

文章编号 1004-924X(2015)增-0253-05

基于双极性蓝色荧光材料的高效 混合型白色有机发光器件

张天瑜¹, 张义鑫¹, 张乐天³, 谢文法³, 肖玲^{2*}

(1. 吉林大学 仪器科学与电气工程学院, 吉林 长春 130000;

2. 吉林大学 中日联谊医院, 吉林 长春 130031;

3. 吉林大学 电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点联合实验室, 吉林, 长春 130012)

摘要: 考虑引入磷光材料虽然能提高白光有机电致发光器件性能但会带来稳定性差、寿命短等问题, 本文引用双极性蓝色荧光材料 DPV、黄色磷光材料(BT)₂Ir(acac)制作了荧光/磷光型白光有机电致发光器件。结合两个不同空穴传输层, 通过两器件光谱特性和效率曲线分析双极性材料 DPV 的 HOMO、LUMO 能级、三线态能级、载流子迁移率等特性对器件性能的影响, 并得到了效率、效率滚降、色坐标稳定性更为突出的白光器件。在此基础上引入 TCTA 作为激子阻挡层置于蓝光发光层与黄光发光层中间, 利用 TCTA 的高三线态能级和空穴传输特性, 提高黄光的辐射强度, 从而在白光区域内提高器件的发光效率。最终制备器件的最大效率为 10.15 cd/A, 从器件最高电流效率到 10 000 cd/m² 效率滚降为 35.7%。

关键词: 荧光/磷光型白色有机发光器件; 双极性蓝光材料; 空穴传输层; 激子阻挡层

中图分类号: TN312.8 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20152313.0253

Efficient hybrid white organic light-emitting devices based on ambipolar blue fluorescent material

ZHANG Tian-yu¹, ZHANG Yi-xin¹, ZHANG Le-tian³, XIE Wen-fa³, XIAO Ling^{2*}

(1. College of Instrumentation & Electrical Engineering,
Jilin University, Changchun 130000, China;

2. China-Japan Friendship Hospital Affiliated Jilin University, Changchun 130031, China;

3. State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic
Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding author, E-mail: 157817506@qq.com

Abstract: Efficient hybrid White organic Light Emitting Devices (WOLEDs) were developed using an ambipolar blue fluorescent emitter 2-diphenyl-amino-7-(2, 2''-diphenylvinyl)-9, 9'-spirobifluorene (DPV) and the yellow phosphorescent material (BT)₂Ir(acac). By using two different materials for a

收稿日期: 2015-04-07; **修订日期:** 2015-05-15.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 61306055, No. 61306054, No. 61177026); 中国博士后科学基金资助项目(No. 2013M530141); 中国博士后科学基金特别资助项目(No. 2014T70290); 吉林省青年科研基金资助项目(No. 20150520096JH)

Hole Transmitting Layer(HTL) and analyzing the curves of normalized EL spectra and efficiency, the effects of the energy level, triplet energies and charge transporting properties of the ambipolar blue materials on the performance of the devices were obtained. The white device with higher efficiency, better roll-off efficiency and a stable color coordinate also was obtained. Then 4,4',4''-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine (TCTA) was introduced as an exciton blocking layer between blue and yellow light emitting layers, the high triplet energy and hole transporting characteristic of the TCTA were utilized, and the white light emitting efficiency of the device was improved. The WOLED has a maximum current efficiency of 10.15 cd/A, furthermore, it shows a efficiency roll-off of 35.7% from the brightness at maximum current efficiency to 10 000 cd/m².

Key words: Fluorescence/Phosphorescence White Organic Lightemitting Device(F/P WOLED); ambipolar blue fluorescent material; Hole Transmitting Layer(HTL); exciton blocking layer

1 引 言

近年来,白光有机电致发光器件(Organic Light-emitting Devices,DLED)由于其在全彩显示,液晶显示背光源,固态照明等方面的应用而得到广泛应用^[1-3]。虽然 OLED 器件的结构简单,材料也不特殊,但要实现高性能发光还存在一定的技术难点。为了实现高效率的白光器件,目前有多种实现方法^[4-17],其中引入磷光材料对提高器件的性能有着显著的效果,磷光材料由于其具有较好的自旋轨道耦合,可以同时利用三重态和单重态的能量,因此其内量子效率在理论上可以达到荧光材料的 4 倍,从而的内量子效率达到 100%,使器件实现高效发光。然而,磷光材料的稳定性比荧光型小分子材料差,存在着稳定性低、高亮度下效率降低以及寿命短等问题^[12]。荧光材料的性能比较稳定,而磷光材料的效率高,若同时使用荧光和磷光材料则可以兼顾效率和寿命,并且可以在一定程度上控制白光的色度。所以,荧光加磷光白光器件是目前业内研究的一项主流技术。

