

基于铱配合物材料的高效高稳定性有机发光二极管*

王 军† 魏孝强 饶海波 成建波 蒋亚东

(电子科技大学光电信息学院, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

(2006 年 5 月 26 日收到, 2006 年 7 月 4 日收到修改稿)

使用基于重金属 Ir 的新磷光材料($(\text{tpbi})_2\text{Ir}(\text{acac})$), 制备了多层结构有机发光二极管器件: ITO/CuPc (40 nm)/ α -NPD (45 nm)/CBP:($(\text{tpbi})_2\text{Ir}(\text{acac})$)(3%, 30nm)/BCF(20 nm)/Alq₃(20 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm). 测试了材料的寿命、光谱吸收性质和器件的 I - V - L 特性. 器件在低电压下电流符合热发射注入模型, 高电压下 I - V 呈线形关系. 不同偏压下器件发光光谱稳定, 多峰拟合结果表明器件光谱由 α -NPD 发光峰(450 nm)($(\text{tpbi})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 主发光峰(518 nm) 和肩峰(543 nm) 构成. 驱动电压为 6 V 时, 器件效率达到最大 12.1 lm/W, 此时亮度为 136 cd/m², 器件亮度最大为 13500 cd/m², 此时效率为 0.584 lm/W.

关键词: 有机发光二极管, 磷光, 效率

PACC: 7860F, 3250F, 3350D

1. 引 言

有机发光二极管(OLED)具有高效率、响应快、可卷曲、抗震等特性, 已成为平板显示领域最具有竞争力的技术之一. 荧光 OLED 器件已经被广泛研究并取得了一定的进展^[1-3], 但是荧光材料只能通过单重态—单重态能量转移的方式形成的单重态激子. 根据自旋量子统计理论, 在电激发条件下, 空穴和电子结合成单重态激子和三重态激子的比例分别为 25% 和 75%, 但 75% 的三重态激子由于自旋禁阻对“电致发光”没有贡献, 因而荧光器件的内量子效率被限制在 25%^[4]. 磷光材料的电致发光过程即可以通过三重态—三重态能量转移方式形成的三重态激子, 又能通过单重态—单重态能量转移的方式然后经单重态—三重态的系间窜越来形成的单重态激子, 因而电致磷光器件(PHOLED) 理论上最高内量子效率可以达到 100%^[5,6], 是荧光器件的 4 倍.

Forrest 小组^[7]于 1998 年报道了将红色磷光染料 PtOEP 掺杂到 Alq₃ 中做发光材料, 将 OLED 器件外量子效率提高到 4%, 开辟了磷光电致发光材料的新领域. Thompson 等人^[8]将质量分数 12% 的(ppv)₂Ir(acac) 掺杂到 TAZ 中, 制备了内量子效率近

100% 的绿色磷光器件. 目前有机磷光材料大多为重金属的有机配位化合物, 由于重金属原子的引入增大了自旋轨道耦合, 使激发单重态和三重态混合在一起, 原本禁阻的三重激发态向基态跃迁变为部分允许, 增加了辐射跃迁的概率, 提高了器件的效率. 这些磷光材料主要集中在 Ir^[8,9], Pt^[10], Os^[11], Eu^[12], Re^[13], Au^[14] 等金属的配合物, 但是能够制备出的高效磷光器件较少, 有必要研究新的磷光材料并将其应用到高效 PHOLED 的制备.

本文报道了一种新的基于重金属铱的配合物磷光材料($(\text{tpbi})_2\text{Ir}(\text{acac})$), 将其掺杂到 OLED 器件的发光层主体材料 CBP 中, 制备了 5 层有机薄膜结构的高效率、高亮度磷光器件, 器件在 5—40 V 驱动电压下和 0—50℃ 温度范围内表现出良好的稳定性.

