

# 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\*

张雅男<sup>1)</sup> 詹楠<sup>2)</sup> 邓玲玲<sup>2)</sup> 陈淑芬<sup>3)†</sup>

1) (南京信息工程大学物理与光电工程学院, 南京 210044)

2) (南京邮电大学电子与光学工程学院、微电子学院, 南京 210023)

3) (南京邮电大学材料科学与工程学院, 有机电子与信息显示重点实验室, 南京 210023)

(2019年10月9日收到; 2019年12月16日收到修改稿)

金属纳米粒子的局域表面等离子体共振效应常被用于增强有机发光二极管中激子辐射强度, 其增强效果与金属纳米粒子的共振波长、共振强度及其与激子之间的耦合密切相关. 本文将具有较强局域表面等离子体共振效应的银纳米立方引入多层溶液加工白光有机发光二极管中提升器件性能. 在传统的溶液加工有机发光二极管中, 发光层主体一般具有较强的空穴传输性, 因此激子主要在发光层/电子传输层界面附近复合. 本文将银纳米立方掺入电子传输层中, 使银纳米立方与激子之间产生充分的耦合作用, 提高激子发光强度. 对银纳米立方包裹二氧化硅外壳, 一方面优化纳米立方与激子之间的距离, 另一方面减小其对器件中电荷传输的影响. 通过优化银纳米立方的浓度, 多层溶液加工白光有机发光二极管的电流效率达到 30.0 cd/A, 是基础器件效率的 2 倍. 另外, 由于银纳米立方的等离子体共振光谱较宽, 同时增强了白光中蓝光和黄光的强度, 因此引入银纳米立方基本没有影响白光的色度. 研究结果表明引入金属纳米粒子是提升多层溶液加工发光二极管性能的有效方法.

**关键词:** 白光有机发光二极管, 银纳米立方, 局域表面等离子体共振, 溶液加工电子传输层

**PACS:** 78.20.Bh, 78.40.Kc, 78.67.Bf

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191526

## 1 引言

白光有机发光二极管 (white organic light-emitting diode, WOLED) 由于其简单的制备方法和丰富的材料体系而吸引了广泛的关注, 在平板显示和固态照明领域有很大的应用前景<sup>[1,2]</sup>. 高性能的 WOLED 一般通过逐层热蒸镀各个有机功能层的方法制备得到. 但是, 成本高、产率低、难以实现

大面积制备等缺点也制约着热蒸镀方法在 WOLED 产业化进程中的使用<sup>[3]</sup>. 具有工艺简单、成本低和可大面积制备的溶液加工技术更适用于 WOLED 的量产.

对于溶液加工型的多层 WOLED, 溶液制备电子传输层的过程, 必然部分溶解下方的发光层, 使器件的发光性能降低. 因此在溶液加工的过程中保持住发光层的发光性能是制备高性能器件的关键<sup>[4,5]</sup>. 为了保护发光层不受溶液制备电子传输层

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2015CB932203)、国家重点研发计划 (批准号: 2017YFB0404501), 国家重大基础研究项目 (批准号: 91833306)、国家自然科学基金 (批准号: 61505086, 61575096, 61705111)、江苏省杰出青年科学基金 (批准号: BK20160039)、江苏省自然科学基金 (批准号: BM2012010)、江苏省高等学校重点学科建设项目 (批准号: YX030002) 和博士后创新人才支持计划 (批准号: BX201700122) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [iamsfchen@njupt.edu.cn](mailto:iamsfchen@njupt.edu.cn)

的破坏,一方面通常采用甲醇、乙醇或者乙醇/水等正交溶剂,结合溶解性好、电子传输性能强的有机电子传输材料,如 TPBi (1, 3, 5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene) 制备电子传输层 [6-8]. 另一方面,则采用聚合物主体材料,如 PVK (polyvinylcarbazole), 制备发光层,因为这类聚合物在退火过程中形成的分子链之间的缠结可以抵挡电子传输层溶剂的清洗,从而保持发光层的发光性能 [9,10]. 但是, PVK 作为主体材料也有一些不足之处,比如,三线态能级 ( $E_T = 2.5$  eV) 较低,无法向蓝光激子提供有效的能量转移;空穴传输性较强,导致激子在界面聚集引起激子淬灭 [11].

金属纳米粒子在受到外部电磁场激发的条件下,其表面的自由电荷与电磁场之间能产生耦合作用. 当电磁波的波长满足自由电荷形成集体振荡的条件时,将发生共振吸收,使金属纳米粒子表面的电场显著增强,这种现象称为局域表面等离子体共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 效应 [12,13]. LSPR 效应可以增强金属纳米粒子周围电场强度,从而改变附近激子的辐射或电荷的传输,因此被广泛地应用于各类有机、无机及钙钛矿发光二极管中提升器件性能 [14-17]. 在有机发光二极管中,比较常用的空穴注入层 PEDOT:PSS (poly (styrene sulfonic acid)-doped poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)) 通常采用溶液加工的方法制备,既易与液相法制备的金属纳米粒子结合,又与发光层相邻,因此金属纳米粒子常被引入空穴注入层 (hole injection layer, HIL) 中改善器件性能 [18]. 然而,对于基于 PVK 主体的溶液加工型的有机发光二极管, PVK 的单极空穴传输特性使激子主要在发光层 (emission layer, EML)/电子传输层 (electron transporting layer, ETL) 界面附近形成并复合,距离空穴注入层较远. 因此掺入 HTL 的金属纳米粒子与激子之间的相互作用比较弱,对器件性能的改善效果并不好.

