

# 同时掺杂磷光和荧光染料的白色有机电致发光器件性能研究\*

张丽娟 华玉林<sup>†</sup> 吴晓明 张国辉 王 宇 印寿根

(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 7 月 2 日收到,2007 年 7 月 24 日收到修改稿)

以磷光染料 Ir(piq)<sub>2</sub>(acac) 作为发光掺杂剂,掺入空穴传输性主体材料 NPB 中得到红色发光层,荧光材料 TBP 掺入到主体 CBP 中作为蓝色发光层,制备了结构为 ITO/NPB/NPB:Ir(piq)<sub>2</sub>(acac)/CBP/CBP:TBP/BCP/ALq/Mg:Ag 的双发光层白色有机电致发光器件.其中 ALq<sub>3</sub>、未掺杂的 NPB 和 CBP 及 BCP 层分别作为电子传输层、空穴传输层和激子阻挡层.实验中通过调节发光层厚度及 Ir(piq)<sub>2</sub>(acac)、TBP 的掺杂浓度,可以得到性能良好的白光器件.15 V 时器件色坐标为(0.33,0.30),启亮电压 4.8 V,器件最大外量子效率和亮度分别为 1.24% 和 7500 cd/m<sup>2</sup>.

关键词 磷光,激子阻挡层,有机电致发光

PACC 7860F,7280L

## 1. 引 言

有机电致发光器件(OLED)以其亮度高、视角宽、主动发光、功耗低及发光颜色丰富等优点引起了人们的广泛关注,随着 OLED 在全色显示方面的蓬勃发展,WOLED 的研究也越来越受到人们的关注.同单色或彩色光的 OLED 研究相比,WOLED 的研究同样具有重要价值.为满足诸如固态照明及彩色显示器背光源的要求,必须开发高效率、高亮度的白光有机电致发光器件<sup>[1-3]</sup>.自从 1994 年 Kido 等人报道了 WOLED 以来,在过去十多年的发展中,WOLED 的性能在各方面都得到了很大的提高.然而在以往的器件制备中大多采用荧光发光材料,而荧光发光材料中最多只有 25% 的激子(单线态)参与发光,从而限制了整个器件效率的提高<sup>[4,5]</sup>.为了突破这一限制,通常引入单线态和三线态均参与发光的磷光材料,可以大大提高 WOLED 的效率<sup>[6]</sup>.同时由于有机分子的磷光现象在室温下较为罕见而且材料的价格比较昂贵,而相比之下荧光材料的应用却比较普遍,

所以在适当使用磷光材料的同时,部分地选用荧光材料成为一种可行的方案,其可行性也有文献证明<sup>[7]</sup>.当选择适当的磷光材料和荧光材料分别掺杂在不同主体材料中构成双发光层器件时,激子的单线态能量和三线态能量由于磷光染料的引入可以得到充分地利用,从而使白光器件的亮度和效率有了很大程度地提高,突破了仅利用荧光发光材料时器件的量子效率最高为 25% 的限制.

大多数白光器件的原理都为基于利用多种基色的发光经混色后得到白光,本文所描述的工作是将磷光染料和荧光染料分别掺杂在不同的主体材料中作为红色发光层和蓝色发光层,依据它们能充分利用三线态和单线态能量的特性得到性能良好的白色发光器件.

## 2. 实 验

实验中将 2,5,8,11-tetra-tertbutylperylene(TBPe) 和 bis(1-(phenyl)isoquinoline)iridium(III)acetylanetonate(Ir(piq)<sub>2</sub>(acac))分别掺杂在 4,4'-N,

\* 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与英国皇家学会联合资助),天津市“材料物理与化学”重点学科和天津市科委重点项目(批准号 06TXXJC14603)资助的课题.

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

$N,N'$ -dicarbazole-biphenyl (CBP) 和 ( $N,N'$ -biphenyl- $N,N'$ -bis(1-naphthyl)(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine) (NPB) 主体中, TBPe 和  $Ir(piq)_2(acac)$  分别作为蓝光和红光染料掺杂剂.  $tris(8\text{-quinolinolato})aluminum$  ( $Alq_3$ ) 未掺杂的 NPB 和 CBP 及 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) 分别作为电子传输层、空穴传输层和载流子阻挡层,  $Mg:Ag$  作为金属阴极. 器件结构及所用有机材料分子结构如图 1 所示.

