

文章编号: 1000-7032(2018)07-0955-06

电子主体材料对蓝光 OLED 的影响

王 培, 王 振*, 陈 爱, 谢嘉凤, 袁 军, 袁素真

(重庆邮电大学 光电工程学院, 重庆 400065)

摘要: 基于 ITO/MoO₃/NPB/TCTA/Flrpic: TCTA/Flrpic: X/Y/LiF/Al 结构, 研究了主体材料的能级和三线态激子, 以及电子传输材料的能级对器件性能的影响。研究发现, X 与 Y 分别为 TmPyPb 与 TPBI 的双发光层蓝光器件的性能最优, 最大发光效率达到了 23.78 cd/A。研究表明, 电子主体材料可以调节激子分布, 影响能量转移。

关键词: 蓝光; 双发光层; 材料搭配; 能量转移

中图分类号: TN383+.1; TN873.3

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20183907.0955

Effects of Host and Electron Transport Materials on Blue Organic Light-emitting Diodes

WANG Pei, WANG Zhen*, CHEN Ai, XIE Jia-feng, YUAN Jun, YUAN Su-zhen

(School of Optoelectronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

* Corresponding Author, E-mail: wangzhen@cqupt.edu.cn

Abstract: The effects of the host materials and electron transport materials on the blue organic light-emitting diodes was studied by researching the effects of energy level and triplet exciton on the performance of devices based on the structure of ITO/MoO₃/NPB/TCTA/Flrpic: TCTA/Flrpic: X/Y/LiF/Al. The high quality double emission layers device with the peak efficiency of 23.78 cd/A was obtained when X and Y are TmPyPb and TPBI. The results showed that the distribution of exciton and energy transfer can be adjusted and influenced by host materials and electron transport materials.

Key words: blue; double emission layers; material adapted; energy transfer

1 引 言

有机发光二极管 (Organic light-emitting diodes, OLEDs) 具有自发光、广视角、功耗低、可制成大面积、超薄可弯曲等优点, 还可用作照明光源、全彩显示和背光源等^[1-10], 这些优势使得 OLED 被喻为下一代显示技术。当前红光、绿光

有机电致发光器件已经满足了工业应用标准, 而作为实现全彩化以及单色显示必不可少的蓝光, 由于蓝色有机发光二极管寿命、亮度、发光效率较差, 一直是当前研究的热点。科研工作者针对如何设计出具有高效率、长寿命、满足工业标准的蓝光器件做了大量研究^[11-14]。针对单发光层器件, 激子容易扩散到电极引起猝灭, 因此多发光层器

收稿日期: 2017-10-16; 修订日期: 2017-12-22

基金项目: 国家自然科学基金(61604027); 重庆市基础与前沿研究计划(cstc2016jcyjA027, cstc2016jcyjA2063); 重庆市教委科学技术研究项目(KJ1500424, KJ1600418)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(61604027); Basic and Advanced Technology Research Project of Chongqing Municipality(cstc2016jcyjA0272, cstc2016jcyjA2063); Scientific and Technological Research Foundation of Chongqing Municipal Education Commission(KJ1500424, KJ1600418)

件被开发出来。Fukagawa 等^[15]将 Flr6 分别掺入 Ad-Cz 和 UGH2 中制备了量子效率达 15.7% 的双发光层蓝光器件。Lee 等^[16]将 Flrpic 分别掺入 mCP 和 OXD 中制备了性能优于单发光层的双发光层蓝光器件。Bang 等^[17]设计了 MADN 掺入 mCP 和 BCP 掺入 MADN 作为双发光层蓝光器件,其亮度为 10 270 cd/m²。王振等^[18]研究发现,双发光层器件性能优于单发光层器件。双发光层蓝光器件极大地提高了器件效率,具有广阔的研究前景。

本文针对特定单层蓝光 OLED 结构,通过在发光层不同发光区域内采用不同主体材料,形成双发光层蓝光器件。以此研究不同的主体和电子传输材料对双发光层蓝光器件的影响。