本文将二氧化硅包裹的银纳米立方 ( $\text{Ag}@\text{SiO}_2$  NCs) 掺入基于 PVK 主体的多层溶液加工 WOLED 的 ETL 中. 银纳米立方由于具有比较尖锐的形状,所以有很强的 LSPR 效应,能够增强附近激子的辐射强度,从而提升有机发光二极管的性能 [19]. 将  $\text{Ag}@\text{SiO}_2$  NCs 掺入 ETL,使其与位于 EML/ETL 界面附近的激子之间的距离较近,能够更加有效地

增强激子的辐射. 通过对 ETL 中  $\text{Ag}@\text{SiO}_2$  NCs 浓度的优化,多层溶液加工 WOLED 的最大亮度达到  $19427 \text{ cd/m}^2$ ,最高电流效率达到  $30.0 \text{ cd/A}$ ,是未加入  $\text{Ag}@\text{SiO}_2$  NCs 的基础器件效率的 2 倍.

## 2 实验

首先,ITO 玻璃基片 (ITO/Glass) 用丙酮、乙醇和去离子水进行超声清洗,并在真空烘箱中  $120^\circ\text{C}$  烘干 1 h. 接着,用紫外光对 ITO 进行处理后,在 ITO 上旋涂  $45 \text{ nm}$  的 PEDOT:PSS,并  $120^\circ\text{C}$  退火 30 min 制备得到空穴注入层. 然后,将发光主体和客体材料按照一定的重量比 PVK: OXD-7 (重量比 5:2): 10wt% FIrpic: 0.5wt% PO-01 混合后溶解于氯苯,旋涂在 PEDOT:PSS 层上,并且  $90^\circ\text{C}$  退火 30 min 后获得  $70 \text{ nm}$  发光层. 在发光层中,OXD-7 (2, 2'-(1, 3-Phenylene) bis[5-(4-(tert-butylphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole)], 是一种电子传输型且三线态能级较高的主体材料,与 PVK 混合后可以平衡发光层中的电荷传输,拓宽激子的复合区域,减少激子淬灭. FIrpic ([bis(4, 6-difluorophenyl)-pyridinato-N, C<sup>2'</sup>]picolinate) 和 PO-01 ([3, 2-c]pyridinato-N, C<sup>2'</sup>) acetylacetonate) 分别是蓝光和黄光客体,混合后实现白光发射. 制备完发光层后,将 TPBi 和 TmPyPB (1, 3, 5-tri(m-pyrid-3-yl-phenyl)benzene) 按照 7:3 的重量比溶解于乙醇/水 (体积比 9:1) 混合溶剂中,旋涂在发光层上并  $120^\circ\text{C}$  退火 30 min 得到  $45 \text{ nm}$  的溶液处理电子传输层 (solution-deposited ETL). 在 ETL 的溶液制备过程中,发光层被其中的溶剂少量溶解,最终的发光层厚度为  $50 \text{ nm}$  左右. 对于银纳米立方的使用,我们采用实验室自制的  $\text{Ag}@\text{SiO}_2$  NCs (制备方法参考文献 [20]), 将之分散在乙醇中,并以一定的体积比与电子传输层溶液或者空穴注入层溶液 PEDOT:PSS 混合,然后旋涂制备掺有银纳米立方的电子传输层和空穴注入层. 最后,旋涂了全部有机功能层的基片被转入真空热蒸镀设备中,蒸镀 LiF ( $1 \text{ nm}$ )/Al ( $100 \text{ nm}$ ) 作为阴极. 最终基于银纳米立方的多层溶液加工 WOLED 的器件结构为 ITO/PEDOT:PSS ( $45 \text{ nm}$ )/EML( $50 \text{ nm}$ )/ETL: $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ NCs( $45 \text{ nm}$ )/LiF ( $1 \text{ nm}$ )/Al ( $100 \text{ nm}$ ), 如图 1 所示.

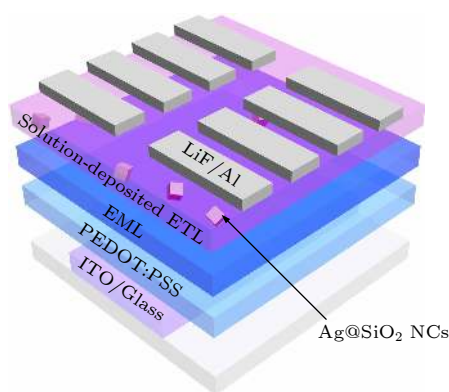


图 1 电子传输层中掺有  $\text{Ag@SiO}_2$  NCs 的 WOLED 器件结构示意图

Fig. 1. Schematic structure of the WOLED with  $\text{Ag@SiO}_2$  NCs doped in ETL.

