

文章编号: 1000-7032(2012)08-0803-05

基于量子阱结构的高效磷光有机电致发光器件

赵 波^{1,2}, 苏子生^{1*}, 晋芳铭^{1,2}, 闫兴武^{1,2}, 初 蓓¹, 李文连¹

(1. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 采用多重量子阱结构制作了高效红色磷光有机电致发光器件。以 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,10-biphenyl (CBP) 掺杂 bis(1-phenyl-isoquinoline)(Acetylacetonato) iridium(III) ($\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$) 为发光层, 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,10-biphenyl (Bphen) 为电荷控制层, 形成了 II 型双量子阱结构, 器件的最大亮度为 15 000 cd/m^2 , 最大电流效率为 7.4 cd/A , 相对于参考器件提高了 21%。研究表明: 以 Bphen 为电荷控制层形成的 II 型多重量子阱结构能有效地将载流子和激子限制在势阱中, 并且使空穴和电子的注入更加平衡, 从而提高了载流子复合的几率和器件的效率。

关键词: 量子阱; 磷光; $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$; 有机电致发光器件

中图分类号: TN383+.1

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20123308.0803

High Efficiency Phosphorescent Organic Light-emitting Devices Based on Multiple Quantum Well Structure

ZHAO Bo^{1,2}, SU Zi-sheng^{1*}, JIN Fang-ming^{1,2}, YAN Xing-wu^{1,2}, CHU Bei¹, LI Wen-lian¹

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

* Corresponding Author, E-mail: zssu@yahoo.cn

Abstract: High efficiency red phosphorescent organic light-emitting devices were fabricated based on multiple quantum well (MQW) structure. A type-II MQW structure is formed by using 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,10-biphenyl (CBP): bis(1-phenyl-isoquinoline)(Acetylacetonato) iridium(III) ($\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$) as the red emitting layer and 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,10-biphenyl (Bphen) as the charge control layer. The MQW device shows a maximum luminescence and current efficiency of 15 000 cd/m^2 and 7.4 cd/A , respectively. The current efficiency of the MQW device is enhanced by 21% compared with the reference device. The improvement is attributed to the well confined of the holes and electrons in the MQWs and the balanced charge carrier injection, which results in an increased charge carrier recombination probability and enhances the efficiency.

Key words: quantum well; phosphorescent; $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$; organic light-emitting devices

收稿日期: 2012-05-24; 修订日期: 2012-06-12

基金项目: 吉林省科技发展计划(20110321)资助项目

作者简介: 赵波(1987-), 男, 河北石家庄人, 主要从事有机电致发光器件方面的研究。

E-mail: zb-561@163.com

1 引 言

有机电致发光器件 (Organic light-emitting diodes, OLED) 在平板显示和照明等方面有很大的应用潜力^[1-2]。磷光 OLED 是目前有机电致发光领域研究的重点。相比于荧光材料,磷光材料可以同时利用单线态和三线态激子,因而可以获得更高的效率^[3]。对于实际应用而言,磷光 OLED 的效率尚需进一步提高,尤其是蓝色和红色磷光器件。目前已经有多种方法可用来提高磷光 OLED 的效率,如引入阳极缓冲层^[4]、发光层中插入隔离层^[5]等。

