

电荷生成层中引入超薄金属Ag层对串联有机发光二极管性能的提升

陶洪 高栋雨 刘佰全 王磊 邹建华 徐苗 彭俊彪

Enhancement of tandem organic light-emitting diode performance by inserting an ultra-thin Ag layer in charge generation layer

Tao Hong Gao Dong-Yu Liu Bai-Quan Wang Lei Zou Jian-Hua Xu Miao Peng Jun-Biao

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), **66**, 017302 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.017302

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.017302>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I1>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米TiO<sub>2</sub>颗粒/亚微米球多层结构薄膜内电荷传输性能研究

Characteristics of charge transport in nano-sized TiO<sub>2</sub> particles/submicron spheres multilayer thin-film electrode

物理学报.2015, 64(1): 017301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017301>

使用PTB7作为阳极修饰层提高有机发光二极管的性能

Enhanced performance of organic light-emitting diodes by using PTB7 as anode modification layer

物理学报.2014, 63(2): 027301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.027301>

# 电荷生成层中引入超薄金属 Ag 层对串联有机发光二极管性能的提升\*

陶洪<sup>1)2)</sup> 高栋雨<sup>2)</sup> 刘佰全<sup>1)</sup> 王磊<sup>1)†</sup> 邹建华<sup>1)2)</sup> 徐苗<sup>1)</sup> 彭俊彪<sup>1)‡</sup>

1)(华南理工大学, 发光材料与器件国家重点实验室, 高分子光电材料与器件研究所, 广州 510640)

2)(广州新视界光电科技有限公司, 广州 510730)

(2016年8月12日收到; 2016年10月14日收到修改稿)

为了获得高效、长寿命的白光有机发光二极管 (white organic light-emitting diode, WOLED), 一种方法是将不同颜色的发光单元通过电荷生成层 (charge generation layer, CGL) 串联起来获得白光, 即串联 WOLED. 其中, CGL 的选择与设计是高性能串联白光器件的关键. 本文首先从绿光 OLED 着手, 通过在 CGL 层中引入超薄的 Ag 金属层, 获得了高效、长寿命的串联器件. 引入超薄 Ag 金属层的绿光串联 OLED 的最大亮度达到了  $290000 \text{ cd/m}^2$ , 分别是单层器件和无超薄 Ag 金属层器件的 2.9 倍与 2.4 倍; 在  $1000 \text{ cd/m}^2$  下, 引入超薄 Ag 金属层的器件电流效率达到了  $59.5 \text{ cd/A}$ , 相比于无超薄金属层的串联器件的  $58.7 \text{ cd/A}$ , 以及非串联的单层器件的  $17.1 \text{ cd/A}$ , 分别增加了 1.4% 与 248%; 同时, 与无超薄层的串联器件相比, 引入超薄 Ag 金属层的器件工作电压从  $8.6 \text{ V}$  降为  $7.2 \text{ V}$ ; 功率效率从  $21.5 \text{ lm/W}$  上升为  $26 \text{ lm/W}$ . 特别地, 在初始测试亮度为  $10000 \text{ cd/m}^2$  的条件下, 包含超薄 Ag 金属层的串联器件的工作寿命  $T_{80}$  超过了  $250 \text{ h}$ , 与无超薄层串联器件仅  $2.7 \text{ h}$  寿命相比, 提高近 100 倍. 最后, 我们使用优化后的 CGL 制备出高性能串联 WOLED, 在  $1000 \text{ cd/m}^2$  下, 电流效率达到了  $75.9 \text{ cd/A}$ , 功率效率达到了  $36.1 \text{ lm/W}$ , 且  $10000 \text{ cd/m}^2$  的初始亮度下  $T_{80}$  有  $77 \text{ h}$ . 这些优异的器件性能归结于超薄金属层的引入, 抑制了 Bphen:CsCO<sub>3</sub> 与 HAT-CN 在界面处的相互扩散, 同时也促进了载流子的生成与传输. 这一结果为设计高效且稳定的 WOLED 提供了有效的思路.

**关键词:** 有机电致发光器件, 串联, 寿命, 载流子产生层

**PACS:** 73.21.Ac, 73.40.Lq, 73.40.Jn, 73.61.Ph

**DOI:** 10.7498/aps.66.017302

## 1 引言

白光有机发光二极管 (white organic light-emitting diode, WOLED) 由于具备高亮度、低功耗、广视角、超轻薄、可弯曲、容易大面积和加工简单等优点, 自诞生以来就广受关注<sup>[1-5]</sup>. 经过众多研究者的努力, WOLED 的器件效率已经突破了  $100 \text{ lm/W}$ <sup>[6]</sup>, 但是其工作寿命仍较低, 亟待增强.

为了提高 WOLED 的工作寿命, 研究者将多个独立的发光单元堆叠起来, 使同样大小的电流先后流经多个不同的发光单元进行共同发光从而提高发光亮度与效率, 形成了串联 OLED<sup>[7-12]</sup>. 与单元器件相比, 串联结构器件往往成倍地提高电流效率和发光亮度, 在相同的电流密度下测量时, 换算成单元器件的初始亮度, 串联 OLED 器件的寿命将会大幅提高. 在串联器件的设计与制备中, 两个或多个独立的发光单元交接处往往需要设计一个功能层,

\* 国家重点基础研究发展规划 (批准号: 2015CB655004)、国家自然科学基金 (批准号: 61574061, 61574062)、广东省科技计划 (批准号: 2014B090916002, 2015B090915001, 2015B090914003)、广东省特支计划科技创新青年拔尖人才项目 (批准号: 2014TQ01C321)、中国博士后科研基金 (批准号: 2015M582380, 2016M590779) 和广州市珠江科技新星专项 (批准号: 201506010015, 201505051412482) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mslwang@scut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: psjbpeng@scut.edu.cn

在串联器件工作时驱动电压形成的高电场作用下,该功能层产生电子和空穴对,分别向上下两个单元进行注入、复合,使上下两个 OLED 器件单元都能独立发光,该功能层被称为电荷生成层(charge generation layer, CGL)<sup>[13,14]</sup>. 良好的 CGL 可以让串联 OLED 的能量消耗在发光层中以及将器件光学损失降到最低<sup>[15]</sup>,使串联器件发光亮度和效率成倍增长. 因此, CGL 层的开发是串联 OLED 器件发展的关键<sup>[16]</sup>.