### 3 实验结果与讨论

图 2(a) 和 2(b) 给出了银纳米立方包裹前后的透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 图像. 从图中可以看出, 银纳米立方的平均边长为 40 nm, 而  $\text{SiO}_2$  壳层均匀地包裹着银纳米立方, 厚度约 17 nm. 图 2(c) 给出电子传输层在

400—650 nm 波长范围内的吸收光谱, 可以看到掺入  $\text{Ag@SiO}_2$  NCs 后, 电子传输层的吸收明显提高了. 在波长 450 nm 处出现一个吸收峰, 与银纳米立方的吸收峰相对应. 同时,  $\text{Ag@SiO}_2$  NCs 引起的吸收增强的范围基本覆盖了蓝光和黄光的光致发光 (photoluminescence, PL) 光谱, 表明蓝光和黄光激子的发光可以激发  $\text{Ag@SiO}_2$  NCs 的等离子体共振电场, 并进而增强激子的发光强度. 根据 TEM 图, 我们了解到所采用的  $\text{Ag@SiO}_2$  NCs 的尺寸大于器件中电子传输层的厚度, 为了观察纳米粒子对电子传输层形貌的影响, 我们拍摄了掺有纳米粒子的电子传输层的扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 图像, 如图 2(d) 所示. 由于银纳米立方的掺杂浓度很低, 其在电子传输层中的分布十分稀疏, 我们将掺杂浓度提高为 10% 后, 观察到图 2(d) 所示的银纳米立方分布. 从图中可以看到, 部分尺寸较大的  $\text{Ag@SiO}_2$  NCs 未被电子传输层完全覆盖而露出膜层. 但是纳米粒子的数量较少, 且未发生团聚, 因此对电子传输层形貌虽有一定影响, 但影响较小.

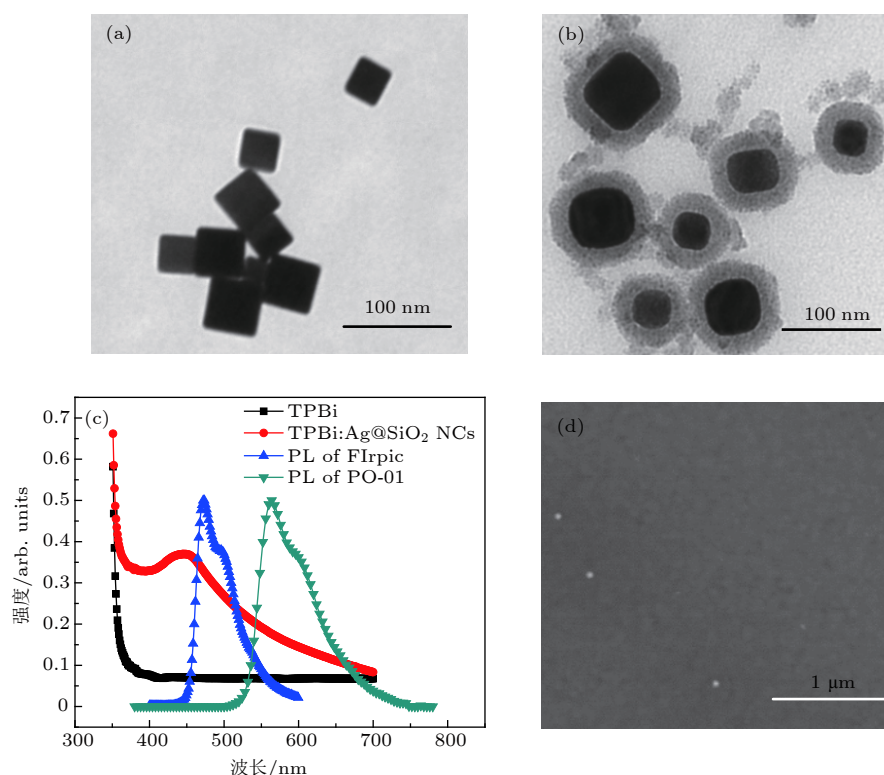


图 2 (a) 银纳米立方和 (b)  $\text{Ag@SiO}_2$  NCs 的 TEM 图像; (c) TPBi 和掺有  $\text{Ag@SiO}_2$  NCs 的 TPBi 的吸收光谱, 以及 FIrpic 和 PO-01 的 PL 光谱; (d) 掺有  $\text{Ag@SiO}_2$  NCs 的 TPBi 表面的 SEM 图像

Fig. 2. TEM images of (a) Ag NCs and (b)  $\text{Ag@SiO}_2$  NCs; (c) Absorption spectra of TPBi and TPBi: $\text{Ag@SiO}_2$  NCs, and PL spectra of FIrpic and PO-01; (d) SEM image of the surface of ETL doped with  $\text{Ag@SiO}_2$  NCs.



