

# 一种多层白色磷光有机电致发光器件 的制备及性能研究\*

张国辉 华玉林<sup>†</sup> 吴晓明 印寿根 牛 霞  
惠娟利 王 宇 张丽娟

(天津理工大学材料物理研究所,天津市光电显示材料与器件重点实验室,天津 300384)  
(2006 年 12 月 27 日收到,2007 年 2 月 3 日收到修改稿)

制备了一种结构为 ITO/NPB/NPB :Li(piq)<sub>2</sub>(acac)/CBP :TBPe/BAlq :rubrene/BAlq/Alq<sub>3</sub>/Mg :Ag 的白色磷光有机电致发光器件.其中空穴传输型主体 NPB 掺杂磷光染料 Li(piq)<sub>2</sub>(acac)作为红色发光层,双载流子传输型主体 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl (CBP)掺杂 TBPe 作为蓝色发光层,电子传输型主体材料 BAlq 掺杂 rubrene 作为绿色发光层.以上发光层夹于空穴传输层 (NPB)与具有电子传输性的阻挡层 (BAlq)之间.由于各主体间异质结的存在,平衡了载流子在各发光层的分布,使得器件的制备具有较好的可重复性.通过控制各层厚度及染料掺杂量,可以得到高亮度的白光发射.所得白光器件启亮电压为 4.5 V,其具有的最大外量子效率和最高亮度分别为 1.5 % 和 16260 cd/m<sup>2</sup>.当驱动电压从 5.0 V 升高到 20 V 时,器件色坐标由 (0.396, 0.432) 改变为 (0.411, 0.414).由于该器件发射光谱主要由蓝 (464 nm)、绿 (552 nm)、红色 (620 nm) 三个发射峰组成,与常见的白光器件相比,其更加适合与彩色滤色膜匹配得到三基色光,进而获得全色显示.

关键词:电致发光,磷光染料,异质结,白光

PACC: 7280L, 7860F

## 1. 引 言

有机电致发光器件 (OLED) 以其形体薄、全固体化、视角宽及响应速度快等优点在全色显示领域有重要的应用价值.人们对有机电致发光单色及全色器件从理论及实验上进行了大量的研究<sup>[1-6]</sup>,其中常见利用 OLED 实现全色显示的途径有以下几种: 1) OLED 白光背光源加红、绿、蓝滤色片得到三基色光; 2) 红、绿、蓝三种有机发光单元组成一个发光像素; 3) 利用蓝色 OLED 器件所发出的蓝光激发转换材料获得三基色光等.其中第二种用到金属模版对位技术,工艺精度要求高且很难实现大面积.而第三种工艺受蓝色有机电致发光材料不成熟的限制.第一种方法最为简单可行.白色有机电致发光器件可用作白光背光源,需要具有高的亮度、高的发光效率

及色度不随电压发生变化的优良性能.磷光染料的引入使得发光层中的三线态及单线态激子都得到充分利用,白光器件的亮度及效率有了很大程度的提高<sup>[7,8]</sup>.但除了以上性能指标外,白光器件与彩色滤色膜搭配获得三基色光时,白光背光源的光谱形状对透射光的出射率及色纯度也有很大的影响.常见单或双发光层白光器件,主要是通过蓝绿色与橙黄色光搭配得到白光.此种类型的白光光源经红、绿、蓝滤色膜滤色后,仅红、绿、蓝光得到了有效的利用,其余部分被滤色膜吸收.因此制备发射光谱中主要包含红、绿、蓝三个发射峰的白光器件是提高光透射效率及色纯度的有效方法.

本文报道了一种结构为 :ITO/NPB/NPB :Li(piq)<sub>2</sub>(acac)/CBP :TBPe/BAlq :rubrene/BAlq/Alq<sub>3</sub>/Mg :Ag 的多发光层白色磷光有机电致发光器件.其中未掺杂的 N,N'-biphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)(1,1'-