制备新型的混合式白光有机发光器件,利用蓝色荧光材料、橘黄(或者绿,红)磷光材料可以获得高效率、性能稳定的白光器件。制备高效率的荧光/磷光结合型白光有机发光器件方法很多,比如利用双极性母体材料控制单线态和三线态激子^[18]、引用多功能掺杂染料^[19-20]、采用磷光敏感材料或者采用 p-i-n 结构^[21]等。

本文引用具有双极性的蓝光材料 DPV,制备了高性能的白光 DLED。通过合理的设计器件结

构,并结合蓝色荧光材料的双极性特性,可以扩大器件的激子复合区域、调节载流子传输特性,从而获得高效、稳定的白光器件。

2 器件结构及制作

器件 A 的结构为 NPB(30 nm)/DPV(15 nm)/Bphen:(10%)(BT)₂ir(acac)(10 nm)/Bphen(45 nm)/LiF/Al。器件 B 的结构为 m-MTDATA(30 nm)/DPV(15 nm)/Bphen:(10%)(BT)₂ir(acac)(10 nm)/Bphen(45 nm)/LiF/Al。其中 NPB 为空穴传输层,m-MTDATA 为空穴注入层,DPV 为蓝色荧光发光层,(BT)₂ir(acac)为黄色磷光发光层掺杂剂,Bphen 为黄光发光层母体和电子传输层,LiF/Al 双层电极作为阴极。

实验中,将 ITO 玻璃衬底用清洁剂、丙酮、乙醇和去离子水反复擦洗、超声,干燥。器件的制备在多源有机分子气相沉积系统中进行,将材料分别放在不同的蒸发源(石英坩埚)中,每个蒸发源的温度可以单独控制。按设计的结构分别生长不同的有机材料层,最后在另一个蒸镀室中完成 Al 的生长。在有机物生长的过程中,系统的真空度维持在 4.5×10^{-4} Pa 左右,蒸发速度控制在 0.1~0.2 nm/s;对于金属,真空度维持在 3.0×10^{-3} Pa 左右。器件的有效发光面积为 4 mm²。亮度(L)-电流(I)-电压(V)特性、色坐标及电致发光(EL)光谱由计算机控制的可编程的电流-电压源 Keithley Source 2400 和光谱扫描光度计 PR655 所构成的测试系统测量,有机膜的厚度由石英晶体膜厚监测仪监测。所有的数据都是在室

温大气中测得。

3 结果与讨论

图 1 所示为器件 A、B 在 8 V 电压下的归一化电致发光光谱,两个器件发射波长分别在 464 nm、560 nm,峰值波长 464 nm 的发射峰来自荧光材料 DPV 的蓝光发射,位于 560 nm 的发射峰来自黄色磷光材料(BT)₂Ir(acac)的黄光发射。从图 1 中可以发现,在同样的驱动电压下,器件 B 的蓝光强度高于器件的黄光强度,而器件 A 恰恰相反。为了分析这一现象,引入两个器件的能级图(见图 2 插图)。在器件 A 的结构中,在 NPB 和 DPV 的 HOMO 能级之间几乎没有势垒,所以从阳极注入的空穴只在蓝色和黄色发光层这一个界面(DPV(15 nm)/Bphen:(10%)(BT)₂ir(acac)(10 nm))聚积。由于黄光发光层采用的是磷光材料,因此与蓝光荧光发光层比较,在器件 A 中,黄光的发射强度大于蓝光。在器件 B 中,从能级图中可以看出,激子形成界面主要为 m-MTDATA/DPV 和 DPV/Bphen:(10%)(BT)₂ir(acac)。两个界面都是蓝光发光层界面,而黄光发光界面只有一个,在 DPV/Bphen:(10%)(BT)₂ir(acac)。另外从器件 B 的能级图可以看出,对于 m-MTDATA/DPV 和 DPV/Bphen:(10%)(BT)₂ir(acac)界面,空穴传输的势垒分别是 0.4 eV 和 0.8 eV,而电子传输的势垒分别为 0.7 eV 和 0.2 eV。激子更容易在蓝光发光层形成,因此蓝光发射强度高于黄光发射强度。从图 1 插图可以看出两器件色坐标均在白光区域。