图 3(a) 给出一组 WOLED 的亮度-电压关系曲线, 其中 ETL 中掺有 Ag@SiO<sub>2</sub> NCs 的器件, 掺杂浓度分别为 1%, 1.5% 和 2%, 而未掺杂 Ag@SiO<sub>2</sub> NCs 的器件为基础器件. 由于采用溶液加工方式, 器件结构比较简单, 器件中电子和空穴的注入势垒比较高, 所以器件整体启亮电压偏高, 普遍在 5—6 V 之间. 但是从图中可以看到, 掺有 Ag@SiO<sub>2</sub> NCs 的 WOLED, 亮度明显高于基础器件. 当 Ag@SiO<sub>2</sub> NCs 掺杂浓度为 1.5% 时, 器件的亮度达到最大值 19427 cd/m<sup>2</sup>. 从图 3(b) 的电流密度-电压关系图可以看出, Ag@SiO<sub>2</sub> NCs 的掺入使器件电流略有增大, 但远小于其对器件亮度的提升. 由于 Ag@SiO<sub>2</sub> NCs 的掺入大幅提升了器件亮度而对器件电流影响较小, 因此掺入 Ag@SiO<sub>2</sub> NCs 后的 WOLED 的器件效率明显提高. 当 Ag@SiO<sub>2</sub> NCs 掺杂浓度为 1.5% 时, WOLED 的电流密度达到 30.0 cd/A, 为基础器件的 2 倍, 表现出十分明显的效果. 图 3(d) 给出了这组器件的归一化电致发光

(electroluminescence, EL) 光谱, 可以看到银纳米立方的掺入基本没有影响器件光谱. 插图显示为银纳米立方浓度 1.5% 的优化器件在不同电压下的归一化 EL 光谱, 光谱基本不随电压变化, 可见掺入 Ag@SiO<sub>2</sub> NCs 后, WOLED 仍然表现出出色的色度稳定性.

为了研究 Ag@SiO<sub>2</sub> NCs 提升器件性能的工作机理, 我们从光学和电学效应两方面作进一步的表征. 首先, 测量了一组样品的 PL 光谱. 样品结构为 ITO/PEDOT:PSS (45 nm)/EML (50 nm)/ETL (45 nm): Ag@SiO<sub>2</sub> NCs, 其中电子传输层中的 Ag@SiO<sub>2</sub> NCs 的掺杂浓度分别为 1%, 1.5% 和 2%, 另有一个未掺有 Ag@SiO<sub>2</sub> NCs 的样品作为对比. 图 4(a) 为这组样品的 PL 光谱, 可以看出掺入银 Ag@SiO<sub>2</sub> NCs 后, 蓝光和黄光的峰位相对于未掺杂的对比样品均未发生偏移, 说明银纳米立方未改变激子的辐射机制. 同时, 我们看到掺入的银纳米立方的浓度明显影响着激子的辐射强度. 随着

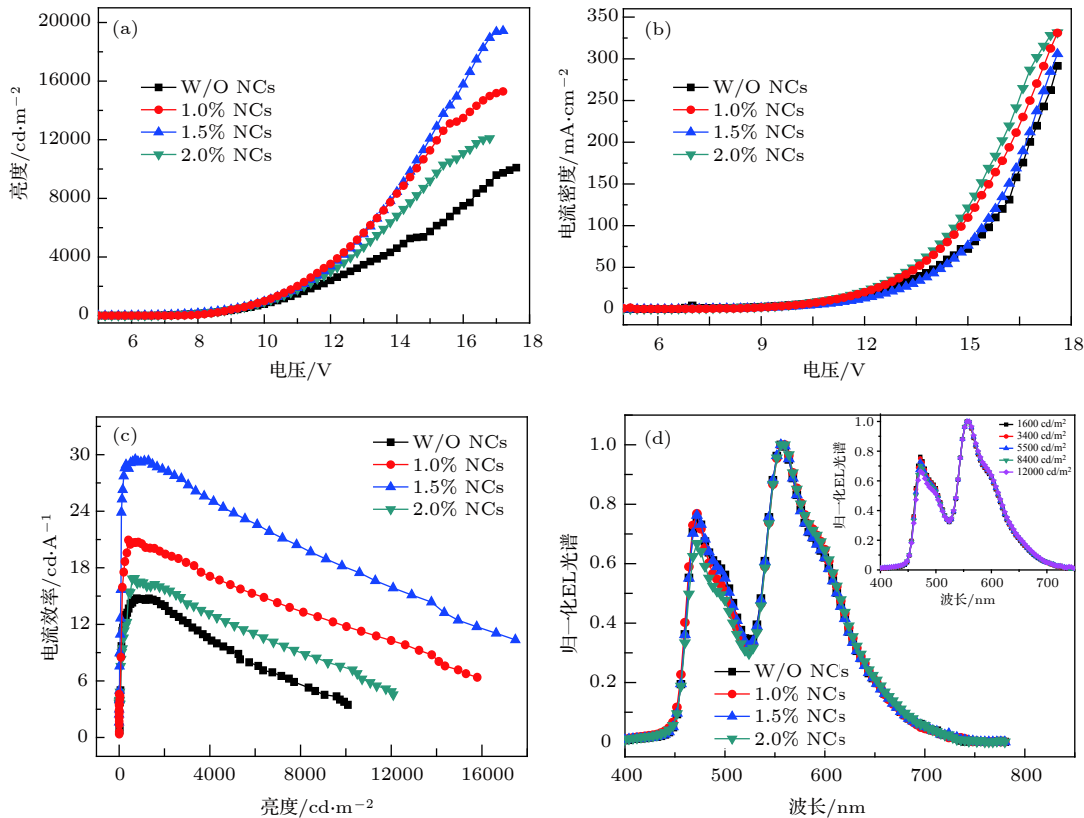


图 3 掺有 1%, 1.5%, 2% Ag@SiO<sub>2</sub> NCs 的 WOLED 以及基础器件的光电性能 (a) 亮度-电压; (b) 电流密度-电压; (c) 电流效率-亮度; (d) 归一化光谱. 图 (d) 中的插图显示为掺有 1.5% Ag@SiO<sub>2</sub> NCs 的 WOLED 在不同电压下的归一化光谱

Fig. 3. (a) Luminance-voltage, (b) current density-voltage, (c) efficiency-luminance properties and (d) normalized electroluminescent spectra of the WOLEDs with 1%, 1.5%, 2% Ag@SiO<sub>2</sub> NCs and the control device. The inset of Fig. (d) is the normalized electroluminescent spectra of the WOLED with 1.5% Ag@SiO<sub>2</sub> NCs at different luminance.