2 实 验

实验所用玻璃衬底参数为:ITO 厚度约为 40 nm,方块电阻约为 50 Ω/□。在实验前为去除其表面的油污和灰尘对衬底进行常规的清洗操作,丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗。为了获得较高的表面洁净度和 ITO 功函数,采用氧等离子体对前期清洗过的衬底进行处理。处理过程中保持 O₂ 流量为 800 mL/min,处理设备功率为 80 ~

100 W,处理时间为 8 min。然后立即放入蒸发镀膜仪的真空腔体内。采用真空热蒸镀方法,在高真空条件下(~10⁻⁵ Pa)制备双发光层蓝光 OLED 器件。器件结构如图 1 所示。实验中所用光电性能测试系统为 OSpectraM-OLED 光电性能测试系统(PR-670 光谱亮度计,Keithley2400),后期数据处理使用 OriginLab 8。

图 1 中,Cell 表示发光层(发光小单元),NPB 作为空穴传输层,TCTA 为电子阻挡层和 Flrpic:TCTA 发光单元的主体材料,LiF/Al 作为阴极。本文设计了一系列器件结构,如表 1 所示。

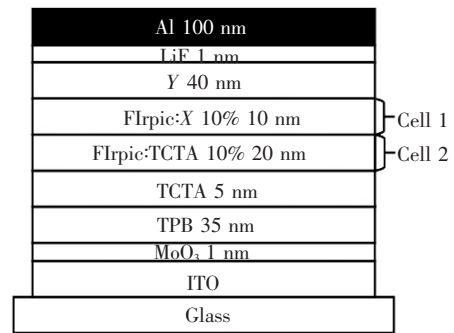


图 1 器件结构图

Fig. 1 Structure of the devices

表 1 各器件结构

Tab. 1 Structure of devices

Device	Structure
A1	ITO/MoO ₃ /NPB/TCTA/Flrpic:TCTA/Flrpic:TCTA/BCP/LiF/Al
B1	ITO/MoO ₃ /NPB/TCTA/Flrpic:TCTA/Flrpic:TmPyPb/BCP/LiF/Al
C1	ITO/MoO ₃ /NPB/TCTA/Flrpic:TCTA/Flrpic:BCP/BCP/LiF/Al
D1	ITO/MoO ₃ /NPB/TCTA/Flrpic:TCTA/Flrpic:TPBI/BCP/LiF/Al
A2	ITO/MoO ₃ /NPB/TCTA/Flrpic:TCTA/Flrpic:TCTA/TmPyPb/LiF/Al
B2	ITO/MoO ₃ /NPB/TCTA/Flrpic:TCTA/Flrpic:TmPyPb/TmPyPb/LiF/Al
C2	ITO/MoO ₃ /NPB/TCTA/Flrpic:TCTA/Flrpic:BCP/TmPyPb/LiF/Al
D2	ITO/MoO ₃ /NPB/TCTA/Flrpic:TCTA/Flrpic:TPBI/TmPyPb/LiF/Al
A3	ITO/MoO ₃ /NPB/TCTA/Flrpic:TCTA/Flrpic:TCTA/TPBI/LiF/Al
B3	ITO/MoO ₃ /NPB/TCTA/Flrpic:TCTA/Flrpic:TmPyPb/TPBI/LiF/Al
C3	ITO/MoO ₃ /NPB/TCTA/Flrpic:TCTA/Flrpic:BCP/TPBI/LiF/Al
D3	ITO/MoO ₃ /NPB/TCTA/Flrpic:TCTA/Flrpic:TPBI/TPBI/LiF/Al

3 结果与讨论

图 2 是 4 种不同主体材料作为 Cell 1 发光层主体所制备的器件在 10 mA/cm² 电流密度下的 EL 光谱。TCTA、BCP、TmPyPb、TPBI 作为 Cell 1 主体材料制备的器件对应的发光主峰位置都位于

470 nm 附近,4 种发光谱差别较小,重叠性较好。由于 4 种材料的引入,器件发光模式相似,器件均为蓝色有机电致发光器件。器件的能级及三线态能量转移图如图 3 所示。

