

混合主体材料分布对白色磷光有机发光二极管 器件光谱性能的影响

唐 宇, 张 浩, 潘宗玮, 侯同京

(上海理工大学 理学院, 上海 200093)

摘要: 在具有双发光层结构的二元白光器件中, 研究了混合主体材料的位置和混合主体与客体材料的不同组合对白色有机发光二极管(WOLED)器件电光特性和光谱性能的影响。通过实验, 在简单的器件结构中, 同时获得了高效率和高颜色稳定性的器件, 最优器件的最大亮度为 $29\,630\text{ cd/m}^2$, 最大功率效率和电流效率分别为 20.84 lm/W 和 33.87 cd/A 。当电压在 $5\sim 9\text{ V}$ 之间变化时, 色坐标(CIE1931)为 $(0.37\pm 0.01, 0.44\pm 0.01)$ 。

关键词: 白色有机发光二极管; 磷光; 光谱; 混合主体

中图分类号: TN 383+.1 **文献标志码:** A

Influence of the Distribution of Mixed Host Materials on Spectra in White Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes Devices

TANG Yu, ZHANG Hao, PAN Zongwei, HOU Tongjing

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

Abstract: The influences of the location of mixed host material and the combination of mixed host material and guest material in EML were investigated on the performance of white organic light emitting diodes (WOLED) with double emitting layers structure. A high efficiency and high color stability device with simple structure was achieved. The maximum values of the luminance, power efficiency and current efficiency reach $29\,630\text{ cd/m}^2$, 20.84 lm/W and 33.87 cd/A , respectively. And the color coordinates (CIE1931) are $(0.37\pm 0.01, 0.44\pm 0.01)$ when the voltage varies between $5\sim 9\text{ V}$.

Keywords: white organic light emitting diode; phosphorescent; spectrum; mixed host

近些年, 由于白色有机发光二极管(white organic light emitting diodes, WOLED)在液晶显示器背光、

全彩色显示器及固态照明光源等方面具有巨大的潜在应用价值, WOLED 器件在有机发光二极管

(OLED)的研究领域得到了越来越多的关注。实现高效率、低成本和高颜色稳定性是WOLED器件能够获得更加广泛商业应用的前提条件。

磷光材料可以同时俘获单重态和三重态激子，理论上可以得到近乎100%的内量子效率^[1]，在高效率的WOLED器件中经常被作为发光材料使用^[2-4]。例如，文献[5-7]在简单的WOLED器件结构中通过调整橙色磷光客体材料的比例，制备了高效率的WOLED器件。Chen等^[8]在WOLED器件中通过采用双发光层结构实现了高效率的白光发射。以上两种器件的结构都比较简单，简单的器件结构有利于降低制造成本，但是，通过该结构制备的WOLED器件的白光光谱性能都不够稳定。文献[9-10]在WOLED器件中通过采用双极性混合主体材料实现了兼具高效率和高颜色稳定性的WOLED器件，但是，该器件结构过于复杂，不适合量产。WOLED器件中发光效率的大小既依赖于注入发光层中的载流子数量的多少^[11]，也依赖于发光层中空穴和电子数量的平衡。本文在发光层中采用了混合主体发光层和单主体发光层相结合的器件结构，通过改变混合主体发光层的位置，研究了发光层中载流子平衡状态对WOLED器件电光性能的影响。同时，为了简化器件结构、降低制造成本，利用二元色(橙色和蓝色)合成白光的原理，制备了双发光层的器件结构。由于橙色和蓝色磷光客体材料的发光效率不一样，通过调整磷光客体材料和主体材料的组合方式，研究了不同的组合方式对器件的发光颜色和光谱稳定性的影响。通过简单的器件结构实现了兼具高效率和高颜色稳定性的WOLED器件。

1 实验简介

实验的所有器件都是在真空值低于 5×10^{-5} Pa的真空腔体中利用真空蒸镀法制备完成。所有器件的基板使用玻璃基板，基板表面镀有氧化铟锡(ITO)，基板表面方阻小于 $15\ \Omega/\text{sq}$ 。在实验开始之前，该玻璃基板需要经过超声波清洗处理，在清洗过程中分别使用酒精、去离子水及异丙醇等洗剂进行清洗，每一个过程各清洗15 min。清洗以后对基板进行烘干处理。在制备过程中，通常有机材料蒸镀速率为0.1 nm/s，客体有机材料的蒸

