顶发射白光有机电致发光器件的优化

石弘颖
(南京邮电大学 江苏省有机电子与信息显示重点实验室,江苏 南京 210023)

摘要:为满足大面积固态照明与全彩显示的需求,实现色度稳定的高效率顶发射白光有机电致发光器件,采用仿真和实验相结合的研究方法,模拟基于光学传输矩阵法和电磁场理论进行计算,用真空蒸镀法制备器件并测试其光电性能。确定传输层材料、厚度和结构,优化发光效率,逐步改进发光层结构,以改善器件的效率和颜色质量。结果表明,基于电学平衡的P-I-N传输结构和蓝/红/蓝三明治型发光结构,能实现色度稳定的高效率顶发射白光有机电致发光器件。

关键词:有机发光二极管;白光;顶发射;光学模拟;色稳定
中图分类号:TN383.1 **文献标识码**:A **文章编号**:1671-5322(2014)01-0031-06

电致发光(EL)是在电场的作用下活性材料产生光的过程。有机电致发光是以有机材料为活性层的EL过程,该器件也称为有机发光二极管(OLEDs)。OLED在电场作用下,载流子分别由阴极和阳极注入有机材料的电子传输层(ETL)和空穴传输层(HTL),并在有机的发光层(EML)中复合生成激子,激子辐射跃迁回到基态而发光[1-2]。由于OLED具有亮度高、响应快、能耗低、视角宽、工艺简单、可弯曲等优点,在全彩显示与固态照明等领域有巨大的应用潜力[2-3]。

白光有机发光二极管(WOLED)一直是有机电致发光研究中的焦点,因为白光不但可以用来照明,而且WOLED作背光源加上彩色滤光片可以调节发光的颜色,实现全彩显示。有源驱动有机电致发光器件(AMOLED)采用薄膜晶体管(TFT)驱动OLED,是目前解决大面积发光或显示的最佳方案[2-4]。传统上以生长在玻璃衬底的氧化铟锡(ITO)作为透明电极出光的底发射有机电致发光器件(BEOLED),具有器件驱动电路和发光面积相互竞争的问题。为解决器件的开口率,使用较易制备的薄层金属作为半透明电极的顶发射OLED(TEOLED),将顶部出光与底部TFT电路分开,使器件实现高像素、高孔径比,并且便于封装[4-5]。

1 顶发射白光有机发光二极管理论基础

1.1 WOLED性能指标

白光器件主要用颜色质量、发光效率和器件寿命来衡量其性能[3,6]。

白光OLED的颜色质量主要指标为:国际照明委员会在1931年制定的色度(CIE)坐标、人眼对色彩感知程度的显色指数(CRI)和相对于黑体的光源色温(CCT)。对普通照明来说,CIE坐标接近白光等能点(0.333,0.333)或暖白光坐标(0.455,0.405),CRI须大于80,CCT位于2 500 K~6 500 K之间。

白光OLED的发光效率体现了将电能转化为光能的能力,可用式(1)表示,注入的空穴和电子数量平衡系数γ_{e-h}、电子空穴对复合形成单/三线态激子的概率$\eta_{s/t}$和发光材料本征的发光效率ϕ_{emt},这3者构成内部效率η_{int};结合器件出光效率η_{op}共同构成输出效率η_{ext}。常用3种衡量效率的方法为量子效率、电流效率和功率效率。

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \times \eta_{op} = \gamma_{e-h} \times \eta_{s/t} \times \eta_{emt} \times \eta_{op} \quad (1)$$

白光OLED的寿命体现了其实用性。亮度寿命指器件亮度衰减到初始亮度的50%或75%的平均工作时间,稳定的器件材料和良好的封装技术能维持更长的器件寿命。

收稿日期:2013-12-08
基金项目:国家自然科学基金资助项目(61136003);江苏省"青蓝"计划和南京邮电大学"攀登"项目(NY210015)
作者简介:石弘颖(1990-),女,江苏南京人,硕士生,主要研究方向为光电检测与光电信息处理。

