

文章编号: 1000-7032(2015)10-1145-05

空穴阻挡中间层的加入对 WOLEDs 光谱稳定性的提高

刘新辉¹, 杨健君^{2*}, 于军胜^{1*}

(1. 电子科技大学光电信息学院 薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054;
2. 电子科技大学中山学院电子信息学院 薄膜与集成器件国家重点实验室中山分室, 广东 中山 528402)

摘要: 制备了多层结构合成的白光有机电致发光器件(WOLEDs),通过在发光层中加入一层空穴阻挡层 TPBi 来提高器件的光谱稳定性。当 TPBi 厚度为 2.5 nm 时,在电压由 8 V 升高到 12 V 的过程中,CIE 色坐标的变化量为(0.031,0.006)。器件的电流效率为 24.7 cd/A,外部量子效率最大为 8.2%。相对于没有加入中间层的器件,8 V 电压下的色坐标由(0.435,0.472)变为(0.333,0.439)。实验结果表明,在发光层中添加中间层可以改变器件发光的色坐标并提升光谱的稳定性。

关键词: WOLEDs; 空穴阻挡层; 光谱稳定性

中图分类号: TN383⁺.1 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20153610.1145

Enhancement of WOLEDs Spectral Stability by Adding Hole-blocking Interlayer

LIU Xin-hui¹, YANG Jian-jun^{2*}, YU Jun-sheng^{1*}

(1. State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Optoelectronic Information, University of Electronic and Technology of China, Chengdu 610054, China;
2. State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices Zhongshan Branch Office, College of Electronic and Information Engineering, University of Electronic and Technology of China, Zhongshan Institute, Zhongshan 528402, China)

* Corresponding Author, E-mail: sdyman@uestc.edu.cn

Abstract: The multilayer structure of phosphorescent organic white light-emitting devices(WOLEDs) were fabricated, and the spectral stability was enhanced by adding hole-blocking layer (TPBi) in the light emitting layer. When the thickness of TPBi is 2.5 nm, the change of CIE coordinate is (0.031, 0.006) during the voltage changing from 8 to 12 V. In addition, the current efficiency is 24.7 cd/A, and the maximum external quantum efficiency is 8.2%. Compared with the device without hole-blocking layer, the CIE coordinate changes from (0.435, 0.472) to (0.333, 0.439) while the voltage is 8 V. The experiment results show that the CIE coordinate can be changed and the spectral stability can be enhanced by adding an interlayer in the light emitting layer.

Key words: WOLEDs; hole-blocking layer; spectrum stability

1 引 言

白光有机电致发光器件(WOLEDs)在显示和照明领域有着光明的应用前景^[1-5]。按照发光的

机制来看,有机电致发光过程可以同时产生三线态激子和单线态激子,其中三线态激子占比约 75%,单线态激子占比约 25%。单线态激子复合后产生荧光,三线态激子产生磷光。大部分有机

分子的三线态激子发光效率极低,但有些有机金属化合物或配合物的磷光效率已超过 50%,如能有效利用三线态产生的磷光有可能使内量子效率达到 100%^[6-8],因此,三线态材料可以大幅提高有机电致发光器件在显示和照明领域的竞争力。迄今为止,WOLEDs 的功率效率已经超过了 120 lm/W^[9],寿命已经超过了 20 000 h^[10]。然而,为了确保 WOLEDs 在照明市场的前景,还需努力提高器件的各项性能。