器件 A1、B1、C1、D1 的 *E-J* 曲线以及 *J-V-L* 特性曲线如图 4、图 5 所示。4 种器件的最大发光

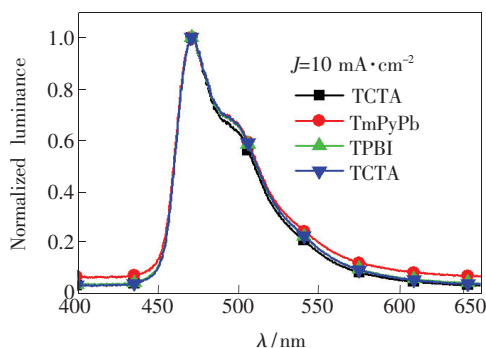


图 2 10 mA/cm² 时器件的 EL 光谱

Fig. 2 EL spectra of the devices at 10 mA/cm²

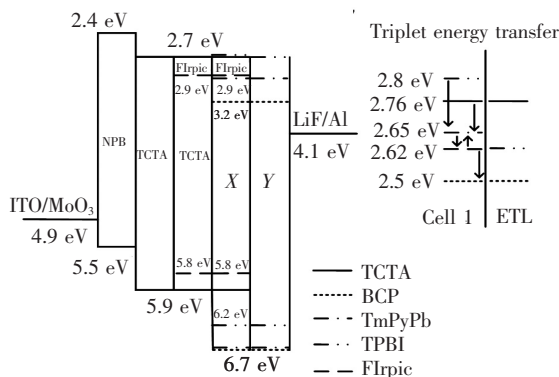


图 3 器件能级及三线态能量转移图

Fig. 3 Energy level and triplet energy transfer of the devices

效率关系为 $B1 > A1 > C1 > D1$ 。在 9 V 电压下, 电流密度关系为 $C1 > B1 > A1 > D1$, 发光强度关系为 $B1 > C1 > A1 > D1$ 。这是由于 TCTA、BCP、TmPyPb、TPBI 4 种材料的 LUMO 和 HOMO 能级分别为 2.7, 3.2, 2.9, 2.7 eV 和 5.9, 6.7, 6.7, 6.2 eV^[19-21], C1 器件的 X 与 Y 均为 BCP, 与阴极之间较小的 LUMO 差导致电子注入更容易, 电流密度最大。其余 3 种器件 Cell 1 主体材料具有一定的电子或者空穴阻挡特性, 使得电流密度均较 C1 低, 电流密度的差异由材料与能级共同影响。TmPyPb、FIrpic、TPBI 的三线态能级分别为 2.62^[22], 2.65^[23], 2.8 eV^[24], 而 BCP 三线态能级为 2.5 eV^[21], 这就使得即使 C1 器件在 9 V 电压时拥有最大电流密度却是 4 种器件中发光效率最低的, 还导致在该电压下电流密度较大的 C1 发光强度弱于 B1。同时, TPBI 三线态能级高于 TmPyPb, 但 TmPyPb 三线态能级略低于 FIrpic 三线态能级, 这就导致发光过程包括正常退激辐射和延迟退激辐射。因为 Cell 1 客体三线态能级高于主体, 客体部分激子发生能量回传给主体, 形成主体三线态激子。主体较长寿命的三线态激子在转移过程中, 一部分用

于客体发光, 即延迟辐射发光; 一部分转移到其他区域。BCP 电子传输材料由于较高的 LUMO 和 HOMO 能级使得更多空穴与电子在 FIrpic: TCTA/FIrpic: TmPyPb 界面处附近复合形成激子, 向两侧传输过程中辐射发光, 效率增高。考虑到 BCP 较低的三线态能级, 下一组器件将采用三线态能级高于 BCP 的 TmPyPb 来讨论。

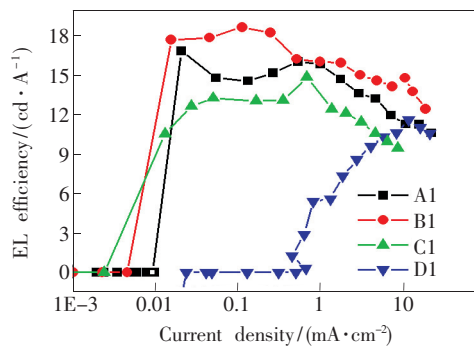


图 4 器件 A1、B1、C1、D1 的 E-J 曲线。

Fig. 4 E-J characteristics of device A1, B1, C1, D1, respectively.