万方数据

1.2 白光实现

白光器件有多种制备方案,基本原理都是通过红、绿、蓝 3 基色或者 2 种互补色的混合产生白光,工艺主要使用蒸镀小分子有机物或者旋涂高分子聚合物。近年来 WOLED 发展迅猛,全荧光器件、全磷光器件、荧光和磷光材料相结合、以及聚合物白光器件等实现方案都各放异彩[3,6]。WOLED 的稳定也是学者现阶段关注的课题,白光颜色漂移主要由于载流子俘获、复合区移动、激子淬灭、电场感生迁移率变化等因素。获得高效稳定的白光 4 大要素是发光材料的选择、载流子平衡、复合区域的调节和能量转移机制[7]。

本文中制备顶发射 WOLED 的流程包括清洗、真空蒸镀两部分:首先将基片用丙酮、乙醇擦洗及去离子水冲洗,然后分别用丙酮、乙醇、去离子水超声,烘干后放入真空蒸镀设备;当真空抽气达到并能保持 5×10^{-4} 帕斯卡时,可以蒸镀各种小分子有机物、金属或氧化物。

1.3 顶发射器件的仿真原理

光学分析中,我们把夹在两个反射电极间的 TEOLED 发光层看作内嵌光源的 F - P 谐振腔,根据微腔理论,共振波长满足以下条件:

$$\frac{4\pi L}{\lambda}+\varphi_1+\varphi_2=m2\pi \qquad (2)$$

其中 φ_1 和 φ_2 分别为底、顶两侧电极的反射位相差,L 为有机层光学长度。为了实现宽光谱的白光而非某个波长下强烈的共振,常规使用有机层厚度约 100 nm 左右[8]。

本文中的仿真结合光学传输矩阵法和电磁场理论,用 MATLAB 软件实现微腔效应对光谱的共振模拟。采用光学干涉的方法计算两侧电极的反射率、透射率和光学长度,并用偶极子的电磁辐射模型理论分析激子复合发光,由此比较准确地分析激子在空间的能量分布,并进而对耦合效率、光谱等参量进行分析。谐振腔对光谱的调制作用由公式(3)表示[5]:

$$I_{cav}(\lambda)\propto\frac{T_2[1+R_1+2\sqrt{R_1}\cos(\frac{4\pi L_1}{\lambda}+\varphi_1)]}{1+R_1R_2-2\sqrt{R_1R_2}\cos(\frac{4\pi L}{\lambda}+\varphi_1+\varphi_2)} \qquad (3)$$

其中 T_2、R_1 和 R_2 分别为顶电极透过率、底电极反射率和顶电极反射率,L_1 为激子与底部反射电极间的光学长度,对应于宽角干涉的影响,有机层总光学长度 L 则对于多光束干涉的影响。

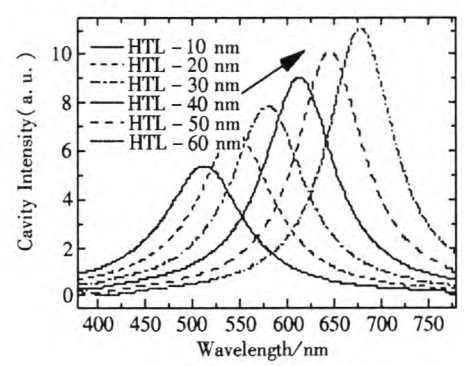
2 顶发射 WOLED 传输层的优化

本节进行优化的白光有机电致发光器件结构为:厚金属阳极(80 nm 银)/空穴注入层(2 nm 氧化钼 MoOx)/空穴传输层/电子阻挡层(10 nm 有机物 $Ir(ppz)_3$)/发光层(30 nm 红蓝双层)/电子传输层/电子注入层(6 nm 稀土金属钐 Sm)/薄金属阴极(16 nm 银)。

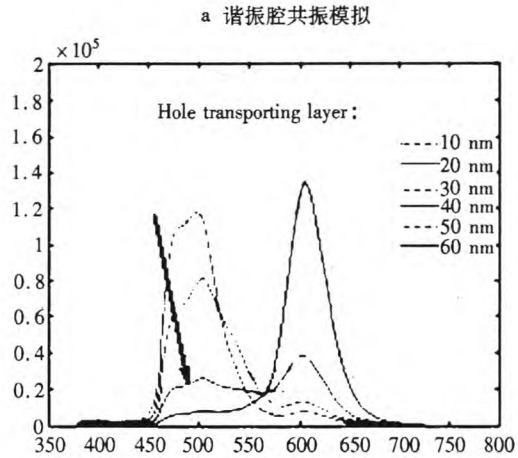
首先不考虑电学性质,使用 MATLAB 软件根据光学传输矩阵法和电磁场理论编写的程序进行谐振腔模拟;然后采用真空蒸镀设备制备顶发射 WOLED,用 Keithley 2 400 电流源和 PR655 光谱仪进行光电性能的测试。