提升发光光谱的稳定性是 WOLEDs 性能研究的重要指标之一。对于 WOLED 而言,当电压发生变化时,其发光光谱可能会发生变化,这主要是由于发光层中电荷载流子的平衡变化引起的^[11-13]。WOLEDs 的电子迁移率远小于空穴,所以若要保持载流子的平衡,就要提升电子的迁移率或者减小空穴的迁移率。一般的方法有改变发光层的掺杂浓度^[14-15],改变电子、空穴传输层的厚度等^[16-18]。在发光层中加入中间层已经被验证是提高 WOLEDs 效率的有效手段之一^[11,19-20],然而却很少有人利用这一手段来提升光谱稳定性和改善光谱。本文在白光器件的发光层中添加了 TPBi 空穴阻挡,通过改变该层的厚度有效地调节了发光色坐标并提高了光谱的稳定性。在电压由 8 V 升高到 12 V 的过程中,色坐标的变化量仅为 (0.031,0.006)。

2 实 验

2.1 器件结构

所制备的 WOLEDs 的结构为 ITO/TAPC(30 nm)/CBP:Flrpic(10%)(20 nm)/TPBi(x nm)/PO-01(1 nm)/TPBi((20 - x) nm)/Bphen(20 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm),其中 $x = 2.5, 5, 7.5$,

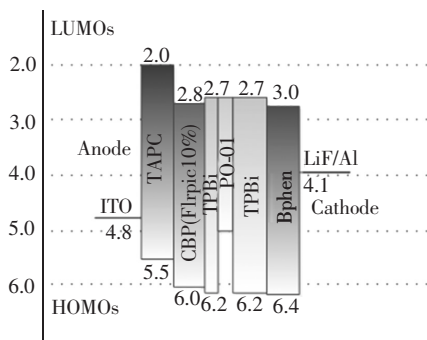


图 1 器件的能级图

Fig. 1 Energy level diagram of the devices

10。在上述材料中,TAPC 作为空穴传输材料,TPBi 作为空穴阻挡材料,Bphen 作为电子传输材料。器件的基本结构如图 1 所示。最高分子占据轨道 HOMO 和最低分子未占据轨道 LUMO 能量分别为 -6.4 eV 到 -2.0 eV。

2.2 器件制备

首先对 ITO 玻璃进行清洗,包括洗洁剂、丙酮、去离子水和异丙醇 4 步过程,每次清洗 15 min。在蒸镀有机功能材料之前,需要对 ITO 表面进行 5 min 的氧负离子化处理以提高其功函数。有机功能层的蒸镀在 3×10^{-4} Pa 的真空度下进行,速率一般为 $0.1 \sim 0.2$ nm/s。蒸镀并冷却过后,在真空环境下将基片传入无机腔内进行电极的蒸镀,真空度仍然保持为 3×10^{-4} Pa,其中 Al 的速率为 $1 \sim 2$ nm/s,LiF 的速率为 $0.1 \sim 0.2$ nm/s。薄膜的厚度通过石英晶振即时监测。

2.3 器件测试

器件的亮度-电压-电流密度 ($L-V-J$) 特性通过吉时利 4200 测得,发光光谱通过 PR655 光谱仪测得。所有的测量都在室温下进行。

3 结果与讨论

首先,为了研究 TPBi 中间层在发光层的插入对器件载流子迁移率的影响,我们设计并制作了结构为 ITO/TAPC(30 nm)/CBP((20 - x) nm)/TPBi(x nm)/Bphen(20 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)的器件,其中器件 s-1 ~ s-5 分别与 $x = 0, 2.5, 5, 7.5, 10$ 相对应。图 2 为器件 s-1 ~ s-5 的 $J-V$ 特性曲线。从图中发现,随着 TPBi 厚度的增加,器件的电流密度随之下降。一般来讲,在电流密度中空穴占主要地位,因为在器件中空穴比电子有

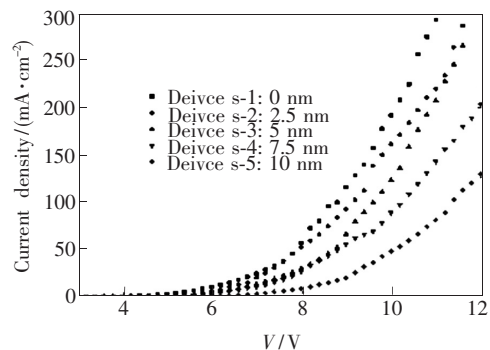


图 2 器件 s-1、s-2、s-3、s-4、s-5 的 $J-V$ 特性曲线。

Fig. 2 $J-V$ characteristics of device s-1, s-2, s-3, s-4, and s-5, respectively.