多重量子阱结构可以使载流子和激子限制在发光层中,是一种有效提高器件效率的方法。量子阱结构最早是由 Forrest 研究组^[6-7]提出的,他们指出这种多重量子阱结构具有很好的结构有序性,并证明了该结构中存在激子量子限制效应,根据组成量子阱的势阱和势垒的材料相对能级,可形成 I 型和 II 型量子阱结构。其中, I 型量子阱结构是指宽带隙材料的两个能级分别在窄带隙材料两个能级之外,电子和空穴被限制在窄带隙材料的能级之上; II 型量子阱结构是指两种材料的两个能级出现交错,电子和空穴分别被限制在两种材料的能级上。量子阱结构首先被用在荧光 OLED 上。Qiu 等^[8]利用 copper phthalocyanine (CuPc)/N, N'-bis(1-naphthyl)-N, N'-diphenyl-1, 1'-biphenyl 4, 4'-diamine (NPB) 的量子阱结构改善了电子和空穴的平衡,进而提高了器件的效率;他们还采用 NPB/5, 6, 11, 12-tetraphenylnaphthalene (Rubrene) 多重量子阱结构制作了光谱可调的高效率 OLED 器件^[9]。Xie 等^[10]采用量子阱结构制作了白光 OLED 器件。近年来,量子阱结构逐渐被用到了磷光 OLED 中。Liu 等^[11-12]采用量子阱结构制备了高效率的非掺杂磷光 OLED 器件。Park 等^[13]采用 bis[2-(2-hydroxyphenyl)-pyridine]beryllium (Bepp₂)、4, 4', 4''-tri(N-carbazolyl)triphenylamine (TCTA) 和 4, 4'-bis(N-carbazolyl)-1, 10-biphenyl (CBP) 为电荷控制层,制备了 3 种 I 型量子阱磷光 OLED 器件,器件的性能得到了显著的提高。可见,量子阱结构是一种有效提高 OLED 器件效率的方法。但是,目前所报道的大多是 I 型量子阱结构,对于 II 型量子阱 OLED 的研究还较少。另外,多重量子阱结构相关器件还

有待进一步优化,同时相应机理还有待进一步探讨。

本文采用 CBP: bis(1-phenyl-isoquinoline) (Acetylacetonato) iridium (III) (Ir(piq)₂(acac)) 作为发光层, 4, 4'-bis(N-carbazolyl)-1, 10-biphenyl (Bphen) 作为电荷控制层, 制备了 II 型多重量子阱结构, 得到了高效率的红色磷光有机电致发光器件。发光效率提高的原因可归结于 II 型量子阱结构对载流子在势阱中的限制作用, 界面处载流子浓度增加, 从而提高了复合效率。

2 实 验

实验中阳极采用方块电阻为 10 Ω/□ 的氧化铟锡 (Indium tin oxide, ITO), 所有有机材料均为商业购买, 未经进一步提纯。ITO 透明导电玻璃在放进真空腔之前经丙酮、去离子水、丙酮超声清洗各 30 min, 再经紫外臭氧处理 15 min。器件制备采用高真空热蒸发沉积系统, 真空度为 3 × 10⁻⁴ Pa, 器件有效面积为 3 mm × 3 mm。实验所用器件结构如图 1 所示, 相应的能级结构如图 2 所示。器件 1 作为参考器件, 器件 2 采用 Bphen 作为电荷控制层, 与发光层一起形成两组周期性结构 (n = 2), 构成双量子阱结构。器件均采用 NPB 作为空穴传输层, Bphen 作为电子传输层。发光层采用 CBP: Ir(piq)₂(acac)。Ir(piq)₂(acac) 的掺杂质量分数为 8%, 其分子结构如图 3 插图所示。LiF 和 Al 一起作为复合阴极, LiF 用来修饰 Al 阴极, 提高电子注入。有机材料的蒸发速率为 0.1 ~ 0.3 nm/s, LiF 蒸发速率为 0.05 nm/s, Al 阴极蒸发速率为 0.5 ~ 1 nm/s。各层薄膜的沉积速率和厚度由石英晶振膜厚仪监测。每种器件结构至少制备 3 次进行测试, 以保证实验的可重复性和可比性, 并且控制两个器件的发光层总厚

LiF/Al	LiF/Al
Bphen(44 nm)	Bphen(42 nm)
CBP:Ir(piq) ₂ (acac)8%(12 nm)	CBP:Ir(piq) ₂ (acac)8%(6 nm)
NPB(25 nm)	Bphen(2 nm)
ITO	CBP:Ir(piq) ₂ (acac)8%(6 nm)
	NPB(25 nm)
	ITO
器件 1	器件 2