2.1 空穴传输层的光学模拟

将空穴传输层厚度设置步长为 10 nm,仅考虑光学性质,模拟变化的厚度所调制的谐振腔共振波长如图 1a 所示,以及乘以发光材料本征光致发光(PL)谱所得的出射白光谱如图 1b 所示。由图可知,随着 WOLED 腔长的增大,谐振波长逐渐向长波方向移动且谐振强度增大;相应地,叠加后的白光谱呈现出蓝光强度的减弱,而红光峰值红



a 谐振腔共振模拟



b 发光光谱模拟

图 1 模拟空穴传输层厚度变化对 TEWOLED 的影响

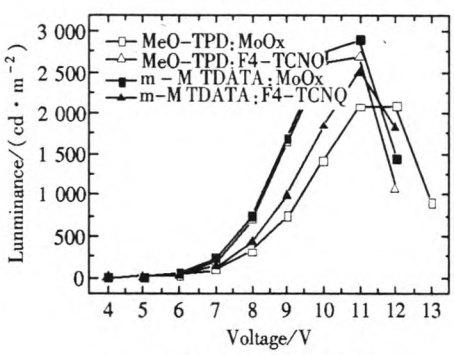
Fig. 1 Simulations of TEWOLED affected by the thickness of hole - transporting layer

万方数据

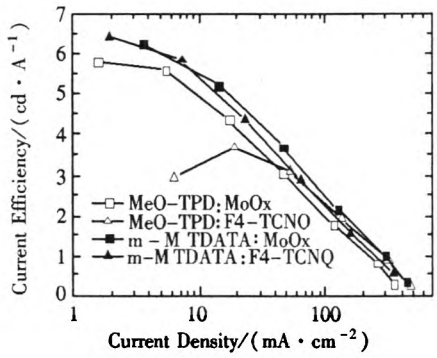
移、强度先增大后衰弱。我们发现,当空穴传输层厚度为 30 ~ 40 nm 时,模拟的发光光谱可以获得较平衡的白光。

2.2　空穴传输层的电学实验

根据以上结果,我们采用 40 nm 空穴传输层:其中 30 nm p 型掺杂部分增强空穴传输,10 nm 单主体作间隔层。针对 p 型掺杂部分,我们选择常用有机材料 m - MTDATA 和 MeO - TPD 作为传输层母体,它们具有相同的最高占有分子轨道(HOMO):-5.1 eV,相同的最低未占有分子轨道(LUMO):-1.9 eV,传输层客体则采用相同摩尔比例掺杂 MoOx 和 F4 - TCNQ。空穴传输层的 4 种 p 型掺杂方案为 MeO - TPD:MoOx(器件 A1),MeO - TPD:F4 - TCNQ(器件 A2),m - MTDATA:MoOx(器件 A3)和 m - MTDATA:F4 - TCNQ(器件 A4),测试得出的亮度、效率曲线如图 2 所示。图中空心三角形所示的器件 A2 和实心四边形所示的器件 A3 获得了更高的亮度,说明 MeO - TPD:F4 - TCNQ 与 m - MTDATA:MoOx 是较为匹配的主客体掺杂搭配。由于有机材料通常空穴传输能力较强,在器件中电子一般是少数载流子[9]。而公式(1)对于器件效率的定义:空穴电子对平衡系数越高,器件效率越高;反之,其他条件相同时,效率越低,空穴和电子的注入越不平衡。所以图 2b 中获得最低电流效率的 MeO - TPD:F4 - TCNQ 器件有更为突出的空穴注入和传输能力。除此之外,金属氧化物 MoOx 需要有机物 3 倍以上的蒸镀温度(约 580 ℃),给 WOLED 制备和产业化带来了困难。综上所述,最终我们选择 30 nm MeO - TPD:F4 - TCNQ、10 nm MeO - TPD 共同构成 40 nm 空穴传输层。