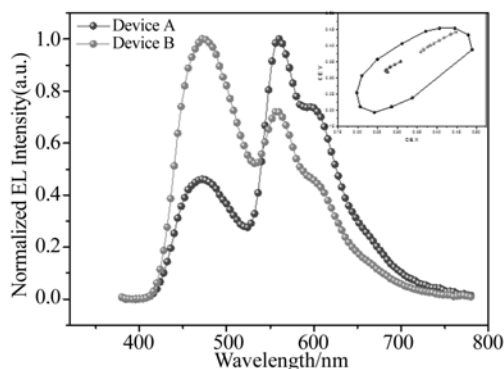


图 1 器件 A、B 在 8 V 电压下的归一化电致发光光谱
Fig. 1 Normalized EL spectra of device A and B at 8 V

图 2 所示为器件 A、器件 B 的亮度(Brightness)-电流效率(Current Efficiency)曲线。由图可见,器件 B 的最大效率 3.8 cd/A 高于器件 A 的 2.8 cd/A。主要是因为 m-MTDATA 与 NPB 比较,从阳极空穴的传输,器件 B 具有更低的空穴注入势垒。比较两器件的效率滚降,从两器件的最大效率到 10 000 cd/m²,器件 A、器件 B 的效率滚降分别是 51% 和 37%。器件 B 的效率滚降改善效果更好,主要是因为器件 B 由 2 个激子形成界面,也就是说器件 B 具有更大的载流子复合区域,大大的减少了载流子在界面的聚积,减少了激子的湮灭。比较 NPB、m-MTDATA、DPV、Bphen 4 个材料的载流子迁移率,在 4.9×10^5 V/cm 的电场作用下,NPB、m-MTDATA、DPV 的空穴迁移率分别为 4×10^{-5} 、 5×10^{-3} 、 5×10^{-3} (cm²/vs),DPV、Bphen 的电子迁移率分别是 8×10^{-4} 、 3×10^{-4} (cm²/vs)。尽管 m-MTDATA 的空穴迁移率低于 NPB,但是衡量整个器件结构,器件 B 具有更为平衡的电子空穴传输^[22-23]。图 1 插图所示为两器件色坐标随着电压的变化,两器件比较器件 B 的色坐标更为稳定,同时作为白光器件器件 B 也更接近纯白光。

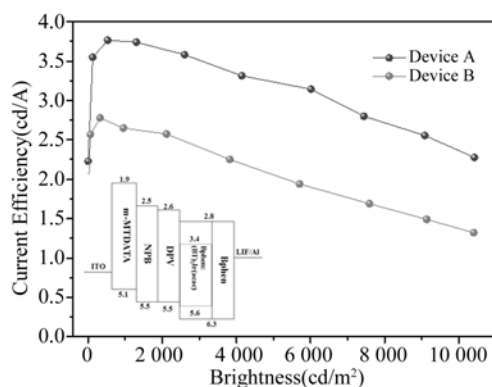


图 2 器件 A、B 的亮度-电流效率曲线

Fig. 2 Current efficiency-luminance characteristics of Devices A and B

经过以上比较,器件 B 在效率、效率滚降、色坐标的稳定性上都要优于器件 A,并且由于器件 B 更接近白光,所以在蓝光发光层与黄光发光层中间引入 TCTA 作为激子阻挡层,将黄光三线态激子限制在黄光发光层,同时由于 TCTA 为空穴传输型材料,所以在不出白光范围内,黄光发射强度的增强对白光器件效率改善有很大帮助。器件

结构为 m-MTDATA(30 nm)/DPV(15 nm)/TCTA(Xnm) Bphen:(10%) $(\text{BT})_2\text{Ir}(\text{acac})$ (10 nm)/Bphen(45 nm)/LiF/Al。其中激子阻挡层 TCTA 厚度 X 的值为 0、1、3、5 nm,4 个器件分别定义为器件 C、D、E、F。