着更高的迁移率^[21-22]。在发光层中插入空穴阻挡层在某种程度上阻碍了空穴载流子的传输, 让空穴载流子尽量地留在阻挡层的阳极一侧, 这样在 WOLEDs 器件中, 蓝光和黄光发光层中的电子和空穴的比例将因此而改变, 光谱和发光颜色也将随着发光峰强度的改变而发生变化。

图 3 为所制备的结构为 ITO/TAPC(30 nm)/

CBP: Flrpic(10%)(20 nm)/TPBi(x nm)/PO-01(1 nm)/TPBi((20-x) nm)/Bphen(20 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm) 的器件的电致发光光谱, 电压变化范围为 8~12 V, 其中 472 nm 和 564 nm 的两个峰分别归属于 Flrpic 和 PO-01 磷光材料的发光。器件 I~V 分别与 x=0, 2.5, 5, 7.5, 10 相对应。

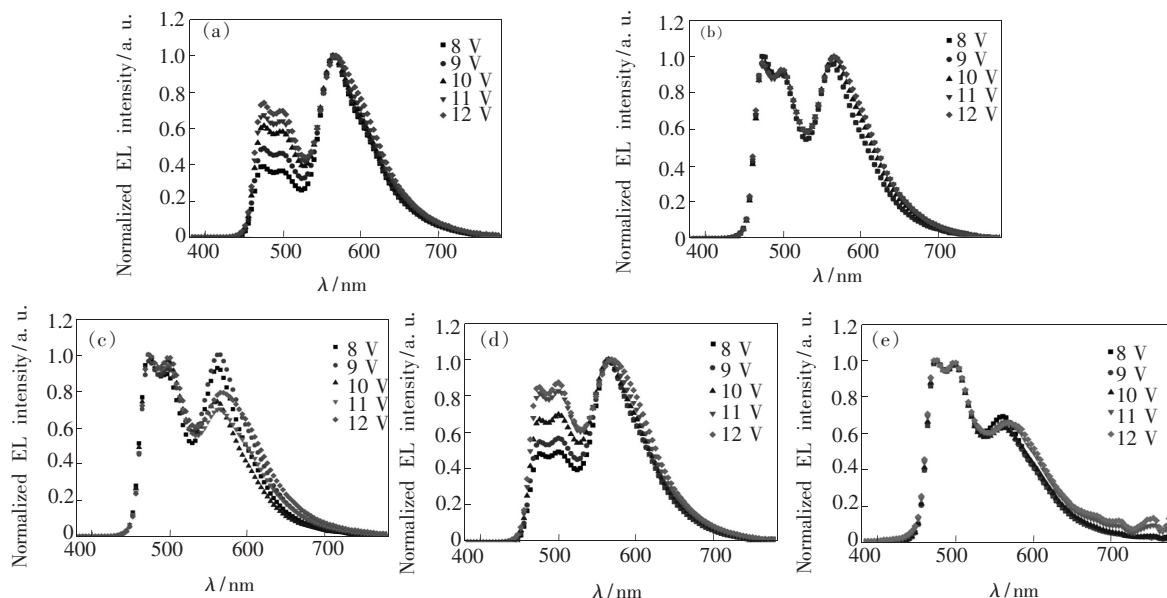


图 3 器件 I (a)、II (b)、III (c)、IV (d)、V (e) 在 8~12 V 下的电致发光光谱。

Fig. 3 Normalized EL spectra of device I (a), II (b), III (c), IV (d), and V (e) under driving voltage of 8-12 V, respectively.

