基于连续性掺杂的高效全荧光白色有机电致 发光器件的研究^{*}

吴清洋¹) 谢国华²) 张振松¹) 岳守振¹) 王鹏¹) 陈宇¹) 郭闰达¹) 赵毅^{1)†} 刘式墉¹)

(吉林大学电子科学与工程学院,集成光电子学国家重点实验室,长春 130012)
(圣安德鲁斯大学物理学和天文学学院,有机半导体中心,法夫,KY16 9SS)
(2013 年 5 月 7 日收到; 2013 年 6 月 20 日收到修改稿)

利用荧光材料 PT-01, PT-86, PT-05 作为黄色荧光客体, 蓝色荧光客体以及荧光母体制备了一种基于连续性掺杂 结构的全荧光白光有机电致发光器件. 其发光层为主体/客体薄层/主体/客体薄层 … 交替蒸镀的重复单元. 通过优 化发光层中主体的厚度并检测发光层中单线态激子的分布, 将黄、蓝两种客体染料生长在发光层中适当的位置, 得 到了高效且光谱稳定的全荧光白光器件. 其最大电流效率为 11.2 cd/A, 亮度在 159—20590 cd/m² 范围内色坐标仅有 (±0.004, ±0.005) 的改变. 基于这种连续性掺杂结构制备的器件, 其性能不但可以达到传统主 - 客体共掺结构所制备 的器件的性能, 而且具有较高的可重复性, 更适合产业化大批量生产.

关键词: 白色有机电致发光器件, 连续性掺杂, 能量转移, 可重复性 PACS: 72.80.Le, 78.60.Fi DOI: 10.7498/aps.62.197204

1引言

有机电致发光器件 (OLED), 特别是白色有机 电致发光器件, 因其可应用于有源显示和固态照明 等领域而备受学术界和企业界的广泛青睐^[1-4]. 白 光 OLED 要实现产业化, 器件的效率和寿命是两个 关键指标. 虽然采用内量子效率可达 100%的磷光 材料会使得白光器件的效率得到很大的提高^[5], 但 是由于蓝色磷光材料的寿命问题以及磷光材料的 三线态 - 三线态湮没、三线态-偶极子猝灭等现象 的存在^[6], 使得其在高亮度下效率稳定性不如荧 光器件. 而且蓝色磷光染料对母体的要求较高, 这 都在一定程度上限制了磷光器件在照明和显示方 面的应用. 为了解决白光器件的效率和寿命问题, 蓝色荧光与红、绿磷光混合制备白光器件是一种 很好的方案. 典型例子是 2006 年 Forrest 小组报道 的荧光蓝/磷光红/磷光绿/荧光蓝的白光器件以及 Schwartz等在2007年报道的荧光/磷光混合的白光 器件^[7,8].另外,蓝色荧光与红、绿磷光也可以制成 叠层结构来提高器件的效率和寿命^[9].采用荧光、 磷光混合方法制备的白光器件可以有效地缓解器 件的效率和寿命问题.但是,要实现白光 OLED 的 产业化,除了器件的效率和寿命这两个关键指标外, 降低生产成本也很重要.由于荧光材料不含有重金 属元素,相对磷光材料更加环保而且成本较低.虽 然荧光器件的效率不如磷光器件高,但荧光器件不 存在寿命以及效率稳定性差等问题.因此,荧光器 件所具有的优势不容忽视.可利用荧光材料制备低 成本,高性能的全荧光白光器件来满足市场上不同 消费群体对 OLED 产品的需求.

实现白光 OLED 的产业化还需考虑成品率问题. 我们知道,对于小分子白光 OLED 通常采用真 空蒸镀的方法来精确的控制有机层的厚度及层与

*国家重点基础研究发展计划(批准号: 2010CB327701)和国家自然科学基金(批准号: 61275033)资助的课题.