各有机层及金属阴极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 ( $50 \Omega/\square$ ) 上. 蒸镀速率和膜厚由 FTM-V 型膜厚检测仪监控, 蒸发

设备为德国进口 (Edwards Auto-500 & M. Braun 20G) 内附多源蒸发真空镀膜机的手套箱一套 (可在氮气保护下对器件进行封装). 蒸镀过程中系统真空度维持在  $2 \times 10^{-4}$  Pa 以下, 发光层及  $Mg:Ag$  阴极采用双源共蒸的方法蒸镀. 成膜速率控制在 0.1—0.2 nm/s. 器件有效发光面积为  $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ . 器件的电致发光 (EL) 光谱、亮度及色度通过美国 PR650 光谱扫描色度计测量, 电流-电压特性和量子效率由 Keithley2400 电源及 Keithley485 微电流计组成的量子效率测试系统测量, 所有测试均在室温常压下进行.

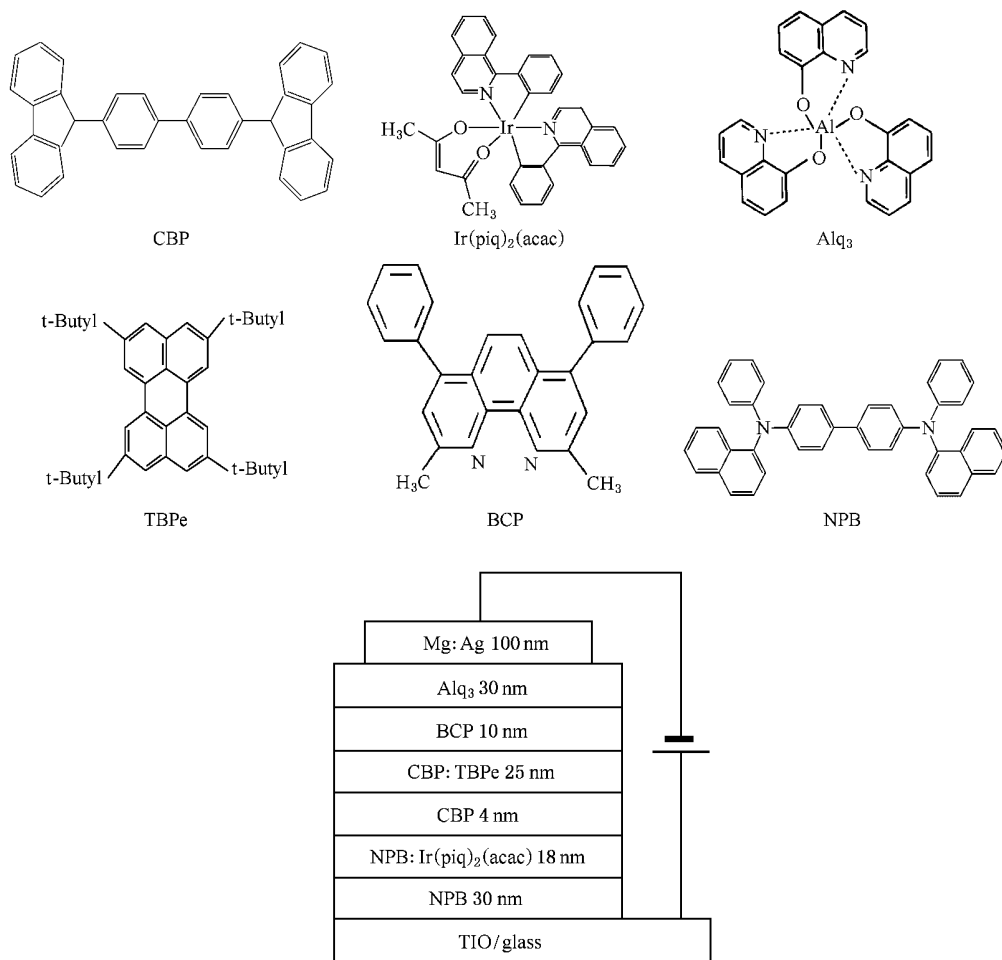


图 1 所用有机材料的分子结构和器件结构

### 3. 结果和分析

效率、亮度、色坐标是白光器件的主要性能参数, 在本器件中影响这些参数的主要因素有红色磷光染料掺杂剂:  $Ir(piq)_2(acac)$  的浓度和是否加入

CBP 载流子阻挡层等; 下面讨论这些因素的影响, 从而确定最佳的器件结构和性能.

#### 3.1. 器件发光层中红色磷光染料 $Ir(piq)_2(acac)$ 掺杂剂浓度的影响

我们这里所用的蓝光材料 TBPe 是一种新型高

效的荧光掺杂染料,它是一种有机小分子材料,经实验<sup>[8]</sup>得知当 TBPc 的质量掺杂浓度为 5%,发光层厚度为 25 nm 时器件的性能最佳.下面就在该种条件的基础上,在红色发光层厚度为 18 nm,载流子阻挡层厚度为 4 nm 的情况下,考察红色磷光染料 Ir(piq)<sub>2</sub>(acac) 的掺杂浓度对器件的影响.