镀速率根据主客体有机材料的掺杂比例进行调节，阴极铝的蒸镀速率为0.2 nm/s。蒸镀过程中所有材料的蒸镀速率和材料的沉积厚度由石英晶体振荡器测得。在测量过程中，通过Keithley 2400数字电源提供电压信号，同时测量并记录电压和电流数据。电致发光(electroluminescence, EL)谱和亮度数据使用PR655光谱仪进行测量。

实验中使用 Iridium-bis-(4,6-difluorophenyl-pyridinato-N,C2)-picolinate (Flrpic)作为蓝光客体材料，使用 iridium(III) bis(4-phenylthieno[3,2-c]pyridinato-0N,C2) acetylacetonate (PO-01)作为橙光客体材料；2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) (TPBi)和 N,N'-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP)作为主体材料，N,N0-bis-(1-naphyl)-N,N0-diphenyl-1, 10-biphenyl-4,40-diamine (NPB)作为空穴传输层，1,3,5-tri(m-pyrid-3-ylphenyl) benzene (TmPyPB)作为电子传输层和空穴阻挡层，1, 4,5,8,9,11-hexaazatriphenylene-hexanitrile (HAT-CN)作为空穴注入层，hydroxyquinolinolato lithium (Liq)作为电子注入层，以上材料的能级结构如图1所示。实验设计了4种不同结构的WOLED器件(A-D)。器件主体结构为：ITO/HAT-CN/NPB/EML1/EML2/TmPyPB/Liq/Al，在器件A和B的发光层中，EML1为蓝色发光层，在器件C和D的发光层中，EML2为蓝色发光层。在器件B和C中，EML1采用混合主体材料(mCP:TPBi)，在器件A和D中，EML2采用mCP:TPBi。混合主体材料比例为1:1。器件和发光层结构如图2所示。

