

文章编号: 1000-7032(2015)02-0219-06

## 二氧化钛改性 8-羟基喹啉铝 对有机电致发光器件抗老化性能的提高

李菀丽<sup>1,2</sup>, 武聪伶<sup>1,2</sup>, 苗艳勤<sup>1,2</sup>, 李源浩<sup>1,2</sup>, 王 华<sup>1,2\*</sup>, 郭鸱鹏<sup>1,2</sup>

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学 新材料工程技术研究中心, 山西 太原 030024)

**摘要:** 以二氧化钛改性 8-羟基喹啉铝复合材料 ( $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$ ) 为发光层制备了有机电致发光器件 (OLED)。在器件未封装条件下, 复合材料  $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$  制备的器件较纯  $\text{Alq}_3$  制备的器件抗老化性能有所提高。通过化学计量比调控, 当钛酸四丁酯与硫酸铝的投料比为 1:10 时制备的复合材料  $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$  可获得抗老化性能最优的 OLED 器件。在空气中老化 48 h 后, 该器件亮度仍保持在起始亮度的 89.7%, 电流效率保持在起始值的 76.6%, 而纯  $\text{Alq}_3$  制备的 OLED 器件在同样测试条件下已失活。

**关键词:**  $\text{Alq}_3$ ;  $\text{TiO}_2$ ; 复合材料; OLED; 抗老化

中图分类号: TN383+.1; TN873.3

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20153602.0219

## TiO<sub>2</sub> Doped Alq<sub>3</sub> as Emitting Layer to Improve The Anti-aging Performance of OLED

LI Wan-li<sup>1,2</sup>, WU Cong-ling<sup>1,2</sup>, MIAO Yan-qin<sup>1,2</sup>,LI Yuan-hao<sup>1,2</sup>, WANG Hua<sup>1,2\*</sup>, GUO Kun-peng<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Research Center of Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

\* Corresponding Author, E-mail: wanghua001@tyut.edu.cn

**Abstract:** Composite material titanium dioxide doped tris(8-hydroxyquinoline)-aluminium ( $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$ ) was applied in organic lighting emitting diodes (OLED) as emitting material. Without encapsulation, it is found that  $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$  as emitting layer in OLED exhibits significantly improved anti-aging performance than that of the pure  $\text{Alq}_3$ -based OLED. It can be attributed to the introduced of  $\text{TiO}_2$ , which has good photochemical stability and the absorption ability in UV, etc. The OLED with optimized anti-aging performance was obtained after tuning the molar ration of reactants tetrabutyl titanate and aluminium sulfate to 1:10. After aging 48 h in the air, the luminance and current efficiency of this optimized OLED still remained in the initial state of 89.7% and 79.6%, respectively. This work paves a new way to improve the anti-aging performance of OLED by modifying the emitting materials.

**Key words:**  $\text{Alq}_3$ ;  $\text{TiO}_2$ ; composite materials; OLED; anti-aging

收稿日期: 2014-09-28; 修订日期: 2014-12-08

基金项目: 国家国际科技合作专项(2012DFR50460); 国家自然科学基金(21101111, 61307029, 61205179, 61307030); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-11-1033)资助项目

## 1 引 言

1987 年,美国柯达公司的邓青云(C. W. Tang)等利用 8-羟基喹啉铝( $\text{Alq}_3$ )作为电子传输层和发光层制备了具有三明治结构的有机电致发光器件(OLED),使得 OLED 成为最有商业价值的平板显示与照明技术之一。其中, $\text{Alq}_3$ 作为经典的有机电致绿光材料及电子传输材料被广泛应用于 OLED 器件<sup>[1-5]</sup>。而在 OLED 产业化进程中,器件的寿命问题始终是该领域的研究热点<sup>[6]</sup>。通过器件封装来阻止水、氧对器件活性层及电极等的侵蚀,可达到提高器件寿命的目的<sup>[7]</sup>。同时,有研究指出,在器件工作过程中,紫外线照射下产生的臭氧以及器件中残留的氧会使  $\text{Alq}_3$  发生分解,分解产物可猝灭  $\text{Alq}_3$  的发光,使器件寿命降低<sup>[8]</sup>。因此,如何提高作为发光层的  $\text{Alq}_3$  在器件工作过程中的稳定性是提高 OLED 器件寿命的一个关键问题。

