

新型低压高效叠层有机白光器件*

委福祥^{1,†} 方亮¹ 蒋雪茵² 张志林²

(1 中国矿业大学材料科学与工程学院, 徐州 221008)

(2 上海大学新型显示技术与应用集成教育部重点实验室, 上海 201800)

摘要: 以 Bphen:Li/WO₃ 作为电荷产生层制备了低压、高效有机叠层白光器件. 实验中, 首先在器件中引入高导电性的载流子注入和传输层, 有效降低了器件的驱动电压, 然后通过电荷产生层垂直堆叠两个低压白光器件, 获得了低压、高效有机叠层白光器件. 叠层器件性能与单发光单元的器件相比较, 其亮度及效率均有大幅提高, 叠层器件的最大电流效率达到了 17cd/A, 在相同的电流密度下, 叠层器件的效率约为传统器件的 2.3 倍, 同时由于在叠层结构中引入了高导电性的载流子传输层, 有效降低了器件的驱动电压, 显著改善了白光器件的流明效率. 叠层器件的流明效率相对于单发光单元器件提高了 53%.

关键词: 有机电致发光; 低压; 叠层; 白光 EL 器件

EEACC: 4260D

中图分类号: TN873. 3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)12-2417-04

1 引言

白色有机发光器件(OLEDs)在制作彩色显示器上具有至关重要的作用,而且高亮度、高效率的有机电致白光器件还可以作为液晶显示屏的背光源使用,甚至可作照明使用,因此,OLEDs引起了人们的广泛兴趣^[1,2]. 提高有机白光器件的效率一直是人们研究的重要课题之一,要提高器件的发光亮度和效率,除了材料因素外,器件的结构设计也是至关重要的^[3~5]. 许多研究工作者采用新型器件结构有效地改善了有机白光器件的性能. 日本的 Kido 等人^[6]提出了叠层 OLEDs 的概念,即垂直层叠两个或多个电致发光单元以构成一个器件,在各电致发光单元之间由所谓的载流子产生层连接,载流子产生层一般由高导电率的金属薄膜、氧化锡钨(ITO)导电薄膜、有机电学掺杂薄膜等构成^[7~10],需要满足导电透光的条件. 采用叠层结构制备白光器件可以通过低电流实现高效率、高亮度的发光,并可能大大提高器件寿命,特别有望应用于照明及实现全彩显示^[11,12]. 最近 Forrest 等人^[13]以蓝色荧光、绿色和红色磷光作为发光体,以 MoO_x 作为电荷产生层获得了高效的白光; Lee 等人^[14]以 Cs₂CO₃/MoO₃ 作为电荷产生层制备了白光叠层器件,器件的最高电流效率达到了 17cd/A.

叠层结构是获得高效白光发射的一种有效手段,但由于叠层器件本身的结构特点,驱动电压较高,限制了叠层器件的应用. 本文首先采用载流子调控原理,引入了高导电性的载流子传输层,有效降低了白光器件的驱动电压,在此基础上,把两个低压发光单元垂直堆叠在一起,获得了高效低压的叠层白光发射.

2 实验

把经清洗及等离子体处理后的 ITO 玻璃衬底放入 1.33×10^{-4} Pa 的真空室内,相继蒸发各有机层和电荷产生层,然后制作金属电极,有机材料的蒸发速度控制在 0.2~0.4nm/s,其中掺杂的各功能层采用多源蒸发的方法,最后器件密封测量. 器件的亮度、色度及光谱通过 PR650 光谱扫描色度计测量,亮度电压、电流电压特性用 Keithley 2400 Source Meter 及 LS110-Minolta Luminance Meter 测量. 图 1 是器件结构示意图及所用主要有机材料的分子式.

