

独立寻址的色温可调白光有机电致发光二极管

张 朝¹ 郭坤平² 林 洋² 徐 韬² 张建华² 魏 斌^{1,2*}

(¹ 上海大学机电工程与自动化学院, 上海 200072
² 上海大学新型显示技术及应用集成教育部重点实验室, 上海 200072)

摘要 提出了一种利用 Ag/Al 电极作为叠层结构的连接层,有效调控白色有机电致发光器件(WOLEDs)的发射光谱和提高器件的发光效率的新方法。当连接层厚度从 9 nm 降到 5 nm,白光区域内的色坐标从(0.27, 0.29)变化到(0.38, 0.31)。此外,通过调控任意色度的互补色(蓝黄)WOLEDs,成功地制备了色温从 8009 K 到 4539 K 的可以独立寻址的器件。最后,论文讨论了基于独立寻址实现色温可控的红绿蓝三基色 WOLEDs 的光电性能。

关键词 光学器件;白光有机电致发光二极管;叠层结构;色温

中图分类号 O482.31 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201434.1023002

Individually Addressable Color-Tuning White Organic Light-Emitting Diodes

Zhang Chao¹ Guo Kunping² Lin Yang² Xu Tao² Zhang Jianhua² Wei Bin^{1,2}

¹ School of Mechatronic Engineering and Automation,
Shanghai University, Shanghai 200072, China

² Key Laboratory of Advanced Display and System Applications, Ministry of Education,
Shanghai University, Shanghai 200072, China

Abstract This paper proposes a novel method to control the emission spectrum of the white organic light-emitting devices (WOLEDs) and improve the device efficiency, which uses Al/Ag as an interconnect layer of the stacked WOLEDs. When the interconnection layer decreases to 5 nm from 9 nm, the Commission Internationale de l'Éclairage coordinates change to (0.38, 0.31) from (0.27, 0.29) within the white-light region. Moreover, we have successfully achieved the complementary WOLEDs (blue and orange) with the desired color temperature (CT), which varies from 8009 K to 4539 K, demonstrating that the CT can be regulated by individual cells. Finally, the paper discusses the optical-electrical characteristics of CT-controllable RGB WOLEDs based on individually addressable method.

Key words optical devices; white organic light-emitting device; tandem structure; color temperature

OCIS codes 230.3670; 130.0250; 130.5990

1 引 言

白色有机发光器件(WOLEDs)因其可作为背光源、全彩显示的光源,且在照明上有巨大的潜力而引起众多研究者的关注^[1-4]。Wang 等^[5]通过将蓝色和橙色染料共掺到一种单主体材料中,获得了色坐标为(0.38, 0.43)的白光器件;Williams 等^[6]将铂

(II)掺杂在一种新的主体材料中,在亮度为 500 cd/m² 时获得了功率效率为 12.6 lm/W,显色指数为 81 的白光器件;Li 等^[7]将掺杂了空穴注入层的红色染料引入到蓝光器件中,得到的白光器件的色坐标为(0.31, 0.33)。然而这些方法都存在缺陷,例如器件结构复杂、需要高驱动电压、低功率效率以及相对

收稿日期: 2014-05-26; 收到修改稿日期: 2014-06-13

基金项目: 国家自然科学基金(61136003, 61275041)、上海市优秀技术带头人计划(14XD1401800)

作者简介: 张 朝(1989—),男,硕士研究生,主要从事有机电致发光方面的研究。E-mail: liverpool0920@shu.edu.cn

导师简介: 徐 韬(1983—),男,博士,副教授,主要从事有机电致发光方面的研究。E-mail: xtld@shu.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: bwei@shu.edu.cn

较短的器件寿命等。

近年来出现的叠层有机发光二极管(OLED)器件,因其能有效地提供高亮度和高效率,以及能通过堆叠不同的颜色来调节器件的发射光谱^[8-10],逐渐成为人们研究的热点。叠层 OLED 器件一般由两个或多个发光单元组成,它们之间由电荷生成层顺序连接。在外加电压作用下,电子和空穴会在电荷生成层中生成并且注入到周围的层中,因此其性能主要取决于载流子如何有效地注入到发光单元中^[11-12]。关于叠层结构电荷生成层的研究,不仅可以应用于普通照明,而且可以应用于情景照明,这将具有重大意义^[13-14]。

