

文章编号: 1000-7032(2015)10-1150-06

基于 mCP 与 UGH2 为母体的双发光层高效率蓝色磷光 OLED

梁续旭, 曲加伟, 郭永林, 穆晓龄, 吴宇坤, 赵毅*

(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: 以 9,9'-(1,3-苯基)二-9H-咔唑(mCP)和 1,4-二(三苯甲硅烷基)苯(UGH2)为母体,将常用的蓝光染料二(3,5-二氟-2-(2-吡啶)苯基-(2-吡啶甲酸根))合铱(III)(FIrpic)掺入这两种母体材料中,制得具有双发光层结构的蓝色磷光有机电致发光器件,并对整个物理机制进行了阐述。该器件较基于 mCP 或 UGH2 为母体的单发光层器件有着更高的器件效率。器件的最大电流效率、功率效率、外量子效率分别为 21.13 cd/A、14.97 lm/W、10.56%。器件亮度从 100 cd/m² 到 3 000 cd/m² 时,效率滚降为 34.2%。

关键词: 有机电致发光器件; 蓝色磷光; 双发光层

中图分类号: TN383^{+.1} 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20153610.1150

High Efficiency Blue Phosphorescent Organic Light Emitting Diode Based on mCP and UGH2 as Host with Double Emitting Layer Structure

LIANG Xu-xu, QU Jia-wei, GUO Yong-lin, MU Xiao-ling, WU Yu-kun, ZHAO Yi*

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

* Corresponding Author, E-mail: yizhao@jlu.edu.cn

Abstract: A highly efficient blue phosphorescent organic light-emitting diode (OLED) with double emitting layer (DEL) structure was prepared using both 1,3-bis(carbazol-9-yl)benzene (mCP) and p-bis(triphenylsilyly)benzene (UGH2) as host material, and iridium(III) bis[(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-N,C2] (FIrpic) as phosphorescent guest material. The physical mechanisms on the high efficiency were discussed. Compared to the device with single emitting layer using mCP or UGH2 as host material, the OLED with double emitting layer structure has higher efficiency. The maximum current efficiency, power efficiency, and external quantum efficiency of the device are 21.13 cd/A, 14.97 lm/W, and 10.56%, respectively. The efficiency roll-off between 100 cd/m² and 3 000 cd/m² is 34.2%.

Key words: organic light-emitting diode; blue phosphorescent; double emitting layer

1 引 言

与荧光有机电致发光器件相比,磷光有机电致发光器件具有更高的发光效率。因此,自第一次被报道以来,磷光有机电致发光器件便获得了

业界的广泛关注^[1-5]。经过十余年的研究,磷光有机电致发光器件得到了迅速发展,各种高效率的磷光器件相继被报道^[6-7]。其中,高效率的蓝色磷光有机电致发光器件是实现全彩显示和白色固态照明的基础和关键,是目前研究的热点之一。

收稿日期: 2015-07-10; 修订日期: 2015-08-11

基金项目: 国家自然科学基金(61275033)资助项目

据日本九州大学的 Adachi 等^[8]报道, 基于常用的蓝光染料二(3,5-二氟-2-(2-吡啶)苯基-(2-吡啶甲酸根))合铱(III) (FIrpic) 制得的蓝色磷光有机电致发光器件, 如果三线态激子不能被有效地限制在发光层内, 器件外量子效率会受到很大影响。同时, Holmes 等^[9]认为发光材料的能隙越宽, 就需要具有越高激发态能量的母体材料, 以使得主客体材料之间实现有效的能量转移。因此, 他们利用高三线态能量、宽禁带的母体材料 1,4-二(三苯甲硅烷基)苯(UGH2), 同时使得电子、空穴更为平衡地注入到发光层中, 并有效地限制三线态激子^[10-11], 获得了高效率的蓝色磷光有机电致发光器件。然而, Holmes 等得到的器件在高电流密度、高亮度下的效率衰减很大, 限制了该器件在高亮度方面的应用。