实验中,分别制备了常规白光器件(WEBDP),低压白光器件(LV-WEBDP)和低压叠层白光器件(SLV-WEBDP). 器件的结构如下:

ITO/CuPc/ NPB/ TBADN:EBDP:DCJTb/Alq₃/LiF/Al (WEBDP)

ITO/m-MTDATA:4F-TCNQ/ NPB/ TBADN:EBDP:DCJTb/Bphen/Bphen:Li/LiF/Al (LV-WEBDP)

ITO/m-MTDATA:4F-TCNQ/ NPB/TBADN:EBDP:DCJTb/Bphen/Bphen: Li/WO₃/ m-MTDATA: 4F-TCNQ/ NPB/ TBADN:EBDP:DCJTb/Bphen: Li/LiF/Al (SLV-WEBDP)

其中,酞菁铜(CuPc)为空穴缓冲层,N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)为空穴传输层(HTL),8-羟基喹啉铝(Alq₃)和 4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲(Bphen)是电子传输层(ETL). 为了降低器件的驱动电压,分别插入高导电性的 m-MTDATA:F₄-TCNQ 和 Bphen:Li 作空穴和电子注入层,2-叔丁基-9,10-

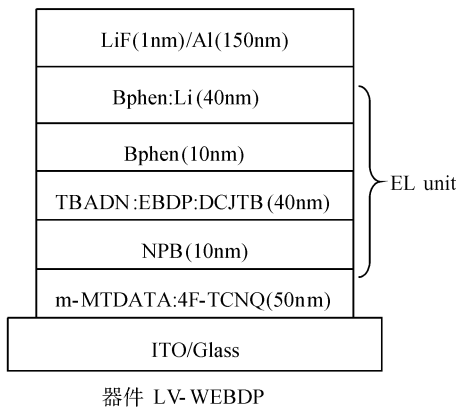
* 国家自然科学基金资助项目(批准号:90201034,60477014)

† 通信作者. Email: weifuxiang2001@163.com

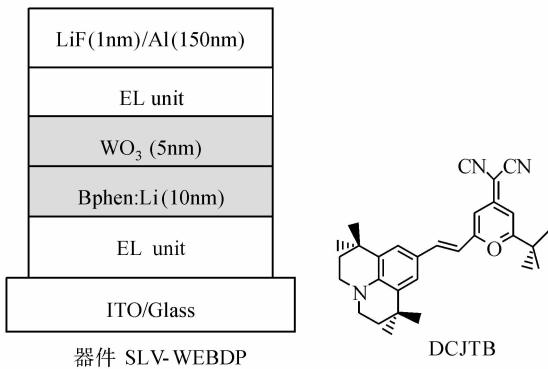
2008-03-17 收到,2008-08-12 定稿



器件 WEBDP



器件 LV-WEBDP



器件 SLV-WEBDP

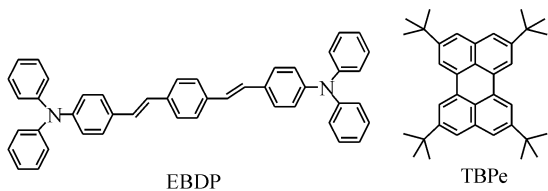


图 1 器件结构及主要有机材料的分子式

Fig.1 Molecular structures of the organic materials and device configuration

二-(2-萘基)蒽 (TBADN) 是蓝色发光基质, EBDP 与 4-二氰亚甲基-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久咯呢定基-9-烯基)-4H-吡喃(DCJTb) 分别是蓝光和红光掺杂剂, 通过多次实验得出 EBDP 和 DCJTb 的最佳掺杂质量浓度分别为 3% 和 1%. 叠层器件中间的电荷产生层为 Bphen:Li/WO₃. 其中, 把器件 LV-WEBDP 中 ITO 阳

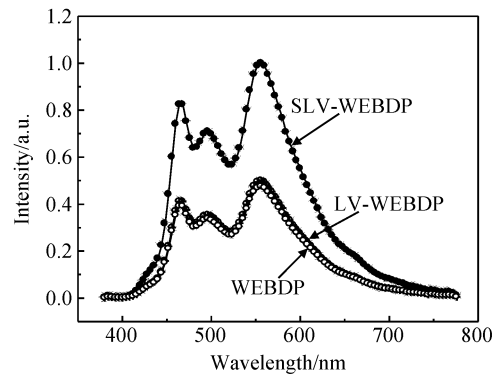


图 2 器件的电致发光光谱

Fig.2 EL spectra of devices

极与 LiF/Al 阴极之间所夹的有机层定义为一个发光单元(EL unit).

