

不同主体双发光层白色有机电致 发光器件的性能研究*

吴晓明 华玉林[†] 印寿根 张国辉 惠娟利 张丽娟 王宇

(天津理工大学材料物理研究所, 天津 300384)

(天津市光电显示材料与器件重点实验室, 天津 300384)

(显示材料与光电器件教育部重点实验室, 天津 300384)

(2007 年 6 月 18 日收到, 2007 年 7 月 10 日收到修改稿)

制备了结构为 ITO/NPB/CBP:TBP_e:rubrene/BAlq:Ir(piq)₂(acac)/BAlq/Alq₃/Mg:Ag 的白色磷光有机电致发光器件. 利用两种不同的主体材料, 即用双载流子传输型主体材料 CBP 掺杂荧光染料 TBP_e 及 rubrene 作为蓝光和橙黄光发光层; 用电子传输型主体材料 BAlq 掺杂磷光染料 Ir(piq)₂(acac) 作为红色发光层. 以上双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. 讨论了如何控制染料的掺杂浓度, 来得到高亮度的纯白光发射, 以及如何利用各主体间的异质结, 来平衡载流子在各发光层的分布, 从而使白光器件获得较高的色稳定性. 制备的纯白光器件在 4.2 V 电压下启亮, 在 8.5 V 下获得的最大外量子效率为 1.5%, 13 V 下获得的色坐标为 (0.334, 0.339), 在 17 V 下的发光亮度为 15000 cd/m². 当驱动电压从 10 V 升高到 15 V 时, 器件色坐标由 (0.368, 0.389) 改变为 (0.314, 0.327). 由于该白光器件拥有较高的色纯度和较好的色稳定性, 其更加适合作为液晶显示的背光源或与彩色滤色膜匹配进而获得全色显示.

关键词: 有机电致发光, 磷光染料, 掺杂, 白光

PACC: 7280L, 7860F

1. 引言

有机电致发光器件 (OLED) 以其固体平板化、主动式发光、亮度高、视角宽及响应速度快等优点在显示和照明等领域有重要的应用价值. 自 1994 年 Kido 等人^[1]报道了白色有机电致发光器件 (WOLED) 以来, 其自身的优势和广泛的应用前景引起了人们越来越多的关注. 如, WOLED 有望取代目前的荧光灯管和各种灯泡等光源, 实现真正的固态面光源照明. 同时也可以作为商品化程度很高的液晶显示器 (LCD) 的背光源, 并能在轻、薄、大面积、高亮度、低压驱动等物理特性上满足背光源的要求并与半导体集成电路相匹配, 进而大幅提高 LCD 的显示画质; 另外, 由于白光本身包含整个可见区的红、绿、蓝三基色光, 将 WOLED 与彩色滤色膜技术相结合, 有望得到制作方法简便、成本低廉的全彩色显示器件.

近年来, 国内外许多单位已在 WOLED 的基础研究及产业化应用等方面做出了深入的研究^[2-5], 目前制备白光器件主要有以下几种方式: 1) 选择一种其发射光谱能覆盖整个三基色光范围的发光材料作为单一发光层, 即可得到发白光 OLED. 此方法从理论上讲可以得到结构简单、制作方便的器件, 但很难对各基色发射光强度进行严格调控并相互匹配而得到纯度较好的白光, 实际上此种材料的合成也是非常困难的. 2) 采用双层或多层结构^[6], 将红、绿或蓝等基色材料作为发光层堆积到一起, 将各自发出的光叠加而形成白光. 此结构器件的制备工艺相对简单, 器件具有较高的亮度和效率, 但其色度会随外加电压的改变而产生变化. 3) 采用染料掺杂聚合物的方法^[7] 将红、绿、蓝三基色荧光染料掺杂到宽带隙半导体聚合物基质中, 在外加电场的作用下, 激子跃迁辐射分别产生三基色光子, 混色形成白光. 制备此结构器件的方法最为简单, 并可方便地调节各掺

* 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: 06TJJC14603)和天津市“材料物理与化学”重点学科资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: yulinhua@tjut.edu.cn

杂染料的浓度比例,但此种器件的发光均匀性一般,难以实现大面积显示。4)利用蓝色 OLED 器件所发出的蓝光激发转换材料获得长波发射进而混色形成白光,此结构器件的亮度、效率、色稳定性等发光特性均不高。