[†]通讯作者. E-mail: yizhao@jlu.edu.cn

层间的界面,使得红、绿、蓝三基色或蓝、黄互补 色达到适当的发光比例以合成较好的白光.为了 得到高效率的白光 OLED, 主 - 客体共掺是真空蒸 镀中普遍采用的方法. 但在掺杂的过程中, 要同时 生长两种或多种有机材料,这不仅浪费材料而且增 加了工艺上的复杂性,特别是荧光客体材料,其掺 杂浓度仅为 0.5 wt.%--5 wt.%, 很难保证每个器件 的掺杂浓度和均匀性都一致.因此,器件的可重复 性较低. 这对白光 OLED 的产业化生产来说将直 接导致成品率的下降.为了避免这一问题的出现, 各种非掺杂 OLED 结构相继被提出. 其中, 利用染 料薄层的方法引起了学术界的广泛重视. 例如, 本 实验组的谢文法、程刚、杨惠山等曾先后提出采 用单个超薄层 DCM2/Rubrene 与蓝色荧光层混合 得到白色荧光器件,或利用红、绿、蓝三个染料薄 层合成白色荧光器件 [10-12], 但器件的最大电流效 率均小于 8 cd/A. 随后, Divayana 等提出一种连续 性掺杂 (sequential doping) 的方案 [13-16]. 即发光层 由[主体/客体薄层/主体/客体薄层/…],交替生长的 重复性单元组成. Divayana 等利用该方案制备的单 色 OLED 器件以及蓝色荧光与红、绿磷光混合的 白光 OLED 器件性能基本可以达到传统主-客体共 掺的效果,而且采用这种连续性掺杂结构制备的器 件,其可重复性高于传统的主 - 客体共掺方法制备 的器件.

因此, 为实现 OLED 的产业化, 满足不同消费 群体对 OLED 产品的需求, 本文以降低生产成本, 提高器件的可重复性为前提,以连续性掺杂结构为 基础,制备了一组单一母体的高效全荧光白光器件. 在这种连续性掺杂的器件中,由于客体染料为薄层 结构,故器件效率不仅受客体染料分子间聚集效应 的影响,而且当染料的发射谱和吸收谱存在光谱重 叠,分子间距小于某一数值时,染料分子间长程的 偶极-偶极相互作用也将增强.其中,分子间聚集效 应将导致器件效率降低,同时伴有光谱的红移或蓝 移,而染料分子间长程的偶极-偶极相互作用也会使 器件效率降低,但无光谱移动^[13,15].为避免上述问 题的出现,本文中蒸镀的客体薄层均为超薄层结构, 并优化了两客体薄层间母体的厚度. 通过分析发光 层中单线态激子的分布,我们将黄、蓝两种客体薄 层分别生长在发光层中适当的位置,在充分利用母 体单线态激子能量的同时有效地阻止了两相邻客 体薄层间非辐射能量损耗的发生. 获得了高效且光 谱稳定的全荧光白光 OLED. 该器件最大电流效率

为 11.2 cd/A, 且亮度在 159—20590 cd/m² 范围, 色 坐标仅有 (±0.004, ±0.005) 的改变.

2 实 验

我们选用常用材料 N, N'-bis(naphthalene-1-yl)-N, N'-bis(phenyl)-benzidine(NPB) 作为空穴传输层 (HTL), 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline (Bphen) 作为 电子传输层 (ETL), MoO_x, LiF 作为阳极缓冲层 和阴极缓冲层.发光层 (EML) 采用连续性掺杂 结构制备,利用专利材料 PT-01, PT-86, PT-05 作 为黄色荧光客体,蓝色荧光客体及荧光母体.为 了简化器件结构,降低成本,整个器件均采用非 掺杂方式制备.器件的基本结构为 ITO/MoO_x (2 nm)/NPB(30 nm)/EML(30 nm)/Bphen (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm).本文中所用的有机小分子材料 均购买于台湾机光科技公司,且未经过进一步提纯.