2. 实 验

2.1. 基片的清洗与前工序处理

首先用 Karl Suss MA6 光刻机在镀有 ~130nm 铟锡氧化物(ITO)薄膜的玻璃基板上刻蚀出所需的 ITO 图形作为器件的阳极, ITO 的方块电阻 ~15Ω/□. ITO 导电玻璃用清洗剂反复清洗, 然后依次用丙酮、酒

* 电子科技大学-浙江阳光集团联合 OLED 器件研发项目(批准号:W050317)资助的课题.

† E-mail: uestc_wj@yahoo.com

精、去离子水超声清洗各 10 min,在 10000 级超净室内烘干,装载入真空室内.在真空度为 2.0×10^{-4} Pa 的条件下,对 ITO 表面进行氧等离子体处理 2 min,然后在高真空腔体中,通过机器人将其传送到有机腔体.

2.2. 有机器件制备

在有机腔体中,将有机材料分别放在温度可以单独控制的不同蒸发源(氮化硼坩埚)内,在蒸镀过程中腔体的真空度维持在 2×10^{-4} Pa 左右,相继蒸镀空穴注入层 CuPc(40 nm)、空穴传输层 α -NPD(45 nm)、发光层 CBP($(\text{tpbi})_2\text{Ir}(\text{acac})$)(3%,30 nm)、空穴阻挡层 BCP(20 nm)、电子传输层 Alq_3 (20 nm),最后通过机器人将其传送到金属蒸发腔体进行电极蒸镀,相继蒸镀 LiF(1 nm)和 Al(100 nm)层作为器件的阴极.有机材料蒸镀过程中采用 INFCOM-5 膜厚控制仪精确监控薄膜厚度,材料蒸发速率为 0.01—0.05 nm/s;金属电极蒸镀速率为 0.3 nm/s,蒸镀速率用石英晶振实时监测.其中发光层蒸镀时,主体材料和掺杂材料分别在两个不同加热源共蒸,通过蒸发速率控制掺杂比例.最后,在纯氮气氛围的手套箱中进行封装,以防止氧气和水气对器件的影响.

2.3. 测 试

铱磷光材料($(\text{tpbi})_2\text{Ir}(\text{acac})$)分子结构式如图 1 所示)的紫外—可见吸收光谱用 JASCO V-550 UV/VIS spectrophotometer 测试,如图 2 所示.磷光寿命采用 FLS920 型稳态及瞬态荧光光谱仪,测得配合物的固态发光寿命为 0.46 μs . OLED 器件测试使用 Keithley-2400 型直流电源,PR-650 亮度光谱仪及光学平台等辅助仪器测量器件的电流-电压-亮度(I - V - L)、电致发光(EL)光谱及色坐标等光电特性.

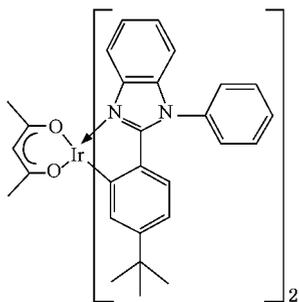


图 1 磷光材料($(\text{tpbi})_2\text{Ir}(\text{acac})$)的分子结构式

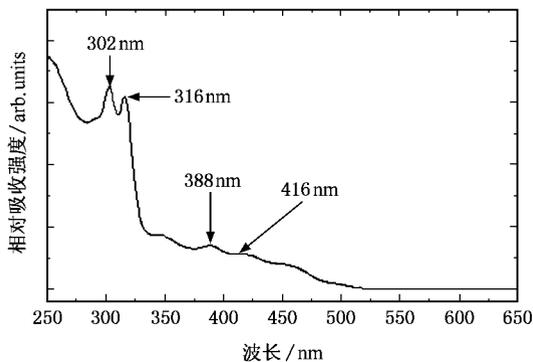


图 2 ($(\text{tpbi})_2\text{Ir}(\text{acac})$)的紫外—可见光吸收光谱

3. 结果与讨论

3.1. 器件 I - V 特性

器件的伏安特性如图 3 和图 4 所示.图 3 中器件驱动电压为 1—45 V,方形点为测试得到的电流值,直线为多项式拟合结果,虚线为器件较高电压下(10—45 V)直线拟合结果.较多器件在强电场下($> 10^6$ Vcm^{-1})有机界面能够产生足够的注入,而有机半导体薄膜中载流子迁移率较低^[15,16],在 10^{-8} — 10^{-1} $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 之间,还有较多的缺陷引起的能量陷阱,使注入的载流子不能迅速迁移而在注入的界面积累,在有机薄膜半导体层中产生空间电荷分布,如果考虑陷阱在禁带中呈指数分布,则陷阱电荷限制传导(trapped charge limited conduction, TCLC)理论^[17]可以表示为