迄今为止,研究叠层结构的 OLED 存在的普遍挑战是如何找到合适的电荷生成层。经典的叠层 OLED 结构是在阴极和阳极中间,插入被称为电荷发生层的有机层,加外界电场时,就会产生空穴和电子,注入到相邻的发光单元,与从外部注入的电子和空穴进行再结合而发光^[15-16]。因此,相对于普通 OLED 器件,叠层器件电荷生成层的引入,会导致更多的载流子复合发光,这对于获得高效率的 OLED 器件非常有意义。如果插入一个电荷发生层,量子效率会变成原来的两倍,加入两层就变为三倍,加入三层变为四倍。依次类推,量子效率就会向期望的方向提高。然而,叠层结构的引入将会导致器件驱动电压升高,中间电极的非欧姆接触也会使得器件寿命下降。此外,由于微孔效应,叠层 WOLED 的发射亮度和色纯度会伴随视角的改变发生很大变化,因此叠层结构仍然需要更有效的优化。

本文以 Ag/Al 作为叠层 WOLEDs 的连接层,替代了传统的叠层 WOLEDs 使用 V_2O_5 、 $MoOx$ 作为电荷生成层^[17-18]。利用热蒸发的方法,制备了不同结构的 WOLEDs 器件。

2 实 验

叠层 WOLEDs 器件的制备过程与单层发光 OLED 器件制备过程基本相同。首先对氧化铟锡(ITO)导电玻璃(方块电阻 $20\ \Omega$)依次用去污粉、去离子水、丙酮以及异丙醇超声清洗,最后对 ITO 表面进行等离子轰击处理。然后在 1×10^{-2} Pa 的真空室内,依次蒸镀各有机层,在蒸镀完第一个发光单元后蒸镀连接层,然后再继续制备第二个发光单元,最后蒸镀上金属阴极。蒸发速度及厚度用石英晶片测量,器件发光面积为 $4\ \text{mm}^2$ 。所有器件均在大气、室温环境下测量。电致发光(EL)光谱和色坐标用

PR650 光谱扫描仪测量,电压-电流特性用 Keithley 2400 Source Meter 测量。

3 实验结果及讨论

3.1 器件结构分析

通过对 SEB115、Ruburen 两种单色荧光器件的结构分析,发现其均表现出较好的发光特性。因此,基于这两种单色器件,选择 Ag/Al 作为器件的连接层,初步设计了蓝-黄叠层结构的器件,如图 1 所示。在外加驱动电压的作用下,连接层会产生载流子,同时在驱动电压形成的电场诱导下,Al 向蓝光单元注入电子;Ag 向黄光单元注入空穴。连接层注入的电子或空穴经过相应的传输材料输运到各发光层,与外部相应电极提供的载流子,在发光层相遇复合发光。这样,蓝-黄叠层单元发射的单色光经混合后,通过玻璃基板透射出白光。

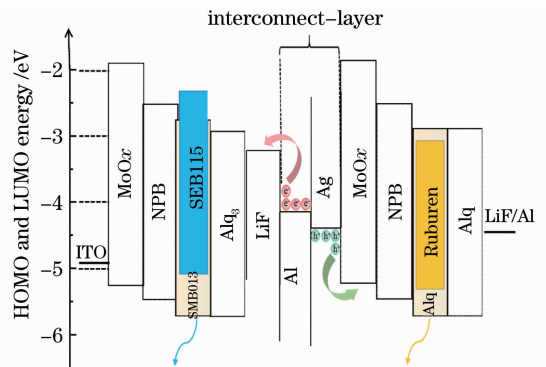


图 1 叠层 WOLED 示意图

Fig. 1 Schematic diagram of a tandem WOLED

3.2 Al/Ag 层的厚度的影响

由于电荷产生层是堆栈结构器件的关键,因此该连接层的厚度选取至关重要。为了验证连接层的厚度对器件发射光谱的影响,制备了双发光层单元叠层结构的器件 A 和器件 B。器件结构为:ITO/ $MoOx$ (5 nm)/NPB (50 nm)/SMB013: 5% SEB115 (20 nm)/ Alq_3 (30 nm)/LiF (0.3 nm)/Al/Ag/ $MoOx$ (10 nm)/NPB (50 nm) / Alq_3 : 3% Ruburen (20 nm)/ Alq_3 (30 nm)/LiF (0.3 nm)/Al (100 nm)。