图 1 实验所用器件结构

Fig. 1 The device structures of the OLEDs

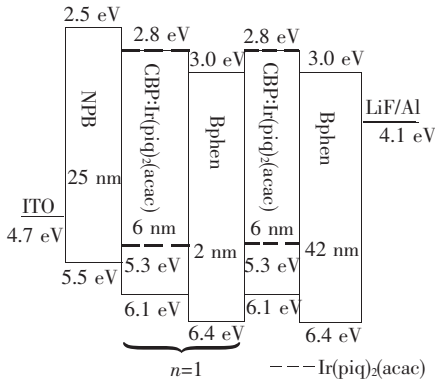


图 2 器件的能级结构示意图

Fig. 2 The schematic energy band diagram of the devices

度相同,整个器件的总厚度也相同。器件的电流-电压-亮度($I-V-L$)特性曲线由 Keithley2400 型数字源表连接 ST-900M 光度计同时测量记录得到,电致发光(Electroluminescence, EL)光谱的测量采用 OPT-2000 分光光度计。所有测试均在室温下大气环境中完成。

3 结果与讨论

图 3 给出了器件 1 和 2 在 10 V 电压下的 EL 光谱。可以看出两个器件的 EL 光谱峰均位于 627 nm, 相应的色坐标为 (0.68, 0.31), 为 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ 的发射。同时,器件的 EL 光谱均不随电压变化,展现出了优秀的色稳定性。两个器件具有几乎完全相同的 EL 光谱,表明采用量子阱结构不改变器件的发光模式。

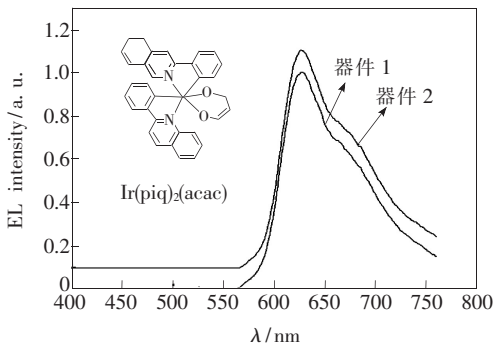


图 3 器件 1 和 2 在 10 V 下的 EL 光谱,插图为 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ 的分子结构。

Fig. 3 Normalized EL spectra of devices 1 and 2 under the applied voltage of 10 V. The insert is the molecular structure of $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$.

图 4 为器件 1 和 2 的电流密度-电压-亮度($J-V-L$)特性曲线。可以看出,由于量子阱结构的引

入,器件 2 在同一电压下的电流密度和亮度都有所下降;但是,两个器件的最大亮度相差不大,都超过了 $10\,000\text{ cd/m}^2$ 。器件 1 和 2 的启亮电压分别为 3.9 V 和 4.4 V。由图 2 可知,对于器件 1,空穴和电子分别由 ITO 阳极和 LiF/Al 复合阴极注入,经空穴传输层 NPB 和电子传输层 Bphen 传输,然后分别进入 CBP 的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO),接着复合形成 CBP 激子,然后将能量传递给 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$,形成 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ 三线态激子,或者直接陷获空穴和电子然后复合形成 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ 三线态激子,最后 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ 三线态激子的辐射跃迁产生了红光发射。而对于器件 2,由于 Bphen 的 HOMO 和 LUMO 能级分别为 6.4 eV 和 3.0 eV,均高于 CBP 相应的能级,即 CBP 和 Bphen 的能级出现交错的现象,因此以 Bphen 作为电子的势阱、发光层作为空穴的势阱,形成了 II 型量子阱结构。空穴和电子将分别被限制在 CBP 的 HOMO 能级和 Bphen 的 LUMO 能级上。由此可见,在器件 2 中,由于有机层数增多,形成的有机/有机界面增多,电子和空穴需要克服比器件 1 更多的界面势垒而进入到两个势阱层中,所以器件 2 的启亮电压要高于器件 1,电流密度相应地比器件 1 的要小。相关现象与文献报道一致^[13]。