考虑到器件制备的低成本,我们排除封装工艺,提出通过改性发光材料以提高材料自身抗侵蚀能力,从而提高器件寿命的技术路线。二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )是一类具有宽能隙(3.2 eV)的半导体材料,对紫外光有较好的吸收,而在可见光区具有高的透光性<sup>[9-10]</sup>。同时, $\text{TiO}_2$ 还具有好的化学惰性和高的热稳定性<sup>[11-12]</sup>。这些特性使  $\text{TiO}_2$  广泛应用于太阳能电池、光催化、传感器和光电器件等方面,甚至作为空穴缓冲材料应用在 OLED 中<sup>[13]</sup>。但以  $\text{TiO}_2$  改性 OLED 器件中发光层材料、提高 OLED 器件寿命的研究却少有报道。本文借鉴  $\text{TiO}_2$  的光化学稳定性,通过一锅法制备了不同  $\text{TiO}_2$  含量改性  $\text{Alq}_3$  的复合材料  $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$ 。结果表明,复合材料  $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$  较之纯  $\text{Alq}_3$  可有效提高器件的抗老化性。

## 2 实 验

### 2.1 实验试剂和样品制备

实验中使用的 8-羟基喹啉(8-Hq)、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、钛酸四丁酯(TBT)及三乙胺(TEA)等试剂均为市售分析纯。

首先,将  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (0.667 g, 1 mmol)溶解于适量去离子水,加入和去离子水体积比为 4:1 的无水乙醇,充分搅拌形成乳白色的铝盐溶胶,再加入几滴 TEA 继续搅拌<sup>[14-15]</sup>。随后,升温

至 70 °C,用恒压滴液漏斗缓慢滴加溶解于无水乙醇中的 8-Hq,控制量比  $n(\text{Al}^{3+}):n(8\text{-Hq}) = 1:3$ ,混合液从乳白色胶状物逐渐变为绿色澄清液。2 h 后,用恒压滴液漏斗缓慢滴加溶解于无水乙醇中的 TBT。待 TBT 滴加完成后,继续搅拌反应 2 h,加入足量去离子水停止反应,静置过夜,分别用无水乙醇和去离子水多次洗涤滤饼。将滤饼真空干燥 24 h 后得到产物。控制投料的量比,分别制备  $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{TBT}) = 20:1, 10:1, 2:1$  的  $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$  样品。

### 2.2 样品性能与表征

使用 JEO JSM-6700F 场发射扫描电镜分析样品表面形貌,并进行 EDS 测试;采用 TD-3500 X 射线衍射仪进一步测定样品成分;使用 NETZSCH STA409C 热分析仪,在氩气保护下测试样品的热稳定性,升温速率 10 °C/min;使用美国 Spectra Scan PR655 型光谱辐射仪测试器件的电致发光光谱(EL),利用 ST-900M 型光度计及 Keithley 2400 数字源表测试器件的亮度(L)-电压(V)曲线。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$ 样品的表征

图 1 为纯  $\text{Alq}_3$  以及不同  $\text{TiO}_2$  含量的  $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$  的 SEM 照片。由图 1(a)可看出纯  $\text{Alq}_3$  为棱

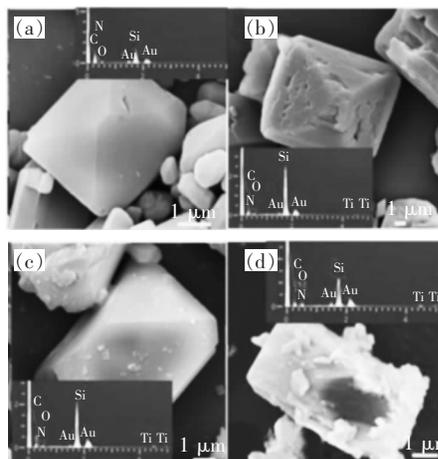


图 1 纯  $\text{Alq}_3$  (a),  $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{TBT}) = 20:1$  (b),  $10:1$  (c),  $2:1$  (d) 制备的  $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$  的 SEM 照片,插图为对应样品的 EDS 结果。