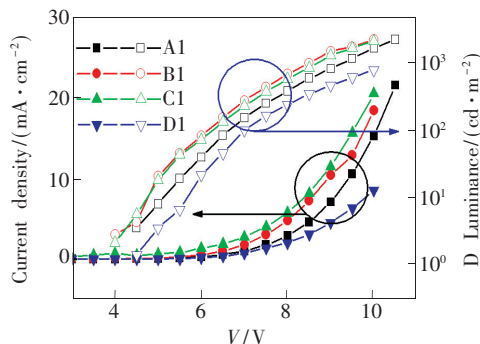


图 5 器件 A1、B1、C1、D1 的 J-V-L 曲线。

Fig. 5 J-V-L characteristics of device A1, B1, C1, D1, respectively.

器件 A2、B2、C2、D2 的 E-J 曲线以及 J-V-L 特性曲线如图 6、图 7 所示。4 种器件的最大发光效率关系为 $B2 > A2 > D2 > C2$ 。在 11 V 电压下, 发光强度关系为 $A2 > B2 > D2 > C2$ 。这是因为 TCTA 具有一定电子阻挡特性, 更多激子在 Cell 1 中产生并辐射发光。同时其三线态能级为 2.76 eV^[19], 更多能量传递给 FIrpic, Cell 1 与 Cell 2 均能高效发光, A2 发光强度最大。器件 B2 虽然由于 TmPyPb 具有良好的空穴阻挡特性, 但由于发光层主体材料与电子传输材料一致, 使得激子可以在电子传输层 TmPyPb 中较为容易地扩散运动, 导致部分激子靠近电极被浪费一部分, Cell 1 发光强度在一定程度上受到削弱,

整体发光强度弱于 A2。在发光效率方面, TmPyPb 要吸收部分能量才能将激子能量转移给 Flrpic, 然后辐射发光, 但其更优的电子注入和空穴阻挡特性使得 B2 最大发光效率优于 A2。由于在较大电流下, 激子自由运动到电子传输层的比例更多, 激子浪费程度上升, 所以 B2 效率最低。D2 与 C2 的发光强度与 4 种器件最大发光效率关系与图 4 的分析相似。

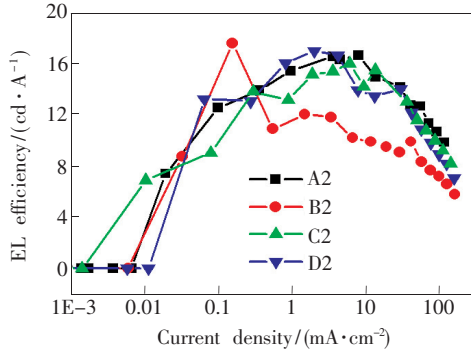


图 6 器件 A2、B2、C2、D2 的 E - J 曲线。

Fig. 6 E - J characteristics of device A2, B2, C2, D2, respectively.

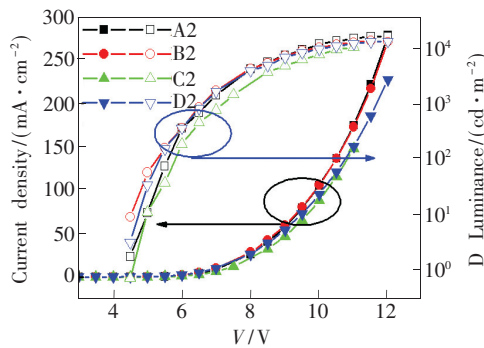


图 7 器件 A2、B2、C2、D2 的 J - V - L 曲线。

Fig. 7 J - V - L characteristics of device A2, B2, C2, D2, respectively.