3 结果与分析

图 2 是器件电致发光光谱, 由此可见 3 种器件的光谱曲线形状基本一致, 光谱峰值都出现在 460, 490 和 560nm 处, 在电流密度为 20mA/cm² 时, 器件的 CIE 色坐标均为 $x = 0.33, y = 0.42$. 在不同的驱动电压下, 3 种器件的主发光峰位置和肩峰位置没有改变, 并且相对强度也没有变化, 器件在不同电压下发光性质很稳定, 表明器件的发光中心被保持在 EL 层, 没有随电压的改变而改变.

图 3 是器件的亮度-电压关系曲线. 从图中我们可以看到, 插入高导电性的 m-MTDATA:4F-TCNQ 和 Bphen:Li 后, 显著降低了器件 LV-WEBDP 的驱动电压, 在亮度为 16000cd/m² 时, 其驱动电压为 9.6V, 相比较器件 WEBDP 其驱动电压降低了 36%. 由于器件结构的复杂性, 叠层器件 SLV-WEBDP 的驱动电压比传统器件显著增加, 亮度为 16000cd/m² 时, 器件 SLV-WEBDP 的驱动电压为 14.2V. 器件 WEBDP, LV-WEBDP 和 SLV-WEBDP 的启亮电压分别为 4.3, 3.2 和 5.5V. 可见, 加入高导电性的载流子注入和传输层, 加速载流子的注入和传输, 能够降低器件的驱动电压, 降低开启电压.

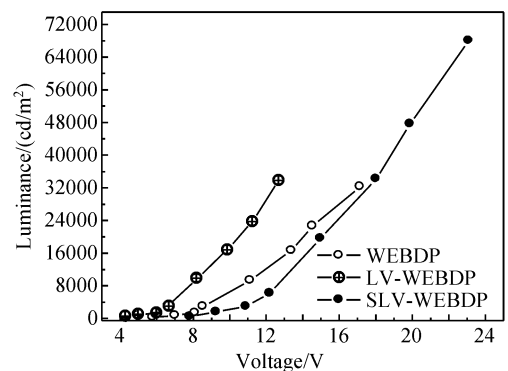


图 3 器件的亮度-电压关系曲线

Fig.3 Luminance variation with voltage of devices

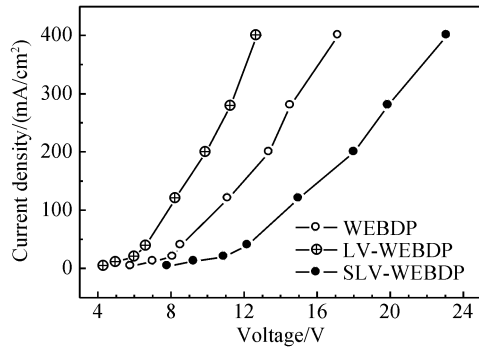


图 4 器件的电流密度-电压关系曲线

Fig. 4 Current density variation with voltage of devices

图 4 是器件的电流密度-电压关系曲线. 从图中我们可以看到, 插入高导电性的 m-MTDATA:4F-TCNQ 和 Bphen:Li 后, 显著降低了器件 LV-WEBDP 的驱动电压, 在电流密度为 200mA/cm² 时, 其驱动电压为 9.9V, 相比较器件 WEBDP 其驱动电压降低了 35%. 由于器件结构的复杂性, 叠层器件的驱动电压比传统器件明显增加, 电流密度为 20mA/cm² 时, 器件 SLV-WEBDP 的驱动电压为 10.8V, 器件 LV-WEBDP 的驱动电压为 5.9V. 叠层结构的引入可以有效地提高器件的发光亮度. 从器件的发光亮度-电流密度曲线图(图 5)可以发现, 在相同的电流密度下, 叠层器件 SLV-WEBDP 亮度比单发光单元器件 WEBDP 和 LV-WEBDP 都有较大提高. 在 20mA/cm² 的电流密度下器件 SLV-WEBDP 发光亮度为 2975cd/m² 而器件 WEBDP 和 LV-WEBDP 发光亮度只有 1413 和 1487cd/m².