本文选择第二种较为可行的方法制备了含蓝光染料 TBPe、橙光染料 rubrene 以及红光染料 Ir(piq)₂(acac) 的掺杂型白光器件,测试了此器件的发光性能并对其进行了机理分析,确定了不同发光层内如何合理调节磷光染料与荧光染料的最佳掺杂浓度从而实现纯白光发射;另一方面,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,主体界面间形成的势垒可有效地调制载流子的传输,平衡了载流子在不同发光层间的分布,保证了白光器件的色稳定性。最终制备的白光器件在背光源及全色显示等领域有值得进一步探索的应用价值。

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 40Ω)上。蒸镀过程中,系统真空度保持在 $< 2 \times 10^{-4}$ Pa,蒸发设备为 Edwards Auto 500 Thermal Evaporation Coating System enclosed within the M. Braun Glove Box 20G,各层膜厚由 FTM-V 型膜厚检测仪监控。器件的电致发光(EL)光谱、亮度及色度通过美国 Photo Research PR-650 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。

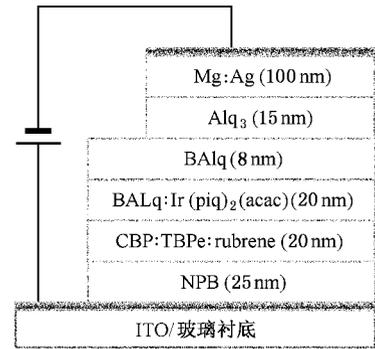


图 1 器件结构示意图

3. 结果与讨论

在双层及多层结构的器件中,各功能层的膜厚及染料的掺杂浓度均会影响到白光器件的发光性能。考虑到实验结构的可比性,实验中各功能层的膜厚均被优化于图 1 中所示的厚度值。根据蓝光(TBPe)、橙黄光 rubrene 及红光(Ir(piq)₂(acac))染料在主体材料中的掺杂浓度分别确定了三种不同混合比例(按质量百分比)的实验方案:a./CBP 3%TBPe:1% rubrene/BALq:5% Ir(piq)₂(acac);b./CBP:3%TBPe:0.6% rubrene/BALq:3% Ir(piq)₂(acac);c./CBP 3%TBPe:0.3% rubrene/BALq:3% Ir(piq)₂(acac)。各器件的亮度、效率、最佳色坐标值如表 1 所示。

表 1 三种器件的启亮电压、亮度、效率及最佳色坐标

器件编号	启亮电压/V	17 V 电压下亮度/cd·m ⁻²	最佳色坐标	最大外量子效率/%
a	4.2	22000	(0.436, 0.371)	2.4
b	4.2	17400	(0.406, 0.395)	1.8
c	4.2	15000	(0.334, 0.339)	1.5

通过多次实验,TBPe 的掺杂浓度控制在 1%—5% 之间时对于白光器件的色度影响不大,考虑到器件的发光亮度及效率等,将其掺杂比优化于 3%,这与文献 8 报道相一致。三种不同掺杂浓度的器件,其启亮电压均在 4.2 V 左右,且电致发光光谱均由蓝色 TBPe(464 nm)、橙色 rubrene(552 nm)和红色 Ir(piq)₂(acac)(620 nm)三基色发射峰组成(见图 2)。

对于器件 a,在两种不同的主体材料中分别掺杂了浓度相对较高的 rubrene(1%)和 Ir(piq)₂(acac)

(5%),从表 1、图 3 和图 4 中不难看出,此时器件也具有相对较高的发光亮度(17 V 下 22000 cd/m²)及最大外量子效率(2.4%),可以认为磷光染料在相对较高浓度掺杂时,确实有助于提高器件的亮度与效率。但正是由于长波染料的掺杂浓度较高,从而导致其最佳色坐标(0.436, 0.371)偏离了白色等能点(0.333, 0.333)(见图 5),从图 2 中也可以看出,620 nm 处的发射峰强度要远高于 464 nm 处的发射峰强度。