器件 A3、B3、C3、D3 的 E - J 曲线以及 J - V - L 特性曲线如图 8、图 9 所示。4 种器件最大发光效率关系为 $B3 > A3 > C3 > D3$ 。这是因为 TPBI 作为电子传输层材料, 与 TmPyPb 相比, 较高的三线态能级使得三线态激子无法在电子传输层中自由运动而被限制在发光层内辐射发光, 激子利用率最高, 器件 B3 的最大发光效率最大。器件 C3 中, 激子在 Cell 1 中大量形成, 辐射发光。但 BCP 三线态能级为 2.5 eV, 较难将能量转移给 Flrpic, 发光效率弱于以三线态能级高于 BCP 的 TCTA 作为 Cell 1 主体制备的器件 A3。TPBI 与 TCTA 的三线态能级接近, 器件 D3 的最大发光效率与 A3 差异较小。

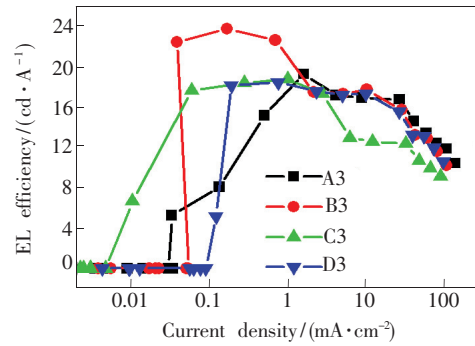


图 8 器件 A3、B3、C3、D3 的 E - J 曲线。

Fig. 8 E - J characteristics of device A3, B3, C3, D3, respectively.

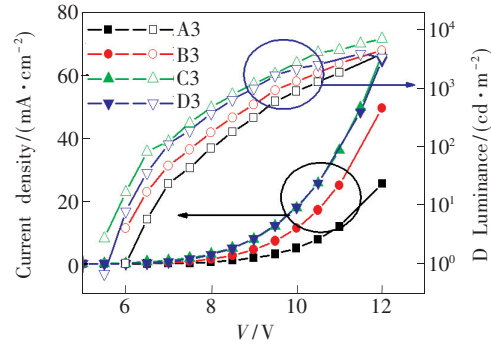


图 9 器件 A3、B3、C3、D3 的 J - V - L 曲线。

Fig. 9 J - V - L characteristics of device A3, B3, C3, D3, respectively.

器件 B1、B2、B3 的 E - J 曲线如图 10 所示。在较低电流密度时 B1 器件发光效率最高, B2 其次, B3 最低; 在较大电流密度时器件 B3 最大发光效率 23.78 cd/A。这是因为在较小电流密度时, BCP 的 LUMO 能级为 3.2 eV, 电子注入最容易; 同时较高的 HOMO 能级具有较好的空穴阻挡能力, 相比其余器件激子浓度最高, 器件中发光层客体材料可以直接俘获载流子辐射发光, 所以 B1 发光效率最高。器件 B2 中的激子在 TmPyPb 中

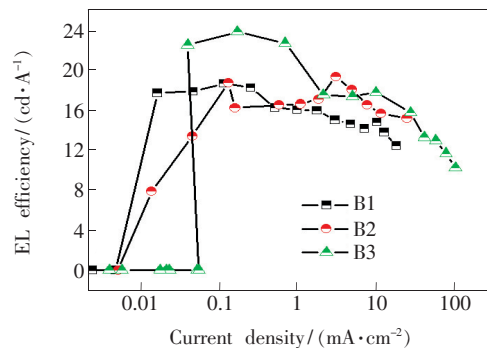


图 10 B1、B2、B3 器件的 E - J 曲线。

Fig. 10 E - J characteristics of device B1, B2, B3, respectively.