本文以 9,9'-(1,3-苯基)二-9H-咔唑(mCP) 和 UGH2 为母体材料, 以常用的蓝光染料 FIrpic 为客体材料, 分别将 FIrpic 掺入 mCP 和 UGH2 中, 制备出双发光层(DEL)结构的蓝色磷光有机电致发光器件, 通过扩展复合区实现了效率的提高。同时, 还制备了在发光层与电子传输层之间插入一未被掺杂的 UGH2 层的双发光层器件, 通过 UGH2 低的 HOMO 能级实现对空穴的限制, 同时利用其高的三线态能级阻挡激子扩散, 进一步提高了载流子及激子利用率, 避免了空穴和激子向阴极一侧的泄漏, 实现了效率的进一步提高。相对于不含未掺杂的 UGH2 层的器件, 这种带有

未被掺杂的 UGH2 层的器件的最大外量子效率从 10.56% 提高到了 14.02%, 提高了 32.77%。在 100 cd/m² 下, 器件的电流效率从 21.10 cd/A 提高到 27.69 cd/A, 功率效率从 14.62 lm/W 提高到 19.11 lm/W, 分别提高了 31.23% 和 30.71%。在亮度从 100 cd/m² 到 3 000 cd/m² 的变化过程中, 两种器件的电流效率滚降分别为 34.2%、42.5%。

2 实 验

2.1 实验材料

本文所用的材料主要有 iridium bis(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-N, C2') picolinate (FIrpic)、N,N'-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP)、p-bis(triphenylsilyl)benzene (UGH2)、4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline (Bphen)、4,4',4''-tris(N-3-methylphenyl-N-phenyl-amino) triphenylamine (m-MTDATA)、di-[4-(N,N-ditolyl-amino)-phenyl] cyclohexane (TAPC)、MoO_x 及 LiF。其中 FIrpic 作为蓝色磷光染料, mCP 作为母体材料, UGH2 作为母体和激子阻挡层, m-MTDATA 作为空穴传输层, TAPC 作为电子阻挡层和空穴传输层, Bphen 作为电子传输层, LiF 作为电子注入层。为了提高空穴的注入效率, 紧邻 ITO 阳极处, 蒸镀了一层 m-MTDATA:MoO_x 作为空穴注入层^[12]。图 1 为器件结构, 图 2 给出了各材料的能级及发光层和其两侧材料的三线态能级^[8-10,13-14]。