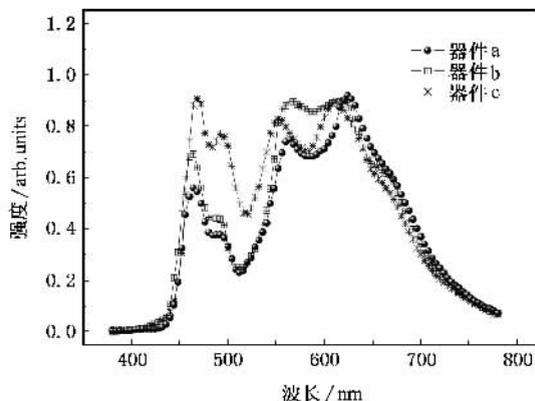


图 2 三种器件在 15V 下归一化的电致发光光谱

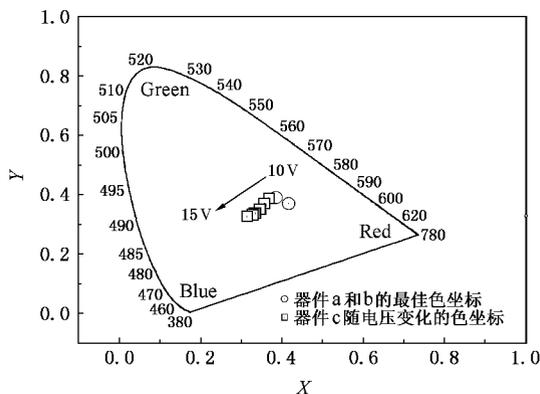


图 5 三种器件的色坐标

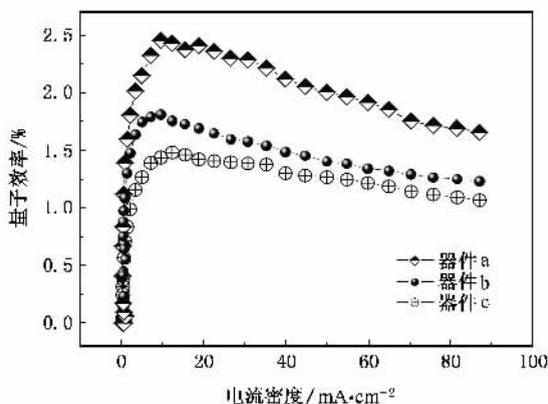


图 3 三种器件的亮度-电流密度曲线

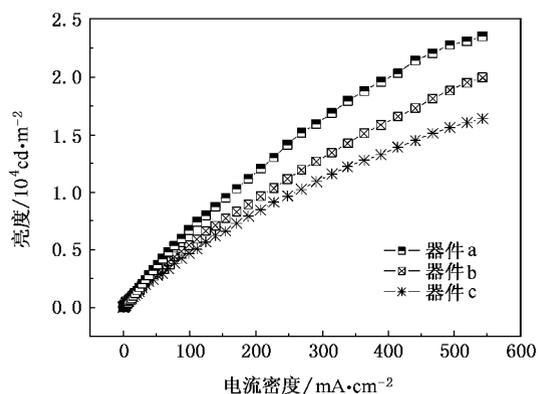


图 4 三种器件的量子效率-电流密度曲线

为了获得色度较好的白光器件,制备了器件 b,随着 rubrene(0.6%)和 Ir(piq)₂(acac)(3%)掺杂浓度的降低,器件的亮度与效率有所下降,而器件的色度较器件 a 有所改善,但仍不够理想.从器件的电致发光光谱中也可以看出,虽然 rubrene 掺杂浓度几乎降低了一半,但其发射峰强度与 Ir(piq)₂(acac)的发射

峰强度几乎持平,且仍高于 TBPe 的发射峰强度.认为是由于荧光染料 rubrene 的掺杂浓度对于器件的色度调节比较敏感,从 Förster 能量传输的角度分析^[9],发光层(CBP:TBPe:rubrene)中存在两种不同的能量传输途径均可导致 rubrene 的荧光发射:



不单是主客体之间存在一定的能量传输(1),而且 TBPe 的发射谱(464 和 490 nm)与 rubrene 的吸收谱(460, 490 和 534 nm)之间有很大的交叠成分,这将意味着处于激发态的¹TBPe* 跃迁辐射产生的光能量会被 rubrene 分子所吸收并辐射出 rubrene 的特征荧光,从而形成另一种途径的能量传输(2).结合两种途径的能量传输,不难看出当 rubrene 的掺杂浓度较低时仍能够产生强烈的荧光.

为了能够很好地平衡蓝光与橙红光的发射强度而实现纯白光发射,进一步降低了 rubrene 的掺杂浓度并制备了器件 c.从表 1、图 3 和图 4 中可以看出,该器件的发光亮度及效率虽不及器件 a 和器件 b,但其最佳色坐标(0.334, 0.339)几乎与白色等能点相重合,可以看出白光器件 c 具有很高的色纯度.这是由于 rubrene 的掺杂浓度低到一定程度的时候,¹CBP*, ¹TBPe* 与 rubrene 之间的不完全能量传输将导致较弱的 rubrene 荧光发射,而使得蓝光与橙红光能够很好地匹配,最终实现了纯白光发射,但这也导致了器件的发光亮度与效率的相对降低.