目前,研究者已开发出了多种不同的 CGL 结构,如常规的 N 型掺杂/P 型掺杂型 CGL (Alq<sub>3</sub>:Cs<sub>3</sub>N/NPB:FeCl<sub>3</sub>)、纯有机 P/N 结型 CGL (CuPc/F<sub>16</sub>CuPc)、N 型掺杂/金属氧化物/空穴传输层型 CGL (Bphen:Li/MoO<sub>3</sub>/m-MTDATA) 等<sup>[17-20]</sup>. 众多的 CGL 中, N 型掺杂/电子接收层/空穴传输层型 CGL 因为结构简单、效率高、透过率强、折射率匹配等诸多优点一直是研究热点. 一般而言,在 N 型掺杂/电子接收层/空穴传输层型 CGL 中,载流子的产生位于电子接收层与空穴传输层的界面处<sup>[21]</sup>. 当器件处于高电场的作用下时,空穴传输层中的电子将会被电子接受体夺取,经其最高占有分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)能级传输至电子接收层的最低占有分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能级再经 N 型掺杂层传输到位于下方的 OLED 单元,与从下方阳极界面注入的空穴载流子在发光层中复合发光;空穴传输层中剩余的空穴则直接进入上方的 OLED 单元与上阴极注入的电子复合发光<sup>[22]</sup>.

虽然已有相关的文献报道了 N 型掺杂/电子接收层/空穴传输层型 CGL 层,但是有关研究主要集中在如何提高效率上. 如换用不同的 N 型掺杂以提高电子迁移率,选择不同的材料以更好地满足 CGL 结构中的能级匹配,优化 CGL 层中每层的厚度以降低驱动电压,寻找更优的电子接收体材料或空穴传输层材料以便提高电荷的生成、分离能力等<sup>[20,23,24]</sup>. 该类型串联器件可以增加效率、提高低电流密度下器件的工作亮度,但是却容易忽略串联器件长时间工作时的稳定性问题. 实际上,目前大部分串联 OLED 器件的研究都没有报道其稳定性<sup>[25-27]</sup>.

本文中,我们首先使用了 Bphen:CsCO<sub>3</sub>/HAT-CN/NPB 作为串联绿光器件的 CGL 层. 相比单层器件(18.7 cd/A),串联器件的最大电流效率提高了近 2.2 倍(59 cd/A),但是其工作寿命却更差,初

始测试亮度为 10000 cd/m<sup>2</sup> 时, T<sub>80</sub> 仅有 2.7 h. 通过在 Bphen:CsCO<sub>3</sub>/HAT-CN 界面处引进超薄金属 Ag 层进行修饰后,器件的电流效率不仅得到了提高(60.4 cd/A),串联器件的寿命也有了大幅度的增长,比无超薄金属 Ag 层的器件在 10000 cd/m<sup>2</sup> 的初始亮度下的 T<sub>80</sub> 提高近 100 倍,达到了 250 h. 串联器件稳定性的巨大提高,得益于超薄金属 Ag 层的引入抑制了 Bphen:CsCO<sub>3</sub> 与 HAT-CN 在界面处的相互扩散,同时也促进了载流子的生成与传输. 最后,我们使用优化后的 CGL 制备出高性能的串联 WOLED,在 1000 cd/m<sup>2</sup> 亮度下,电流效率达到了 75.9 cd/A,功率效率达到了 36.1 lm/W,且 10000 cd/m<sup>2</sup> 的初始亮度下 T<sub>80</sub> 有 77 h. 这一发现为设计高效且稳定的白光 OLED 提供了有效的指导,有利于 OLED 的产业化发展.

## 2 实验

为了比较串联 OLED 器件的性能,我们设计了三组器件. 其中器件 A 为单层绿光器件,器件 B 为无超薄 Ag 金属层的串联器件,器件 C 为有超薄 Ag 金属层的串联器件. 通过以上器件,可以有效对比超薄 Ag 金属层对串联器件性能的影响. 器件结构如下:

A) ITO/MeO-TPD:F<sub>4</sub>-TCNQ (100 nm, 4%)/NPB (20 nm)/ADN:Ni601 (40 nm, 5%)/Bebq<sub>2</sub> (15 nm)/Bphen:CsCO<sub>3</sub> (10 nm, 50%)/Al(100 nm);

B) ITO/MeO-TPD:F<sub>4</sub>-TCNQ (100 nm, 4%)/NPB (20 nm)/ADN: Ni601 (40 nm, 5%)/Bebq<sub>2</sub> (15 nm)/Bphen: CsCO<sub>3</sub> (10 nm, 50%)/HAT-CN (50 nm)/NPB (20 nm)/ADN: Ni601 (40 nm, 5%)/Bebq<sub>2</sub>(15 nm)/Bphen: CsCO<sub>3</sub> (10 nm, 50%)/Al(100 nm);