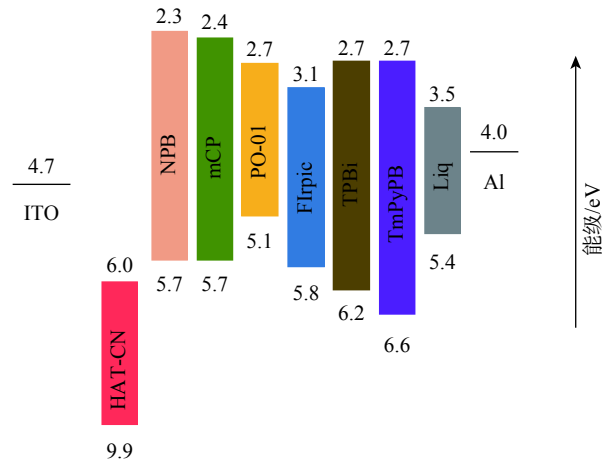


图1 实验中使用材料的能级图
Fig.1 Energy levels of materials in the experiment

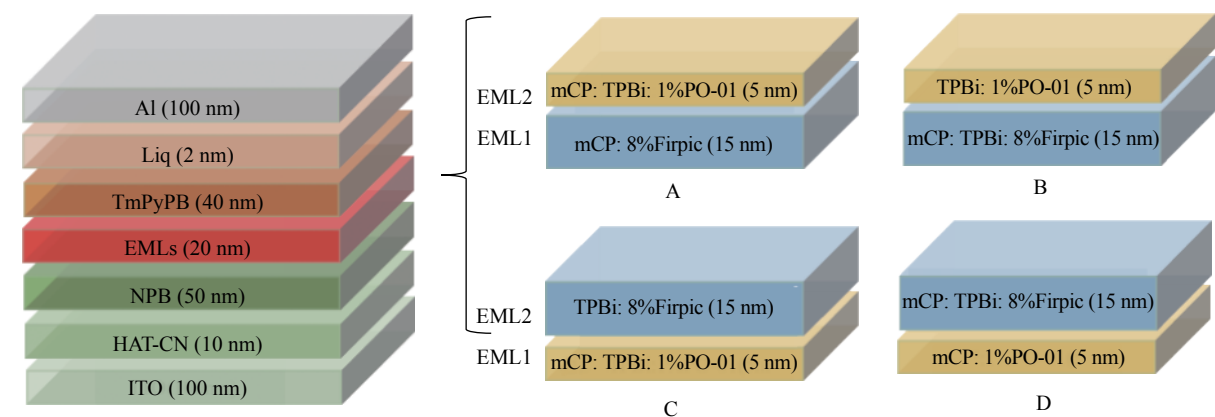


图 2 白色有机发光二极管的基本结构图

Fig.2 Basic structure diagram of white organic light emitting diode

2 数据及分析

一般认为 TPBi(电子迁移率为 $3.3\times10^{-5}\text{ cm}^2/\text{Vs}$)^[12] 是电子传输类型的单极性主体材料, 而 mCP 是一种双极性的主体材料。但是, mCP 材料的空穴迁移率 ($1.2\times10^{-4}\text{ cm}^2/\text{Vs}$)^[13] 仍然比电子迁移率 ($4\times10^{-5}\text{ cm}^2/\text{Vs}$) 高了一个数量级, 对空穴的传导能力大于对电子的传导能力。在器件 A 和器件 D 的 EML2 发光层中引入 mCP, 形成双主体发光层 (mCP:TPBi), mCP 材料会降低 EML2 发光层中电子的传输能力。同时, 由于 mCP 材料的最低未占有分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级 (2.4 eV) 高于 TPBi 的 LUMO 能级 (2.7 eV), 如图 1 所示, LUMO 能级差的增加会进一步削弱电子的注入能力, 所以, 器件 A 和器件 D 的电流密度比器件 B 和器件 C 的电流密度要小很多。在低电压下, 器件 D 的 EML2 中 Firpic 材料传输电子的能力好于 PO-01, 可以部分补偿 EML2 中由于引入 mCP 主体材料对电子注入和传

输能力的影响, 所以, 器件 D 的电流密度高于器件 A。但是, 在高电压下, 由于器件 D 的 EML2 层厚度大于器件 A 的 EML2 层厚度, 也就是说, 器件 D 的 EML2 中 mCP 的量更多。随着电压逐渐增大, EML2 中 mCP 材料阻碍电子注入和传输的能力进一步增强, 使得器件 D 的发光层中电子的注入更加困难。因此, 在高电压下, 器件 D 的最大电流密度是 4 个器件中最小的, 为 $118.1\text{ mA}/\text{cm}^2$, 器件 A 的最大电流密度 ($187.6\text{ mA}/\text{cm}^2$) 介于器件 B, C 和器件 D 之间。如图 3 所示。与器件 A 和 D 相比, 在器件 B 和 C 的 EML1 中引入 TPBi 形成双主体发光层 (mCP:TPBi), 虽然 TPBi 的空穴传输能力比 mCP 要低, TPBi 的能级结构也不利于空穴的注入, 但是, EML1 发光层中 TPBi 对空穴注入的影响要比器件 A 和 D 的 EML2 发光层中 mCP 对电子注入的影响小。所以, 与器件 A 和 D 相比, 器件 B 和 C 获得了更高的电流密度, 分别为 $281.9\text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $290.7\text{ mA}/\text{cm}^2$ 。