\* 国家自然科学基金(批准号 60576038),中英国际合作项目(国家自然科学基金委和英国皇家学会联合资助),天津市科委重点基金(批准号 06XTJJC14603)和天津市“材料物理与化学”重点学科资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人: E-mail: yulinhua@tjut.edu.cn

biphenyl)-4,4'-diamine (NPB)层作为空穴传输层及电子阻挡层；一类高效磷光染料 bis(1-(phenyl)isoquinoline) iridium (III) acetylacetonate ( $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ )与两种高效荧光染料 5,6,11,12-Tetraphenyl-naphthalene (rubrene) 和 2,5,8,11-tetra-tertbutylperylene (TBPe) 分别作为发出红、绿、蓝光的掺杂剂；未掺杂的电子传输型的材料 bis(2-methyl-8-quinolinolato) (para-phenylphenolato) aluminum (III) (BALq) 作为空穴阻挡层；tris(8-hydroxyquinoline) aluminum ( $\text{Alq}_3$ ) 作为电子传输层；Mg:Ag 为阴极。采用将不同的发光染料掺杂到不同载流子传输性的主体材料中，一方面为了增强载流子注入，另一方面不同主体界面形成的势垒调制了载流子的传输，平衡了载流子在不同发光层间的分布。最终所制备的白光器件具有较高的亮度及效率，且由于该器件的电致发光光谱中包含明显的蓝、绿、红三基色发射峰，因此特别适合应用于白光 OLED 匹配彩色滤色膜的全色显示技术。

## 2. 实 验

图 1 为器件的结构示意图，各有机层及金属电极均采用真空热蒸镀的方法依次沉积在预先清洗好的 ITO 导电玻璃(面电阻为  $50 \Omega/\square$ )上。蒸镀过程中，系统真空度保持在  $< 2 \times 10^{-4}$  Pa。各层膜厚由 FTM-V 型膜厚检测仪监控，蒸发设备为 BOC Edwards Auto 500 Thermal Evaporation Coating System。器件的电致发光(EL)光谱、亮度及色度通过美国 PR650 光谱光度/色度计测量。外量子效率-电压及电流密度-电压曲线由 Keithley2400 电源及 Keithley485 微电流计组成的量子效率测试系统测量<sup>[9]</sup>。所用彩色滤色片

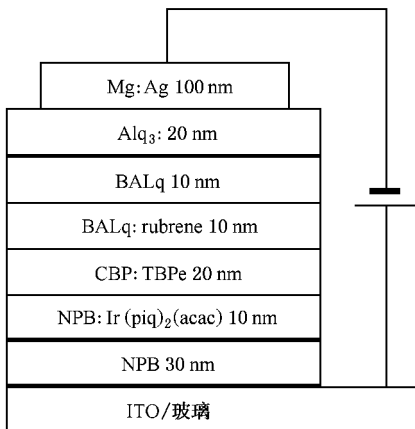


图 1 器件结构示意图

(型号：蓝 QB3、绿 LB6、红 HB610) 为光学玻璃滤色片。

## 3. 结果与讨论

图 2 为白光器件能级示意图。各层从作为阳极的 ITO 导电玻璃衬底上按空穴传输层/空穴传输型主体掺杂红光染料/双载流子传输型主体<sup>[7]</sup>掺杂蓝光染料/电子传输型主体掺杂绿光染料/电子传输层/阴极的次序排列。这种结构的器件，一方面保证了载流子有效地注入到发光层中(如电子传输型的主体 BALq 使得电子能有效地注入到 CBP 及 NPB 发光层)。另一方面不同发光层间的异质结调节了载流子的传输与分布，有效控制了激子在各发光层间复合平衡。与各发光层选用同种主体材料的器件相比，该器件容易达到蓝、绿、红发光的平衡。同时异质结的存在代替了常见多层白色磷光器件发光层间的激子阻挡层<sup>[7,8]</sup>。且器件中的 NPB/NPB:Ir(piq)<sub>2</sub>(acac)与 BALq:rubrene/BALq 层，相邻主体材料掺杂与非掺杂层分别作为发光层与阻挡层，与选用不同主体材料分别作为传输层、发光层、阻挡层相比简化了蒸镀的工艺步骤。

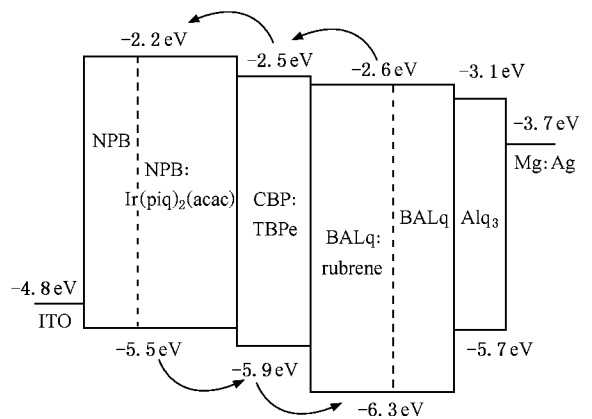


图 2 器件能级示意图

在研究该多层白光器件的整体性能前，首先测试了各相应发光层的单色器件的发光性能。对应器件结构为 ITO/NPB/CBP:TBPe(或 BALq:rubrene 或 NPB:Ir(piq)<sub>2</sub>(acac))/BALq/Alq<sub>3</sub>/Mg:Ag。蓝、绿、红各单发光层器件在 18 V 工作电压下的亮度、色度和光谱峰值如表 1。