几乎可以自由运动,一部分激子在电子传输层区域被浪费,所以器件发光效率较低。器件 B3 由于 TmPyPb、TPBI 具有良好的空穴阻挡特性使得较低电流密度时激子形成的比例更小,所以器件发光效率最低。

在较大电流密度时,TmPyPb 和 Flrpic 之间可以形成能量回传,这对于具有较长寿命的三线态

激子在将能量传递给客体发光的同时,还可以运动到电子传输层。具有最高三线态能级的 TPBI 作为电子传输层限制了激子运动到电子传输层,使得更多激子在发光层内辐射发光。这就使得与 BCP 和 TmPyPb 相比,TPBI 作为电子传输层、TmPyPb 作为 Cell 1 主体所制备的器件具有最大发光效率。表 2 为各器件的性能参数。

表 2 各器件性能参数

Tab.2 Performance of devices

Device	Operating	Maximum	Device	Operating	Maximum	Device	Operating	Maximum
	voltage at 1 000 cd · m ⁻² /V	luminous efficiency/ (cd · A ⁻¹)		voltage at 1 000 cd · m ⁻² /V	luminous efficiency/ (cd · A ⁻¹)		voltage at 1 000 cd · m ⁻² /V	luminous efficiency/ (cd · A ⁻¹)
A1	9.50	16.84	A2	7.00	16.95	A3	10.00	19.31
B1	8.50	18.64	B2	6.50	19.33	B3	9.50	23.78
C1	9.00	14.84	C2	7.00	16.62	C3	8.50	18.80
D1	11.00	11.59	D2	6.50	15.98	D3	9.00	18.49

4 结 论

本文以常见的 4 种材料 TCTA、BCP、TmPyPb、TPBI 分别为掺杂型双发光层蓝光器件的某一发光层主体材料,以 TPBI、BCP、TmPyPb 分别为电子传输层材料,研究不同材料对器件性能的影响,以求寻找最优的材料选择。研究发现:(1)选定 BCP、TmPyPb、TPBI 中任意一种作为电子传输层材料时,由于存在着能量回传,Cell 1 主体材料为 TmPyPb 时,器件具有最大发光

效率。(2)确定以 TmPyPb 为主体材料时,TPBI 为电子传输层材料所制备的器件由于更好的阻挡特性导致更多激子被限制在发光层内,使得器件拥有最大能量利用率,获得了最大发光效率 23.78 cd/A,比单层蓝光器件 A3 效率提高了 23.1%。由此可知,不同的材料通过影响能量转移与对激子的调节作用进而对器件发光产生影响。因此,对于掺杂型双发光层蓝光器件设计,合适的电子传输与掺杂主体材料的搭配对制备出高效蓝光有机电致发光器件有着重要意义。

参 考 文 献:

- [1] 王振, 陈双文, 周翔. 高效率有机蓝光和白光电致发光器件 [J]. 发光学报, 2011, 32(7):715-719.
WANG Z, CHEN S W, ZHOU X. Study on efficient blue and white organic light-emitting devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2011, 32(7):715-719. (in Chinese)
- [2] GANG C, TUNG C K, PONG T W, *et al.*. Color tunable organic light-emitting devices with external quantum efficiency over 20% based on strongly luminescent gold(III) complexes having long-lived emissive excited states [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(16):2540-2546.
- [3] UDAGAWA K, SASABE H, CAI C, *et al.*. Low-driving-voltage blue phosphorescent organic light-emitting devices with external quantum efficiency of 30% [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(29):5062-5066.
- [4] CHEN D, ZHOU H, LI X, *et al.*. Solution-processed cathode-interlayer-free deep blue organic light-emitting diodes [J]. *Org. Electron.*, 2014, 15(6):1197-1204.
- [5] YONG H C, JEON Y P, DONG C C, *et al.*. Enhancement of out-coupling efficiency due to anorganic scattering layer in organic light-emitting devices [J]. *Org. Electron.*, 2015, 22:197-201.
- [6] KIM G H, LAMPANDE R, KONG J H, *et al.*. New bipolar host materials for high performance of phosphorescent green organic light-emitting diodes [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5:31282-31291.
- [7] WANG K, GAO Z, MIAO Y, *et al.*. Improved color stability of complementary WOLED with symmetrical doped phosphors in single host: experimental verification and mechanism analysis [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(54):33782-33788.