银纳米立方的掺入,且浓度从1%增加到1.5%,PL强度不断增强,但是当浓度继续增加到2%,PL强度则明显减弱,显然1%浓度的银纳米立方不能产生足够的等离子体共振,而2%浓度的银纳米立方产生的LSPR过强引起了激子淬灭.因此对于本文的WOLED,1.5%的Ag@SiO<sub>2</sub> NCs能够实现最强的LSPR效应.此外,我们可以看到Ag@SiO<sub>2</sub> NCs同时增强了蓝光和黄光的强度,这一点与图2(c)中Ag@SiO<sub>2</sub> NCs的吸收谱同时覆盖蓝光和黄光的PL光谱相对应,说明Ag@SiO<sub>2</sub> NCs掺入有机材料中之后,在较宽的波长范围内实现了LSPR共振增强.从图4(b)的归一化PL光谱同样可以看到,掺有1%和1.5%Ag@SiO<sub>2</sub> NCs样品的PL光谱,其蓝光和黄光的相对强度与未掺Ag@SiO<sub>2</sub> NCs的对比样品基本一致.但是2%浓度的银纳米立方对蓝光激子的淬灭更严重,说明银

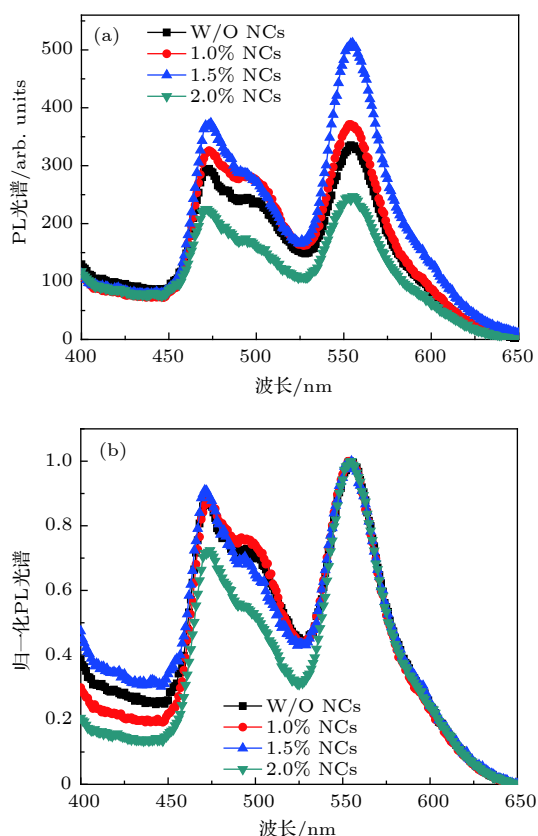


图4 (a)未归一化和(b)归一化的PL光谱.样品结构为:ITO/PEDOT:PSS(45 nm)/EML(50 nm)/ETL(45 nm):Ag@SiO<sub>2</sub> NCs,其中Ag@SiO<sub>2</sub> NCs浓度为1%,1.5% and 2%

Fig. 4. (a) PL spectra and (b) normalized PL spectra of the samples of ITO/PEDOT:PSS (45 nm)/EML (50 nm)/ETL (45 nm) doped with 1%, 1.5% and 2% Ag@SiO<sub>2</sub> NCs and the control sample without NCs.

纳米立方与蓝光激子之间的作用较强,因此在高浓度下发生了淬灭.此外,纳米立方对PL光谱与EL光谱的影响基本相同,包括2%浓度的银纳米立方对发光激子的淬灭现象,证明了银纳米立方的等离子体共振效应是导致WOLED性能变化的主要因素.

图3(b)中,银纳米立方使WOLED的电流密度略有提升,为了研究这种提升是否与等离子体共振效应有关,我们制备了一组单电子器件,并测试其电流密度-电压关系.单电子器件的结构为:ITO/TPBi:TmPyPB(45 nm)/PVK:OXD-7:15wt.% FIrpic:0.5% PO-01(50 nm)/TPBi:TmPyPB(45 nm)/Al(100 nm),将1%,1.5%和3%的Ag@SiO<sub>2</sub> NCs掺入电子传输层中.从图5中的电流密度-电压关系曲线可以看出,纳米立方的掺入同样使单电子器件的电流密度有所提升.由于单电子器件中不存在等离子体共振效应,因此电流的提升与等离子体共振效应无关,可能是由于纳米粒子增加了电子传输层的表面粗糙度而引起少量的漏电流[21,22].其中,掺入3%高浓度的银纳米立方后,单电子器件的电流显著提升,进一步验证了掺入银纳米立方引起的表面粗糙度增加对器件中的电流密度有重要的影响作用.