图 3 所示为器件 C、D、E、F 4 个器件在 8 V 电压下的归一化电致发光光谱,4 个器件发射波长仍然是荧光材料 DPV 和黄色磷光材料 $(\text{BT})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的典型发射峰。随着激子阻挡层 TCTA 厚度的增加,黄光强度逐渐增强。一方面是由于 TCTA 是空穴传输型材料,TCTA 厚度的增加提高了黄色磷光发光层中空穴的注入,增强了载流子在黄光发光层复合成激子的数量,另外由于 TCTA(2.76 eV)的三线态能级远高于 DPV(2.37 eV)和 $(\text{BT})_2\text{Ir}(\text{acac})$ (2.2 eV)的三线态能级,因此起到了很好的激子阻挡层的作用,避免了由于三线态的能量转移造成的黄光辐射强度的降低。从图 3 插图可以看出 4 个器件的色坐标变化,器件 C、D 为白光器件,器件 E 为偏黄光的白光器件,器件 F 主要为黄光器件。

图 4 所示为器件 C、D、E、F 的电压-电流效率曲线,由于随着激子阻挡层 TCTA 厚度的增加,

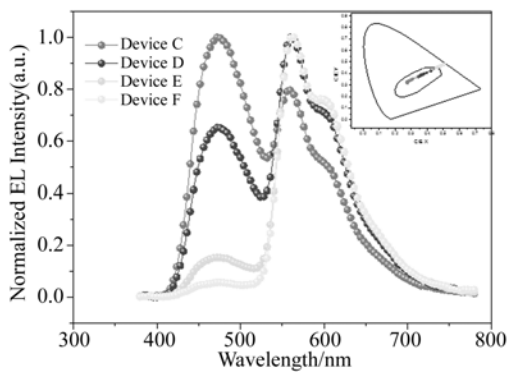


图 3 器件 C、D、E、F 在 8 V 电压下的归一化电致发光光谱

Fig. 3 Normalized EL spectra of device C、D、E、F at 8 V

参考文献:

[1] TANG C W, VANSLYKE S. Organic electroluminescent diodes[J]. *A. Appl. Phys. Lett.*, 1987,

黄色磷光的发射强度增强,对应的效率也逐渐增加,4 个器件 C-F 的最大电流效率分别为 4.99、10.15、21.53 cd/A。由以上结果已知器件 C、D 为白光器件,器件 D 的最大效率为 10.15 cd/A,从器件最高电流效率到 10 000 cd/m^2 效率滚降为 35.7%。

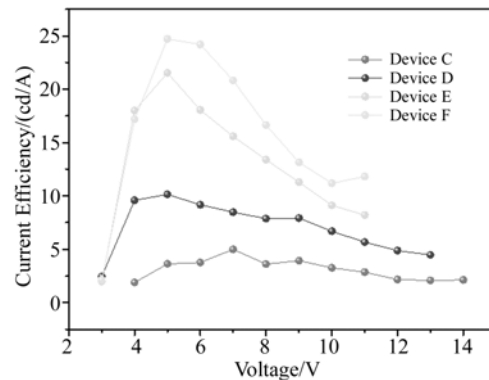


图 4 器件 C、D、E、F 的电压-电流效率曲线

Fig. 4 Current efficiency-voltage characteristics of Devices C、D、E、F

4 结 论

本文引用双极性蓝色荧光材料 DPV,黄色磷光材料 $(\text{BT})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 制作了高效率的白色有机电致发光器件,结合两个不同的空穴传输层,研究了白光器件的光谱特性,分析了造成两白光器件中蓝光、黄光不同辐射强度的原因。并结合器件所用材料特性分析了两器件的载流子传输、激子形成区域等情况,研究了器件的效率、效率滚降以及色坐标的稳定性。进一步利用 TCTA 的高三线态能级和空穴传输特性,提高黄光的辐射强度,从而在白光区域内,提高器件的发光效率。最终制备器件最大效率为 10.15 cd/A ,从器件最高电流效率到 10 000 cd/m^2 效率滚降为 35.7%。本文工作为荧光/磷光材料制备有机电致白光器件的研制提供了参考。

51(12):913-915.

[2] SO F, KIDO J, BURROWS P. Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting[J]. *MRS Bull.*, 2008, 33(07): 663-669.