- [8] 张朝, 郭坤平, 林洋, 等. 独立寻址的色温可调白光有机电致发光二极管 [J]. 光学学报, 2014, 34(10):1023002.
ZHANG C, GUO K P, LIN Y, *et al.*. Individually addressable color-tuning white organic light-emitting diodes [J]. *Acta Opt. Sinica*, 2014, 34(10):1023002. (in Chinese)
- [9] 赵江, 何志群, 张娇, 等. 白色有机电致发光器件中多组份电致激基复合物形成及抑制 [J]. 光学学报, 2014, 34(8):0823002.
ZHAO J, HE Z Q, ZHANG J, *et al.*. Formation and suppression of multi-component exciplex in white organic light-emitting devices [J]. *Acta Opt. Sinica*, 2014, 34(8):0823002. (in Chinese)
- [10] MIN Y K, LEE J H, JI G J. Fabrication and characterization of high luminance WOLED using single host and three color dopants [J]. *Korean J. Mater. Res.*, 2016, 26(3):117-122.
- [11] LI X L, XIE G, LIU M, *et al.*. High-efficiency WOLEDs with high color-rendering index based on a chromaticity-adjustable yellow thermally activated delayed fluorescence emitter [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(23):4614.
- [12] WU Z, YU L, ZHOU X, *et al.*. Management of singlet and triplet excitons; a universal approach to high-efficiency all-fluorescent WOLEDs with reduced efficiency roll-off using a conventional fluorescent emitter [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2016, 4(7):1067-1074.
- [13] ZHANG Z, CHEN Y A, HUNG W Y, *et al.*. Control of the reversibility of excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) reaction; the host-polarity tuning WOLED on a new thiazolo[5,4-d]thiazole ESIPT system [J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(23):8815-8824.
- [14] LIU B, LI X L, TAO H, *et al.*. Manipulation of exciton distribution for high-performance fluorescent/phosphorescent hybrid white organic light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5:7668-7683.
- [15] FUKAGAWA H, WATANABE K, TSUZUKI T, *et al.*. Highly efficient deep-blue phosphorescent organic light emitting diodes with a double-emitting layer structure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93(13):366.
- [16] LEE J H, HUANG C L, HSIAO C H, *et al.*. Blue phosphorescent organic light-emitting device with double emitting layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(22):140.
- [17] BANG H S, CHOO D C, KIM T W. Luminance enhancement mechanisms for blue organic light-emitting devices utilizing a double emitting layer [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158(10):J291.
- [18] 王振, 甘林, 汪静静, 等. 新型有机电致磷光白光器件的研究 [J]. 发光学报, 2016, 37(6):731-736.
WANG Z, GAN L, WANG J J, *et al.*. Studies on novel phosphorescent organic light-emitting devices [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2016, 37(6):731-736. (in Chinese)
- [19] REINEKE S, SCHWARTZ G, WALZER K, *et al.*. Reduced efficiency roll-off in phosphorescent organic light emitting diodes by suppression of triplet-triplet annihilation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(12):123580.
- [20] KIM S H, JANG J, YOON K S, *et al.*. Triplet host engineering for triplet exciton management in phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, 103(5):054502.
- [21] ADAMOVIČ V I, CORDERO S R, DJUROVIČ P I, *et al.*. New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs [J]. *Org. Electron.*, 2003, 4(2-3):77-87.
- [22] ADACHI C, KWONG R C, DJUROVIČ 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.
- [23] HOLMES R J, FORREST S R, TUNG Y J, *et al.*. Blue organic electrophosphorescence using exothermic host-guest energy transfer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82(15):2422-2424.
- [24] LIU Y, GUO J, FENG J, *et al.*. High-performance blue electroluminescent devices based on hydroxyphenyl-pyridine beryllium complex [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78(16):2300-2302.



王培 (1992 -), 男, 四川达州人, 硕士研究生, 2016 年于重庆邮电大学获得学士学位, 主要从事有机电致发光器件物理的研究。

E-mail: wangpeischolar@qq.com



王振 (1982 -), 男, 贵州遵义人, 博士, 副教授, 2012 年于中山大学获得博士学位, 主要从事有机光电子材料与器件物理方面的研究。

E-mail: wangzhen@cqupt.edu.cn