a 亮度与电压关系曲线



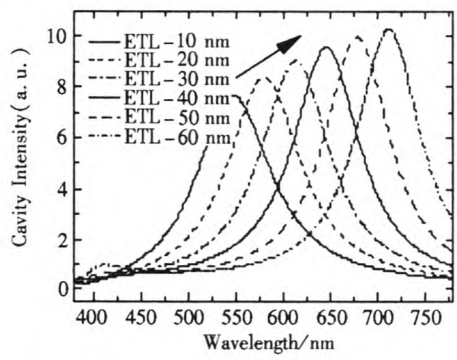
b 电流效率与电流密度关系曲线

图 2　顶发射白光有机发光器件 A1 - A4 的光电特性

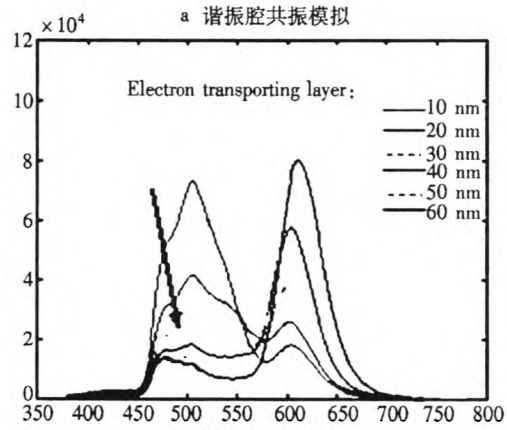
Fig. 2　The photoelectric characteristics of TEWOLEDs A1 - A4

2.3　电子传输层的光学模拟

与空穴传输层的光学讨论类似,我们设置电子传输层厚度从 10 nm 变化到 60 nm,步长为 10 nm,仅考虑光学性质模拟所调制的谐振腔共振波长,并将其乘以发光材料本征光致发光(PL)光谱得到出射白光谱,如图 3 所示。同样,随着厚度增大,谐振波长红移且强度增大,相应的白光谱蓝光减弱而红光增大。当电子传输层厚度为 20 ~ 30 nm 时,仿真得到了较平衡的白光。



a 谐振腔共振模拟



b 发光光谱模拟

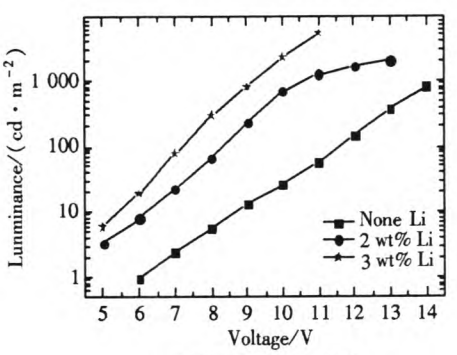
图 3　模拟电子传输层厚度变化对 TEWOLED 的影响

Fig. 3　Simulations of TEWOLED affected by the thickness of electron - transporting layer