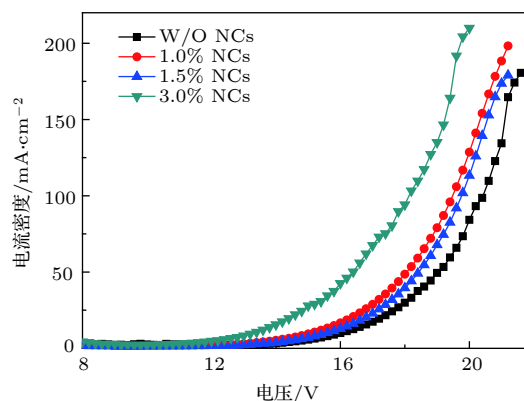


图5 单电子器件的电流密度-电压关系

Fig. 5. Current density-voltage property of the electron-only devices.

在基于空穴型主体材料PVK的WOLED中,激子主要在发光层/电子传输层界面附近复合发光,因此位于电子传输层中的银纳米粒子能够更好地与激子发生等离子体共振耦合.为了进一步说明这一工作机理,我们将1.5%的银纳米立方分别掺入空穴注入层,电子传输层,以及同时掺入空穴注

入和电子传输层,并将三种不同的器件分别命名为 H-WOLED, E-WOLED 和 H&E-WOLED. 除了纳米立方的掺入位置有所调整,器件结构与前文中的溶液加工型 WOLED 的结构相同. 图 6(a) 给出了这组器件的电流密度随工作电压的变化关系,从图中可以看出,银纳米立方被二氧化硅包裹后,对器件电流密度的影响总体较小,其中掺入空穴注入层的银纳米立方所引起的电流增大相对明显. 从

图 6(b) 的亮度-电压关系图可以看到,掺入空穴注入层和电子传输层的银纳米立方均能有效提高器件的发光强度,其中,电子传输层中掺入银纳米立方的 E-WOLED 在相同的电压下获得了最高亮度. 显然,银纳米立方掺入电子传输层后,一方面可以更加有效地与激子发生耦合提高激子的辐射效率,另一方面并不引起很大的漏电流,因此对器件电流效率的提升效果明显优于将银纳米立方掺入空穴

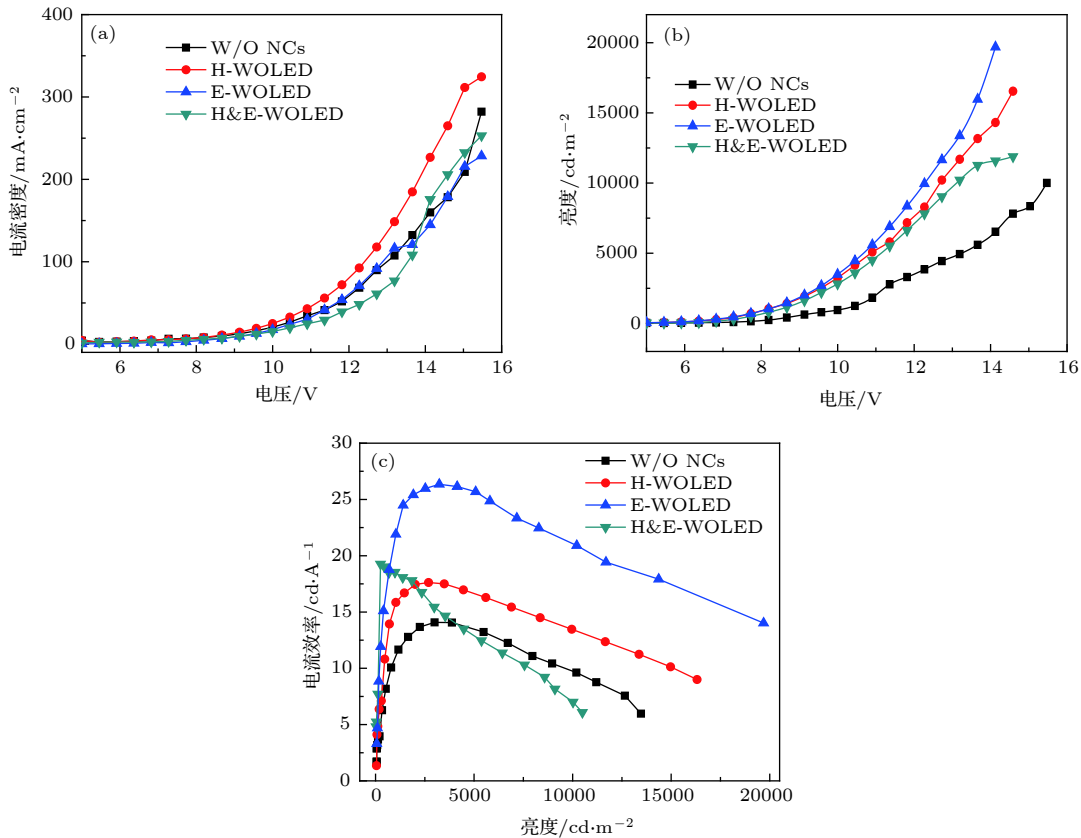


图 6 在 WOLED 中不同位置掺入 Ag@SiO<sub>2</sub> NCs 后的器件性能 (a) 电流密度-电压关系; (b) 亮度-电压关系; (c) 电流效率-亮度关系

Fig. 6. (a) Current density-voltage, (b) luminance-voltage and (c) current efficiency-luminance properties of the WOLEDs with Ag@SiO<sub>2</sub> NCs doped in different layers and the control device without Ag@SiO<sub>2</sub> NCs.