Fig. 1 SEM images of pure  $\text{Alq}_3$  (a),  $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$  obtained with  $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{TBT}) = 20:1$  (b),  $10:1$  (c),  $2:1$  (d). The insets are EDS results of the corresponding samples.

柱晶体。图1(b)~(d)是 $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{TBT})=20:1, 10:1, 2:1$ 制备的 $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$ 样品的SEM照片。与纯 $\text{Alq}_3$ 相比, $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$ 在一定程度上仍保持了 $\text{Alq}_3$ 的棱柱结构<sup>[16]</sup>,但改性后的样品表面粗糙度明显增加。EDS能谱也表明样品中含有钛元素,元素峰值低可归因于钛元素掺杂量少所致。SEM和EDS结果表明,我们得到了 $\text{TiO}_2$ 改性 $\text{Alq}_3$ 的样品 $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$ 。从图2样品的XRD结果可以看出,制备的复合材料 $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$ 中确实有 $\text{Alq}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 存在。

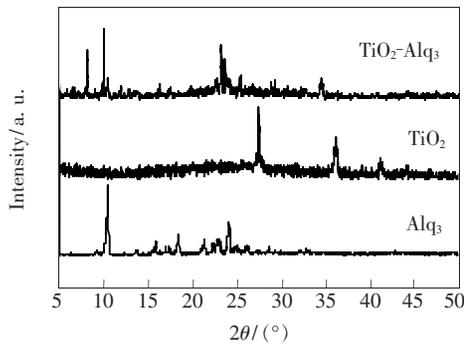


图2  $\text{Alq}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$  的 XRD 图。

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{Alq}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$ .

### 3.2 $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$ 样品的热稳定性

图3为纯 $\text{Alq}_3$ 及各 $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$ 样品的热重曲线。可以看出改性前后 $\text{Alq}_3$ 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右都有一个小的失重过程,这一过程可能是样品合成过程中微粒所带结晶水的失重<sup>[17]</sup>。投料的量比 $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{TBT})=20:1, 10:1$ 制备的 $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$ 样品起始失重温度分别为 $415.5\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $405.5\text{ }^\circ\text{C}$ ,与纯 $\text{Alq}_3$ 起始失重温度 $425.5\text{ }^\circ\text{C}$ 相近。 $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{TBT})=2:1$ 制备的 $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$ 样品在 $370\text{ }^\circ\text{C}$ 出现失重现象,这可能是TBT含量增加后导致 $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$ 颗粒内部残存更多的TBT水解副产物,

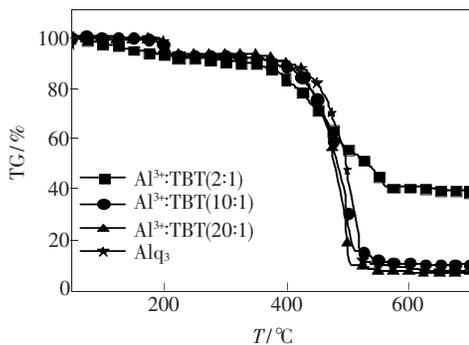


图3  $\text{Alq}_3$  及  $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$  的热重曲线

Fig. 3 TG curves of  $\text{Alq}_3$  and  $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$

如烷氧基、烷基、羟基等,随着加热温度的升高,这些有机官能团分解失重所致<sup>[14]</sup>。热重测试结果表明, $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$ 仍然表现出较好的热稳定性,可以满足OLED器件制备温度要求<sup>[18]</sup>。

### 3.3 器件制备及性能表征

为了验证制备的 $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$ 对OLED器件性能的影响,我们利用真空蒸镀法制备了结构如下的OLED器件<sup>[18]</sup>:

A: ITO/NPB (30 nm)/ $\text{Alq}_3$  (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm);

B: ITO/NPB (30 nm)/ $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$  (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)。

其中,器件A为纯 $\text{Alq}_3$ 作为发光层和电子传输层的OLED器件。器件B为 $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$ 取代 $\text{Alq}_3$ 作为发光层和电子传输层的OLED器件,根据 $\text{TiO}_2$ 含量的不同依次标记为 $B_1$  ( $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{TBT})=20:1$ )、 $B_2$  ( $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{TBT})=10:1$ )和 $B_3$  ( $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{TBT})=2:1$ )。为了评价材料自身对器件性能的影响,所有器件均未封装,直接放置在空气中自然老化,每隔24 h测试器件A和B的发光性能。通过对比器件A和B的亮度随老化时间推移的衰减程度和电流效率的变化,进行抗老化性能的评估。

#### 3.3.1 电致发光特性

器件A、 $B_1$ 、 $B_2$ 和 $B_3$ 的电致发光光谱如图4所示。4个器件的峰型一致,最大发射峰都为 $532\text{ nm}$ ,证明 $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$ 可以很好地保持 $\text{Alq}_3$ 的电致发光特性<sup>[18]</sup>。

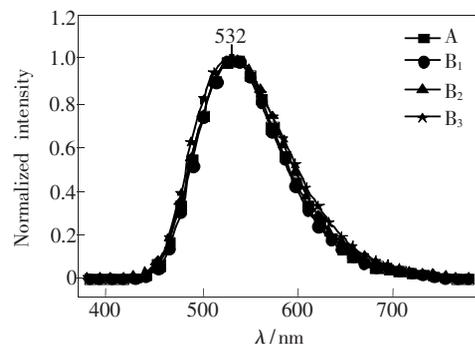


图4 器件A、 $B_1$ 、 $B_2$ 和 $B_3$ 的电致发光光谱。

Fig. 4 Electroluminescence spectra of devices A,  $B_1$ ,  $B_2$  and  $B_3$ .

#### 3.3.2 抗老化性能的测试分析

表1为器件A、 $B_1$ 、 $B_2$ 和 $B_3$ 的性能参数。由表1可以看出,随着TBT投料量的增加, $\text{TiO}_2\text{-}$

$\text{Alq}_3$  制备的 OLED 器件抗老化性能表现出先增强后减弱的趋势。我们推测,当 TBT 投料量增加

时,水解产生的  $\text{TiO}_2$  在  $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$  中逐渐发挥其稳定性好的优势,同时一定程度上吸收了对  $\text{Alq}_3$