含有不同 Ir(piq)<sub>2</sub>(acac) 质量掺杂浓度(1%, 5%, 9%)的器件的 EL 谱如图 2 所示,这些光谱均覆盖了从 400 nm 到 750 nm 的波长范围,其中有两个比较明显的主发光峰分别在 464 nm 和 628 nm,前者来自于 TBPc 的发光,后者来自 Ir(piq)<sub>2</sub>(acac) 的发光.NPB 在此分别作掺杂母体和空穴传输材料,由于其禁带宽度比较宽,所以不容易被激发,而且 NPB 的发射峰和 Ir(piq)<sub>2</sub>(acac) 的吸收峰有很好的重叠,因此 NPB 被激发出来的能量充分传递给了 Ir(piq)<sub>2</sub>(acac).从表 1 可以看出 Ir(piq)<sub>2</sub>(acac) 染料掺杂浓度的变化明显地影响器件的各项发光性能.当 Ir(piq)<sub>2</sub>(acac) 的掺杂浓度为 1% 时,由于比例过小不能充分激发和利用主体材料的能量致使红色发光峰强度太弱,相应的器件色坐标为 (0.29 0.22),其相对于蓝光的发射,

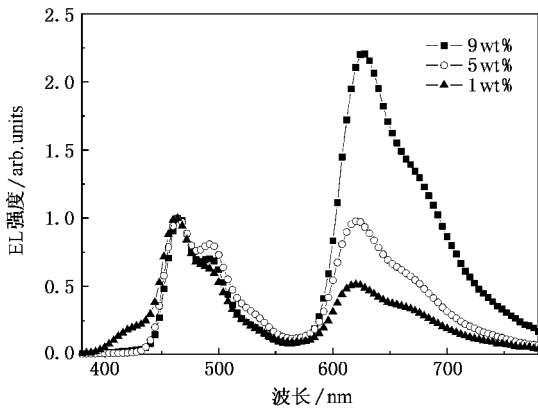


图 2 不同磷光染料 Ir(piq)<sub>2</sub>(acac) 质量掺杂浓度下器件的电致发光光谱图

表 1 器件在不同 Ir(piq)<sub>2</sub>(acac) 的掺杂浓度下发光性能的对比

掺杂浓度/%	电压/V	色坐标	亮度/cd·m <sup>-2</sup>	外量子效率/%
1	9	(0.16 0.20)	3000	0.62
5	9	(0.30 0.29)	4600	1.24
9	9	(0.36 0.28)	4200	0.56

从而直接导致器件发光效率和稳定性的下降.当掺杂浓度为 9% 时,又会使红色发光峰太强而导致色坐标远离白光区,同时由于比例过高使器件容易产生浓度淬灭现象,而降低发光效率和寿命.当掺杂浓

度为 5% 时,红色和蓝色发光峰强度相当,器件色坐标为 (0.33 0.30),相当接近于白色等能点 (0.33 0.33),发光亮度和效率也有了提高,此时性能和效果最佳.