C) ITO/MeO-TPD:F<sub>4</sub>-TCNQ (100 nm, 4%)/NPB (20 nm)/ADN:Ni601 (40 nm, 5%)/Bebq<sub>2</sub> (15 nm)/Bphen: CsCO<sub>3</sub> (10 nm, 50%)/Ag (0.5 nm)/HAT-CN (50 nm)/NPB (20 nm)/ADN: Ni601 (40 nm, 5%)/Bebq<sub>2</sub>(15 nm)/Bphen: CsCO<sub>3</sub> (10 nm, 50%)/Al (100 nm). 其中, MeO-TPD (N, N, N', N'-tetrakis (4-methoxy-phenyl) benzidine) 是空穴注入的主体材料, F<sub>4</sub>-TCNQ (2, 3, 5, 6-tetrafluoro-7, 7, 8, 8-tetracyano-quinodimethane) 是空穴注入掺杂的客体材料; NPB(N, N'-bis(naphthalen-1-yl)-N, N'-bis(phenyl) benzidine) 是空穴传输材料; ADN (anthracene, 9,

10-di-2-naphthalenyl)是绿光主体材料; Ni601是从Nichem公司购买的绿色荧光客体材料; Bebq<sub>2</sub>(bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato) beryllium)是电子传输材料; Bphen (4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline)与CsCO<sub>3</sub>分别为N型掺杂体系的主体与客体材料; HAT-CN (hexaazatriphenylenehexacarbonitrile)是空穴注入型材料. 串联器件的结构示意图及其对应的CGL层能级图如图1所示. 器件的具体制备过程如下: 实验中选用的ITO厚度为170 nm, 方块电阻为10 Ω/□. 进行实验前, 先将ITO基板经单片清洗机用特殊洗液与纯水进行超声清洗3 min, 高速甩干后将其置于80 °C的烘箱内干燥20 min. 然后将ITO基板放入真空度为 $2 \times 10^{-7}$  Torr的真空腔体中进行真空蒸镀, 蒸镀顺序按结构图所示依次从空穴注入层开始到Al结束, 蒸镀过程中有机材料的蒸镀速率为0.1 nm/s, 阴极Al金属的蒸镀速率为3 nm/s. CGL层中超薄金属Ag层的蒸镀速率为0.01 nm/s. 器件蒸镀完毕后玻璃基板在氮气环境下用玻璃封装盖与环氧树脂进行封装, 最后在大气环境下进行切割, 测试器件的发光面积为3 mm × 3 mm, 发光光谱以及亮度通过CS2000进行采集, 其发光亮度、电流密度、驱动电压等性能经由Keithley 2400, Keithley 2000与硅光二极管的电脑集成系统测试得出.

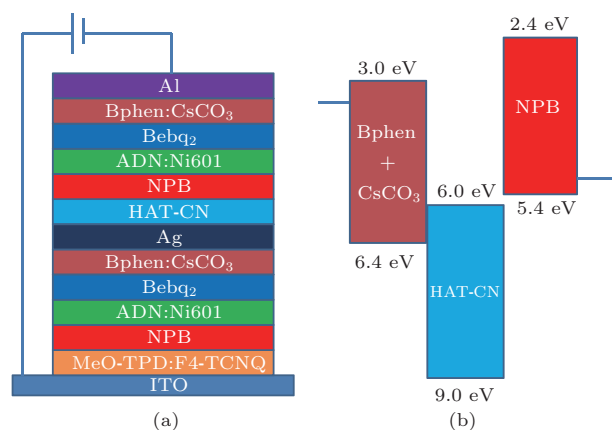


图1 (网刊彩色) (a) 串联器件结构示意图; (b) CGL 结构能级图

Fig. 1. (color online) (a) Structure diagram of tandem device; (b) energy level diagram of the CGL.

### 3 结果与讨论

图2分别为三种器件结构的电流密度-电压-亮度曲线. 从图2中可以明显看出, 器件A, B, C的启亮电压分别为2.8, 5.6, 5.2 V. 器件B的启亮电压刚好是单层器件A的两倍, 说明了

Bphen:CsCO<sub>3</sub>/HAT-CN/NPB型的CGL层有着良好的电荷生成与分离能力. 如图1(b)所示, 在驱动电压形成的高电场作用下, HAT-CN与NPB界面处将形成一层特殊区域<sup>[28]</sup>, NPB材料中的电子将会被HAT-CN吸引直接经其LUMO能级向N型掺杂传输进入到下方的发光单元进行复合; 而NPB中剩余的空穴载流子则在电场作用下向上部发光单元的发光层进行注入, 从而与经由Al电极注入的电子复合发光<sup>[22]</sup>. 由于HAT-CN的LUMO能级为6.0 eV, 与NPB的HOMO能级相近, 使得CGL结构中载流子的产生与分离能迅速进行, 充分证明了结构、材料选择的优异性. 而器件C与器件B相比, 在Bphen:CsCO<sub>3</sub>/HAT-CN界面增加了0.5 nm的超薄Ag金属层, 器件启亮电压非但没有因为材料层的增加而升高, 反倒降低了, 使得器件C的启亮电压比器件B低0.4 V. 更为重要的是, 三组器件中, 器件C的最大发光亮度达到了290000 cd/m<sup>2</sup>, 远远高于器件A和器件B的100000 cd/m<sup>2</sup>和120000 cd/m<sup>2</sup>. 图3以及表1分别为三组不同器件的亮度-效率曲线图与器件性能汇总表. 从图3中可以看出, 器件A, B, C的电流效率在1000 cd/m<sup>2</sup>分别为17.1, 58.7, 59.5 cd/A. 相比于单层器件A, 串联器件B的最大电流效率并非仅成倍增长, 而是达到了单层器件的3.4倍, 提高了240%.

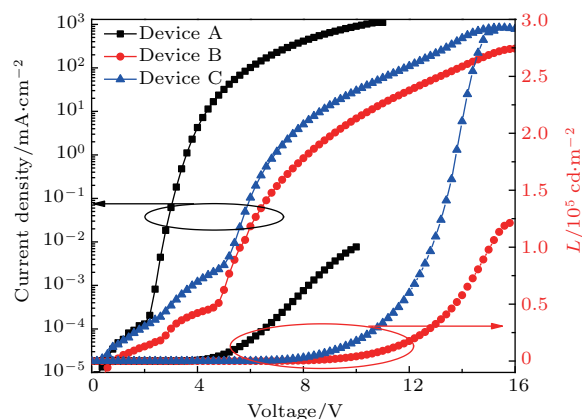


图2 (网刊彩色) 三组不同器件的电流密度-电压-亮度曲线  
Fig. 2. (color online) Current density-voltage-luminance characteristics.