器件 A (Al/Ag): Al 5 nm /Ag 4 nm; 器件 B (Al/Ag): Al 3 nm /Ag 2 nm; 其中 $MoOx$ 为空穴注入层 (HIL), NPB (a-2naphthylphenylbiphenyl diamine) 为空穴传输层 (HTL), Alq_3 [tris (8-quinolinolato) aluminium complex] 为电子传输层 (ETL), LiF 作为电子注入层 (EIL), Al 作为阴极。发光层 (EML) 采用了主客体掺杂的方法, SMB013:

5%SEB115 为蓝色发光层, Alq_3 : 3% Ruburen 为黄色发光层。

两种器件的归一化光谱如图 2(a)所示。由图可见,随着连接层厚度的变化,两种器件有着截然不同的光谱。当连接层厚度由 9 nm 变化到 5 nm,相应的色坐标由 (0.27, 0.29) 变化到 (0.38, 0.31)。图 2(b)和(c)分别是是器件 A 和 B 的电流效率-亮度-功率效率特性曲线和电流密度-电压-亮度特性

曲线。如图 2(b)效率图所示,相比较器件 A,在发光亮度 100 cd/m^2 的范围内,器件 B 的电流效率和功率效率均高于器件 A,但随着亮度的进一步提高,器件 B 的效率戏剧性的低于器件 A,这很有可能与连接层的厚度有关。当外加电场较大时,器件 A 的连接层将产生更多的载流子,进而迁移到复合区发光。从而,导致器件 A 呈现较高的效率。

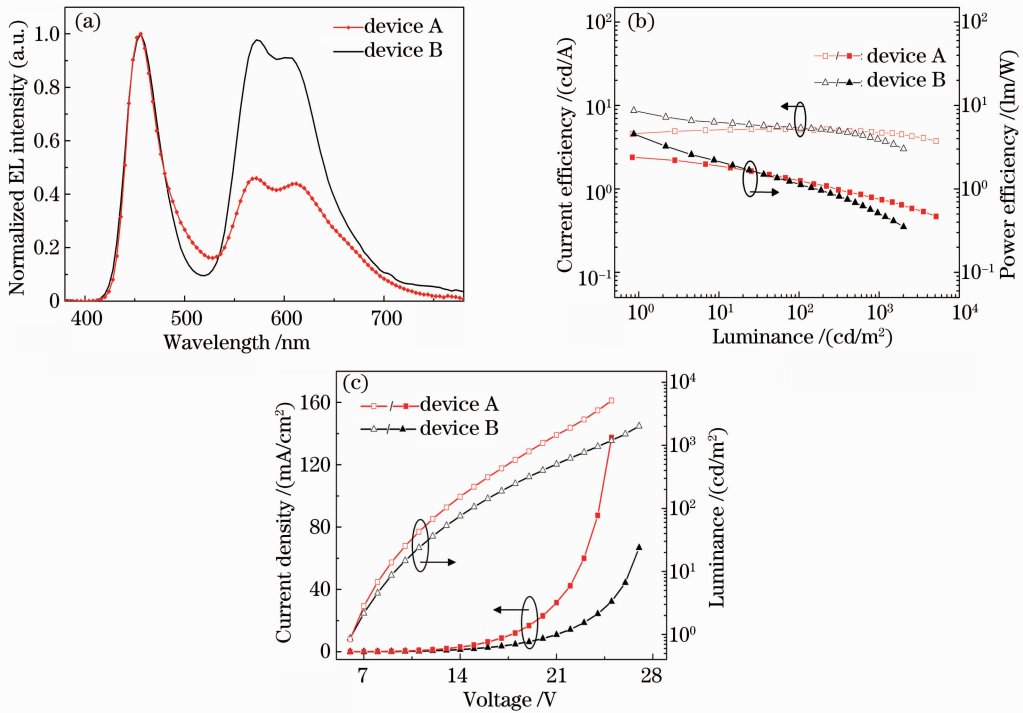


图 2 (a)器件 A 和 B 在 12 V 电压时的归一化发光光谱; (b)器件 A 和 B 的电流效率-亮度-功率效率特性曲线; (c)器件 A 和 B 的电流密度-电压-亮度特性曲线