表 1 WOLED 器件的光电性能

Table 1. Summary of the optoelectrical performances of the WOLEDs.

WOLED	Max Luminance/cd·m <sup>-2</sup>	Max Current Efficiency/cd·A <sup>-1</sup>	Max Power Efficiency/lm·W <sup>-1</sup>	Current Efficiency Enhancement/%	Power Efficiency Enhancement/%
W/O NCs	10091	14.7/14.1 <sup>a</sup>	8.5/7.7 <sup>a</sup>	—	—
1% NCs in ETL	15293	20.7	13.3	40.8 <sup>b</sup>	56.5 <sup>b</sup>
1.5% NCs in ETL	19427	30.0/26.3 <sup>a</sup>	18.3/16.5 <sup>a</sup>	104.1/86.5 <sup>a</sup>	115.3/114.3 <sup>a</sup>
2% NCs in ETL	12091	16.9	11.1	15.0 <sup>b</sup>	30.6 <sup>b</sup>
1.5% NCs in HIL	16545	17.6	11.5	24.8 <sup>c</sup>	49.4 <sup>c</sup>
1.5% NCs in HIL&ETL	11879	19.2	17.7	36.9 <sup>c</sup>	129.9 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> 图3中的器件效率或效率增强幅度/图6中的器件效率或效率增强幅度;

<sup>b</sup> 相对于图3中基础器件的效率增强幅度;

<sup>c</sup> 相对于图6中基础器件的效率增强幅度.

注入层这种传统的掺入方式,如图 6(c) 中的电流效率-亮度曲线所示. 另外, 还可以看到尽管将银纳米立方分别掺入空穴注入层和电子传输层都能提高器件性能, 但是同时在空穴注入层和电子传输层中掺入银纳米立方的 H&E-WOLED 器件, 其效率并未得到进一步提升, 且在高亮度下, 表现出严重的效率滚降. 表 1 中列出了本文中讨论的 WOLED 器件的性能. 由于基础器件和银纳米立方浓度为 1.5% 的器件在图 3 和图 6 对应的实验中获得了两组趋势一致、数值略有差异的数据, 因此我们在表 1 中分别列出两组实验中的数据.

## 4 结 论

本文制备了多层溶液加工的 WOLED, 并在电子传输层中掺入二氧化硅包裹的银纳米立方提升器件性能. 通过调整掺入纳米立方的浓度, WOLED 性能得到明显提升, 最优化器件的电流效率是未掺纳米粒子的基础器件效率的 2 倍, 达到了 30.0 cd/A. 研究了银纳米立方影响 WOLED 器件性能的工作机理, 发现相比于掺入空穴注入层的传统掺杂方式, 掺入电子传输层中的银纳米立方能够更加有效地与位于发光层/电子传输层界面附近的激子之间发生耦合, 利用等离子体共振效应增强激子的发光强度. 同时发现, 银纳米立方具有较宽的共振范围, 能够同时增强蓝光和黄光的辐射, 使 WOLED 的色度保持稳定. 研究结果表明金属纳米粒子能够方便地与溶液加工型有机发光二极管结合, 并通过结构设计有效提升发光激子的辐射强度, 在低成本高性能的溶液加工型有机发光领域具有潜在的应用价值.