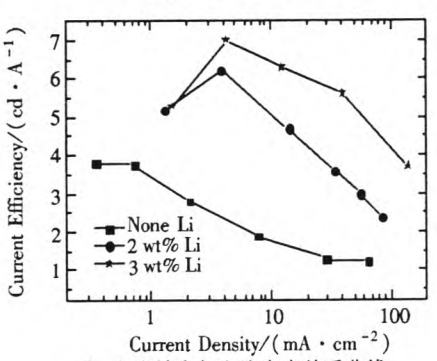
万方数据

2.4 电子传输层的电学实验

根据以上结果,我们采用 30 nm 电子传输层,对比 n 型掺杂与未掺杂的器件对电子传输能力的影响,并调节 n 型掺杂比例以获得更平衡的白光效率。未掺杂的 30 nm 电子传输层为常用有机材料 Bphen,n 型掺杂的传输层包括 10 nm 单主体间隔层,20 nm 掺杂金属锂(Li)的 n 型掺杂部分。3 组器件的电子传输层分别为纯 Bphen(器件 B1),掺杂 2% 重量比的 Bphen:Li(器件 B2)和掺杂 3% 重量比的 Bphen:Li(器件 B3),测试得出的亮度、效率曲线如图 4 所示。图中圆形指示的器件 B2 和星形指示的器件 B3,在最大亮度上分别比未掺杂器件 B1 高出 1.5 倍和 5.4 倍;在最大电流效率上分别为器件 B1 的 1.6 倍和 1.8 倍。因为 n 型掺杂增强了少数载流子电子的传输,使器件获得相同亮度的驱动电压大幅降低;更平衡的电子空穴注入导致了更高效率。但是,I 族活泼金属 Li 稳定性较差,一味提高 Li 的掺杂浓度可能造成器件寿命衰减,最终我们选择 10 nmBphen 及 20 nm 掺杂 3% 重量比的 Bphen:Li 共同构成 30 nm 电子传输层。



a 亮度与电压关系曲线



b 电流效率与电流密度关系曲线

图 4 顶发射白光有机发光器件 B1 - B3 的光电特性

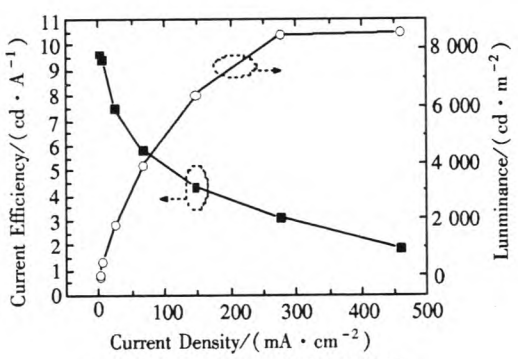
Fig. 4 The photoelectric characteristics of TEWOLEDs B1 - B3

3 顶发射 WOLED 发光层的改进

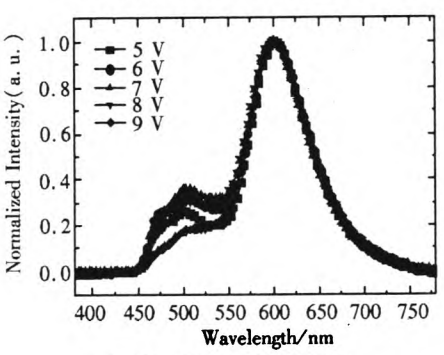
根据传输层优化的结论,基于 P - I - N 半导体二极管结构,对 WOLED 发光层进行色度和颜色稳定性的改进。顶发射 WOLED 的结构为:厚金属阳极(80 nm 银 Ag)/空穴注入层(2 nm 氧化钼 MoOx)/空穴传输层(30 nmMeO - TPD:F4 - TCNQ,10 nmMeO - TPD)/电子阻挡层(10 nm 有机物 $Ir(ppz)_3$)/发光层 /电子传输层(10 nmBphen,20 nmBphen:3wt% Li)/电子注入层(6 nm 稀土金属钐 Sm)/薄金属阴极(16 nm 银 Ag)。

3.1 基于红/蓝双发光层结构的 WOLED

采用红、蓝两种颜色独立的发光层合成白光:5 nm 红光层主体材料为双极型有机材料 CBP,掺杂 2% 重量比的红光客体;25 nm 蓝光层主体材料为电子传输型有机材料 SPPO1,掺杂 9% 重量比的蓝光客体。测试得出的电流效率 - 电流密度 - 亮度的关系曲线和白光光谱如图 5 所示。红/蓝双发光层的顶发射 WOLED,达到 8 600 cd/cm^2 的最大亮度,最大电流效率接近 10 cd/A,性能较高。不足之处是随驱动电压增大,色坐标变化约(-0.02,0.007)/V,颜色稳定性有待提高。