- [3] REINEKE S, LINDNER F, SCHWARTZ G, *et al.*. White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency [J]. *Nature*, 2009, 459 (7244): 234-238.
- [4] SU S J, GONMORI E, SASABE H, *et al.*. Highly Efficient Organic Blue-and White-Light-Emitting Devices Having a Carrier- and Exciton-Confining Structure for Reduced Efficiency Roll-Off[J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20(21):4189-4194.
- [5] CHEN S F, ZHAO Z Y, JIE Z H, *et al.*. A green top-emitting organic light-emitting device with improved luminance and efficiency[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006, 39(17): 3738-3741.
- [6] XIE W F, WU Z J, LIU S Y, *et al.*. Non-doped-type white organic light-emitting devices based on yellow-emitting ultrathin 5, 6, 11, 12-tetraphenyl-naphthalene and blue-emitting 4,4'-bis(2,2'-diphenyl vinyl)-1,1'-biphenyl[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, 36(19):2331-2334.
- [7] XIE W F, LIU S Y, ZHAO Y J. A nondoped-type small molecule white organic light-emitting device [J]. *Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, 36(11): 1246-1248(3).
- [8] CHEN P, XIE W F, LI J, *et al.*. White organic light-emitting devices with a bipolar transport layer between blue fluorescent and orange phosphorescent emitting layers[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91 (2): 023505-023505-3.
- [9] ZHANG B H, TAN G P, LAM C S, *et al.*. High-efficiency single emissive layer white organic light-emitting diodes based on solution-processed dendritic host and new orange-emitting iridium complex[J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24(14):1873-1877.
- [10] D'ANDRADE, B W, THOMPSON M E, FORREST S R. Controlling Exciton Diffusion in Multilayer White Phosphorescent Organic Light Emitting Devices [J]. *Adv. Mater.*, 2002, 14(2): 147, -151.
- [11] GUO F W, MA D G. White organic light-emitting diodes based on tandem structures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(17):173510-173510-3.
- [12] D'ANDRADE B W, HOLMES R J, FORREST S R, Efficient Organic Electrophosphorescent White-Light-Emitting Device with a Triple Doped Emissive Layer[J]. *Adv. Mater.*, 2004, 16(7): 624-628.
- [13] KALINOWSKI J, COCCHI M, VIRGILI D, *et al.*. Mixing of Excimer and Exciplex Emission: A New Way to Improve White Light Emitting Organic Electrophosphorescent Diodes[J]. *J. A. G. Adv. Mater.*, 2007, 19(22):4000-4005.
- [14] YANG H S, ZHAO Y, XIE W F, *et al.*. High-performance non-doped-type white organic light-emitting devices based on dual ultrathin layers[J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2006, 21(20): 1447-1451.
- [15] GUO F W, MA D G, WANG L X, *et al.*. High efficiency white organic light-emitting devices by effectively controlling exciton recombination region [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2005, 20(3):310-313(4).
- [16] WANG Q, DING J Q, MA D G, *et al.*. Harvesting Excitons Via Two Parallel Channels for Efficient White Organic LEDs with Nearly 100% Internal Quantum Efficiency: Fabrication and Emission Mechanism Analysis [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19(1):84-95.
- [17] LI X, ZHANG D Y, CHI H J, *et al.*. Reduced efficiency roll-off in electrophosphorescent devices by a short-living rhenium emitter with well-matched energy levels [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97(26): 263303-263303-3.
- [18] REINEKE S, LINDNER F, SCHWARTZ G, *et al.*. White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency [J]. *Nature*, 2009, 459 (7244):234-238.
- [19] YIN Y M, PIAO X C, LI Y, *et al.*. High-efficiency and low-efficiency-roll-off single-layer white organic light-emitting devices with a bipolar transport host[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(6): 063306-063306-4.
- [20] CHO Y J, LEE J Y. Low driving voltage, high quantum efficiency, high power efficiency, and little efficiency roll-off in red, green, and deep-blue phosphorescent organic light-emitting diodes using a high-triplet-energy hole transport material [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(39):4568-4572.
- [21] HUNG W Y, CHEN Z W, YOU H W, *et al.*. Efficient carrier- and exciton-confining device structure that enhances blue PhOLED efficiency and reduces efficiency roll-off[J]. *Org. Electron.*, 2011, 12(4):575-581.
- [22] TSE S C, KWOK K C, SO S K. Electron transport in naphthylamine-based organic compounds

- [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(26), 262102-262102-3.
- [23] CHI C C, CHIANG C L, LIU S W, *et al.*. Achieving high-efficiency non-doped blue organic light-emitting diodes: charge-balance control of bipolar blue fluorescent materials with reduced hole-mobility[J]. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19(31), 5561-5571.

作者简介:



张天瑜(1984—),男,吉林长春,博士,讲师,主要研究有机发光器件,光纤传感方向 email:zty@jlu.edu.cn

通讯作者:



肖玲(1967—)女,吉林长春,本科学士,主管护师,主要研究基于有机发光器件的医学传感器方向 E-mail:157817506@qq.com