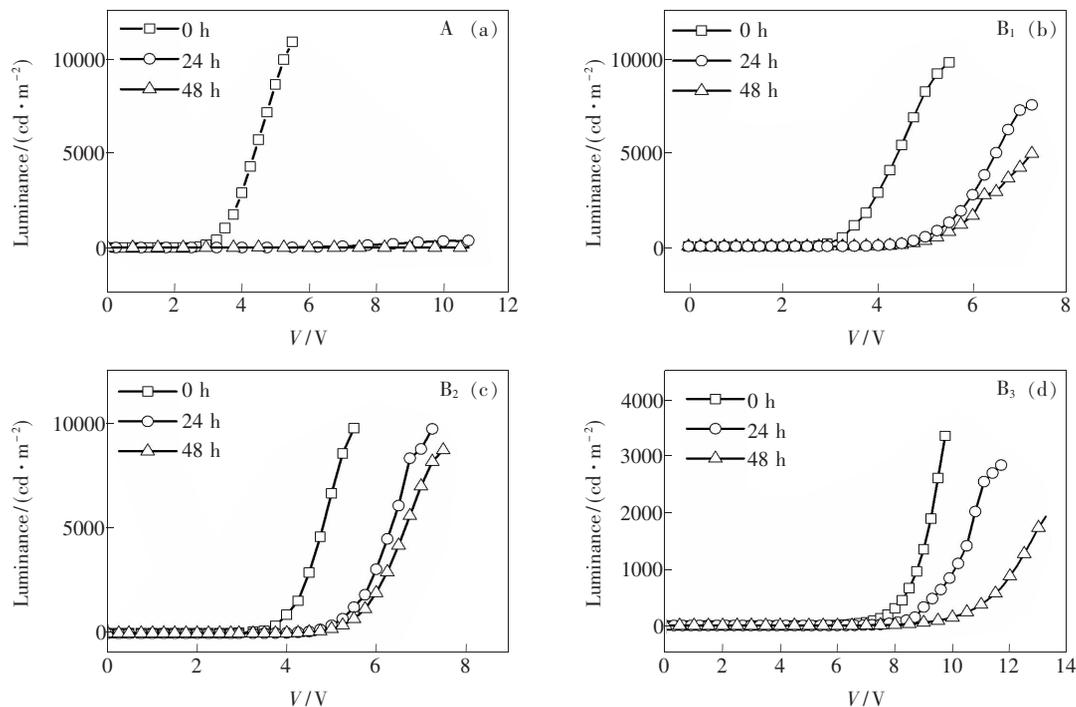


图 5 未封装的器件在空气中分别放置 0,24,48 h 测得的亮度-电压曲线。(a) 器件 A;(b) 器件 B<sub>1</sub>;(c) 器件 B<sub>2</sub>;(d) 器件 B<sub>3</sub>。

Fig. 5 Luminance-voltage changes of device A (a), device B<sub>1</sub> (b), device B<sub>2</sub> (c), and device B<sub>3</sub> (d) with different aging times. Note: All of the devices were tested under the atmosphere without encapsulation.

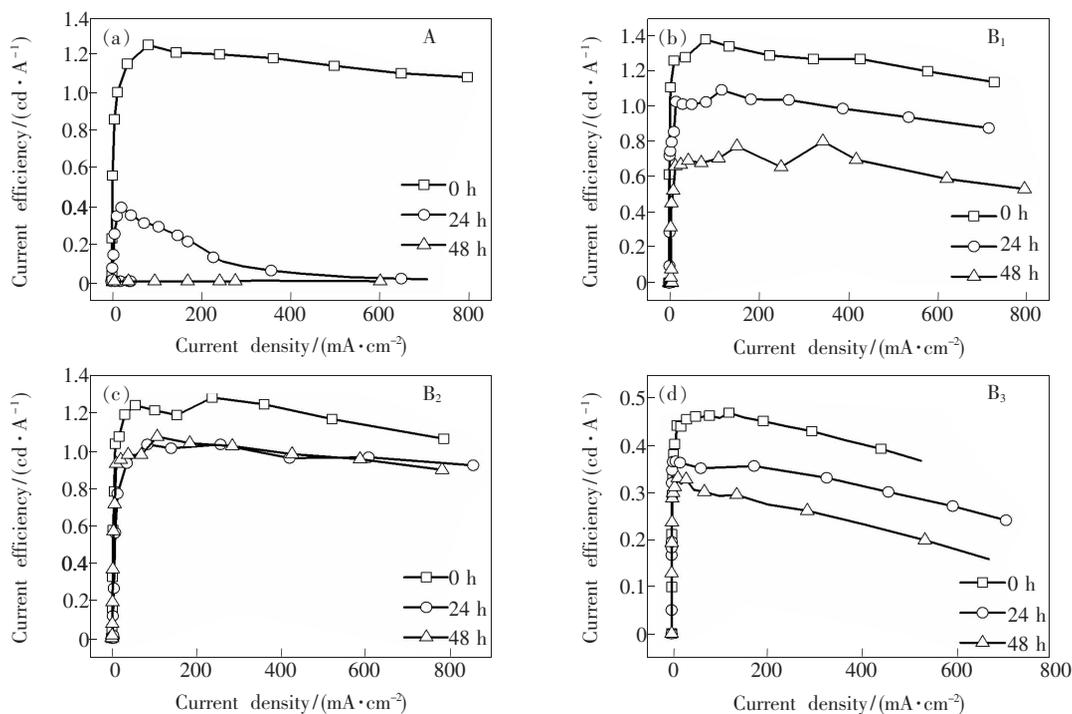


图 6 未封装的器件在空气中分别放置 0,24,48 h 测得的电流效率-电流密度曲线。(a) 器件 A;(b) 器件 B<sub>1</sub>;(c) 器件 B<sub>2</sub>;(d) 器件 B<sub>3</sub>。