## 参考文献

- [1] Kido J, Kimura M, Nagai K 1995 *Science* **267** 1332
- [2] Sasabe H, Takamatsu J, Motoyama T, Watanabe S, Wagenblast G, Langer N, Molt O, Fuchs E, Lennartz C, Kido J 2010 *Adv. Mater.* **22** 5003
- [3] Sun Y, Giebink N C, Kanno H, Ma B, Thompson M, Forrest S 2006 *Nature* **440** 8
- [4] Sax S, Mauthner G, Piok T, Pradhan S, Scherf U, List E J W 2007 *Org. Electron.* **8** 791
- [5] Lee T, Noh T, Shin H, Kwon O, Park J, Choi B, Kim M, Shin D W, Kim Y 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 1625
- [6] You J, Tseng S, Meng H, Yen F, Lin I, Horng S 2009 *Org. Electron.* **10** 1610
- [7] Kim K, Lee J, Park T, Jeon W, Kennedy G, Kwon J 2010 *Synth. Met.* **160** 631
- [8] Zhao Q, Zhang W, Fan Z, Li J, Chen X, Luo G, Zhang X 2015 *Synth. Met.* **204** 70
- [9] Ho S, Liu S, Chen Y, So F 2015 *J. Photon. Energy* **5** 057611
- [10] Yook K, Lee J 2014 *Adv. Mater.* **26** 4218
- [11] Noh Y, Lee C, Kim J, Yase K 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 2853
- [12] Kim D H, Kim T W 2016 *Org. Electron.* **34** 262
- [13] Xu Y, Zhou H, Zhang R, Liu Y, Zhang Q, Zhang S, Zhang L, Chen S, Deng L, Qian Y, Wang L, Huang W 2015 *AIP Adv.* **5** 067121
- [14] Deng L, Zhou Z, Jia B, Zhou H, Peng L, Shang W, Feng J, Chen S 2018 *Org. Electron.* **53** 346
- [15] Kim T, Kang S, Heo J, Cho S, Kim J W, Choe A, Walker B, Shanker R, Ko H, Kim J Y 2019 *Adv. Mater.* **30** 1800659
- [16] Chen P, Xiong Z, Wu X, Shao M, Meng Y, Xiong Z H, Guo C 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 3961
- [17] Shi Z, Li Y, Li S, Li X, Wu D, Xu T, Tian Y, Chen Y, Zhang Y, Zhang B, Shan C, Du G 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1707031
- [18] Cho C, Kang H, Baek S, Kim T, Lee C 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 911
- [19] Jia B L, Deng L L, Chen R X, Zhang Y N, Fang X M 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 237801 (in Chinese) [贾博仑, 邓玲玲, 陈若曦, 张雅男, 房旭民 2017 物理学报 **66** 237801]
- [20] Siekkinen A, McLellan J, Chen J, Xia Y 2006 *Chem. Phys. Lett.* **432** 491
- [21] Deng L, Yang J, Zhan N, Yu T, Yu H, Chen S 2019 *Opt. Lett.* **44** 983
- [22] Kim T, Kang H, Jeong S, Kang D J, Lee C, Lee C H, Seo M K, Lee J Y, Kim B J 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 16956

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

Zhang Ya-Nan<sup>1)</sup> Zhan Nan<sup>2)</sup> Deng Ling-Ling<sup>2)</sup> Chen Shu-Fen<sup>3)†</sup>

1) (*School of Physics and Optoelectronic Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China*)

2) (*College of Electronic and Optical Engineering & College of Microelectronics, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China*)

3) (*Key Laboratory of Organic Electronics and Information Displays, College of Materials Science and Engineers, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China*)

( Received 9 October 2019; revised manuscript received 16 December 2019 )

## Abstract

Localized surface plasmon resonance (LSPR) effect of metal nanoparticles (MNs) has been widely applied in organic light-emitting diodes (OLEDs) to improve the radiation of excitons. The LSPR wavelength and intensity of MNs and the coupling between MNs and excitons greatly affect the LSPR effect on exciton radiation. In this work, silica coated silver nanocubes (Ag@SiO<sub>2</sub> NCs) were doped in the electron transport layer (ETL) of a solution-processed multilayered white OLED (WOLED). Due to the sharp edges and corners, Ag NCs have strong LSPR effect and can effectively enhance the radiation of nearby excitons. With an appropriate concentration of Ag@SiO<sub>2</sub> NCs, the WOLED achieved two fold improvement in the current efficiency comparing with the control device without Ag@SiO<sub>2</sub> NCs incorporated. The working mechanism of the Ag@SiO<sub>2</sub> NCs based WOLED was investigated in detail. For the solution-processed OLED, excitons usually form and recombine near the interface of emission layer and electron transport layer (EML/ETL) because the commonly used host material (such as polyvinylcarbazole, PVK) has the unipolar hole transport property. So the Ag@SiO<sub>2</sub> NCs in ETL greatly enhanced the radiation of the excitons located near the EML/ETL interface, which mostly contributed to the performance enhancement of the Ag@SiO<sub>2</sub> NCs based WOLED. Study on a group of devices with Ag@SiO<sub>2</sub> NCs doped in different locations indicated that Ag@SiO<sub>2</sub> NCs in ETL showed more effective LSPR effect than those in hole injection layer. Electroluminescence and photoluminescence spectra of the WOLEDs declared that the Ag@SiO<sub>2</sub> NCs simultaneously improved the radiation intensities of the blue and yellow excitons and helped the WOLED maintain the good chromaticity stability, which was mainly attributed to the wide LSPR wavelength range (450–650 nm) of the Ag@SiO<sub>2</sub> NCs. The SiO<sub>2</sub> coating layer of the Ag@SiO<sub>2</sub> NCs played the important role in the LSPR enhanced emission. On the one hand, it formed an appropriated distance between the Ag NCs and the extions, helping to generate the strong coupling

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB932203), the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFB0404501), the National Major Fundamental Research Program of China (Grant No. 91833306), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61505086, 61575096, 61705111), the Science Fund for Distinguished Young Scholars of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20160039), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BM2012010), the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions, China (Grant No. YX030002), and the National Postdoctoral Program for Innovative Talents, China (Grant No. BX201700122).

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



between them. On the other hand, it suppressed the effect of Ag NCs on charge trapping, keeping the stability of the carrier transport in the device. Our research demonstrate MNs can effectively improve the performance of OLEDs by carefully designing the device structure.

**Keywords:** white organic light-emitting diodes, Ag nanocubes, localized surface plasmon resonance, solution-processed electron transporting layer

**PACS:** 78.20.Bh, 78.40.Kc, 78.67.Bf

**DOI:** [10.7498/aps.69.20191526](https://doi.org/10.7498/aps.69.20191526)