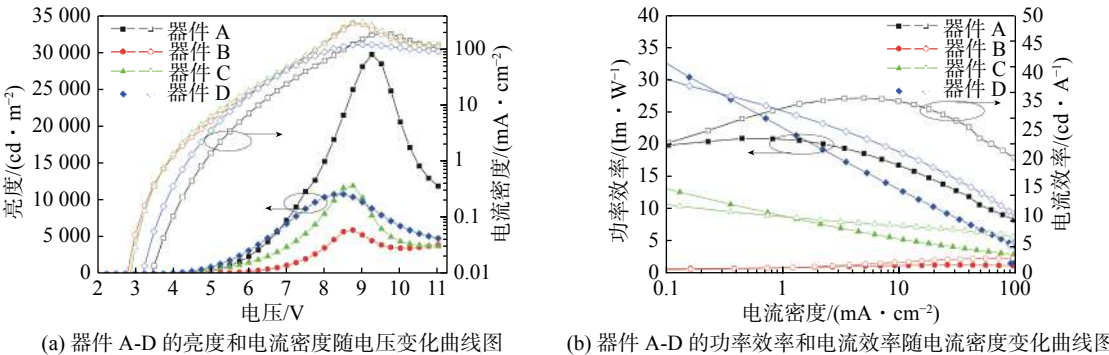


图 3 器件 A-D 的电光特性曲线图

Fig.3 Electro-optical characteristic curve of the device A-D

在器件 A-D 的发光层中，复合区都位于 EML1 和 EML2 的交界附近，但是，由于混合主体材料发光层 (mCP:TPBi) 和单主体材料发光层 (mCP 或者 TPBi) 的位置不同，所以，复合区的实际位置会有差别。由于器件 A 和器件 D 都在 EML1 中采用双极性主体材料 mCP 作为发光层中的单主体材料，在发光层 EML2 中采用混合主体材料 (mCP:TPBi)，这 2 个发光层中的主体材料都可以改善发光层中载流子的平衡状态，有利于扩展复合区，增加器件效率，因而器件 A 和 D 都获得了较高的效率。在低电压时，由于在器件 D 的 EML1 中使用 PO-01 作为橙光客体材料，它比器件 A 的 EML1 中使用的 Firpic 蓝光客体材料更容易俘获激子，所以，低电压时器件 D 的最大电流效率和最大功率效率都是最大的，分别为 42.81 lm/W 和 44.29 cd/A。然而，随着电压的增

加，复合区逐渐上移，由于器件 D 中 EML1 层厚度小于器件 A，因而复合区范围减少更多，效率滚降更加明显。在器件 B 和器件 D 的 EML2 中采用了单极性的 TPBi 作为单主体材料，EML2 复合区被压缩的同时，使得复合区更靠近 EML1，复合区范围过小，导致器件 B 和 C 的效率低于器件 A 和 D。并且由于器件 B 的 EML1 中 Firpic 材料的发光效率小于器件 C 的 EML1 中的 PO-01，所以，器件 B 的最大功率效率和最大电流效率在 4 个器件中都是最低的，分别为 1.27 lm/W 和 2.91 cd/A。虽然器件 A 的电流密度和效率在 4 个器件中都不是最高的，但是，因为器件 A 中载流子分布是最平衡的，复合区范围也相对较大，所以，器件 A 的亮度是 4 个器件中最高的，为 29 630 cd/m²。所有器件的电光数据如表 1 所示。

表 1 不同结构器件的电致发光特性

Tab.1 Electroluminescence characteristics of tested devices with different structures.

器件	最高亮度/(cm · m ⁻²)	最大电流密度/(mA · cm ⁻²)	最大功率效率/(lm · W ⁻¹)	最大电流效率/(cd · A ⁻¹)	CIE(1931)坐标		
					5 V	7 V	9 V
A	29 630	187.6	20.84	33.87	(0.36, 0.44)	(0.38, 0.45)	(0.38, 0.45)
B	5 941	281.9	1.27	2.91	(0.29, 0.32)	(0.35, 0.38)	(0.40, 0.40)
C	11 920	290.7	12.54	12.97	(0.46, 0.43)	(0.45, 0.42)	(0.43, 0.41)
D	10 800	118.1	42.81	44.29	(0.34, 0.43)	(0.31, 0.42)	(0.33, 0.44)

4 个器件的光谱图如图 4 所示，在器件 A 和 D 中，EML2 发光层中主体材料的载流子传输能力相对平衡，EML1 发光层中 mCP 的空穴传输能力高于电子传输能力，所以，器件发光层的复合区位于 EML1 和 EML2 的交界处，EML2 中的复合区范围大于 EML1 中的复合区范围。在器件 A 中，当电压为 5 V 时，橙光和蓝光的光谱强度相当，色坐标(CIE1931)为(0.36, 0.44)，随着电压的升高，由于 mCP 对空穴传导的能力提升更快，使得 EML1 中的复合区逐渐压缩变得更窄，所以，蓝光光谱强度逐渐下降；当电压为 9 V 时，色坐标(CIE1931)为(0.38, 0.45)，在整个电压变化过程中，橙光光谱一直处于饱和状态。在器件 D 中，当电压为 5 V 时，色坐标(CIE1931)为(0.34, 0.43)，随着电压的升高，EML1 中复合区逐渐压缩变得更窄，所以，橙光光谱强度逐渐下降；当电压为 9 V 时，色坐标(CIE1931)为(0.33,