叠层结构也大幅提高了器件的效率, 图 6 是器件的电流效率-电流密度关系图. 图 7 是器件的功率效率-电流密度曲线. 在 20mA/cm² 的电流密度下, 白光叠层器件 SLV-WEBDP 的效率为 14.9cd/A, 而单发光单元器件 WEBDP 和 LV-WEBDP 的效率分别为 7 和 7.4cd/A, 叠层器件的最大电流效率达到了 17cd/A. 在相同的电流密度下, 叠层器件的电流效率约为传统单发光单元器件的 2.3 倍. 3 种器件的色度均为 (0.33, 0.42), 为色纯度较好的白光发射. 从图 7 可见, 器件 LV-WEBDP 和 SLV-WEBDP 的流明效率显著高于器件 WEBDP,

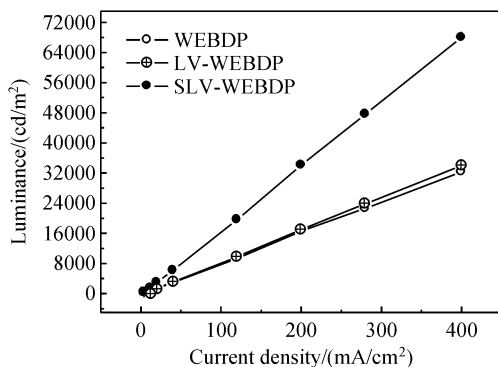


图 5 器件的亮度-电流密度关系曲线

Fig. 5 Luminance variation with drive current density of devices

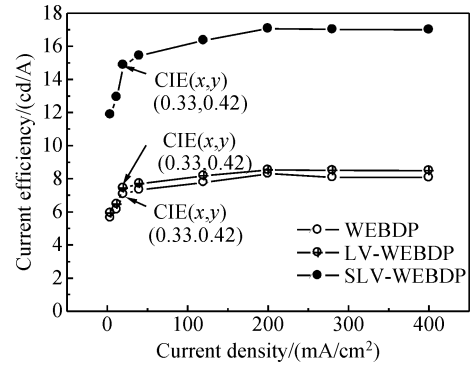


图 6 器件的效率-电流密度关系曲线

Fig. 6 Luminance efficiency versus current density characteristics of devices

可见插入高导电性的载流子注入层后, 有效地促进了载流子的注入, 降低了器件的驱动电压, 从而改善了器件的效率. 叠层器件 SLV-WEBDP 的流明效率显著高于器件 WEBDP. 电流密度为 20mA/cm² 时, 器件 SLV-WEBDP, LV-WEBDP, WEBDP 的流明效率分别为 4.31, 3.91 和 2.8 lm/W. 器件 SLV-WEBDP 的流明效率相对于器件 WEBDP 提高了 53%.

叠层结构是制备高效有机白光器件的一种有效手段, 但由于叠层器件本身结构的因素, 具有较高的驱动电压, 限制了其实际应用, 加入高导电性的载流子注入和传输层, 可以有效降低载流子的注入势垒, 加速载流子的传输, 降低器件的驱动电压. 一般认为, 电子和空穴克服势垒注入到有机层遵从 Fowler-Nordheim 隧穿注入规律, 当把载流子注入所需克服的势垒考虑为三角势垒时, 注入电流可用下式表示:

$$J = AF^2 \exp(-k\Phi^{3/2}/F)$$

$$k = 8\pi(2m^*)^{1/2}/3qh$$

式中 A 为与材料有关的常数; F 为电场强度; Φ 为势垒高度; m^* 为载流子的有效质量; q 为载流子的电荷; h 为普朗克常数; J 为电流. 由此可见, 在外加电场下, 要提高载流子密度, 希望势垒高度越低越好. 实验时, 在器件 LV-WEBDP 中, 通过加入高迁移率的空穴注入层 m-MTDATA:4F-TCNQ 和电子传输层 Bphen:Li, 有

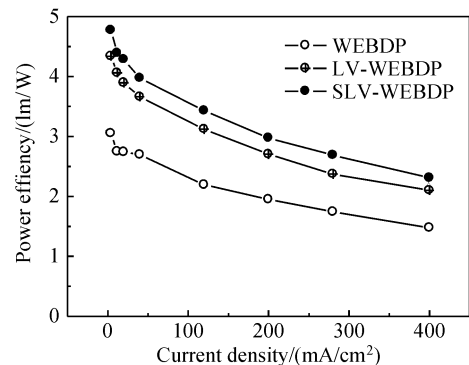


图 7 器件的功率效率-电流密度关系曲线

Fig. 7 Power efficiency versus current density characteristics of devices

效降低势垒高度,从而提高注入效率,降低了驱动电压.再将低压器件结合叠层结构获得了高效、低压的白光发射,叠层器件 SLV-WEBDP 的电流效率约为传统器件的 2.3 倍,同时由于在叠层结构中引入了高导电性的载流子传输层,叠层器件的流明效率相对于单发光单元器件提高了 53%.