实验采用传统的制备工艺^[17]. 衬底材料选用 带有图形的 ITO 导电玻璃.

首先对衬底进行如下处理:

1) 用丙酮、乙醇、去离子水反复擦洗 ITO 衬底;

2) 将擦洗干净的 ITO 衬底放入干净的烧杯中, 分别用丙酮、乙醇、去离子各超声 10 min;

3) 将 ITO 衬底从烧杯中取出, 吹干, 放入烘箱 中烘烤 10 min;

4) 最后将干燥清洁的 ITO 衬底进行紫外臭氧 处理 10 min, 以提高 ITO 电极的表面功函数.

将处理好的 ITO 衬底放入多源有机分子气 相沉积系统中进行 MoO_x,有机材料及 LiF 的生 长.在薄膜生长的过程中系统的真空度维持在 4×10⁻⁴ Pa 左右.薄膜的厚度和生长速率由上海泰 尧真空科技有限公司生产的膜厚控制仪进行监控. MoO_x,有机材料及 LiF 的生长速率控制在 0.2 Å/s, 1 Å/s, 0.05 Å/ s.

在生长金属 Al 电极之前, 需将蒸镀完 LiF 的样品从有机分子气相沉积系统中取出, 换上生长金属 Al 的掩模板来确定发光面积. 这一过程中样品暴露了大气, 器件的发光效率, 特别是蓝色材料的发光效率会受到较大影响.

器件的电致发光光谱、亮度以及电流电压特性由美国 PR650 亮度光谱测试仪、美国 Keithley-2400 电压电流源组成的测试系统同步测量.所用专利材料的吸收光谱及发射光谱均由日本岛津生产

的 UV3600 及 RF5301 测得. 所有的测试都是在室 温大气中完成的.

3 结果及讨论

为利用专利材料 PT-01, PT-86, PT-05 制备全荧 光白光 OLED, 我们首先测试了三种材料的吸收光 谱和发射光谱, 来判断各有机材料之间能量转移的 可能性.

测试结果如图 1 所示,从图中我们可以看到: 1)PT-05 的发射谱与 PT-01 和 PT-86 的吸收谱之间 有较好的光谱重叠,这有利于实现母体 PT-05 向客 体 PT-01 和 PT-86 的能量转移; 2)PT-86 的发射谱 与 PT-01 的吸收谱之间有光谱重叠, 说明有可能存 在 PT-86 向 PT-01 的能量转移; 3)PT-01 和 PT-86 自 身的吸收、发射谱也有重叠,说明相同分子间可能 发生长程的偶极-偶极相互作用,导致非辐射能量 损耗.从以上的分析可知,要采用连续性掺杂的方 法获得高效率的 OLED 器件,发光层中两客体薄 层间的母体厚度需同时满足 1) 母体 PT-05 有效的 将能量传递给客体 PT-01 和 PT-86: 2) 当相邻薄层 为同种染料时,有效的阻挡相邻染料层分子间的 偶极 - 偶极相互作用; 3) 当相邻薄层为不同种染料 时,有效的阻挡 PT-86 向 PT-01 的能量转移,避免能 量损耗.

为此, 我们以黄光 PT-01 为客体薄层来优化 两客体薄层间母体的厚度 *d*. 这里, PT-01 的厚 度固定为 0.1 nm, 用以最大程度限制分子间聚集 效应的影响, 同时, 不因薄层厚度过薄而增加工 艺制备难度. 器件结构为 ITO/MoO_x (2 nm)/NPB (30 nm)/[PT-01 (0.1 nm)/PT-05(*d* nm)]_n (30 nm)/PT-01(0.1 nm)/Bphen (40 nm)/LiF (1 nm)/A1 (100 nm). 当 d = 15, 7.5, 5 nm 时, 命名为器件 A₁, A₂, A₃. 相应 *n* 值分别为 2, 4, 6. 同时制备对比器件 A₄, 发光层为传统的主 - 客体共掺结构, 客体 PT-01 的 掺杂浓度为 1 wt.%. 器件结构如图 2 中 A 系列器 件所示.