Fig. 2 (a) Normalized EL spectrum of device A and device B at the voltage of 12 V; (b) current efficiency-luminance-power efficiency characteristics of device A and device B; (c) current density-voltage-luminance characteristics curves of device A and device B

3.3 独立寻址的蓝-黄 WOLEDs

为了实现叠层 WOLEDs 器件发射光谱的主动调控,分别在 Ag 和 Al 这两层引出电极。器件结构如图 3 所示,对 Cell 1 和 Cell 2 分别加电压,通过改变每个子器件的电流实现对器件光色的主动调控。

图 3 中的 Cell 1 和 Cell 2 分别代表了蓝色发光单元和黄色发光单元,分别对两个单元施加电压,其发射光谱如图 4(a)所示。当 Cell 1 和 Cell 2 子单元电压均为 4 V 时,得到了色温 8009 K 的器件,是色度较好的冷白光。进一步地,当 Cell 1 单元电压是 4.5 V, Cell 2 单元电压是 5.5 V 时,色温表现为 5335 K,产生了舒服的白光。而调控 Cell 1 单元电压 5.5 V, Cell 2 单元电压 8 V 时,色温降到 4539 K,呈现出适合人眼的

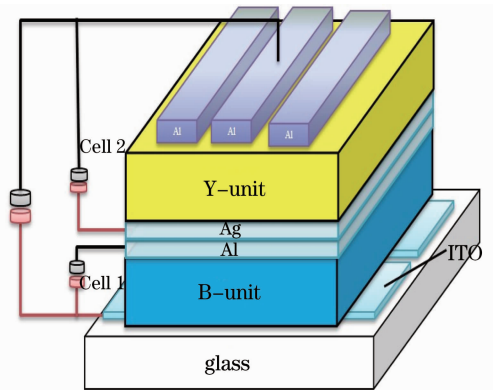


图 3 独立寻址的蓝-黄 WOLEDs 结构示意图
Fig. 3 Schematic diagram of the blue-yellow WOLEDs with separate addressing

暖白光。这样就较为方便地通过外加驱动实现对器件发射光谱的调节。图 4(b)和(c)分别是独立寻址的蓝-黄器件电流效率-亮度-功率效率特性图与蓝黄 WOLEDs 子单元电流密度-电压-亮度特性曲线。如

图 4(b)所示,蓝黄 WOLEDs 具有较高的效率。当器件亮度是 1360 cd/m^2 时,电流效率可以达到 6.87 cd/A 。进一步地,器件在高亮度范围内,性能相对稳定,几乎不存在效率滚降的现象。