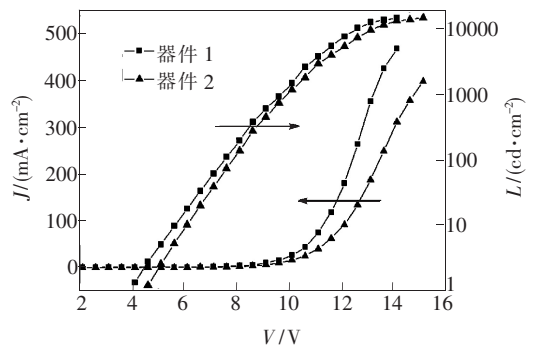


图 4 器件 1 和 2 的 $J-V-L$ 特性曲线

Fig. 4 $J-V-L$ characteristics of the devices 1 and 2

器件 1 和 2 的电流效率随电流密度变化的曲线如图 5 所示。器件 1 和 2 的最大电流效率分别为 6.0 cd/A 和 7.4 cd/A ,效率提高了 21%。这个结果表明 II 型量子阱结构可以有效地提高 OLED 器件的效率。为了研究量子阱数量对器件性能的影响,实验中还制备了三量子阱结构($n=3$)和四量子阱结构($n=4$)器件,发现随着量子阱

数量的增多,器件的驱动电压增大,而效率也低于双量子阱结构($n=2$)器件,相关数据未在本文中给出。探其原因,可归结为随着阱个数的增多,界面增多,会形成不连续的薄膜,引起缺陷态或者无辐射中心而起到了反作用效果^[14]。

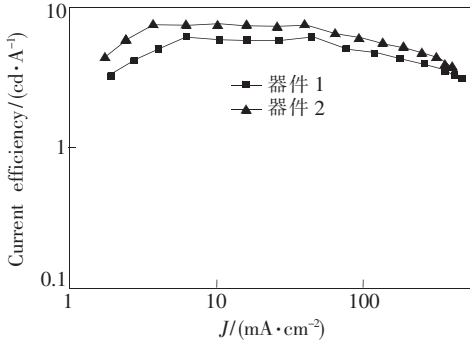


图 5 器件 1 和 2 的电流效率-电流密度特性曲线

Fig. 5 The current efficiency-current density characteristics of the devices 1 and 2

Bphen、CBP 和 Ir(piq)₂(acac) 的三重态能级分别为 2.59, 2.56, 1.98 eV。可见, Bphen 的三重态能级高于 CBP 和 Ir(piq)₂(acac), 这样可以有效地将三重态激子限制在发光层。另外, OLED 中一般空穴传输材料的载流子迁移率都高于电子传输材料的载流子迁移率, 包括本次实验所用的 NPB 和 CBP, 它们都是更有利于空穴传输的材料, 而电子和空穴传输的不平衡是影响 OLED 器件效率的一个重大因素^[15]。在器件 2 中, 电荷控制层采用 Bphen, 它是电子传输材料, 传电子能力

优于其传空穴能力, 这样在一定程度上平衡了电子和空穴的传输。由上述分析可知, 器件 2 以 Bphen 作为电子的势阱、CBP 作为空穴的势阱, 形成了 II 型量子阱结构。CBP 与 Bphen 的 HOMO 和 LUMO 能级差分别为 0.3 eV 和 0.2 eV, 因此, 空穴和电子可以分别很好地被限制在 CBP 的 HOMO 能级和 Bphen 的 LUMO 能级上, 载流子的浓度在 CBP/Bphen 界面处是最高的^[16], 然后空穴和电子在 CBP/Bphen 界面处复合形成激子。由此可见, II 型量子阱结构能有效地将载流子限制在势阱中, 提高了界面处载流子浓度和载流子复合效率, 从而使器件效率得到提高。