a 电流效率 - 亮度 - 电流密度关系



b 随电压变化的白光光谱

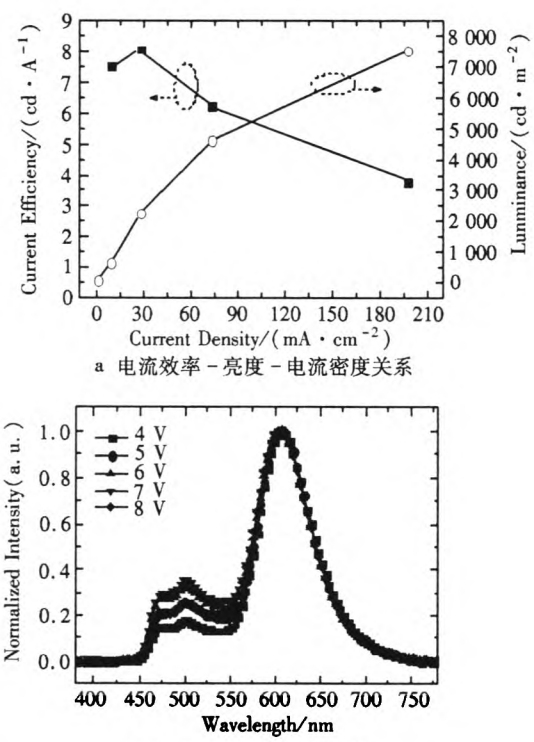
图 5 红/蓝双发光层 TEWOLED 的光电特性曲线和光谱

Fig. 5 The photoelectric characteristics and spectra of TEWOLED with a red/blue dual - emitting layer

万方数据

3.2　双发光层的改进

我们采用 2 nm 薄阻挡层 $Ir(ppz)_3$ 间隔红光层与蓝光层,各发光层形成独立发光单元,减小发光层中的载流子分布随电压变化而变化。测试电流效率 - 电流密度 - 亮度的关系和白光光谱如图 6 所示,加入了间隔层的红/蓝结构 TEWOLED 获得了 7 500 cd/cm^2 的最大亮度和 8 cd/A 的最大电流效率,色坐标漂移下降至(-0.013,0.005)/V,光谱稳定性的改善与文献报道一致[9]。但是间隔薄层同时也增大了驱动电压、阻挡了本征发光效率 ϕ_{emt} 更高的红光复合,使得 WOLED 性能略微下降,导致器件效率和颜色稳定性很难同时兼顾。



a 电流效率 - 亮度 - 电流密度关系

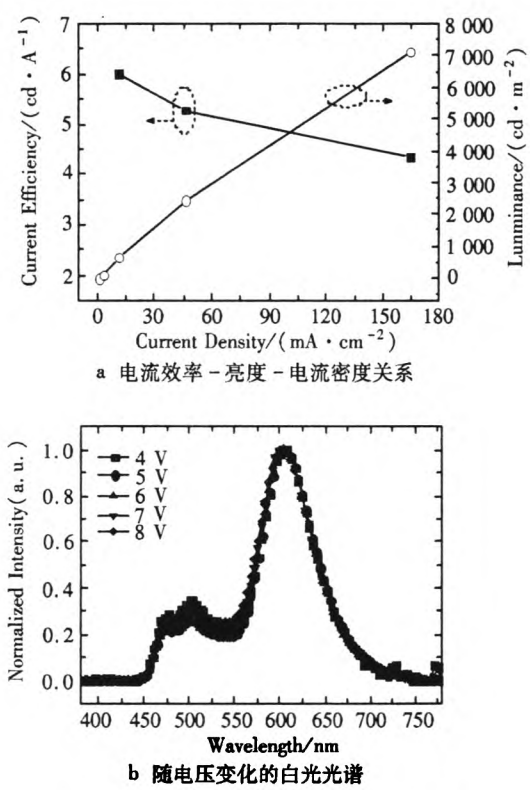
b 随电压变化的白光光谱

图 6　加入间隔层的红/蓝结构 TEWOLED 的光电特性曲线和光谱

Fig. 6　The photoelectric characteristics and spectra of TEWOLED with a spacer - inserted red/blue emitting structure