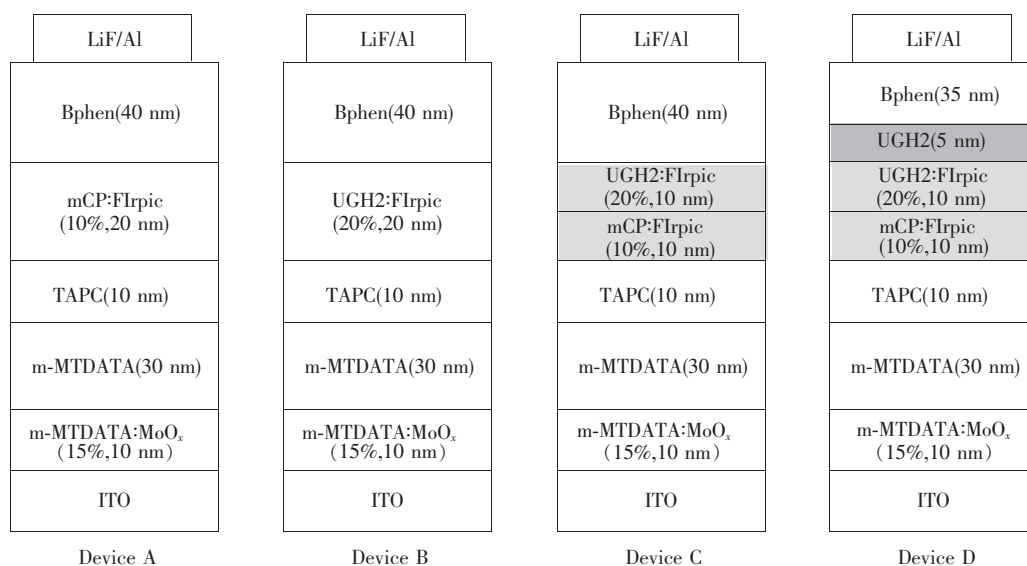


图 1 器件结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of four devices

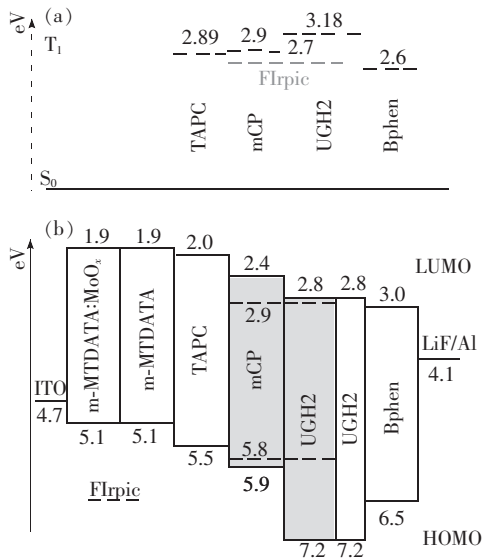


图2 (a)文中所用部分材料的三线态能级,虚线为FIrpic的三线态能级;(b)器件D的能级结构示意图,虚线代表FIrpic的能级。

Fig. 2 (a) Triplet energy levels of some materials used in this paper. Dash line: Triplet energy level of FIrpic. (b) Schematic diagram of HOMO and LUMO values of the materials. The values were obtained from the literature. The dash line denoted the HOMO and LUMO positions of FIrpic.

2.2 器件制作与测试

用ITO玻璃作为衬底。首先,将ITO用清洗液清洗,然后分别用丙酮、乙醇、去离子水超声清洗10 min,吹干后放入烘箱中在180 °C下烘烤10 min,最后在紫外臭氧下处理10 min。将处理好的基片放入多源真空蒸镀腔室内,将真空度抽到 5.0×10^{-4} Pa,所有有机层在没有破坏真空度的情况下进行蒸镀。器件的有效面积是 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$,薄膜的厚度由带有晶振片的膜厚仪进行监测。器件的电学-光学特性通过Keithley 2400和光谱仪LMS PR655测得。

3 结果与讨论

我们制备了如图1所示的4种器件,其中器件A和器件B采用的是单发光层(SEL)结构,分别以mCP和UGH2作为母体材料;器件C和器件D则采用DEL结构,同一器件中包含两种母体材料,各自母体所在的发光层厚度均为10 nm。与器件C不同的是,器件D在发光层与电子传输层之间插入了一层未掺杂的5 nm厚的UGH2。在两种母体中,染料的掺杂浓度是不同的,UGH2中

的掺杂浓度是mCP中的2倍,这是基于两方面考虑:一是UGH2的三线态能级较高,这样可以加强母体与染料之间的能量转移;另一方面是UGH2低的HOMO能级会严重阻碍空穴的注入,所以通过提高染料的浓度来增强染料分子之间的连续性,缓解空穴的堆积。

图3为器件的电流密度-电压-发光亮度(J - V - L)特性曲线。由图可知,在相同的驱动电压下,以mCP为母体材料的单发光层器件A具有最高的电流密度。导致这种现象的原因主要有两个:一是mCP较UGH2^[13]具有更高的载流子迁移率;二是UGH2较低的HOMO能级,使得空穴的注入减弱。但是对器件B和器件C进行比较发现,虽然器件B的UGH2母体层的厚度为器件C的UGH2母体层厚度的2倍,但是从器件B和器件C的 J - V 曲线可以看出,两个器件的电流密度基本相同,这说明导致带有UGH2母体结构的器件的电流密度低的主要原因是UGH2低的HOMO能级降低了空穴的注入。而器件D相对较低的电流密度是由于UGH2的电子迁移率比Bphen低造成的^[14]。

从图3的 L - V 曲线可以看出,由于mCP母体与载流子传输材料之间低的注入势垒,使得器件A的亮度最大。而对以UGH2为母体的单一发光层器件B来说,尽管采用了通过提高染料的掺杂浓度的方法来增强染料分子之间的连续性,但是这种方法只能在一定程度上加强能级的连续性,还是不能形成准连续的能级结构。因此,UGH2母体的HOMO能级还是在一定程度上阻挡了一部分空穴向发光区的注入,这导致器件B的开启电压变高,亮度最低。而器件C和器件D具有以mCP和UGH2为母体的双发光层结构,空穴可以容易地注入到mCP母体的发光层内,并且一部分与经UGH2母体传输过来的电子形成激子,被mCP母体中的FIrpic染料利用。对于没有在mCP母体中形成激子的空穴,在流经mCP/UGH2界面时,一部分被阻挡在该界面处进一步与电子结合形成激子,另一部分空穴则被UGH2中的FIrpic俘获形成激子,此外,还有一小部分空穴越过由UGH2形成的大的HOMO能级势垒进入UGH2的HOMO能级。这种对载流子的多次利用使得器件C和D的亮度高于器件B,但是由于UGH2所导致的高的开启电压使其亮度仍低于器