### 3.2. 载流子阻挡层 CBP

CBP 是一种常用于 OLED 的激子阻挡层材料,具有调节器件发光层之间激子分布的作用,从而可以得到色稳定性较好的白光器件.为了进一步证明 CBP 在我们所作器件中的作用我们以相同的条件制作了以下两种器件结构:ITO/NPB/NPB:Ir(piq)<sub>2</sub>(acac)/CBP/CBP:TBPc/BCP/ALq/Mg:Ag(1);ITO/NPB/NPB:Ir(piq)<sub>2</sub>(acac)/CBP:TBPc/BCP/ALq/Mg:Ag(2).

图 3(a) 和 (b) 分别表示 5% Ir(piq)<sub>2</sub>(acac) 的最佳掺杂比下,器件(1)和(2)在不同电压下的电致发光光谱和色坐标.从图 3(a) 可以看出白光是由 TBPc 在 464 nm 的发光与 Ir(piq)<sub>2</sub>(acac) 在 624 nm 的发光混合而成.器件在 15 V 时达到亮度为 7500 cd/m<sup>2</sup>,最佳色坐标为 (0.33 0.30),已经位于 CIE 坐标的白色等能区之内.从表 2 中可以看出电压变化对器件(2)的色坐标影响很大,从 8 V 到 16 V 时,色坐标从 (0.19 0.20) 变化到 (0.36 0.28).分析其原因为:一般来说电子的迁移率要小于空穴的迁移率,因此在低电压下,复合区域主要发生在与阴极靠近的蓝色发光层.随着电压升高,使更多的电子可迁移到达离阴极稍远的红色发光层与空穴复合并发光,使得红光的强度随电压升高增加的速率比蓝光更快一些,导致色坐标产生较大的变化,这与文献报道相符<sup>[4]</sup>.而器件(1)中两发光层间多了一层 CBP,使器件色坐标随电压的变化基本保持稳定的原因包括两个方面,原因之一为激子在 CBP 主体中形成单线态和三线态,单线态激子通过 Forster 能量转移传给蓝色荧光染料客体 TBPc.非辐射三线态激子能量既不能通过 Forster 能量转移,又由于是低浓度掺杂也不能通过 Dexter 能量转移有效地传给荧光染料.而三线态激子的传播距离较大接近 100 nm,文献报道当 CBP 做主体时三线态传播距离为 46 nm 左右<sup>[4]</sup>,所以当在器件两发光层之间插入一层未掺杂的 CBP 时,只要它的厚度大于 Forster 能量转移的半径 (3 nm) 而小于三线态的传播距离时,就可以将单线态能量全部限制在蓝色发光层中,使荧光染料得到充分利用,并且可以将部分三线态能量传播到达红色发光层从而激发磷光染料发光.另一方面的原因在于 CBP 是一种

有效的载流子阻挡层材料,它在两发光层之间可以阻挡部分空穴,从而使电子和空穴的注入更好地平衡并将它们有效地限制在两发光层中产生复合发光,进而改善了器件性能并使器件色坐标随电压的变化基本保持稳定且位于白场范围内(如图 3(b)所示).