Fig. 6 Current efficiency-current density changes of device A (a), device B<sub>1</sub> (b), device B<sub>2</sub> (c), and device B<sub>3</sub> (d) with different aging times. Note: All of the devices were tested under the atmosphere without encapsulation.

表1 OLED 器件性能参数

Table 1 Related OLED parameters of devices A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> and B<sub>3</sub>

器件	老化时间/ h	启亮电压/ V	最大亮度/ (cd · m <sup>-2</sup> )	最大电流效率/ (cd · A <sup>-1</sup> )
A	0	2.40	10 864	1.25
	24	3.00	372	0.39
	48	3.50	11	0.00
B <sub>1</sub>	0	2.50	9 795	1.37
	24	3.00	7 529	1.02
	48	3.25	4 938	0.80
B <sub>2</sub>	0	2.75	9 714	1.28
	24	3.25	9 277	1.03
	48	3.50	8 711	0.98
B <sub>3</sub>	0	4.50	3 351	0.47
	24	5.75	2 833	0.37
	48	6.00	1 925	0.33

有害的紫外线等因素,使 OLED 器件抗老化性能提高<sup>[8,19]</sup>。但是,使用大量的 TBT 时(例如  $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{TBT})=2:1$ ),非发光活性的  $\text{TiO}_2$  在发光层中

的含量增加,导致发光层电阻增加及电子-空穴复合率降低,从而影响了器件寿命。这也同样解释了  $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$  制备的器件和纯  $\text{Alq}_3$  制备的器件相比,启亮电压有所增大、最大亮度和最大电流效率有所降低的原因。可见,选择适当的 TBT 投料量,能够获得 OLED 发光性能和抗老化性能兼顾的器件。

## 4 结 论

为了提高 OLED 器件的抗老化性能,从提高 OLED 器件中发光层材料的稳定性出发,研究了  $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$  复合材料对 OLED 器件发光性能的影响。结果表明:在对器件发光颜色没有影响的条件下,  $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$  较纯  $\text{Alq}_3$  作为发光层制备的 OLED 器件抗老化性能得到明显提高。这可能是由于  $\text{TiO}_2$  在  $\text{TiO}_2\text{-Alq}_3$  复合材料中发挥了自身好的稳定性及对紫外光线的吸收等作用所致。与传统的器件封装工艺相比,本文提供了一条从活性层材料改性出发提高 OLED 器件抗老化性能的新途径。