$$I = \mu N_0 q^{(1-m)} \left(\frac{m\epsilon}{H_1(m+1)} \right)^m \left(\frac{2m+1}{m+1} \right)^{m+1} \left(\frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \right), \quad (1)$$

式中 ϵ 为材料的介电常数, μ 为载流子迁移率, d 为有机材料的有效厚度, N_0 为带边有效状态密度, H_1 为陷阱深度, m 是与陷阱分布有关的常数.(1)式可以简化为

$$I \propto V^{m+1}/d^{2m+1}. \quad (2)$$

通常情况下, m 的取值在 6—8 之间,与测试得到的曲线不一致.在较高电压下(10—45 V)直线拟合结果与测试结果很接近,表明器件在高电场强度下符合欧姆定律,拟合表达式为

$$I = -0.00739 + 0.000877V. \quad (3)$$

图 3 中低压部分电流很小,将其画在图 4 中,图 4 为器件驱动电压(1—4.5 V)下的 I - V 曲线,纵

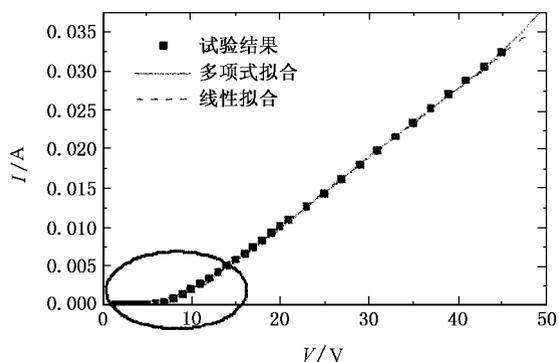


图3 器件的 $I-V$ 特性曲线, 方形点为测试值, 实线为多项式拟合曲线, 虚线为直线拟合曲线

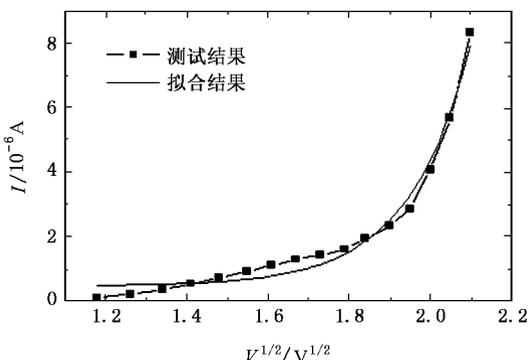


图4 器件低电压下的 $I-V$ 曲线, 方形点为测试值, 实线为指数增长拟合曲线

坐标为测得器件的电流, 横坐标为所加电压的开方值. 图中方块点为测试得到的电流值, 曲线为指数增长拟合得到的结果. Campbell^[18]等人认为, 当界面势垒 $\Delta E < 0.4 \text{ eV}$ 时, 电极和有机层为欧姆接触, 反之为肖特基接触. 所做器件的势垒 $\Delta E > 0.4 \text{ eV}$, 所以图4中器件 $I-V$ 曲线类似于二极管特性 $I = I_0 \{ \exp [qV/nkT] - 1 \}$. 由于器件所加电压较小(1—4.5 V), 有机层内的场强较弱 ($< 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$), 此时载流子注入方式为热发射注入 (Richardson-Schottky emission)^[19], 忽略载流子的隧穿效应, 器件电流的表达式为

$$j_{rs} = AT^2 \exp [-(x - \beta E^{1/2})/kT], \quad (4)$$

其中 $\beta = (e^3/4\pi\epsilon\epsilon_0)^{1/2}$, 式中 A 为里查逊常数, x 为界面势垒高度, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, E 为场强, ϵ 为介电常数. (4)式可简化为

$$\ln I \propto V^{1/2}, \quad (5)$$

(5)式说明有机器件的电流正比于所加电压的方根. 而测试结果的拟合曲线为

$$I = 0.464 + 8.968 \times 10^{-6} \times \exp(6.491 V^{1/2}) \quad (6)$$

这与载流子的热发射注入模型符合.