器件C的最大发光亮度远大于器件A与器件B, 这是因为: 1) 串联器件相比单层器件而言, 复合发光层由一层变为了两层, 因此器件C比器件A的最大亮度要大<sup>[29]</sup>; 2) 由于串联器件中, 底部发光单元的发光中心与Al电极间的距



离大大增加,使得该单元的复合激子与金属偶极子间的相互作用、猝灭消失<sup>[30]</sup>,从而使器件B, C的最大亮度明显提升; 3) 器件C中,由于超薄金属Ag层的引入(Bphen:CsCO<sub>3</sub>/Ag/HAT-CN/NPB), Bphen:CsCO<sub>3</sub>与HAT-CN的相互扩散淬灭比器件B减少了,同时由HAT-CN与NPB界面生成的电子载流子可以通过隧穿效应更迅速地注入到N型掺杂层中,在下方单元的发光层中复合,最终使得器件C的最大亮度比器件B更大<sup>[31]</sup>. 为了验证CGL中超薄Ag金属层的引入能促进载流子的注入,我们设计了实验G1与G2. 器件结构为: Device G1, ITO/MeO-TPD:F<sub>4</sub>-TCNQ(100 nm)/NPB(20 nm)/HAT-CN(85 nm)/Ag(0.5 nm)/Bphen:CsCO<sub>3</sub>(10 nm, 50%)/Bebq<sub>2</sub>(15 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm); Device G2, ITO/MeO-TPD:F<sub>4</sub>-TCNQ(100 nm)/NPB(20 nm)/HAT-CN(85 nm)/Bphen:CsCO<sub>3</sub>(10 nm, 50%)/Bebq<sub>2</sub>(15 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm). 如图4所示,在相同电压下,引入了超薄Ag金属层的Device G1的电流密度明显比没有超薄Ag金属层的Device G2要大. 从图2中同样可以看出,器件B和器件C相比,相同的驱动电压下,流经器件C的电流密度更大,这同样说明了超薄金属Ag层的加入非但没有影响CGL层中载流子的分流传输,反而起到了很好的促进作用. 在电流效率方面,串联器件C如此高的电流效率一方面得益于高效的Bphen:CsCO<sub>3</sub>/HAT-CN/NPB型CGL的作用,另一方面也与整个串联器件的光学参数影响有关<sup>[15]</sup>. 比较器件B, C,在Bphen:CsCO<sub>3</sub>/HAT-CN界面中加入了超薄的金属Ag层后,器件的电流效率变化

不明显,这也说明了超薄金属Ag层的插入并没有对器件中载流子传输、复合与出射光线的透射、吸收起到大的影响.

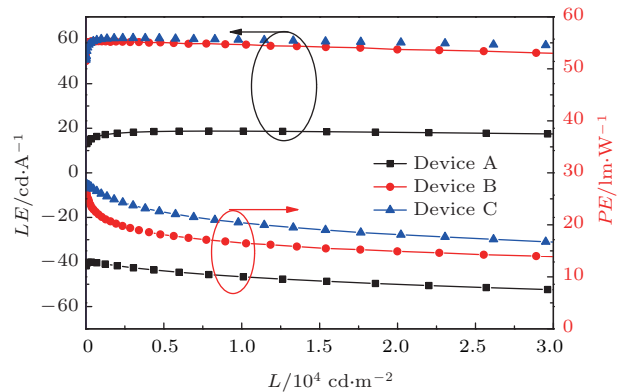


图3 (网刊彩色) 三组不同器件的亮度-效率图  
Fig. 3. (color online) Luminance-efficiency characteristics.

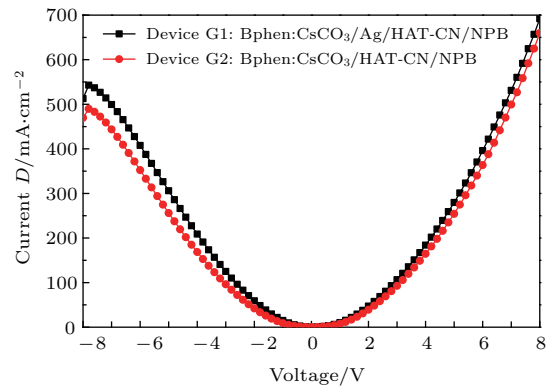


图4 (网刊彩色) 有无超薄Ag金属层CGL结构的电压-电流密度曲线  
Fig. 4. (color online) Current density-voltage characteristics of different CGL with or without Ag.

表1 三组不同器件的性能汇总表

Table 1. Performance summary table of different devices.

| $V_{on}/V$ | $L_{max}/cd·m^{-2}$ | $LE_{max}/cd·A^{-1}$ | $PE_{max}/lm·W^{-1}$ | At $L = 1000/cd·m^{-2}$ |                |                |                | Lifetime @10000 |            |
|------------|---------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|------------|
|            |                     |                      |                      | $V/V$                   | $J/mA·cm^{-2}$ | $LE/cd·A^{-1}$ | $PE/lm·W^{-1}$ | $cd/m^2$        | $T_{80}/h$ |
| A          | 2.8                 | 100000               | 18.7                 | 12.8                    | 4.2            | 7.2            | 17.1           | 12.8            | 45.5       |
| B          | 5.6                 | 120000               | 59                   | 25.9                    | 8.6            | 1.7            | 58.7           | 21.5            | 2.7        |
| C          | 5.2                 | 290000               | 60.4                 | 27.9                    | 7.2            | 1.7            | 59.5           | 26              | 250        |

注:  $V_{on}$  表示器件在  $1 cd/m^2$  时的工作电压;  $L_{max}, LE_{max}, PE_{max}$  分别表示器件的最大工作亮度、最大电流效率、最大功率效率;  $L, V, J, LE, PE$  分别表示器件亮度、驱动电压、电流密度、电流效率、功率效率;  $T_{80}$  代表测试器件寿命时亮度降为初始亮度 80% 所用的时间.