0.44)。如图 4(b)和图 4(c)所示，在器件 B 中，由于 EML2 中 TPBi 的电子传输能力远高于空穴传输能力，所以，器件发光层的复合区位于 EML1 和 EML2 的交界处，EML1 中的复合区范围大于 EML2 中的复合区范围。在器件 B 中，当电压为 5 V 时，橙光和蓝光的光谱强度相当，色坐标(CIE1931)为(0.29, 0.32)，随着电压的升高，由于混合主体材料(mCP:TPBi)对空穴传导的能力提升更快，使得 EML2 中的复合区逐渐变宽，橙光趋于饱和，而 EML1 中复合区范围逐渐变窄，所以，蓝光光谱强度逐渐下降；当电压为 9 V 时，色坐标(CIE1931)为(0.40, 0.40)。在器件 C 中，由于 EML1 中 TPBi 对空穴的阻挡效果，因而 EML2 中激子数量过少，导致蓝色光谱强度过低，当电压为 5 V 时，色坐标(CIE1931)为(0.46, 0.43)，随着电压的升高，虽然混合主体材料(mCP:TPBi)对空穴传导的能力有所提高，但进入 EML2 的激子

数量仍然不足以使蓝光光谱强度大幅度提高; 当电压为 9 V 时, 色坐标(CIE1931)为(0.43, 0.41), 器件 C 在整个电压范围器件内发射的都是暖白

光, 色坐标颜色偏向于橙色。在 4 个器件中, 随着电压的改变, 器件 A 的色坐标颜色更加接近白光, 而且白光光谱相对稳定。

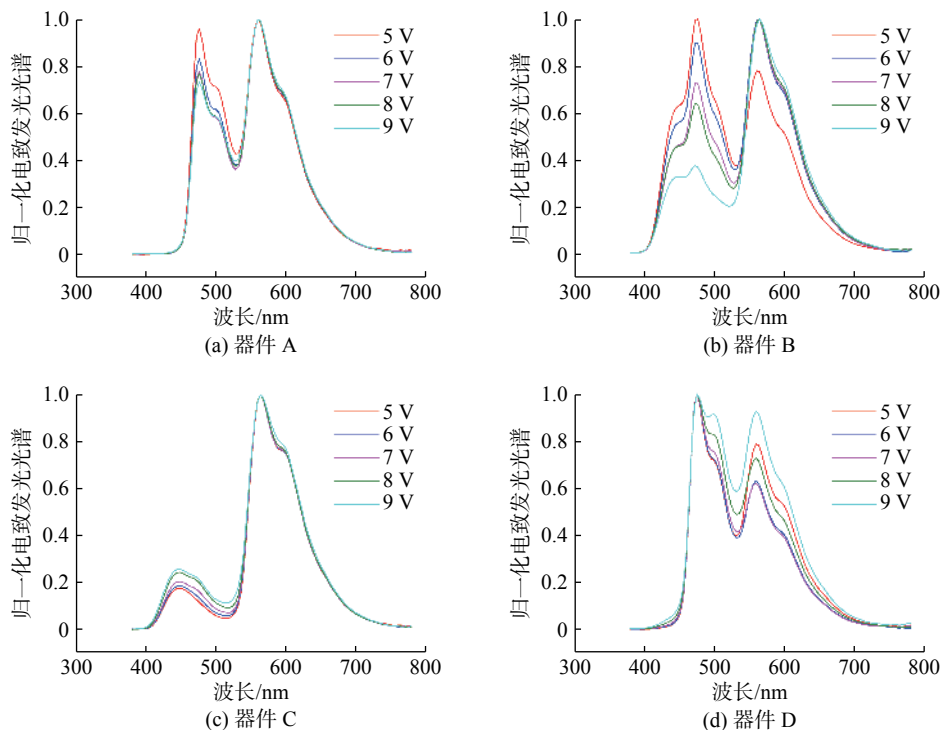


图 4 4 个器件不同电压下的电致发光光谱图

Fig.4 EL spectra of four devices under different voltages

3 结 论

为了提高简单 WOLED 器件的效率和颜色稳定性, 采用双发光层结构制备了二元(橙色, 蓝色)白色磷光 OLED 器件, 通过在发光层中利用混合主体材料调制了载流子的平衡状态, 扩展了复合区, 提高了器件效率, 同时通过优化混合主体材料发光层和客体材料的组合方式, 制备出了不同电压下, 颜色稳定的白光器件。最优器件的最大亮度为 29 630 cd/m², 最大功率效率和最大电流效率分别为 20.84 lm/W 和 33.87 cd/A, 当电压在 5~9 V 之间变化时, 色坐标(CIE1931)相对稳定, 为 (0.37±0.01, 0.44±0.01)。