在1—45 V的驱动电压范围内, 用多项式拟合得到了较为理想的结果, 其表达式为

$$I = 5.613 \times 10^{-4} - 4.209 \times 10^{-4} V + 7.375 \times 10^{-5} V^2 - 1.769 \times 10^{-6} V^3 + 1.53 \times 10^{-8} V^4, \quad (7)$$

(7)式表明, 器件在较低驱动电压下, 电压的低次幂项对器件电流起主要影响作用, 随电压升高, 电压的高次幂项开始发挥作用.

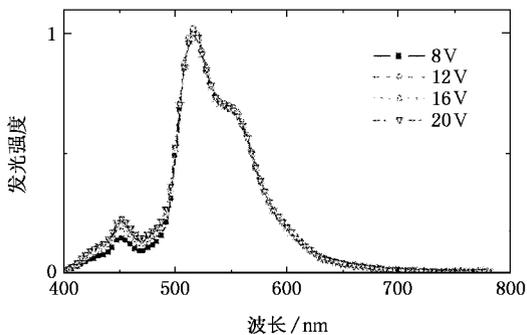


图5 器件不同电压下电致发光光谱

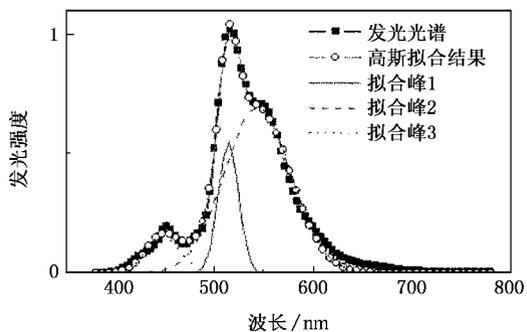


图6 器件电致发光光谱及3条分离峰曲线

3.2. 器件的电致发光光谱

从器件的电致发光光谱(图5, 其中纵坐标为相对发光强度, 横坐标为发光波长)可以看出最强发光峰值在518 nm处, 在543 nm处有一发光的肩峰, 而在~450 nm处有一相对微弱发光峰. 驱动电压分别为8 V, 12 V, 16 V和20 V时, 器件的主发光峰位置和肩峰位置没有改变, 并且相对强度也没有变化, 说明器件在不同电压下发光性质很稳定. 器件在~450 nm处的微弱发光峰来自于 α -NPD 空穴传输层. 在小分子有机器件中, 空穴的注入能力要大于电子. 要想提高器件的发光效率就要使注入的电子和空

穴在有效的发光区域进行符合,因此使用阻挡层 BCP 将空穴限制在发光层区域.随着外加电压升高,有机层内场强增强,电子和空穴注入数量增大,发光中心的数量有限,使得主体材料 CBP 层和 α -NPD 传输层界面处形成激子的比例增加,激发 α -NPD 层发光,因此电压升高 450 nm 处发光强度稍有增加.但是相对磷光材料的发光强度仍然较弱,在电压 20 V 时,450 nm 处发光峰强度为 518 nm 处发光峰强度的 0.226.

将器件的发光光谱进行 Gauss 多峰拟合,如图 6 所示,可以清楚地看到器件的光谱由三个峰构成,分别为 α -NPD 层的发光峰、磷光材料 (tpbi)₂Ir(acac) 的主发光峰和肩峰, Gauss 多峰拟合的结果与 PR650 测试的器件发光光谱完全一致.