件 A。

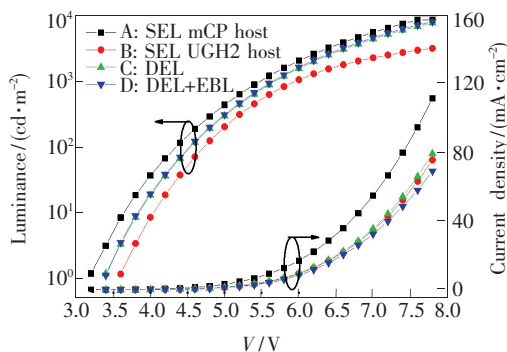


图 3 器件的电流密度-电压-发光亮度曲线

Fig. 3 Current density-voltage-luminance characteristics of the devices

图 4 为器件效率(η)及外量子效率(η_{EQE})随亮度变化的曲线,其中图 4(a)、(b)和(c)分别对应电流效率(η_c)、功率效率(η_p)和 η_{EQE} 随亮度变化的曲线。器件的外量子效率是在假设器件的发光是各向同性的、而且文中器件可被看成是朗伯体光源的情况下,根据器件亮度、电流密度和电致发光光谱直接计算出来的^[15]。由图可知,双发光层结构器件的效率及外量子效率均比单发光层器件的高。而器件 B 较器件 A 有更高的最大电流效率和最大功率效率,但是器件 B 的效率滚降较器件 A 更迅速。这是因为如能级图 2(a)和(b)所示,器件 B 中的 UGH2 与 TAPC 界面处存在很大的 HOMO 能级势垒,所以在低电压下,空穴很难注入到 UGH2 的 HOMO 能级,迫使空穴进入 UGH2 层中的 FIrpic 能级中去,使得 FIrpic 通过直接俘获的形式形成激子,无需通过 Dexter 能量转移的形式从 UGH2 母体中的激子获得能量,避免了能量的浪费。但是随着外加电压的增加,堆积在 TAPC/UGH2 界面处的载流子增加,使得猝灭变得严重。同时注入 UGH2 母体中的空穴增加,通过 UGH2 母体的激子向 FIrpic 的能量转移加强,而 UGH2 高的三线态能级(3.18 eV),与 FIrpic 三线态能级(2.7 eV)存在很大的能级差,从而在一定程度上造成了能量的浪费。这些都导致随外加电压的增加,器件 B 的效率滚降变得更加严重。相对于能量转移造成的能量损失,空穴在 UGH2 界面的堆积造成的猝灭更为主要,而器件 C 及 D 通过双发光层结构减缓了载流子在 UGH2 与其他材料界面处的堆积。这种双发光层结构使得空穴被 mCP 以及掺杂在 mCP 内的 FIrpic 利用