表 1 各单色器件亮度、色坐标及发射峰

单色发光器件结构	掺杂质量百分比/%	18 V 下亮度/( cd/m <sup>2</sup> )	器件色坐标	光谱峰值/nm
ITO/NPB/CBP :TBPe/BAlq/Alq/Mg :Ag	3.0	4018	( 0.156 0.241 )	464
ITO/NPB/BAlq :rubrene/BAlq/Alq/Mg :Ag	0.5	7102	( 0.506 0.491 )	560
ITO/NPB/NPB :I( piq ) <sub>2</sub> ( acac )/BAlq/Alq/Mg :Ag	2.0	10220	( 0.639 0.319 )	624

由表看出,各单层器件均对应较高的亮度,特别是红色磷光染料.蓝、红单色器件出射光对应较高色纯度,掺杂 rubrene 的器件色坐标位于橙色光的位置,但其发射峰为 560 nm(黄绿色),因此将其引入我们的白光器件,作为绿光掺杂剂.

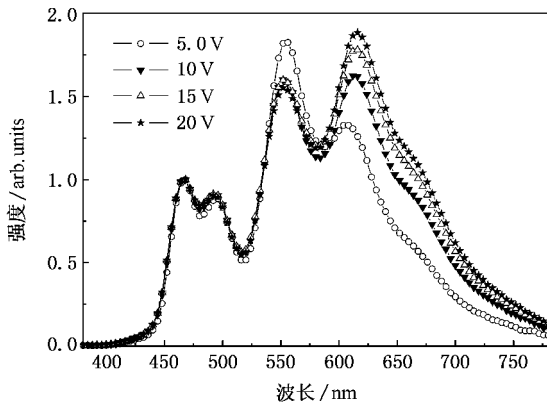


图 3 器件在不同电压下归一化电致发光光谱

将以上各发光层组合成如图 1 结构的多发光层器件, TBPe, rubrene 和 I( piq )<sub>2</sub>( acac )染料掺杂的质量百分比浓度分别为 3.0 wt%、0.5 wt% 和 2.0 wt% 时得到出射白光. 图 3 为该白光器件在不同电压下的归一化电致发光光谱图. 光谱主要由 464 nm(蓝)、552 nm(绿)和 620 nm(红)三个发射峰组成,分别来自 TBPe, rubrene 和 I( piq )<sub>2</sub>( acac )的发光. 其中 rubrene 和 I( piq )<sub>2</sub>( acac )的光谱峰值与单色器件相比,有轻微的蓝移,这可能是由于三个发射峰同时出现,相互之间的叠加引起. 从图中还可以看出,低驱动电压下(5.0 V)绿色峰最高,随着电压升高,红色发射峰的高度与蓝色、绿色峰相比增加更快些. 这主要是由于复合界面的位移引起的. 由器件的能级图(图 2)可以看出:从阳极端起按红、蓝、绿发光层的顺序排列. 由报道知<sup>[10]</sup>,通常的有机主体材料中电子的迁移率小于空穴迁移率,因此在低电压下,复合区域主要发生在与阴极靠近的绿色发光层. 随着电压升高,更多的电子到达红色发光层与空穴复合发光,使得红光的强度随电压升高增加更快一些.

该白光器件在 4.5 V 启亮,亮度在 20 V 工作电

压下高达 16260 cd/m<sup>2</sup>. 色坐标从 5.0 V 下的(0.396, 0.432)改变到 20 V 下的(0.411, 0.414),但在整个工作电压范围内,色坐标始终位于白光色域区内. 由于其发射光谱主要由蓝、绿、红三基色发射峰组成,与常见单或双发光层白光器件(蓝绿色与橙黄色搭配得到白光)相比,该器件更加适合与彩色滤色膜匹配,获得高色纯度的三基色光. 通过其与模拟彩色滤色膜的彩色光学玻璃滤色片(型号:蓝 QB3,绿 LB6,红 HB610)匹配,初步研究了其分光特性.