在 OLED 照明应用中,功率效率为另一关键参数. 图3比较了器件A, B, C的工作亮度-功率效率性能. 从图3和表1中可以看出,器件C的最大功

率效率达到了 27.9 lm/W, 比器件B的 25.9 lm/W 与器件A的 12.8 lm/W 高, 甚至是单层器件A的两倍. 相同的工作亮度下更高的功率效率不但意

意味着器件工作时更低的驱动电压与更优的发光方式, 同样意味着该串联器件具备了较大的节能优势. 器件C的功率效率明显高于器件B, 说明了超薄金属Ag层的引入使得串联器件中的驱动电压降低了, 也同样说明了Bphen:CsCO<sub>3</sub>/HAT-CN界面中的超薄金属Ag层可以促进载流子传输<sup>[30]</sup>. 事实上, 在1000 cd/m<sup>2</sup>的工作亮度下, 器件C的驱动电压与器件B相比从8.6 V降到了7.2 V, 降低了1.4 V, 这无疑能大为减缓器件中有机材料与界面的老化, 有利于器件长时间的稳定工作<sup>[20]</sup>.

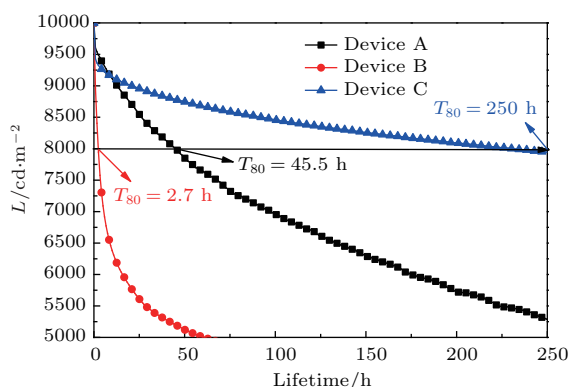


图5 (网刊彩色) 三组不同器件的寿命图

Fig. 5. (color online) Lifetime of different devices.

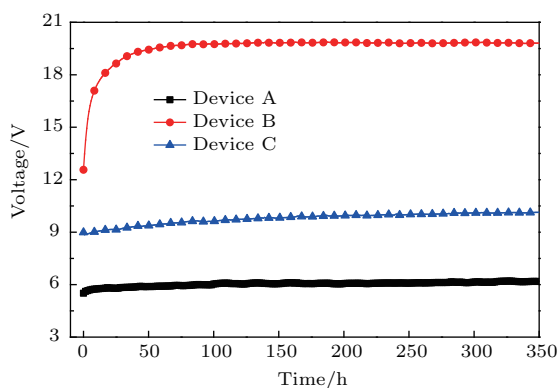


图6 (网刊彩色) 三组不同器件的工作时间-驱动电压曲线

Fig. 6. (color online) Lifetime-voltage characteristics of different devices.

为了证明超薄金属Ag层的引入能提高串联器件的稳定性, 我们比较了三组不同器件的工作寿命. 如图5所示, 初始亮度为10000 cd/m<sup>2</sup>的测试条件下, 单层器件A的工作寿命 $T_{80}$ 为45.5 h, 无超薄金属Ag层的串联器件B的工作寿命更差, 仅为 $T_{80} = 2.7$  h. 相比下, 加入了超薄金属Ag层的器件C, 其 $T_{80}$ 则超过了250 h, 比器件B提升了91倍. 器件C工作寿命的提升明显是由于CGL中Bphen:

CsCO<sub>3</sub>/HAT-CN界面处0.5 nm厚度的超薄金属Ag层造成, 串联器件B中, Bphen: CsCO<sub>3</sub>/HAT-CN/NPB型CGL结构在高电场的作用下, N型掺杂中的自由离子将会与HAT-CN材料进行相互的扩散、反应恶化, 从而影响CGL层中载流子的生成与传输, 使得器件的工作亮度迅速衰减, 造成整个器件工作时的不稳定<sup>[31]</sup>. 而超薄的金属Ag层的引入, 不但阻隔了Bphen:CsCO<sub>3</sub>/HAT-CN界面处自由离子的相互扩散, 还能使从HAT-CN界面传输过来的电子经隧穿作用更为有效地注入到N型掺杂中, 减少界面处的电荷积累<sup>[30]</sup>, 从而使整个器件的效率与稳定性都得到提高<sup>[32]</sup>. 这一解释可以从图5中器件B的亮度较器件C迅速降低得到证明, 另一方面也可从图6中器件B和器件C在长时间的恒定电流密度点亮条件下, 其驱动电压变化情况解释. 器件B在开始点亮的50 h内驱动电压快速地由12.5 V升高到20 V, 升高了7.5 V, 说明了高电场下Bphen:CsCO<sub>3</sub>/HAT-CN界面的扩散与恶化十分迅速, 使得CGL层中载流子的生成、分离能力变差, 载流子在界面处形成堆积, 器件中维持相同的电流密度必须施加更高的驱动电压<sup>[33]</sup>; 而器件C由于超薄金属Ag层的存在, CsCO<sub>3</sub>蒸镀后形成的Cs<sup>+</sup>离子将会被阻隔在Bphen/HAT-CN界面, 从而没法与HAT-CN材料形成Cs<sup>+</sup>-(HAT-CN)<sup>-</sup>形态增加载流子注入的障碍, 充分稳定了界面间的扩散<sup>[28,34]</sup>, 使得尽管器件工作了250 h, 器件C的驱动电压与刚开始测试时相比仅升高了1 V左右, 保持了良好的稳定性. 另一方面, 参照上海大学Yu等<sup>[35]</sup>的工作成果, 同样能解释器件C稳定性变好的原因. Yu等研究发现, 当OLED器件中的材料层厚度足够薄时, 其表面形貌将呈岛状结构. 本实验中引入的Ag金属层为0.5 nm的超薄层, 其在Bphen:CsCO<sub>3</sub>/HAT-CN界面中的岛状结构能增大Ag金属原子与Bphen及HAT-CN材料的接触面积, 从而降低Cs<sup>+</sup>-(HAT-CN)<sup>-</sup>形成的概率, 稳定了材料界面. 但是, 当金属Ag层的厚度继续增大时, 岛状结构将逐渐增大, 从而引起器件的漏电流增大, 驱动电压升高, 降低器件性能.