一部分,减少了相同电流密度下空穴在 UGH2/mCP 界面处堆积的数量,同时堆积在该界面处的载流子及激子可以通过向两侧扩散被该界面两侧不同母体中的 FIrpic 利用,进一步缓解了载流子及激子在界面堆积的情况。另外,通过该界面的空穴还能被 UGH2 母体中的 FIrpic 利用。因此,器件 C 和 D 的效率及外量子效率均比单发光层的高。而器件 D 通过在发光层与电子传输层之间插入一层未被掺杂的 UGH2 减少了激子和空穴向阴极一侧的泄漏,同时也抑制了 UGH2 母体中 FIrpic 染料向电子传输层 Bphen 的能量转移,因此器件 D 较器件 C 的效率及外量子效率有了很大的提高。此外,当器件的工作温度高于材料的玻璃化温度(T_g)时,有机层材料会发生结晶化。材料的 T_g 越低,则重结晶现象越容易发生。而 UGH2 的 T_g 低于 50 °C^[14],因此 UGH2 在器件工作中会严重退化,这也会导致器件效率滚降得严重,使得器件 B、C、D 的效率滚降较器件 A 严重。而对于器件 B,其自身还存在较大的猝灭,导致器件 B 的效率滚降最为严重。在器件亮度为 100 cd/m² 时,器件 A、B、C 和 D 的效率分别为 14.16 cd/A (10.19 lm/W)、17.45 cd/A (11.45 lm/W)、21.10 cd/A (14.62 lm/W) 和 27.69 cd/A (19.11 lm/W)。在器件亮度从 100 cd/m² 上升到 3 000 cd/m² 的过程中,4 个器件的电流效率滚降分别为 19.4%、73.8%、34.2% 和 42.5%。4 个器件的具体性能参数见表 1。

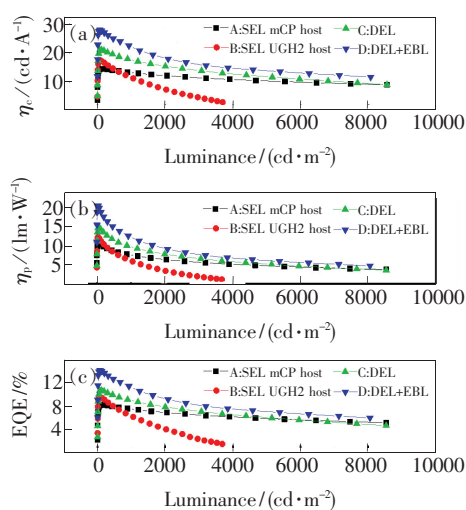


图 4 电流效率(a)、功率效率(b)和外量子效率(c)随亮度的变化图。

Fig. 4 Current efficiency (a), power efficiency (b), and EQE (c) vs. luminance of the devices.

表 1 蓝色磷光有机电致发光器件的性能参数

Table 1 Electrical parameters of blue phosphorescent organic light emitting diodes

Device	$V_{\text{turn-on}}/$ V	$L_{\text{max}}/$ ($\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$)	$\eta_{e,\text{max}}, \eta_{e,100}, \eta_{e,3000}/$ ($\text{cd} \cdot \text{A}^{-1}$)	$H_{p,\text{max}}, \eta_{p,100}, \eta_{p,3000}/$ ($\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$)	CERO/ %	$\text{EQE}_{\text{max}}/$ %
A	3.2	8 541	14.47, 14.16, 11.41	10.88, 10.19, 5.55	19.40	8.08
B	3.6	3 691	17.47, 17.45, 4.56	12.24, 11.45, 1.94	73.80	9.49
C	3.4	8 537	21.13, 21.10, 13.87	14.97, 14.62, 6.64	34.20	10.56
D	3.4	8 058	27.90, 27.69, 15.90	20.50, 19.11, 7.69	42.50	14.02

注: $V_{\text{turn-on}}$ 为开启电压; L_{max} 为最大亮度; $\eta_{e,\text{max}}, \eta_{e,100}, \eta_{e,3000}$ 分别为器件最大以及在 100, 3 000 cd/m^2 亮度下的电流效率; $\eta_{p,\text{max}}, \eta_{p,100}, \eta_{p,3000}$ 分别为器件最大以及在 100, 3 000 cd/m^2 亮度下的功率效率; CERO 为器件亮度从 100 cd/m^2 到 3 000 cd/m^2 的电流效率滚降; EQE_{max} 为最大外量子效率。

图 5 是 4 个器件的归一化电致发光光谱。4 个器件只在 468 nm 和 496 nm 处具有两个特征发光峰, 此为 FIrpic 的发光峰。除此之外, 并未观察到传输层材料及母体材料的发光。