参考文献:

[1] XU L S, TANG C W, ROTHBERG L J. High efficiency phosphorescent white organic light-emitting diodes with an ultra-thin red and green co-doped layer and dual blue emitting layers[J]. Organic Electronics, 2016, 32: 54–58.
[2] CHO H, JOO C W, LEE J, et al. Design and fabrication of

two-stack tandem-type all-phosphorescent white organic light-emitting diode for achieving high color rendering index and luminous efficacy[J]. Optics Express, 2016, 24(21): 24161–24168.
[3] YANG L P, WANG X P, KOU Z Q, et al. Improved efficiency in blue phosphorescent organic light-emitting diodes by the stepwise doping structure[J]. Optical Materials, 2017, 66: 399–403.
[4] KANG J S, YOON J A, YOO S I, et al. Luminous efficiency enhancement in blue phosphorescent organic light-emitting diodes with an electron confinement layers[J]. Optical Materials, 2015, 47: 78–82.
[5] XUE K W, HAN G G, CHEN B Y, et al. Highly efficient orange and white phosphorescent organic light-emitting devices with simplified structure[J]. Organic Electronics, 2015, 26: 225–229.
[6] HAN G G, CHEN B Y, ZUO L M, et al. Management of charge carriers and excitons for efficient and color stable white phosphorescent organic light-emitting diodes with simplified structure[J]. Organic Electronics, 2016, 37: 207–212.
[7] LIU B Q, WANG L, GAO D Y, et al. Extremely high-

efficiency and ultra-simplified hybrid white organic light-emitting diodes exploiting double multifunctional blue emitting layers[J]. *Light: Science & Application*, 2016, 5: e16137.

[8] CHEN C, LIU Y F, CHEN Z, et al. High efficiency warm white phosphorescent organic light emitting devices based on blue light emission from a bipolar mixed-host[J]. *Organic Electronics*, 2017, 45: 273–278.

[9] CHEN P, CHEN B Y, ZUO L M, et al. High-efficiency and superior color-stability white phosphorescent organic light-emitting diodes based on double mixed-host emission Layer[J]. *Organic Electronics*, 2016, 31: 136–141.

[10] DENG L L, BAO Y Y, ZHANG Y N, et al. Enhanced performances for top-emitting white organic light-emitting diodes by utilizing green phosphor as energy transfer medium[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, 49(25): 255103.

[11] YOO S I, YOON J A, KIM N H, et al. Efficiency enhancement of blue phosphorescent organic light-emitting diodes using mixed electron transport layer[J]. *Optical Materials*, 2015, 39: 21–25.

[12] JOU J H, KUMAR S, AGRAWAL A, et al. Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(13): 2974–3002.

[13] WANG J, LIU J, HUANG S, et al. High efficiency green phosphorescent organic light-emitting diodes with a low roll-off at high brightness[J]. *Organic Electronics*, 2013, 14(11): 2854–2858.

(编辑: 石 瑛)



(上接第 311 页)

[6] GIACOMONI J, HERNÁNDEZ J, MOUSSAOUI A. Quasilinear and singular systems: the cooperative case[J]. *Contemporary Mathematics*, 2011, 540: 79–94.

[7] GIACOMONI J, HERNÁNDEZ J, SAUVY P. Quasilinear and singular elliptic systems[J]. *Advances in Nonlinear Analysis*, 2013, 2(1): 1–41.

[8] GHERGU M. Lane-Emden systems with negative exponents[J]. *Journal of Functional Analysis*, 2010, 258(10): 3295–3318.

[9] ALVES C O, CORRÊA F J S A. On the existence of positive solution for a class of singular systems involving quasilinear operators[J]. *Applied Mathematics and Computation*, 2007, 185(1): 727–736.

[10] GIACOMONI J, MAAGLI H, SAUVY P. Existence of compact support solutions for a quasilinear and singular problem[J]. *Differential Integral Equations*, 2012, 25(7/8): 629–659.

[11] GIACOMONI J, SCHINDLER I, TAKÁČ P. Singular quasilinear elliptic systems and Hölder regularity[J]. *Advances in Differential Equations*, 2015, 20(3/4): 259–298.

(编辑: 石 瑛)