利用含Ag层的CGL结构后, 设计了一个串联白光器件Device D, 结构为: ITO/MeO-TPD: F<sub>4</sub>-TCNQ(100 nm, 4%)/NPB (15 nm)/TCTA(5 nm)/PT-604:Ir(dmp<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (dpp) (40 nm, 20%)/Bepp<sub>2</sub> (15 nm)/Bphen: CsCO<sub>3</sub> (10 nm, 50%)/Ag(0.5 nm)/HAT-CN(85 nm)/NPB(20 nm)/

MADN:DSA-ph(40 nm, 5%)/Bebq<sub>2</sub>(15 nm)/Bphen:CsCO<sub>3</sub> (10 nm, 50%)/Al(100 nm). 其中, TCTA (trichloroethiolic acid)是电子阻挡材料, Ir(dmppy)<sub>2</sub> (dpp)是磷光黄光客体材料, PT-604为从Lumtec公司购买的主体材料, Bepp<sub>2</sub> (hydroxyphenyl-pyridine Beryllium complex)是电子传输材料, MADN(2-tertbutyl-9, -10-di(2-naphthyl) anthrac)是蓝光主体材料, DSA-ph (4-di-[4-(N, N-diphenyl) aMino]styryl-benzene)是蓝光客体材料.

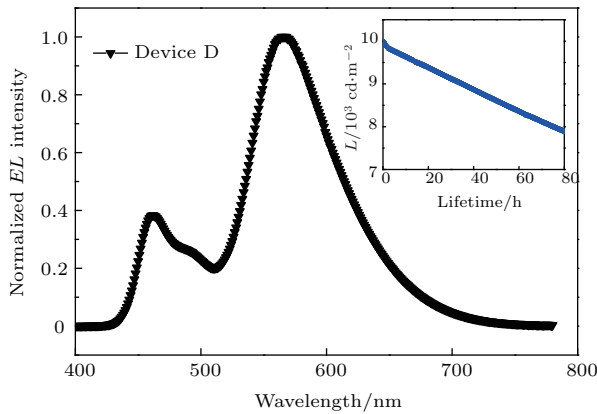


图7 器件D的光谱图(插图为串联白光器件D的寿命图)  
Fig. 7. Spectrum of device D (inset: the lifetime of device D).

使用了Bphen:CsCO<sub>3</sub>/Ag/HAT-CN/NPB结构作为连接层的串联白光器件在11 mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下的归一化光谱如图7所示, 其CIE坐标值为(0.4084, 0.4493), 属于白光范畴<sup>[36-40]</sup>. 器件的启亮电压(1 cd/m<sup>2</sup>)低至4.6 V, 充分证明了含Ag层CGL结构的优越性能. 当器件的驱动电压从6 V增大至10 V时, 器件的亮度由292 cd/m<sup>2</sup>增大到15693 cd/m<sup>2</sup>, 且器件的色坐标变化仅为(0.037, 0.028), 体现了白光器件在不同驱动电压下优良的光谱稳定性(图8).

图9是串联白光器件的亮度-效率性能图, 在1000 cd/m<sup>2</sup>的亮度下, 其电流效率达到了75.9 cd/A, 功率效率达到36.1 lm/W. 我们同样测试了该串联白光器件的寿命, 如图7中插图所示. 在10000 cd/m<sup>2</sup>的初始亮度下, 其T<sub>80</sub>仍可达77 h. 串联结构的白光器件如此优异的性能表现归功于使用了高效的CGL结构, 其超薄金属Ag层的存在有助于载流子的生成与传输, 同样抑制Bphen:CsCO<sub>3</sub>/HAT-CN界面的相互扩散, 保证了

串联白光器件的上下两个发光单元可以稳定地独立工作.

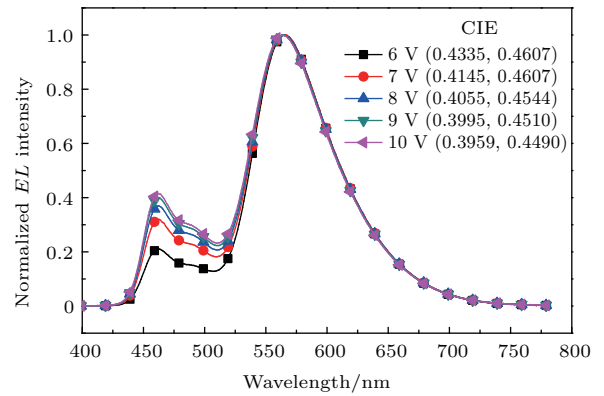


图8 (网刊彩色) 器件D不同驱动电压下的光谱图  
Fig. 8. (color online) Spectrum of device D at different voltage.