如图 3(a) 所示, 当发光层中不加中间层 TPBi 时, 白光的蓝光部分会随着电压的升高而升高, 而黄光保持稳定。这说明激子的复合主要发生在黄光部分, 其中很重要的一个原因就是 PO-01 的三线态能级比 CBP 和 Flrpic 都要低, 所以激子复合主要先发生在 PO-01 上。从图 3(b)~(e) 可以看出, 添加空穴阻挡层 TPBi 后, 随着电压的增加, 能量饱和后向 Flrpic 转移, 从而使得蓝光部分强度增大。可见, 通过调整空穴阻挡层 TPBi(电子迁移率 $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[23] 的厚度可以有

效地调节载流子的平衡, 这样就能有效地改变光谱的色坐标并且提升光谱的稳定性。从图中可以看出, TPBi 厚度为 2.5 nm 时的光谱的稳定性最好。

表 1 为器件 I~V 在 8~12 V 下的 CIE 色坐标。可以看出, TPBi 厚度为 2.5 nm 的器件 II 在电压变化过程中的色坐标变化最小, 其电致发光光谱最稳定。

如图 4 所示, 器件 I~V 都有着非常高的亮度, 其最大亮度分别为 17 671, 12 940, 8 697, 9 773,

表 1 器件 I~V 在 8~12 V 下的 CIE 色坐标

Table 1 CIE coordinates of device I - V under driving voltage of 8-12 V

Device	8 V	9 V	10 V	11 V	12 V
I	(0.435, 0.472)	(0.420, 0.469)	(0.410, 0.464)	(0.392, 0.458)	(0.390, 0.453)
II	(0.333, 0.439)	(0.346, 0.443)	(0.353, 0.442)	(0.353, 0.440)	(0.364, 0.428)
III	(0.318, 0.433)	(0.336, 0.444)	(0.294, 0.430)	(0.315, 0.440)	(0.335, 0.431)
IV	(0.400, 0.474)	(0.388, 0.472)	(0.376, 0.465)	(0.369, 0.456)	(0.372, 0.449)
V	(0.299, 0.437)	(0.298, 0.432)	(0.300, 0.429)	(0.311, 0.426)	(0.314, 0.422)

10 748 cd/m^2 (表 2)。并且可以看出,改变中间层的厚度、同时也改变电子传输层的厚度对电流密度有着不同程度的影响,可以通过调节器件的电流密度进而调节电子、空穴的平衡。

由图 5 可以看出,TPBi 的厚度为 2.5 nm 的器件 II 的启亮电压也最小,为 3 V。而器件 I 为 3.1 V,器件 III 为 3.6 V,器件 IV 为 4 V,器件 V 为 3.55 V。这说明在发光层中加入了一层 TPBi 后,发光层中电子和空穴的比例得到了有效的改善,电子和空穴更加平衡,从而启亮电压更低。

图 6 为器件的电流密度与电流效率的关系曲线。可以看出,中间层的添加使电流效率有所下降,且中间层越厚则电流效率下降越大。中间层

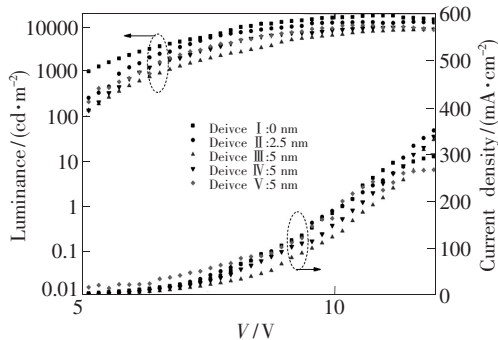


图 4 器件 I ~ V 的 L - J - V 特性曲线

Fig. 4 L - J - V characteristics of device I, II, III, IV, and V, respectively.