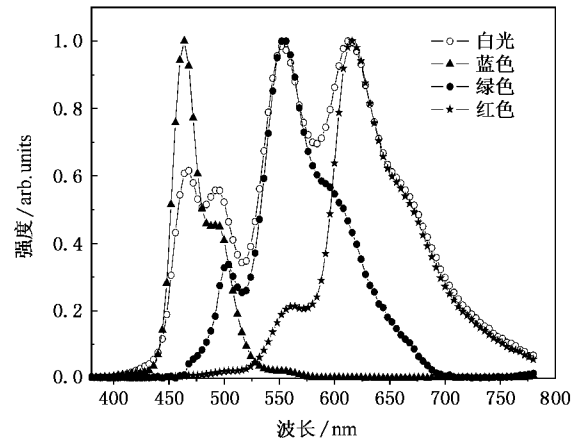


图 4 白光器件与蓝、绿、红滤色片匹配后所得光谱

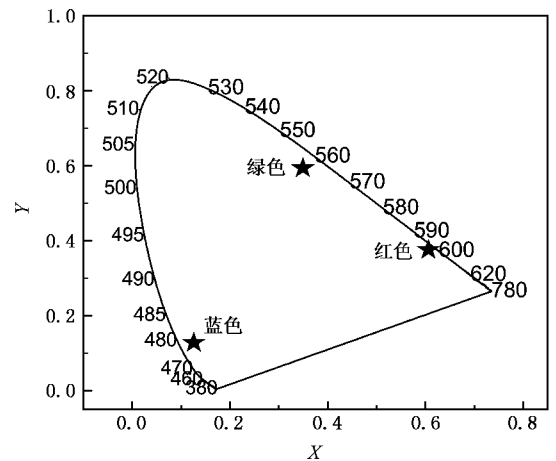


图 5 白光滤色后蓝、绿、红光对应色坐标

图 4 为该白光器件与蓝、绿、红光学玻璃滤色片匹配后透射出的三基色光的归一化光谱图. 各出射

光的峰值分别对应 464, 552 和 620 nm. 可以看出经过滤色片后透射光的峰值基本与白光背光器件的峰值相对应, 因此透射光具有较高的透射效率. 滤色后的三基色透射光对应的色坐标如图 5, 蓝色光 (0.126, 0.128) 与红色光 (0.606, 0.376) 分别对应较好的色度与较高的色纯度, 但绿色光 (0.349, 0.594) 色度偏黄. 这一方面是绿色滤色片的透射波长较宽引起, 另一方面是因为该白光器件发光光谱中黄色光成分较多. 如果将 rubrene 改为一种发光谱带较窄的绿色染料, 白光器件的色度以及经滤色片后透射出的蓝、绿、红色光的色纯度与光透射率, 都会有较大提高.

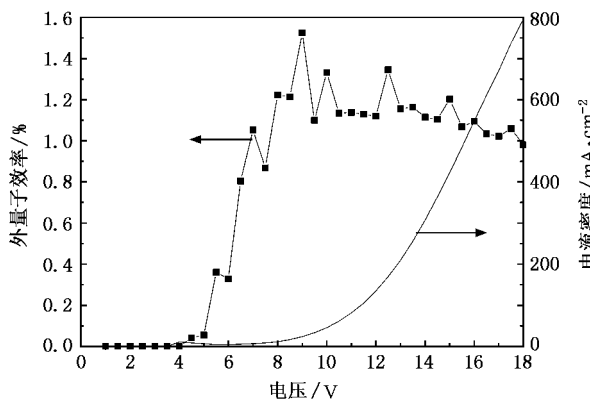


图 6 器件外量子效率-电压及电流密度-电压曲线

图 6 为该白光器件的外量子效率-电压及电流密度-电压曲线, 器件在 9 V 下具有最大外量子效率 1.5% 左右, 对应电流密度 50 mA. 驱动电压大于 9 V 时, 器件的外量子效率随着电流密度的增大出现下降趋势. 这主要是由于磷光染料三线态激子寿命长, 容易在较大电流密度下产生饱和和吸收导致效率下降<sup>[11]</sup>. 器件在 4.5 V 启亮, 与常见的有机电致发光器件相比较, 这可以通过改用电极 LiF/Al 加以改进. 器件的色稳定性也有待进一步提高.

## 4. 结 论

制备了一种多发光层的白色有机电致发光器件, 通过选用不同性能的主体材料, 调节了载流子在不同发光层间的复合平衡. 所得白光器件在 4.5 V 工作电压下启亮, 具有的最高亮度和最大外量子效率分别为 16260 cd/m<sup>2</sup> 和 1.5%. 该白光器件的电致发光光谱主要由蓝、绿、红三基色光组成, 通过与光学滤色片匹配, 初步研究了其分光特性. 研究可知, 此种类型的白光 OLED 与彩色滤色片匹配特别容易得到较高色纯度的红、绿、蓝发射光谱和高的光透射效率. 相信这种具有蓝、绿、红三发射峰的白光 OLED, 将会在 OLED 全色显示技术中得到广泛应用.