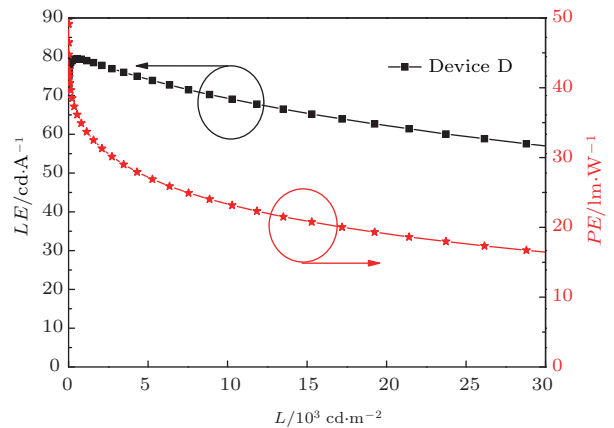


图9 (网刊彩色) 器件D的电流效率-亮度-功率效率图  
Fig. 9. (color online) Current efficiency-luminance-power efficiency characteristics of devices D.

## 4 结 论

本文详细研究了单层绿光OLED器件A, 采用Bphen:CsCO<sub>3</sub>/HAT-CN/NPB作为串联CGL层的器件B, 以及添加0.5 nm超薄Ag层以Bphen:CsCO<sub>3</sub>/Ag/HAT-CN/NPB为CGL层的串联器件C, 三组不同结构OLED器件的驱动电压、效率与工作寿命等性能情况. 结果显示, 器件B在电流效率上较单层器件A提高了近2倍, 但其存在驱动电压过高, 工作寿命更短缺点. 通过在Bphen:CsCO<sub>3</sub>/HAT-CN界面中引入超薄的金属Ag层进行修饰后, 形成Bphen:CsCO<sub>3</sub>/Ag/HAT-CN/NPB结构的CGL层, 获得的串联器件C的驱动电压在1000 cd/m<sup>2</sup>亮度下相比于器件B降低了1.4 V; 并且器件C在初始亮度为10000 cd/m<sup>2</sup>时的

工作寿命  $T_{80}$  与器件 B 相比提高了近 100 倍, 超过了 250 h, 比单层器件 A 的寿命也提高了 4.5 倍. 利用优化后的 CGL 层研制的串联结构白光器件, 在  $1000 \text{ cd/m}^2$  下, 电流效率可达  $75.9 \text{ cd/A}$ , 功率效率可达  $36.1 \text{ lm/W}$ , 且在  $10000 \text{ cd/m}^2$  测试寿命时  $T_{80}$  仍有 77 h, 其性能提升归结于超薄金属 Ag 层的引入抑制了 Bphen:  $\text{CsCO}_3/\text{HAT-CN}$  在高电场作用下的相互扩散、导致界面恶化, 同时超薄 Ag 层的存在也有利于整个 CGL 层中载流子的生成与传输. 这一研究成果为研制高性能长寿命 OLED 器件提供了一种思路.

### 参考文献

- [1] Liu B Q, Gao D Y, Wang J B, Zou J H, Peng J B 2015 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **31** 1823 (in Chinese) [刘佰全, 高栋雨, 王剑斌, 邹建华, 彭俊彪 2015 物理化学学报 **31** 1823]
- [2] Liu B Q, Tao H, Su Y J, Gao D Y, Lan L F, Zou J H, Peng J B 2013 *Chin. Phys. B* **22** 077303
- [3] Liu B Q, Luo D X, Zou J H, Gao D Y, Ning H L, Wang L, Peng J B, Cao Y 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 6359
- [4] Nishimoto T, Yasuda T, Lee S Y, Kondo R, Adachi C 2014 *Mater. Horiz.* **1** 264
- [5] Zhang D, Duan L, Zhang Y, Cai M, Zhang D, Qiu Y 2015 *Light Sci. Appl.* **4** 232
- [6] Meyer J, Shu A, Kröger M, Kahn A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 133308
- [7] Wang Q, Ma D G 2010 *Chem. Soc. Rev.* **39** 2387
- [8] Kanno H, Giebink N C, Sun Y, Forrest S R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 023503
- [9] Zhang H M, Dai Y F, Ma D G 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 102006
- [10] Chiba T, Pu Y J, Kido J 2015 *Adv. Mater.* **27** 4681
- [11] Hofle S, Bernhard C, Bruns M, Kubel C, Scherer T, Lemmer U, Colmann A 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 8132
- [12] Ran G Z, Jiang D F, Kan Q, Chen H D 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 233304
- [13] Chen Y H, Chen J S, Ma D G, Yan D H, Wang L X, Zhu F R 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 243309
- [14] Liu J, Shi X D, Wu X K, Wang J, He G F 2015 *J. Disp. Technol.* **11** 4
- [15] Kanno H, Holmes R J, Sun Y, Kena-Cohen S, Forrest S R 2006 *Adv. Mater.* **18** 339
- [16] Chen C W, Lu Y J, Wu C C, Wu E H, Yang Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 241121
- [17] Hamwi S, Meyer J, Kroger M, Winkler T, Witte M, Riedl T, Kahn A, Kowalsky W 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 1762
- [18] Zhou D Y, Shi X B, Liu Y, Gao C H, Wang K, Liao L S 2014 *Org. Electron.* **15** 3694
- [19] Chen C W, Lu Y J, Wu C C, Wu E H, Chu C C, Yang Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 241121
- [20] Sun H D, Chen Y H, Chen J S, Ma D G 2016 *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.* **22** 1
- [21] Meyer J, Kroger M, Hamwi S, Gnam F, Riedl T, Kowalsky W, Kahn A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 193302
- [22] Liao L S, Klubek K P, Tang C W 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 167
- [23] Leem D S, Lee J H, Kim J J, Kang J W 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 103304
- [24] Lee S H, Lee J H, Kim K H, Yoo S J, Kim T G, Kim J W, Kim J J 2012 *Org. Electron.* **13** 2346
- [25] Kim D H, Kim T W 2014 *Org. Electron.* **15** 3452
- [26] Qi X F, Slightsky M, Forrest S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 193306
- [27] Liao L S, Klubek K P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 223311
- [28] Law C W, Lau K M, Fung M K, Chan M Y, Wong F L, Lee C S, Lee S T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 133511
- [29] Wang Y P, Mi B X, Gao Z Q, Guo Q, Wang W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087808 (in Chinese) [王旭鹏, 密保秀, 高志强, 郭晴, 黄维 2011 物理学报 **60** 087808]
- [30] Zhou D Y, Zu F S, Zhang Y J, Shi X B, Aziz H, Liao L S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 083301
- [31] Sun H D, Guo Q X, Yang D Z, Chen Y H, Chen J S, Ma D G 2015 *ACS Photon.* **2** 271
- [32] Zhao Y B, Tan S T, Demir H V, Sun X W 2015 *Org. Electron.* **23** 70
- [33] Diez C, Reusch T C G, Lang E, Dobbertin T, Brütting W 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 103107
- [34] Zhou D Y, Siboni H Z, Wang Q, Liao L S, Aziz H 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 223708
- [35] Yu J N, Lin H, Tong L, Li C, Zhang H, Zhang J H, Wang Z X, Wei B 2013 *Phys. Status Solidi A* **210** 408
- [36] Liu B Q, Xu M, Wang L, Tao H, Su Y J, Gao D Y, Lan L F, Zou J H, Peng J B 2014 *Nano-Micro Lett.* **6** 335
- [37] Liu B Q, Xu M, Tao H, Su Y J, Gao D Y, Zou J H, Lan L F, Peng J B 2014 *Chin. Sci. Bull.* **59** 3090
- [38] Liu B Q, Wang L, Gao D Y, Xu M, Zhu X H, Zou J H, Lan L F, Ning H L, Peng J B, Cao Y 2015 *Mater. Horiz.* **2** 536
- [39] Fan C, Yang C, Chem 2014 *Soc. Rev.* **43** 6439
- [40] Yang X, Zhou G, Wong W Y 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 8484