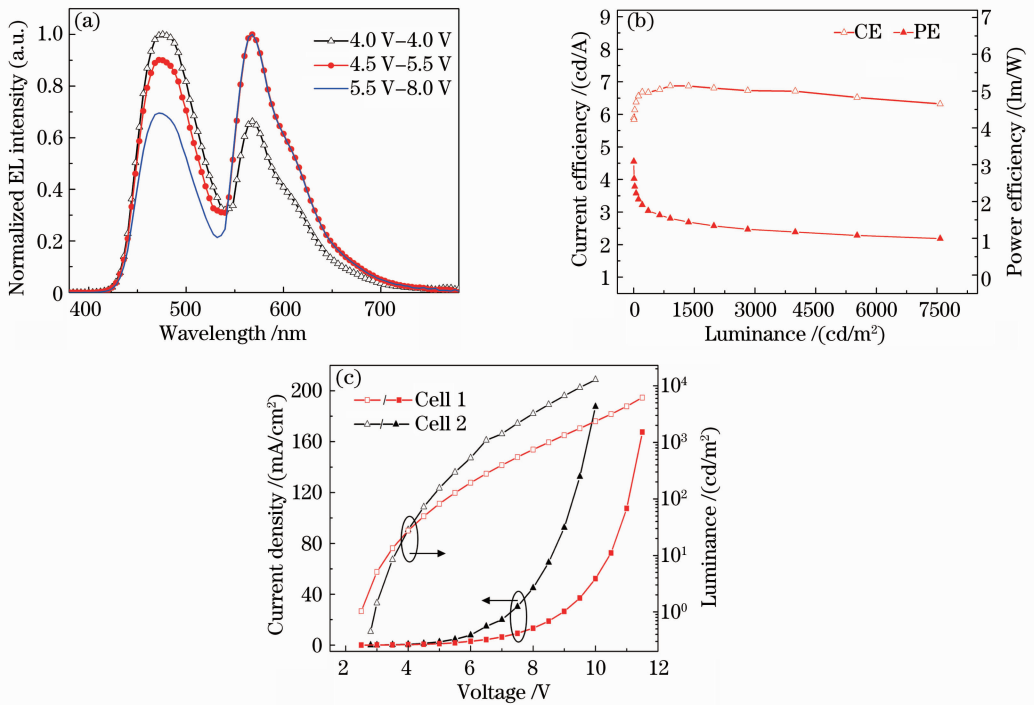


图 4 (a)独立寻址的蓝-黄器件归一化光谱图;(b)独立寻址的蓝-黄器件电流效率-亮度-功率效率特性图;
(c) Cell 1 和 Cell 2 的电流密度-电压-亮度特性曲线

Fig. 4 (a) Normalized EL spectrum of the blue-yellow device with individually addressable; (b) current efficiency-luminance-power efficiency characteristics of blue-yellow device with individually addressable; (c) current density-voltage-luminance characteristics curves of Cell 1 and Cell 2 unit

3.4 独立寻址的三基色 WOLEDs

基于互补色的色温可调 WOLEDs 叠层结构研究,发现独立寻址的蓝黄结构能够很好地完成对器件光色的主动调控。然而,互补色并不是理想的光源。因此,基于独立寻址的互补色机理,进一步设计了独立寻址的三基色(红绿蓝)色温可调的 WOLEDs,通过外部驱动,实现多重光源的主动调节。器件结构设计如图 5 所示,ITO/ MoOx(5 nm)/NPB (50 nm)/SMB013: SEB115 (20 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (0.3 nm)/Al(3 nm)/Ag(2 nm)/MoOx (10 nm)/NPB(50 nm)/CBP: Ir(ppy)₃ (20 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF(0.3 nm)/Al(3 nm)/Ag(2 nm)/MoOx (10 nm)/NPB(50 nm) /Alq₃:DCJTb(20 nm)/ Alq₃ (30 nm)/LiF(0.3 nm)/Al(100 nm)。

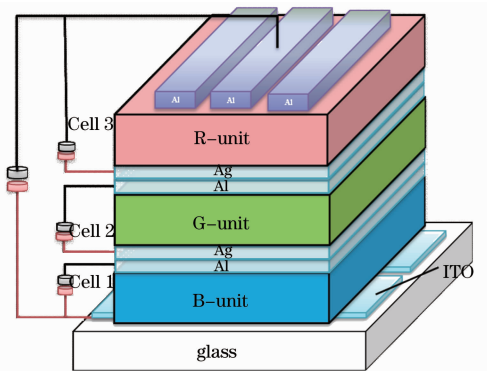


图 5 独立寻址的三基色 OLED 结构示意图
Fig. 5 Schematic diagram of the tricolor OLED with individually addressable

现任意光色的主动调控,得到不同色温的白光光源。图 6 是独立寻址的三基色 WOLEDs 的光电性能图。当调控子单元电压 Cell 1 为 4 V, Cell 2 为 4.5 V, Cell 3 为 4.5 V,获得光谱如图 6(a)中曲线 tunable 1 所示,得到色温值为 8670 K 的冷白光。改