[1] Dai G Z, Li H J, Pan Y Z, Dai X Y, Xie Q 2005 *Chin. Phys.* **14** 2590  
 [2] Lei G D, Wang L D, Duan L, Qiu Y 2004 *Chin. Sci. Bull.* **49** 1954 (in Chinese) [雷钢铁、王立铎、段 炼、邱 勇 2204 科学通报 **49** 1954]  
 [3] Ou G P, Song Z, Wu Y Y, Chen X Q, Zhang F J 2006 *Chin. Phys.* **15** 1296  
 [4] Wei F X, Cao J, Zhang X B, Liu X, Jiang X Y, Zhang Z L, Zhu W Q, Xu S H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2008 (in Chinese) [委福祥、曹 进、张晓波、刘 向、蒋雪茵、张志林、朱文清、许少鸿 2006 物理学报 **55** 2008]  
 [5] Du P, Zhang X Q, Sun X B, Yao Z G, Wang Y S 2006 *Chin. Phys.* **15** 1370

[6] Wang J, Wei X Q, Rao H J, Cheng J B, Jiang Y D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1156 (in Chinese) [王 军、魏孝强、饶海波、成建波、蒋亚东 2007 物理学报 **56** 1156]  
 [7] Sun Y R, Giebink N C, Kanno H S, Ma B W, Thompson M E, Forrest S R 2006 *Nature* **440** 908  
 [8] Cheng G, Zhang Y F, Zhao Y, Lin Y Y, Ruan C Y, Liu S Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 043504  
 [9] Wu X M, Hua Y L, Luo J G, Feng X L, Li J 2002 *Chin. J. Lumin.* **23** 595 (in Chinese) [吴晓明、华玉林、罗经国、冯秀岚、李 娟 2002 发光学报 **23** 595]  
 [10] Chen C H, Meng H F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 201102  
 [11] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, Shoustikov A, Sibley S, Thompson M E, Forrest S R 1998 *Nature* **395** 151

# Fabrication of a new organic multilayer phosphorescent white-light-emitting device and evaluation of its characteristics<sup>\*</sup>

Zhang Guo-Hui Hua Yu-Lin<sup>†</sup> Wu Xiao-Ming Yin Shou-Gen

Niu Xia Hui Juan-Li Wang Yu Zhang Li-Juan

(*Institute of Material Physics, Tianjin University of Technology, Tianjin Key*

*Laboratory of Photoelectric Materials and Device, Tianjin 300384, China*)

(Received 27 December 2006; revised manuscript received 3 February 2007)

## Abstract

A novel organic phosphorescent white-light-emitting device (WOLED) with configuration of ITO/NPB/NPB :Ir(ppy)<sub>3</sub>(acac) CBP :TBPc /BALq :rubrene/BALq/Alq<sub>3</sub>/Mg :Ag is fabricated successfully, in which the phosphorescent dye (Ir(ppy)<sub>3</sub>(acac)) doped into NPB (hole transport material), fluorescent dye (TBPc) doped into CBP (ambipolar conductivity material) and another fluorescent dye (rubrene) doped into BALq (electron transport material) work as the red, blue and green emitting layer, respectively. The emitting layers are sandwiched between the undoped NPB and BALq layers. The charge distribution has been balanced for the introduction of heterojunctions between the different emitting layers, which results in a high fabrication reproducibility of the device. White emission is obtained by tuning the thickness and doping proportions of each layer. The device turns on at the driving voltage of 4.5 V. It shows a maximum external quantum efficiency and brightness of 1.5% and 16260 cd/m<sup>2</sup>, respectively. The Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) coordinates varies from (0.396, 0.432) at 5 V to (0.411, 0.414) at 20 V. The emission spectra of the device mainly consist of blue (464 nm), green (552 nm) and red (620 nm) emissions peaks, which are particular suitable to be combined with color filters to obtain the three primary colors and further achieve full color displays.

**Keywords** : electroluminescent, phosphorescent dye, heterojunction, white light

**PACC** : 7280L, 7860F

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60576038), and the Royal Society (RS) via an International Joint Project between NSFC and RS, Tianjin Municipal Commission of Science and Technology (Grant No. 06TXTJJC14603) and Tianjin Key Discipline of Material Physics and Chemistry.

<sup>†</sup> E-mail : yulinhua@tjut.edu.cn