4 结 论

采用 Bphen 作为电荷控制层制备了基于 CBP: Ir(piq)₂(acac) 的 II 型双量子阱结构红色磷光 OLED 器件。器件的最大电流效率为 7.4 cd/A, 与参考器件相比提高了 21%。器件效率提高的原因可归结为以下两点: Bphen 具有合适的三重态能级和 HOMO-LUMO 能级, 能有效地将载流子和激子限制在发光层中; 采用电子传输材料 Bphen 作为电荷控制层, 在一定程度上平衡了空穴和电子的传输。同时, II 型量子阱结构能有效地将载流子限制在势阱中, 提高了界面处载流子浓度, 从而提高了界面载流子复合效率。这种多重量子阱结构 OLED 器件未来有望在显示和照明领域得到应用。

参 考 文 献:

- [1] Gather M C, Köhnen A, Meerholz K. White organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 23(2):233-248.
- [2] Helander M G, Wang Z B, Qiu J, et al. Chlorinated indium tin oxide electrodes with high work function for organic device compatibility [J]. *Science*, 2011, 332(6032):944-947.
- [3] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. *Nature*, 1998, 395(6698):151-154.
- [4] Wang Z B, Helander M G, Qiu J, et al. Direct hole injection in to 4, 4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl: A simple pathway to achieve efficient organic light emitting diodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 2010, 108(2):024510-1-4.
- [5] Sun Y, Giebink N C, Kanno H, et al. Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices [J]. *Nature*, 2006, 440(7086):908-912.
- [6] So F F, Forrest S R, Shi Y Q, et al. Quasi-epitaxial growth of organic multiple quantum well structures by organic molecular beam deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 56(7):674-676.
- [7] So F F, Forrest S R. Evidence for excitation confinement in crystalline organic multiple quantum wells [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 66(20):2649-2652.
- [8] Qiu Y, Gao Y D, Wei P, et al. Organic light-emitting diodes with improved hole-electron balance by using copper

- phthalocyanine/aromatic diamine multiple quantum wells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80(15):2628-2630.
- [9] Qiu Y, Gao Y D, Wang L D, *et al.* High-efficiency organic light-emitting diodes with tunable light emission by using aromatic diamine/5,6,11,12-tetraphenylanthracene multiple quantum wells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(19):3540-3542.
- [10] Xie Z Y, Huang J S, Li C N, *et al.* White light emission induced by confinement in organic multiheterostructures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(5):641-643.
- [11] Liu S M, Li B, Zhang L M, *et al.* Enhanced efficiency and reduced roll-off in nondoped phosphorescent organic light-emitting devices with triplet multiple quantum well structures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97(8):083304-1-3.
- [12] Liu S M, Li B, Zhang L M, *et al.* Low-voltage, high-efficiency nondoped phosphorescent organic light-emitting devices with double-quantum-well structure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(16):163301-1-3.
- [13] Park T J, Jeon W S, Choi J W, *et al.* Efficient multiple triplet quantum well structures in organic light-emitting devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95(10):103303-1-3.
- [14] Kim S H, Jang J, Hong J M, *et al.* High efficiency phosphorescent organic light emitting diodes using triplet quantum well structure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(17):173501-1-3.
- [15] Chopra N, Lee J, Zheng Y, *et al.* Effect of the charge balance on high-efficiency blue-phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2009, 1(6):1169-1172.
- [16] Chen C H, Meng H F. Recombination distribution and color tuning of multilayer organic light-emitting diode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(20):201102-1-3.

《发光学报》网上在线投稿通知

由于学报发展的需要,《发光学报》网站已经建成开通,欢迎广大作者浏览我们的网页并提出宝贵意见,共同建好这个为广大作者和读者进行交流以及展示作者相关科研成果的平台。《发光学报》网页上建有网上在线投稿平台,我们只接收网上在线投稿,欢迎大家使用。如有问题,请与我们联系:

E-mail: fgxbt@126.com, Tel: (0431)86176862, 84613407

《发光学报》网址: <http://www.fgxb.org>

《发光学报》编辑部