# Enhancement of tandem organic light-emitting diode performance by inserting an ultra-thin Ag layer in charge generation layer\*

Tao Hong<sup>1)2)</sup> Gao Dong-Yu<sup>2)</sup> Liu Bai-Quan<sup>1)</sup> Wang Lei<sup>1)†</sup> Zou Jian-Hua<sup>1)2)</sup>  
Xu Miao<sup>1)</sup> Peng Jun-Biao<sup>1)‡</sup>

1) (Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

2) (New Vision Opto-Electronic Technology Co., Ltd, Guangzhou 510730, China)

( Received 12 August 2016; revised manuscript received 14 October 2016 )

## Abstract

White organic light-emitting diodes (WOLEDs) have attracted both scientific and industrial interest in the solid-state lighting and display applications due to their exceptional merits, such as high luminances, low power consumptions, high efficiencies, fast response times, wide-viewing angles, flexibilities and simple fabrications. The power efficiency of WOLED has been step-by-step improved in the last 20 years, however, the lifetime of WOLED is still unsatisfactory, which greatly restricts the further development of WOLED. In general, the tandem structure can be used to obtain high-efficiency and long-lifetime WOLED. One of the most important features of this kind of structure is that the different-colors emitting units can be connected by the charge generation layer. Therefore, the key to achieving a high-performance tandem device is how to design the charge generation layer. In this paper, we first develop a tandem green OLED by using an effective charge generation layer with an ultra-thin Ag layer between 4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline:CsCO<sub>3</sub> and hexaazatriphenylenehexacarbonitrile, achieving high luminance, low voltage, high efficiency and long lifetime. The green tandem device with ultra-thin Ag layer (device C) obtains a highest luminance of 290000 cd/m<sup>2</sup>, which is 1.4 and 1.9 times higher than those of the tandem devices without ultra-thin Ag (device B) and single-unit device (device A), respectively. The driving voltage of device C is 7.2 V at 1000 cd/m<sup>2</sup>, 1.4 V lower than that of device B. Besides, the maximum current efficiency of device C is 60.4 cd/A, which is 2.4% and 220% higher than those of device B (59 cd/A) and device A (18.7 cd/A), respectively. The power efficiency of device C is 26 lm/W, which is 21% higher than that of device B (21.5 lm/W). Moreover, the lifetime ( $T_{80}$ ) of device C reaches 250 h at an initial luminance of 10000 cd/m<sup>2</sup>, which is nearly 100 times higher than that of device B (2.7 h). Finally, we fabricate a white tandem device with the optimized charge generation layer, achieving a current efficiency and power efficiency of 75.9 cd/A and 36.1 lm/W at 1000 cd/m<sup>2</sup>, respectively. In addition, the lifetime ( $T_{80}$ ) is 77 h at an initial luminance of 10000 cd/m<sup>2</sup>. All the excellent performances are ascribed to the introduction of the ultra-thin Ag layer into the charge generation layer, which can effectively block the charge generation layer from diffusing. This exciting discovery can provide an effective way to design efficient and stable WOLED, which is beneficial to the solid-state lighting and display markets.

**Keywords:** organic light-emitting device, tandem, lifetime, charge generation layer

**PACS:** 73.21.Ac, 73.40.Lq, 73.40.Jn, 73.61.Ph

**DOI:** 10.7498/aps.66.017302

\* Project supported by the National Key Basic Research and Development Program of China (Grant No. 2015CB655004), National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61574061, 61574062), Science and Technology Program of Guangdong Province, China (Grant Nos. 2014B090916002, 2015B090915001, 2015B090914003), Special Support Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2014TQ01C321), China Post-Doctoral Science Foundation (Grant Nos. 2015M582380, 2016M590779) and Pear River S&T Nova Program of Guangzhou, China (Grant Nos. 201506010015, 201505051412482).

† Corresponding author. E-mail: [mshwang@scut.edu.cn](mailto:mshwang@scut.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [psjbpeng@scut.edu.cn](mailto:psjbpeng@scut.edu.cn)