表 2 器件 I ~ V 的各项性能参数

Table 2 Parameters of device I, II, III, IV, and V

Device	x	$L_{\max}/$ ($\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$)	$\text{CE}_{\max}/$ ($\text{cd} \cdot \text{A}^{-2}$)	$\text{EQE}_{\max}/$ %
I	0	17 671	32.6	11.1%
II	2.5	12 940	24.7	8.2%
III	5	8 697	16.5	3.7%
IV	7.5	9 773	20.1	6.5%
V	10	10 748	7.5	2.7%

参 考 文 献:

- [1] Wang Q, Ding J, Ma D, *et al.* Harvesting excitons via two parallel channels for efficient white organic LEDs with nearly 100% internal quantum efficiency: Fabrication and emission-mechanism analysis [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19(1):84-95.
- [2] Kido J, Kimura M, Nagai K. Multilayer white light-emitting organic electroluminescent device [J]. *Science*, 1995, 267(5202):1332-1334.
- [3] Liu B Q, Tao H, Su Y J, *et al.* Color-stable, reduced efficiency roll-off hybrid white organic light emitting diodes with ultra high brightness [J]. *Chin. Phys. B*, 2013, 22(7):450-453.

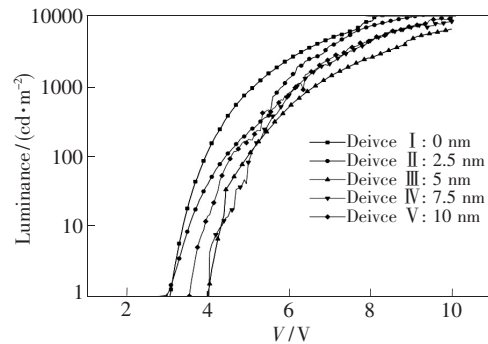


图 5 器件 I ~ V 的亮度-电压特性曲线

Fig. 5 Luminance-voltage characteristics of device I, II, III, IV, and V, respectively.

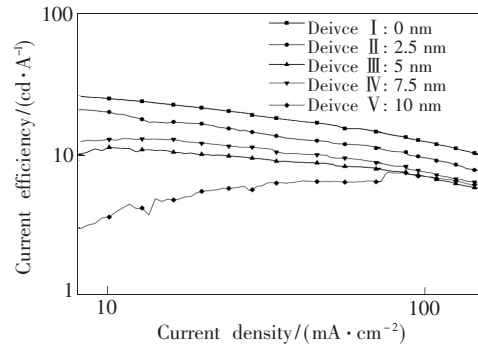


图 6 器件 I ~ V 的电流密度-电流效率特性曲线

Fig. 6 Current efficiency-density characteristics of device I, II, III, IV, and V, respectively.

厚度为 2.5 nm 的器件 II 的电流效率下降幅度最小,但其对光谱稳定性的提高却最大。

4 结 论

在发光层中添加 TPBi 中间层可以获得高稳定性的白色磷光 OLED 器件,并且可以通过改变 TPBi 的厚度来有效改善白光 OLED 的 CIE 色坐标值。在掺杂浓度难以控制的情况下,在发光层中添加一个中间层,通过改变厚度来改变光谱并且提升光谱稳定性的方法是有实际意义的,这样的处理在工艺上容易实现且具有良好的效果。