## 参 考 文 献:

- [1] Sasabe H, Nakanishi H, Watanabe Y, *et al.* Extremely low operating voltage green phosphorescent organic light-emitting devices [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23(44):5550-5555.
- [2] Song C L, Xu Y, Zhou H F, *et al.* Synthesis and properties of a novel type of red light organic electroluminescence material [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(3):285-289 (in Chinese).
- [3] Rosselli F P, Quirino W G, Legnani C, *et al.* Experimental and theoretical investigation of tris-(8-hydroxy-quinolate) aluminum ( $\text{Alq}_3$ ) photo degradation [J]. *Org. Electron.*, 2009, 10(8):1417-1423.
- [4] Jing S, Wang H, Liu H H, *et al.* Characteristic of tandem organic light-emitting diodes with charge generation layer of  $\text{LiF/Al/F4-TCNQ/NPB}$  [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2014, 29(6):886-892 (in Chinese).
- [5] Guo S, Du X G, Liu X Y, *et al.* Graphene oxide as doping material for assembling *via* thermal co-evaporation with NPB and  $\text{Alq}_3$  [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2013, 34(5):595-599 (in Chinese).
- [6] Zhang M L, Zhang F H, Zhang W, *et al.* Luminance performances of phosphorescent organic light-emitting diodes based on different  $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{acac}$  doping [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2014, 29(3):328-332 (in Chinese).
- [7] Mcelvain J, Antoniadis H, Hueschen M R, *et al.* Formation and growth of black spots in organic light-emitting diodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, 80(10):6002-6007.
- [8] Aziz H, Xu G. A degradation mechanism of organic light-emitting devices [J]. *Synth. Met.*, 1996, 80:7-10.
- [9] Lin A, Zhong Y K, Fu S M. The versatile designs and optimizations for cylindrical  $\text{TiO}_2$ -based scatters for solar cell anti-reflection coatings [J]. *Opt. Express*, 2013, 21(22):A1052-A1064.
- [10] Wu S H, Wu J L, Jia S Y, *et al.* Cobalt (II) phthalocyanine-sensitized hollow  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  hierarchical nanostructures: Fabrication and enhanced photocatalytic properties [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, 287:389-396.
- [11] Carp O, Huisman C L, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide [J]. *Prog. Solid State Chem.*, 2004, 32(1-2):33-177.

- [12] Sun X G, Li C M, Ruan L Y, *et al.* Ce-doped SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanocomposite as an effective visible light photocatalyst [J]. *J. Alloys Compd.*, 2014, 585:800-804.
- [13] Zhang Z F, Deng Z B, Lu C Z, *et al.* Improvement of the organic EL devices by insertion of nanometer layer TiO<sub>2</sub>[J]. *J. Optoelectron. · Laser (光电子·激光)*, 2004, 15(5):520-523 (in Chinese).
- [14] Samuneva B, Kozhukharov V, Trapalis C. Sol-gel processing of titanium-containing thin coatings [J]. *J. Mater. Sci.*, 1993, 28(9):2353-2360.
- [15] Sugimoto T, Okada K, Itoh H. Synthesis of uniform spindle-type titania particles by the gel-sol method [J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1997, 193(1):140-143.
- [16] Liu X Y, Guo S, Wu Y L, *et al.* A facile one pot synthesis of Alq<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>[J]. *Acta Chim. Sinica (化学学报)*, 2013, 71(7):1017-1021 (in Chinese).
- [17] Zhang J P, Wang H, Zhang C, *et al.* Research on tris(8-hydroxyquinoline)-aluminium coated by SiO<sub>2</sub>[J]. *Funct. Mater. (功能材料)*, 2011, 42(S4):738-743 (in Chinese).
- [18] Leung L M, Lo W Y, So S K, *et al.* A high-efficiency blue emitter for small molecule-based organic light-emitting diode [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(23):5640-5641.
- [19] Al-Asbahi B A, Jumali M H H, Yap C C, *et al.* Inhibition of dark quenching by TiO<sub>2</sub> nanoparticles content in novel PFO/fluorol 7GA hybrid: A new role to improve OLED performance [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2013, 570:109-112.



李菀丽(1990 -),女,陕西宝鸡人,硕士研究生,2012年于宝鸡文理学院获得学士学位,主要从事有机电致发光材料合成与应用方面的研究。  
E-mail: lwlyhy@126.com



王华(1977 -),男,山西平定人,教授,2007年于太原理工大学获得博士学位,主要从事有机发光材料与器件方面的研究。  
E-mail: wanghua001@tyut.edu.cn

## 《发光学报》网上在线投稿通知

由于学报发展的需要,《发光学报》网站已经建成开通,欢迎广大作者浏览我们的网页并提出宝贵意见,共同建好这个为广大作者和读者进行交流以及展示作者相关科研成果的平台。《发光学报》网页上建有网上在线投稿平台,我们只接收网上在线投稿,欢迎大家使用。如有问题,请与我们联系:

E-mail: fgxbt@126.com, Tel: (0431)86176862,84613407

《发光学报》网址: <http://www.fgxb.org>

《发光学报》编辑部