3.3　蓝/红/蓝三层发光结构

同样考虑改善光谱的电压稳定性,我们将 30 nm 发光层分割为 5 nm 蓝光层、5 nm 红光层和 20 nm 蓝光层,蓝/红/蓝三层夹心结构有利于减弱发光层中复合区随电压的变化。三发光层结构的电流效率 - 电流密度 - 亮度的关系和白光光谱如图 7 所示。蓝/红/蓝发光结构 TEWOLED 的最大亮度约 7 200 cd/cm^2,最大电流效率超过 6 cd/A;亮度从 70 cd/cm^2 变化到 7 000 cd/cm^2 的色漂移仅为(-0.01,0.01)。器件颜色稳定性的大幅提高归功于蓝光主体材料 SPPO1 的电子传输性质[10],空穴注入随电压变化很小,而 10 nmIr$(ppz)_3$ 很好地阻挡了电子的流失,整个发光复合区覆盖蓝/红/蓝三层发光结构且几乎不随电压变化。然而,由于空穴注入效率的降低,以及高发光效率 ϕ_{emt} 红光的减弱,WOLED 的效率也呈现出降低趋势。



a 电流效率 - 亮度 - 电流密度关系

b 随电压变化的白光光谱

图 7　蓝/红/蓝三发光层 TEWOLED 的光电特性曲线和光谱

Fig. 7　The photoelectric characteristics and spectra of TEWOLED with a blue/red/blue tri - emitting layer

4　总结

本文针对具有大应用前景的顶发射白光有机发光二极管,通过改进器件的结构逐步优化 WOLED 的效率和颜色质量。本文结合光学软件模拟和器件制备实验,从发光效率角度优化了 WOLED 的传输层结构,同时以色度稳定性为目标改进了 WOLED 的发光层结构,最终实现了基于 P - I - N 半导体二极管结构和蓝/红/蓝三明治型发光结构的高效率、色度稳定的顶发射白光有机电致发光器件。

万方数据

参考文献:

[1] Kunic S, Sego Z. OLED technology and displays[C].//ELMAR, 2012 Proceedings. IEEE, 2012:31-35.

[2] 张德强,张国辉. OLED 产业技术现状及展望[J]. 新材料产业,2012,5:35-41.

[3] 王旭鹏,密保秀,高志强,等. 白光有机发光器件的研究进展[J]. 物理学报,2011,60(8):843-857.

[4] Chen S, Deng L, Xie J, et al. Recent Developments in Top-Emitting Organic Light-Emitting Diodes[J]. Advanced Materials, 2010,22(46):5 227-5 239.

[5] Hofmann S, Thomschke M, Lüssem B, et al. Top-emitting organic light-emitting diodes[J]. Optics Express, 2011,19(106):A1 250-A1 264.

[6] D'Andrade B W, Forrest S R. White organic light-emitting devices for solid-state lighting[J]. Advanced Materials, 2004,16(18):1585-1595.

[7] Chen S, Wu Q, Kong M, et al. On the origin of the shift in color in white organic light-emitting diodes[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013,1:3 508-3 524.

[8] Chen S, Li X, Huang W. Blue top-emitting organic light-emitting devices using a 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline outcoupling layer[J]. Organic Electronics, 2008,9(6):1 112-1 117.

[9] Zhang S, Wu Q, Yue S, et al. Color stable multilayer all-phosphor white organic light-emitting diodes with excellent color quality[J]. Organic Electronics, 2013,14:2 014-2 022.

[10] Jeon S O, Yook K S, Joo C W, et al. High efficiency blue phosphorescent organic light emitting diodes using a simple device structure[J]. Applied Physics Letters, 2009,94:013301-013301-3.

Optimization of Top-Emitting White Organic Light-Emitting Diodes

SHI Hongyin

(Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays (KLOEID),
Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing Jiangsu 210003, China)

Abstract: To meet the needs of large-area solid-state lighting and full-color display, the research aims at achieving the efficient and chromaticity stable top-emitting white organic light emitting diodes. The research methods combine the simulations with experiments. The optical simulations are based on the optical transfer matrix method and electromagnetic theory, while the top-emitting white organic light emitting diodes are fabricated by vacuum evaporation and the photoelectric properties of the devices are measured. By determining materials, thicknesses and structures of transport layers, optimizing the luminous efficiency,. gradually developing the structures of emitting layer, the luminous efficiency and the color quality of the devices are improved. It's concluded that the transport layers based on an electrical balanced P-I-N structure and the emitting layers based on a blue/red/blue sandwiched structure are able to achieve efficient and chromaticity stable top-emitting white organic light emitting diodes.

Keywords: Organic light emitting diodes (OLEDs); White emission; Top-emitting; Optical simulation; Stable chromaticity

(责任编辑:张英健)

万方数据