3.3. 器件的效率

有机发光器件中,电子和空穴分别从阴极(LiF/Al)和阳极(氧化铟锡:ITO)注入,经过其他功能层(注入层、传输层)到达发光层产生激子激发有机材料,材料通过辐射跃迁发出可见光.因此首先要保证

有机层与电极的能级匹配,使电子和空穴能够充分等量地向有机层内注入.器件各层的能级见表 1. ITO 与发光层(EL:CBP)HOMO 能级相差约 1.3 V,空穴注入相当困难,因此中间加入空穴注入层(HIL:CuPc)和空穴传输层(HTL: α -NPD),将注入势垒降低,使得空穴容易注入.增加 HIL 和 HTL 层还可减缓 ITO 表面的粗糙度,减弱 ITO 表面的尖峰场强,防止器件的击穿,增加器件的寿命和稳定性.阴极金属 Al 与 Alq₃ 的 LUMO 能级差约 1.5 eV,因此电子的注入也比较困难.理论上,使用低功函数的金属如 Ca(2.8 eV),Cs(2.1 eV),Li(2.8 eV)等更好,但这些金属太活泼,很容易发生化学反应.但增加 LiF 薄层(1 nm)后,可以大大改善电子的注入性能^[20].

器件的流明效率可以用以下公式计算:

$$\eta_p = \frac{\phi_0 \int g(\lambda) I_{\text{det}}(\lambda) R(\lambda) d\lambda}{\int I_{\text{OLED}} V}, \quad (8)$$

若把器件看成朗伯发光体,可采用近似公式计算:

$$\eta_p = \pi LS / I_{\text{OLED}} V. \quad (9)$$

表 1 所用有机材料的分子轨道能级和电极功函数

材料	功函数/ - eV	HOMO 能级/ - eV	LUMO 能级/ - eV	带隙/eV	文献
CuPc		4.8	2.7	2.1	[21]
α -NPD		5.4	2.3	3.1	[22]
CBP		5.9	2.6	3.3	[21]
BCP		6.7	3.2	3.5	[23]
Alq ₃		5.8	3.1	2.7	[22]
ITO	4.6—4.9				[24]
Al	4.27				[22]

OLED 在不同正向偏压下的亮度和由(9)式计算出的器件效率如图 7 所示.随外加电压升高,器件亮度逐渐增大,在 40 V 慢慢达到饱和,效率先增大后减小.当外加电压为 6 V 时,器件效率达到最大 12.1 lm/W,此时亮度为 136 cd/m².在外加电压为 45 V 时,器件亮度达到最大,13500 cd/m²,效率为 0.584 lm/W.在高电压下,电极注入电流较大,发光层中的发光中心有限,导致部分激子不能有效激发磷光材料发出可见光,并且磷光材料在较高浓度下容易产生浓度淬灭^[25,26],使得器件效率大幅下降.

3.4. 器件稳定性

从图 5 中可以看出,器件发光光谱在 8—20 V 变化很小,相对稳定.在 10 V 驱动电压下,OLED 器件在 0℃、20℃、50℃环境中的发光光谱几乎没有变化,也表明 OLED 器件拥有较宽的工作温度.在不同

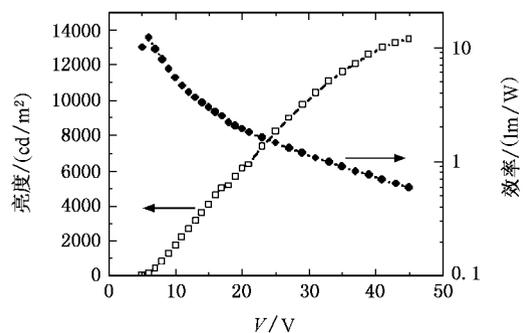


图 7 不同电压下器件的亮度和效率

电流密度下,器件的驱动电压、亮度、效率、色坐标列于表 2 中.驱动电压 5.1 V ($J = 0.1 \text{ mA/cm}^2$)时,发光的色坐标 CIE(x, y)为(0.285, 0.576),驱动电压 31.8 V ($J = 100 \text{ mA/cm}^2$)时,色坐标 CIE(x, y)为(0.270, 0.546),PHOLED 发光色坐标变化很小(x 降

低 0.015 γ 降低 0.03) 表明器件的发光中心被保持在 EL 层, 没有随电压的改变而改变, 并且器件在 5—31 V 的驱动电压范围内效率保持 > 1 lm/W, 在 1—1800 cd/m^2 的亮度范围内效率 > 5 lm/W.

