emitting diodes by introducing an ultra-thin undoped orange emitting layer[J]. Applied Physics Letters, 2011, 99 (16): 163303.
- [2] Yang F Y, Kou Z Q, Yang L P, et al. Influence of the hole transport layer on spectral stability in the white phosphorescent organic light emitting diode with non-doped structure [J]. Optical Materials, 2018, 82: 130-134.
- [3] Schwartz G, Reineke S, Rosenow T C, et al. Triplet harvesting in hybrid white organic light-emitting diodes[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19 (9): 1319-1333.
- [4] Li Z Z, Liu W Q, Wu R X, et al. Influence of host material on performances of green organic light emitting diodes [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(22): 222302.
李真真, 刘伟强, 武瑞霞, 等. 主体材料对绿色有机发光二极管性能的影响[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(22): 222302.
- [5] Lin W Y, Yu Y, Peng X K, et al. Improvement of efficiency roll-off of yellow phosphorescent organic light-emitting devices by N-doping [J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(3): 0323001.
林雯嫣, 喻叶, 彭雪康, 等. N掺杂改善黄色磷光有机电致发光器件的效率滚降[J]. 光学学报, 2019, 39(3): 0323001.
- [6] Lu X X, Wang Y, Han X M, et al. Study on light extraction efficiency of enhanced OLED with nanopatterns[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(2): 022301.
卢小香, 王勇, 韩晓媚, 等. 纳米图形增强 OLED 出光效率研究[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55 (2): 022301.
- [7] Sun N, Zhao Y B, Zhao F C, et al. A white organic

- light-emitting diode with ultra-high color rendering index, high efficiency, and extremely low efficiency roll-off[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(1): 013303.
- [8] Li Z Y, Li B W, Wei X F, et al. High efficiency, high color rendering index white organic light-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescence materials[J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(26): 263302.
- [9] Lee S E, Oh J H, Baek H J, et al. Realization of high-color-quality white-by-blue organic light-emitting diodes with yellow and red phosphor films [J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 207: 195-200.
- [10] Wu Z B, Ma D G. Recent advances in white organic light-emitting diodes [J]. *Materials Science and Engineering R*, 2016, 107: 1-42.
- [11] Zhang W, Wu L S, Su Z S, et al. Low color temperature, high color rendering index candlelight style white organic light-emitting devices with a fac-tris (mesityl-2-phenyl-1H-imidazole) iridium (III) blue emitting layer[J]. *Materials Research Express*, 2018, 6(1): 016205.
- [12] Zhang S M, Yue S Z, Wu Q Y, et al. Color stable multilayer all-phosphor white organic light-emitting diodes with excellent color quality [J]. *Organic Electronics*, 2013, 14(8): 2014-2022.
- [13] Luo D X, Xiao P, Liu B Q. Doping-free white organic light-emitting diodes [J]. *The Chemical Record*, 2019, 19(8): 1596-1610.
- [14] Yu H, Dai X, Yao F, et al. Efficient white phosphorescent organic light-emitting diodes using ultrathin emissive layers (<1 nm) [J]. *Scientific Reports*, 8(1): 6068.
- [15] Zhang T, He S J, Wang D K, et al. A multi-zoned white organic light-emitting diode with high CRI and low color temperature[J]. *Scientific Reports*, 6(1): 20517.
- [16] Miao Y Q, Wang K X, Zhao B, et al. High-efficiency/CRI/color stability warm white organic light-emitting diodes by incorporating ultrathin phosphorescence layers in a blue fluorescence layer [J]. *Nanophotonics*, 2018, 7(1): 295-304.
- [17] Liu B Q, Tao H, Wang L, et al. High-performance doping-free hybrid white organic light-emitting diodes: the exploitation of ultrathin emitting nanolayers (<1 nm) [J]. *Nano Energy*, 2016, 26: 26-36.
- [18] Wang B Q, Kou Z Q, Tang Y, et al. High CRI and stable spectra white organic light-emitting diodes with double doped blue emission layers and multiple ultrathin phosphorescent emission layers by adjusting the thickness of spacer layer [J]. *Organic Electronics*, 2019, 70: 149-154.
- [19] Jankus V, Chiang C J, Dias F, et al. Deep blue exciplex organic light-emitting diodes with enhanced efficiency; P-type or E-type triplet conversion to singlet excitons?[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(10): 1455-1459.
- [20] Xue K W, Chen P, Duan Y, et al. Improved color stability of white organic light-emitting diodes without interlayer between red, orange and blue emission layers[J]. *Optics Communications*, 2016, 362: 59-63.
- [21] Zhang H, Yang X, Cheng J, et al. Enhanced color stability for white organic light-emitting diodes based on dual ultra-thin emitting layer [J]. *Organic Electronics*, 2017, 50: 147-152.
- [22] Yun C, Lee J, Lee J, et al. Influence of phosphorescent dopants in organic light-emitting diodes with an organic homojunction [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(24): 243303.
- [23] Tan T, Ouyang S H, Xie Y T, et al. Balanced white organic light-emitting diode with non-doped ultra-thin emissive layers based on exciton management [J]. *Organic Electronics*, 2015, 25: 232-236.