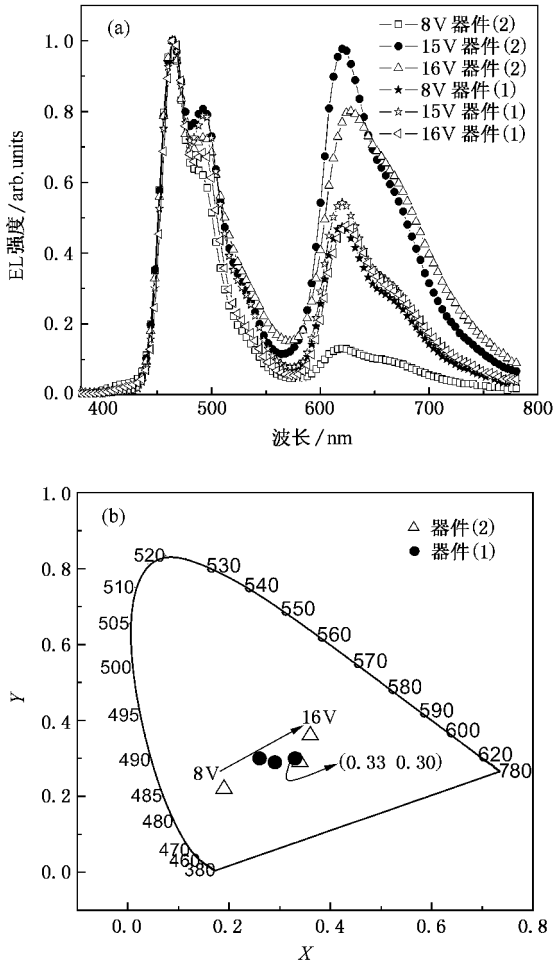


图 3 (a)不同电压下器件(1)和(2)的电致发光光谱 (b)不同电压下器件(1)和(2)的色坐标

表 2 不同电压下器件(1)和(2)的色坐标

电压/V	器件(1)的色坐标	器件(2)的色坐标
8	(0.29 0.30)	(0.19 0.20)
15	(0.33 0.30)	(0.34 0.29)
16	(0.32 0.29)	(0.36 0.28)

### 3.3. 器件发光性能的测试

图 4 为器件在最佳掺杂比例和最佳结构下的电流密度-电压曲线.可以看出,器件的启亮电压很低,大约在 4—5 V,而且具有显著的二级管整流特性.

图 5 为器件在最佳掺杂比例和最佳结构下的量

子效率-电流密度曲线.在电流密度为  $0.06 \text{ A/cm}^2$  时,器件的外量子效率达到最大值为 1.24%.