表 2 不同电流密度下器件的电压、亮度、效率和色坐标

电流密度(mA/cm^2)	电压/V	亮度(cd/m^2)	效率(lm/W)	CI(x, y)
$J = 0.1$	5.12	17.1	10.49	(0.285 0.576)
$J = 1$	6.47	236.2	11.46	(0.280 0.561)
$J = 10$	9.75	1713.5	5.52	(0.277 0.557)
$J = 100$	31.81	10910.1	1.08	(0.270 0.546)

4. 结 论

实验采用基于重金属 Ir 的新磷光材料(tpbi)₂Ir(acac)制备了 PHOLED, 器件结构为 ITO/CuPc(40 nm) α -NPI(45 nm)CBP:(tpbi)₂Ir(acac)(3%, 30 nm)BCR(20 nm)Alq₃(20 nm)LiF(1 nm)Al(100 nm).

器件在较低的场强下 I - V 特性符合热电子发射模型, 高场强下与陷阱电荷限制传导理论不符合, 而呈现线性关系, 总体与文中给出的多项式拟合相符.

不同驱动电压下(8—20 V)器件光谱很稳定, 随驱动电压升高, 发光谱中蓝色成分稍有增加. 对光谱进行多峰拟合, 发现光谱由 α -NPD 层的发光峰(450 nm)(tpbi)₂Ir(acac)主发光峰(518 nm)和肩峰(543 nm)构成, α -NPD 层发光峰相对很弱.

外加电压为 6 V 时, 器件效率达到最大 12.1 lm/W, 此时亮度为 136 cd/m^2 . 在外加电压为 45 V 时, 器件亮度达到最大, 为 13500 cd/m^2 , 此时效率为 0.584 lm/W. 效率随驱动电压的增加先增大后减小, 亮度随电压先增加而后在 40 V 趋于稳定.

器件在较宽的驱动电压(5—40 V)和较宽的温度范围(0—50 $^{\circ}\text{C}$)发光光谱很稳定, 表明器件具有良好的耐压性能, 并且在 5—31 V 的驱动电压范围内效率 > 1 lm/W, 在 1—1800 cd/m^2 的亮度范围内效率 > 5 lm/W.