变子单元电压 Cell 1 为 4 V, Cell 2 为 5.5 V, Cell 3 为 5 V, 得到 7104 K 的色温。进一步增大红色单元的电压, Cell 3 为 6 V 时, 获得色温值为 5858 K 的光谱, 这是典型的适宜人眼的暖白光值, 这样就有效地实现了三光谱器件色温的调制。进一步, 如图 6(b) 电流效率-亮度-功率效率特性图所示, 叠层结构的

WOLEDs 几乎不存在效率滚降的现象, 表明所制备的三基色独立寻址叠层 WOLEDs 结构合理, 性能可靠。此外, 从子单元器件的电流密度-电压-亮度曲线中, 发现绿光单元表现出较好的单色光特性, 这与该单元所使用绿色磷光材料 Ir(ppy)₃ 密切相关。

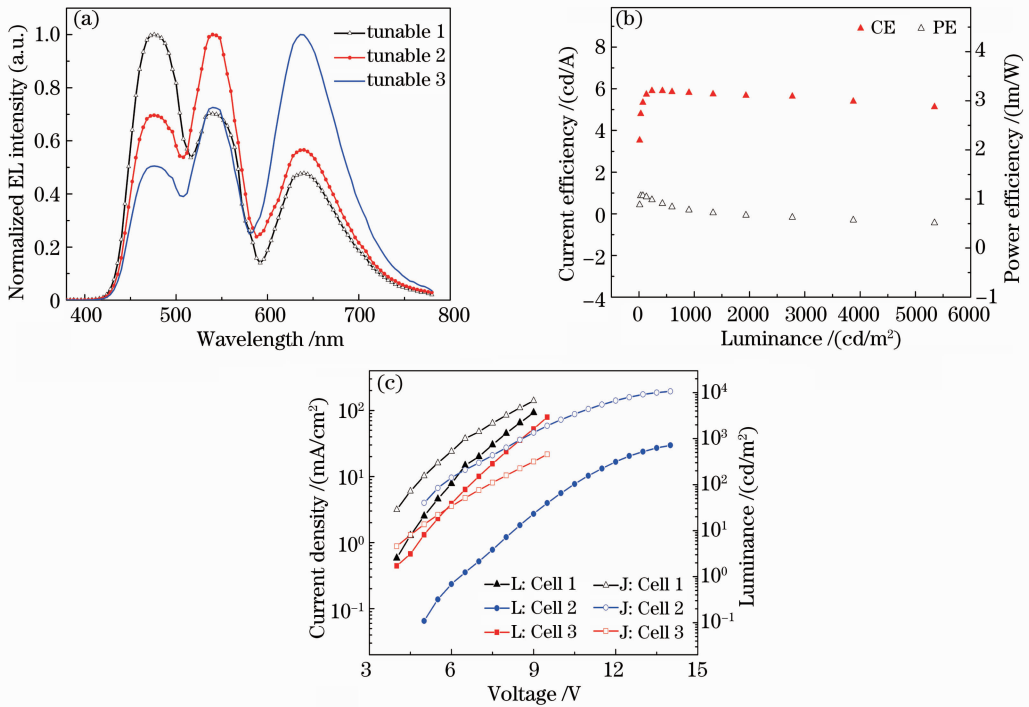


图 6 (a)独立寻址的三基色器件归一化光谱图; (b)独立寻址的红-绿-蓝器件电流效率-亮度-功率效率特性图; (c) Cell 1、Cell 2 和 Cell 3 的电流密度-电压-亮度特性曲线

Fig. 6 (a) EL spectra of the RGB device with individually addressable; (b) current efficiency-luminance-power efficiency characteristics of RGB device with individually addressable; (c) current density-voltage-luminance characteristics curves of Cell 1, Cell 2 and Cell 3 unit

4 结 论

基于新结构的连接层 Ag/Al, 制备了双发光层单元叠层结构的 WOLEDs 器件。通过调节连接层的厚度, 得到了不同色度的白光器件。此外, 分别独立控制两个子单元的电压, 实现了从冷白光到暖白光的调节。进一步制备了独立寻址的三基色 WOLEDs, 结果表明, Ag/Al 是很适合作为叠层器件结构的连接层, 而且独立寻址 WOLEDs 为实现情景照明提供了一条有效的途径。此外, 通过进一步优化各子单元结构, 并与磷光、热延迟荧光等新材料相结合, 可以实现高效率色温可调的白光器件。

参 考 文 献

1 Lin Hui, Jiang Yadong, Yu Junsheng, *et al.*. Fabrication of low-temperature ITO thin film and its application in TOLEDs [J].