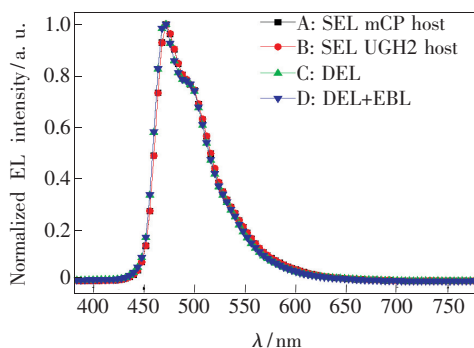


图 5 器件的归一化电致发光光谱

Fig. 5 Normalized EL spectra of the devices

4 结 论

采用 DEL 结构, 成功制备了高效率的蓝色磷光有机电致发光器件。两个发光层处的发光机制是完全不同的, 在 mCP 为母体材料的发光层内, 主客体之间的能量转移是最主要的; 而在以 UGH2 为母体材料的发光层内, 直接俘获载流子辐射复合发光起着更重要的作用。DEL 结构延展了激子复合区域, 解决了 SEL 结构难以获得高效率、低效率滚降的问题, 器件 C 的外量子效率为 10.56%, 在器件亮度从 100 cd/cm^2 上升到 3 000 cd/cm^2 的过程中, 效率滚降为 34.2%。插入 5 nm 未掺杂的 UGH2 后, 器件 D 的外量子效率进一步提高到 14.02%。

参 考 文 献:

- [1] Zhang M L, Zhang F H, Zhang W, *et al.* Luminance performances of phosphorescent organic light-emitting diodes based on different Ir(ppy)₂acac doping [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2014, 29(3):328-332 (in Chinese).
- [2] Jing S, Wang H, Liu H H, *et al.* Characteristic of tandem organic light-emitting diodes with charge generation layer of LiF/Al/F4-TCNQ/NPB [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2014, 29(6):886-892 (in Chinese).
- [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] Ma Y, Zhang H, Shen J, *et al.* Electroluminescence from triplet metal-ligand charge-transfer excited state of transition metal complexes [J]. *Synth. Met.*, 1998, 94(3):245-248.
- [5] He G, Pfeiffer M, Leo K, *et al.* High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double-emission layers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(17):3911-3913.
- [6] Sasabe H, Chiba T, Su S J, *et al.* 2-phenylpyrimidine skeleton-based electron-transport materials for extremely efficient green organic light-emitting devices [J]. *Chem. Commun.*, 2008(44):5821-5823.
- [7] Chopra N, Swensen J S, Polikarpov E, *et al.* High efficiency and low roll-off blue phosphorescent organic light-emitting devices using mixed host architecture [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 97(3):033304-1-3.

- [8] Adachi C, Kwong R C, Djurovich P, *et al.* Endothermic energy transfer: A mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic materials [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(13):2082-2084.
- [9] Holmes R J, D'Andrade B W, Forrest S R, *et al.* Efficient, deep-blue organic electrophosphorescence by guest charge trapping [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(18):3818-3820.
- [10] Wang Q, Ding J, Ma D, *et al.* Manipulating charges and excitons within a single-host system to accomplish efficiency/CRI/color-stability trade-off for high-performance OWLEDs [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(23):2397-2401.
- [11] Giebink N C, Forrest S R. Quantum efficiency roll-off at high brightness in fluorescent and phosphorescent organic light emitting diodes [J]. *Phys. Rev. B*, 2008, 77(23):235215-1-9.
- [12] Xie G, Meng Y, Wu F, *et al.* Very low turn-on voltage and high brightness tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum-based organic light-emitting diodes with a MoO_x p-doping layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(9):093305-1-3.
- [13] Holmes R J, Forrest S R, Sajoto T, *et al.* Saturated deep blue organic electrophosphorescence using a fluorine-free emitter [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(24):243507-1-3.
- [14] Chang C H, Ding Y S, Hsieh P W, *et al.* Highly efficient phosphorescent blue and white organic light-emitting devices with simplified architectures [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(22):7992-7997.
- [15] Okamoto S, Tanaka K, Izumi Y, *et al.* Simple measurement of quantum efficiency in organic electroluminescent devices [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, 40(7B):L783-L784.



梁续旭(1992 -),男,山西大同人,硕士研究生,2013年于吉林大学获得学士学位,主要从事有机电致发光器件的研究。

E-mail: liangxx1990@qq.com



赵毅(1968 -),男,吉林长春人,教授,博士生导师,2001年于吉林大学获得博士学位,主要从事有机电子器件的研究。

E-mail: yizhao@jlu.edu.cn