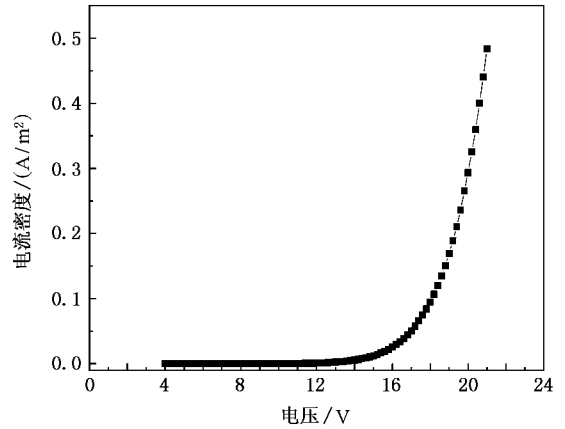


图 4 器件的电流密度-电压曲线

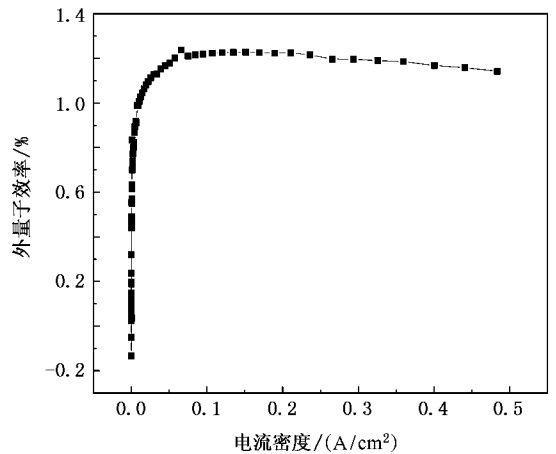


图 5 器件的外量子效率-电流密度曲线

## 4. 结 论

同时使用磷光染料和荧光染料作为发光层中的掺杂剂可以充分利用三线态和单线态能量,使有机电致发光器件的效率和亮度有明显地提高,得到了起亮电压很低(4—5 V),在 15 V 下亮度为  $7500 \text{ cd/m}^2$ ,最佳色坐标为(0.33, 0.30),外量子效率达到 1.24%的白光器件.在器件中红色磷光染料 Ir(piq)<sub>2</sub>(acac)掺杂剂的浓度、有无激子阻挡层 CBP 等都影响到整个器件的效率、亮度和色坐标,通过调节这些参数可以得到比较理想的白光发射.在实验中,我们确定了当 Ir(piq)<sub>2</sub>(acac)质量掺杂浓度为 5% 以及激子阻挡层 CBP 厚度为 4 nm 时,可得到色坐标基本上接近白色等能点(0.33, 0.33)的 WOLED 器件.

- [ 1 ] Tang C W ,Van Slyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [ 2 ] Xu Y H ,Peng J B ,Jiang J X ,Xu W ,Yang W ,Cao Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 193502
- [ 3 ] 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 ]
- [ 4 ] Sun Y R ,Giebink N C ,Kanno H ,Ma B ,Thompson M E ,Forrest S R 2006 *Nature* **440** 908
- [ 5 ] Cheng G ,Zhang Y F ,Liu S Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 43504
- [ 6 ] Baldo M A ,O'Brien D F ,You Y ,Shoustikov A ,Sibley S ,Thompson M E ,Forrest S R 1998 *Nature* **395** 151
- [ 7 ] Qin D S ,Tao Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 113507
- [ 8 ] Niu X ,Hua Y L ,Wu K W ,Zhu F J ,Wu X M ,Yin S G ,Deng J C ,Liu S 2006 *Chin. J. Lumin.* **27** 539 ( in Chinese ) [ 牛霞、华玉林、吴空悟、朱飞剑、吴小明、印寿根、邓家春、刘嵩 2006 *发光学报* **27** 539 ]

## A novel white organic electroluminescent device with both phosphorescent and fluorescent dopants \*

Zhang Li-Juan Hua Yu-Lin<sup>†</sup> Wu Xiao-Ming Zhang Guo-Hui Wang Yu Yin Shou-Gen  
 ( Institute of Material Physics ,Tianjin University of Technology ,Tianjin 300384 ,China )  
 ( Tianjin Key laboratory of Photoelectric display Materials and Devices ,Tianjin 300384 ,China )  
 ( Key Laboratory of Display Materials and Photoelectric Devices , Ministry of Education , Tianjin 300384 ,China )  
 ( Received 2 July 2007 ; revised manuscript received 24 July 2007 )

### Abstract

A double-layer white organic electroluminescent device was fabricated by using hole transporting material NPB doped with phosphorescent dye Ir(ppy)<sub>3</sub>(acac) as red emitting layer and CBP doped with fluorescent dye TBPe as blue emitting layer. The configuration of this device was ITO/NPB/NPB:Ir(ppy)<sub>3</sub>(acac)/CBP/CBP:TBPe/BCP/Alq<sub>3</sub>/Mg:Ag/Ag in which Alq<sub>3</sub>, NPB (undoped), CBP (undoped) and BCP films functioned as electron transporting layer, hole transporting layer and exciton blocking layer, respectively. White emission was successfully achieved from the device with good EL performance by adjusting the thicknesses of light-emitting layers and the proportion of the dopants (TBPe, Ir(ppy)<sub>3</sub>(acac)). With a low turn-on voltage of 4.8 V it shows a maximum luminance of 7500 cd/m<sup>2</sup> and external quantum efficiency of 1.24% at the driving voltage of 9 V. Pure white light with Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) coordinates of (0.33, 0.30) was obtained at an applied voltage of 15 V.

**Keywords** : phosphorescence , exciton blocking , white organic electroluminescent

**PACC** : 7860F , 7280L

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( NSFC ) ( Grant No. 60576038 ) , the International Joint Project between NSFC and Royal Society and the Key Discipline of Material Physics and Chemistry of Tianjin , and the Natural Science Key Foundation of Tianjin ( Grant No. 06TJJC14603 ) .

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