另一方面,在制备纯白光器件的同时也考虑了器件的色稳定性,为此我们将不同的染料掺杂到不同的主体中,其器件发光层结构为 CBP:TBPe:rubrene/BAIq:Ir(piq)₂(acac).相比于本实验组以前的工作(同主体染料掺杂型器件)/CBP:TBPe:

rubrene/CBP $\text{I}(\text{piq})_2(\text{acac})$,不同主体染料掺杂型器件具有更好的色稳定性.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邻近的 CBP 发光层中);另一方面,发光层间的异质结调节了载流子的传输与分布(在驱动电压一定的变化范围内),有效控制了激子在各发光层间的复合平衡.与各发光层选用同种主体材料的器件相比,该器件更容易达到蓝、绿、红各基色间的发光平衡,进而实现稳定的白光发射(见图 5 所示).

4. 结 论

利用不同的主体材料 CBP 和 BALq,分别掺杂蓝

色 TBPe、橙色 rubrene 及红色 $\text{I}(\text{piq})_2(\text{acac})$ 染料制备了一种双发光层的白色磷光有机电致发光器件.由于发光层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.通过控制各种染料的掺杂浓度,实现了高亮度、稳定的纯白光发射.该器件在 4.2 V 电压下启亮,在 8.5 V 下获得的最大外量子效率为 1.5%,13 V 下获得的色标为(0.334, 0.339),在 17 V 下的发光亮度为 15000 cd/m^2 .当驱动电压从 10 V 升高到 15 V 时,器件色坐标由(0.368, 0.389)改变为(0.314, 0.327).此种类型的白光器件对于有机电致发光技术在 LCD 背光源及 OLED 全色显示方面的应用探索将起到促进作用.

-
- [1] Kido J, Hongawa K, Okuyama K 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 815
- [2] Shen Z L, Burrows P E, Bulović V, Forrest S R, Thompson M E 1997 *Science* **276** 2009
- [3] Müller C D, Falcou A, Reckefuss N, Rojahn M, Wiederhim V, Rudati P, Frohne H, Nuyken O, Becker H, Meerholz K 2003 *Nature* **421** 829
- [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] Tian R Y, Yang R Q, Peng J B, Cao Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2409 (in Chinese) [田仁玉、阳仁强、彭俊彪、曹镛 2007 物理学报 **56** 2409]
- [6] Attar H A, Monkman A P, Tavasli M, Bettington S, Bryce M R 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 121101
- [7] Cheng G, Zhang Y F, Zhao Y, Lin Y Y, Ruan C Y, Liu S Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 043504
- [8] Mi B X, Gao Z Q, Lee C S, Lee S T 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 4055
- [9] Li G, Shinar J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 5359

Properties of white organic electroluminescent device with double light-emitting layers based upon different hosts^{*}

Wu Xiao-Ming Hua Yu-Lin[†] Yin Shou-Gen Zhang Guo-Hui Hui Juan-Li Zhang Li-Juan Wang Yu

(*Institute of Material Physics, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China*)

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

(*Key Laboratory of Display Materials and Photoelectric Devices, Ministry of Education, Tianjin 300384, China*)

(Received 18 June 2007 ; revised manuscript received 10 July 2007)

Abstract

A novel phosphorescent white organic light-emitting device (WOLED) with configuration of ITO/NPB/CBP:TBPe:rubrene/BALq:Ir(ppy)₃(acac)/BALq/Alq₃/Mg:Ag was fabricated successfully, where the phosphorescent dye Ir(ppy)₃(acac) was doped into BALq (electron transport material) as the red emitting layer, and fluorescent dye TBPe and together with rubrene was doped into CBP (ambipolar conductivity material) as the blue and orange emitting layer, respectively. The emitting layers were sandwiched between the undoped NPB and BALq layers. We also discussed how to achieve the bright pure white light with high stability through optimizing the doping concentration of each dopant and employing the balanced charges distribution for the introduction of the heterojunctions between the different hosts in detail. This device turns on at the driving voltage of 4.2 V. It presents a maximum external quantum efficiency and brightness of 1.5% and 15000 cd/m², respectively. The Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) coordinates varies from (0.368, 0.389) at 10 V to (0.314, 0.327) at 15 V, and the best point is located at (0.334, 0.339) at 13 V. With the good EL performance, this kind of WOLED are particular suited for working as the backlight in LCD in combination with color filters to achieve the full color display.

Keywords : organic light-emitting device, phosphorescent dye, doping, white light

PACC : 7280L, 7860F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (NSFC) (Grant No. 60576038), 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.

[†] Corresponding author. E-mail: yulinhua@tjut.edu.cn