- [1] Tang C W, VanSlyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [2] Yang S Y, Xu Z, Liu S S, Dong J F, Zhang T, Xu X R 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 973 [in Chinese] 杨盛谊、徐征、刘姗姗、董金凤、章婷、徐叙 2001 物理学报 **50** 973]
- [3] Xu X M, Peng J C, Li H J, Qu S, Zhao C J, Luo X H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 286 [in Chinese] [许雪梅、彭景翠、李宏建、瞿述、赵楚军、罗小华 2004 物理学报 **53** 286]
- [4] Adamovich V I, Cordero S R, Djurovich P I 2003 *Organic Electronics* **4** 77
- [5] Cao Y, Parker I D, Yu G, Zhang C, Heeger A J 1999 *Nature* **397** 414
- [6] Dai G Z, Li H J, Pan Y Z, Dai X Y, Xie Q 2005 *Chin. Phys.* **14** 2590
- [7] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, Shoustikov A, Sibley S, Thompson M E, Forrest S R 1998 *Nature* **395** 151
- [8] Adachi C, Baldo M A, Thompson M E, Forrest S R 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5048
- [9] Lei G T, Wang L D, Qiu Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 103508
- [10] Kruk N N, Starukhin A S, Knyukshto V N, Yersin H 2005 *Optics and Spectroscopy* **99** 297
- [11] Liu T, Hsu S, Ho M, Liao C, Wu Y, Chen C, Tung Y, Wu P, Chi Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 063508
- [12] Xin H, Li F Y, Shi M, Bian Z Q, Huang C H 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 7166
- [13] Li Y Q, Wang Y, Zhang Y, Wu Y, Shen J C 1999 *Synth. Metals* **99** 257
- [14] Zhang Q S, Zhou Q G, Cheng Y X, Wang L X, Ma D G, Jing X B, Wang F S 2004 *Adv. Mater.* **16** 432
- [15] Qian L, Teng F, Xu Z, Quan S Y, Liu D A, Wang Y M, Wang Y S, Xu X R 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 929 [in Chinese] [钱磊、滕枫、徐征、权善玉、刘德昂、王元敏、王永生、徐叙 2006 物理学报 **55** 929]
- [16] Xu X M, Peng J C, Li H J, Qu S, Luo X H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2380 [in Chinese] [许雪梅、彭景翠、李宏建、瞿述、罗小华 2002 物理学报 **51** 2380]
- [17] Campbell A J, Bradley D D C, Lidzey D G 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 6326
- [18] Campbell I H, Davids P S, Smith D L, Barashkov N N, Ferraris J P 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1863
- [19] Vestweber H, Pommerehne J, Sander R, Maht R F, Greiner A, Hertz W, Baessler H 1995 *Synth. Metals* **68** 263
- [20] Du P, Zhang X Q, Sun X B, Yao Z G, Wang Y S 2006 *Chin. Phys.* **6** 1370
- [21] Lee S T, Wang Y M, Hou X Y, Tang C W 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 670
- [22] Taiju T, Masayuki T, Shin K, Taishi T 2005 *Current Applied Physics* **5** 47
- [23] Wang X, Ogino K, Tanaka K, Usui H 2004 *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **10** 121
- [24] Cacialli F, Friend R H, Haylett N, Daik R, Feast W J, Bredas J L 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 3794

- [25] Zhang X B , Cao J , Wei F X , Jiang X Y , Zhang Z L , Zhu W Q , Xu S H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 119 (in Chinese) [张晓波、曹进、委福祥、蒋雪茵、张志林、朱文清、许少鸿 2006 物理学报 **55** 119]
- [26] Xie Y Q , Guo J H , Peng J B , Cao Y , Wang Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3424 (in Chinese) [谢玉卿、郭建华、彭俊彪、曹 镛、王 悦 2005 物理学报 **54** 3424]

High-efficiency and high-stability phosphorescent OLED based on new Ir complex *

Wang Jun[†] Wei Xiao-Qiang Rao Hai-Bo Cheng Jian-Bo Jiang Ya-Dong

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices , School of Optic-electronic Information , University of Electronic Science and Technology of China , Chengdu 610054 , China)

(Received 26 May 2006 ; revised manuscript received 4 July 2006)

Abstract

Multi-layer phosphorescent OLED with (tpbi)₂Ir(acac) was fabricated which has the structure : ITO/CuPc (40 nm)/α-NPD (45 nm)/CBP : (tpbi)₂Ir(acac) (3% , 30 nm)/BCP (20 nm)/Alq₃ (20 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm). Absorption spectra , phosphorescence lifetime of Ir complex , and *I-V-L* characteristic of the device was tested. The current of the device under low applied voltage conforms to the Richardson-Schottky emission , and shows linear relationship under high voltage. Gauss peak fit shows the OLED spectra to be composed of α-NPD peak (450 nm) , (tpbi)₂Ir(acac) main peak (518 nm) and shoulder peak (543 nm). Maximum power efficiency of PHOLED is 12.1 lm/W (at 6V) with luminance 136 cd/m² , and the maximum luminance is 13500 cd/m² with power efficiency 0.584 lm/W.

Keywords : OLED , phosphorescence , power efficiency

PACC : 7860F , 3250F , 3350D

* Project supported by the OLED Research Foundation of the UESTC-Zhejiang Yankon Group Corp (Grant No. W050317).

[†] E-mail : uestc_wj@yahoo.com