- [4] Li Y, Zhang W, Zhang L, *et al.* Ultra-high general and special color rendering index white organic light-emitting device based on a deep red phosphorescent dye [J]. *Org. Electron.*, 2013, 14(12):3201-3205.
- [5] Peng T, Li G, Ye K, *et al.* Concentration-insensitive and low-driving-voltage OLEDs with high efficiency and little efficiency roll-off using a bipolar phosphorescent emitter [J]. *Org. Electron.*, 2013, 14(6):1649-1655.
- [6] Liu S, Yu J, Ma Z, *et al.* Highly efficient white organic light-emitting devices consisting of undoped ultrathin yellow phosphorescent layer [J]. *J. Lumin.*, 2013, 134(3):665-669.
- [7] Qu B, Chen Z, Xu F, *et al.* Color stable white organic light-emitting diode based on a novel triazine derivative [J]. *Org. Electron.*, 2007, 8(5):529-534.
- [8] Jiang W, Duan L, Qiao J, *et al.* Tuning of charge balance in bipolar host materials for highly efficient solution-processed phosphorescent devices [J]. *Org. Lett.*, 2011, 13(12):3146-3149.
- [9] Reineke S, Lindner F, Schwartz G, *et al.* White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency [J]. *Nature*, 2009, 459(7244):234-238.
- [10] D'Andrade B W, Esler J, Lin C, *et al.* Realizing white phosphorescent 100 lm/W OLED efficacy [J]. *SPIE*, 2008, 7051:70510Q-1-5.
- [11] Jou J H, Chen P W, Chen Y L, *et al.* OLEDs with chromaticity tunable between dusk-hue and candle-light [J]. *Org. Electron.*, 2013, 14(1):47-54.
- [12] Qu B, Chen Z, Xu F, *et al.* Color stable white organic light-emitting diode based on a novel triazine derivative [J]. *Org. Electron.*, 2007, 8(5):529-534.
- [13] Ho C L, Lin M F, Wong W Y, *et al.* High-efficiency and color-stable white organic light-emitting devices based on sky blue electrofluorescence and orange electrophosphorescence [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(8):2905-2910.
- [14] Guo L Y, Zhang X L, Zhuo M J, *et al.* Non-interlayer and color stable WOLEDs with mixed host and incorporating a new orange phosphorescent iridium complex [J]. *Org. Electron.*, 2014, 15(11):2964-2970.
- [15] Zhao F, Zhang Z, Liu Y, *et al.* A hybrid white organic light-emitting diode with stable color and reduced efficiency roll-off by using a bipolar charge carrier switch [J]. *Org. Electron.*, 2012, 13(6):1049-1055.
- [16] Yang H, Xie W, Zhao Y, *et al.* High efficiency small molecule white organic light-emitting devices with a multilayer structure [J]. *Solid State Commun.*, 2006, 139(9):468-472.
- [17] Jou J H, Chou Y C, Shen S M, *et al.* High-efficiency, very-high color rendering white organic light-emitting diode with a high triplet interlayer [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(46):18523-18526.
- [18] Wang X, Zhao J, Zhong J, *et al.* Improved colour stability of phosphorescent white organic light-emitting devices by manipulating electron transport [J]. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2014, 67(1):1328-1331.
- [19] Xie G, Zhang Z, Xue Q, *et al.* Tailoring the efficiencies and spectra of white organic light-emitting diodes with the interlayers [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 115(1):264-269.
- [20] Wang Q, Yu J, Zhao J, *et al.* Enhancement of charge carrier recombination efficiency by utilizing a hole-blocking interlayer in white OLEDs [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2013, 46(15):1-8.
- [21] Xiao L, Chen Z, Qu B, *et al.* Recent progresses on materials for electrophosphorescent organic light-emitting devices [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 23(8):926-952.
- [22] Hsiao C H, Liu S W, Chen C T, *et al.* Emitting layer thickness dependence of color stability in phosphorescent organic light-emitting devices [J]. *Org. Electron.*, 2010, 11(9):1500-1506.
- [23] Naka S, Okada H, Onnagawa H, *et al.* High electron mobility in bathophenanthroline [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76(2):197-199.



刘新辉(1989 -),男,江西永丰人,硕士研究生,2013年于西安理工大学获得学士学位,主要从事显示器件与有机发光材料的研究。

E-mail: xh_liu17@163.com



杨健君(1974 -),男,广东顺德人,博士,副教授,2003年于电子科技大学获得博士学位,主要从事光电显示器件、传感技术等方面的研究。

E-mail: sdyman@uestc.edu.cn