4 结 论

在有机叠层器件中引入高导电性的载流子注入和传输层,有效降低了器件的驱动电压,显著提高了器件的工作效率.叠层器件的最大电流效率达到了 17cd/A,在相同的电流密度下,叠层器件的效率约为传统器件的 2.3 倍,流明效率相对于传统的单发光单元器件提高了 53%.同时,由于采用了叠层结构,在较低的电流密度下就可以获得较高的亮度,有望显著提高器件的稳定性.可见,在叠层器件中引入高导电性的载流子传输层是获得低压、高效白光发射的一种有效方法.

参 考 文 献

- [1] Mazzeo M, Pisignano D, Salla F D, et al. Organic single-layer white light-emitting diodes by exciplex emission from spin-coated blends of blue-emitting molecules. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(3): 334
- [2] Cheon K O, Shinar J. Combinatorial fabrication and study of doped-layer-thickness-dependent color evolution in bright small molecular organic light emitting devices. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(10): 2073
- [3] Jiang H, Zhou Y, Ooi B S, et al. Improvement of organic light-emitting diodes performance by the insertion of a Si_3N_4 layer. *Thin Solid Films*, 2000, 363(1/2): 25
- [4] Xu Wei, Lu Fuhua, Jiang Xueyin, et al. Organic light-emitting diodes by doping Liq into an electron transport layer. *Journal of Semiconductors*, 2008, 29(1): 33
- [5] Frey G L, Reynolds K J, Friend R H. Novel electrodes from solution-processed layer-structure materials. *Adv Mater*, 2002, 14(4): 265
- [6] Kido J, Matsumoto T, Nakada T, et al. High efficiency organic EL devices having charging generation layer. *SID2003*, 2003: 372
- [7] Liao L S, Klubek K P, Helber M J, et al. High-efficiency tandem blue OLEDs. *SID2006*, 2006: 1197
- [8] Liao L S, Klubek K P, Tang C W. High-efficiency tandem organic light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(2): 167
- [9] Sun J X, Zhu X L, Peng H J, et al. High efficiency stacked OLED employing new organic light-emitting devices. *SID2005*, 2005: 797
- [10] Sun J X, Zhu X L, Peng H J, et al. Effective intermediate layers for highly efficient stacked organic light-emitting devices. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 093504
- [11] Chen C W, Lu Y J, Wua C C. Effective connecting architecture for tandem organic light-emitting devices. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 241121
- [12] Changa C C, Chen J F. Highly efficient white organic electroluminescent devices based on tandem architecture. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 253501
- [13] Kanno H, Giebink N C, Sun Y, et al. Stacked white organic light-emitting devices based on a combination of fluorescent and phosphorescent emitters. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 023503
- [14] Lee T W, Noh T, Choi B K. High-efficiency stacked white organic light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(4): 291160

Low-Voltage and High Efficiency Tandem White Organic Light Emitting Diodes*

Wei Fuxiang^{1,†}, Fang Liang¹, Jiang Xueyin², and Zhang Zhilin²

(1 School of Materials Science & Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

(2 Key Laboratory of Advanced Display and System Application of the Ministry of Education, Shanghai University, Shanghai 201800, China)

Abstract: We report a white tandem organic light-emitting device (TOLED) with high efficiency and low drive voltage using Bphen: Li/WO₃ as the interconnecting layer. The TOLED have been fabricated by connecting two low-voltage driving white units with conductive transport layers. The tandem two-unit device produces two higher luminance efficiency than that expected of a single-unit device. A maximum efficiency of 17cd/A is achieved by the tandem device comprised of two white-fluorescent OLEDs. The power efficiency of tandem white organic light-emitting device is enhanced by 53% as compared to the control device.

Key words: organic emitting diode; low voltage; tandem; white EL devices

EEACC: 4260D

Article ID: 0253-4177(2008)12-2417-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.90201034,60477014)

† Corresponding author. Email: weifuxiang2001@163.com

Received 17 March 2008, revised manuscript received 12 August 2008