Journal of Optoelectronics•Laser, 2007, 18(9): 1068–1070.
林 慧, 蒋亚东, 于军胜, 等. 低温 ITO 薄膜制备及其在 TOLED 中的应用[J]. 光电子·激光, 2007, 18(9): 1068–1070.
2 Cheng Baomei, Deng Zhenbo, Xu Denghui, *et al.*. Effects of periodic-multiple-emitting-layer structures on green and blue organic light-emitting diodes [J]. Journal of Optoelectronics • Laser, 2007, 18(8): 896–899.
程宝妹, 邓振波, 徐登辉, 等. 周期性多发光层结构单色有机电致发光器件的研究[J]. 光电子·激光, 2007, 18(8): 896–899.
3 B W D' Andrade, S R Forrest. White organic light-emitting devices for solid-state lighting [J]. Advanced Materials, 2004, 16 (18): 1585–1595.
4 J Yu, H Lin, F Wang, *et al.*. Sunlight-like, color-temperature tunable white organic light-emitting diode with high color rendering index for solid-state lighting application [J]. J Mater Chem, 2012, 22(41): 22097–22101.
5 Q Wang, J Ding, D Ma, *et al.*. Highly efficient single-emitting-layer white organic light-emitting diodes with reduced efficiency roll-off [J]. Appl Phys Lett, 2009, 94(10): 103503.
6 E L Williams, K Haavisto, J Li, *et al.*. Excimer-based white phosphorescent organic light-emitting diodes with nearly 100% internal quantum efficiency [J]. Advanced Materials, 2007, 19

- (2); 197–202.
- 7 C Li, M Ichikawa, B Wei, *et al.*. A highly color-stability white organic light-emitting diode by color conversion within hole injection layer [J]. *Opt Express*, 2007, 15(2): 608–615.
- 8 Matsumoto Toshio, Nakada Takeshi, Endo Jun, *et al.*. 27.5L: late-news paper: multiphoton organic EL device having charge generation layer [C]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2003, 34(1): 979–981.
- 9 L S Liao, K P Klubek, C W Tang. High-efficiency tandem organic light-emitting diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(2): 167–169.
- 10 C Li, H Kimura, T Saito, *et al.*. Study of color-conversion-materials in chromatic-stability white organic light-emitting diodes [J]. *Opt Express*, 2007, 15(22): 14422–14430.
- 11 Guo Fawen, Ma Dongge. White organic light-emitting diodes based on tandem structures [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(17): 173510–173513.
- 12 Zhang Hongmei, Dai Yanfeng, Ma Dongge, *et al.*. High efficiency tandem organic light-emitting devices with Al/WO₃/Au interconnecting layer [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(12): 123504.
- 13 C Gather Malte, Köhnen Anne, Meerholz Klaus. White organic light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(2): 233–248.
- 14 Yin Luqiao, Yang Weiqiao, Li Shuzhi, *et al.*. Dynamic color temperature white lighting source based on red green and blue light emitting diode [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(5): 0523004.
- 殷录桥, 杨卫桥, 李抒智, 等. 基于三基色的动态色温白光发光二极管照明光源 [J]. *光学学报*, 2011, 31(5): 0523004.
- 15 H Kanno, N C Giebink, Y Sun, *et al.*. Stacked white organic light-emitting devices based on a combination of fluorescent and phosphorescent emitters [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(2): 023503.
- 16 X Qi, M Slightsky, S Forrest. Stacked white organic light emitting devices consisting of separate red, green, and blue elements [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(19): 193306.
- 17 Lee Tae-Woo, Noh Taeyong, Choi Byoung-Ki, *et al.*. High-efficiency stacked white organic light-emitting diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(4): 043301.
- 18 H Kanno, R J Holmes, Y Sun, *et al.*. White stacked electrophosphorescent organic light-emitting devices employing MoO₃ as a charge-generation layer [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(3): 339–342.

栏目编辑: 韩 峰