图 1 PT-86, PT-01 的吸收谱; PT-86, PT-05 的光致发光光谱以及 PT-01 的电致发光光谱



图 2 实验中所有器件的结构示意图

图 3 给出了 A 系列四个器件的亮度-电流密度-电压特性曲线. 从图中可见, 四个器件在相同电压下, 电流密度基本保持一致, 这说明 PT-01 超薄层结构基本不影响器件中载流子的传输.

图 4(a) 为 A 系列器件的电流效率-电流密度曲线, 图 4(b) 给出了四个器件在 10 mA/cm² 时的归一

化电致发光光谱.从归一化光谱图中可以看到,四 个器件都有两个相同的发射峰.其中 556 nm 处的 较强的发射峰来自黄光 PT-01,而 460 nm 处的发射 峰来自母体 PT-05.器件 A₁—A₃的发射峰相对器 件 A₄ 没有明显的改变,且器件 A₂, A₃ 的电流效率 基本与器件 A₄ 相同,这说明基于 0.1 nm 超薄层客 体的连续掺杂体系相对于传统主-客体共掺体系没 有增大分子聚集效应对器件性能的影响. 当母体厚 度 *d* = 15 nm 时, 母体发光最强, 此时电流效率最 低, 说明母体向客体的能量转移并不充分; 当继续 减小母体厚度时, 相应地增加了发光层中客体薄层 的数量, 这与主-客体共掺体系中增加客体染料的掺 杂浓度相类似. 当母体厚度 *d* = 7.5 nm 时, 器件效 率最高; *d* = 5 nm 时, 母体的发光最弱, 说明此时母 体向客体染料的能量转移最充分, 但器件的效率开 始下降, 这是由于母体厚度的降低使得两相邻薄层 分子间偶极-偶极相互作用增强, 导致非辐射能量损 耗的发生. 这与文献中报道的荧光材料偶极-偶极 相互作用范围在 5—10 nm 相一致^[18]. 因此, 当母 体厚度为 7.5 nm 时, 发光层中单线态激子的利用率 最高, 器件性能最好.

为利用 PT-01 与 PT-86 合成高效的白光器件, 我们还需检测发光层中单线态激子的分布. 我们将 0.1 nm 的黄光薄层 PT-01 蒸镀在发光层中不同的 位置, 制备了四个器件 B₁, B₂, B₃, B₄, 器件结构如 图 2 中 B 系列器件所示. 图 5 给出了 B 系列器件的 电流效率-电流密度特性曲线以及在 25 mA/cm² 时 的非归一化电致发光光谱.从光谱图中我们可以看到,当黄光薄层位于 HTL/EML 界面处时 (器件 B₁),黄光发射较强.随着黄光薄层逐渐向 EML/ETL 界面移动 (依次为器件 B₂, B₃, B₄),黄光发射逐渐降低,而蓝光母体 PT-05 的发射逐渐增强.这说明,发光层中的单线态激子主要位于 HTL/EML 界面附近,并向阴极方向逐渐递减.



在这组实验中,当黄光染料位于 HTL/EML 侧 界面时 (器件 B₁),我们得到了基于黄光 PT-01 和蓝 光母体 PT-05 合成的结构简单的白光器件.其最大 电流效率为 8.4 cd/A. 器件 B₁ 中较明显的母体发射



图 5 (a) 器件 B1-B4 的电流效率-电流密度特性曲线; (b) 四个器件在 25 mA/cm² 时的非归一化电致发光光谱

提示我们发光层中母体 PT-05 向客体 PT-01 的能量 转移不充分.为充分的利用发光层中母体单线态激 子,我们可以在器件 B₁ 的基础上,在发光层中适当 位置处蒸镀蓝光染料 PT-86,使剩余的母体单线态 激子能量有效的传递给蓝光客体,合成高效的全荧 光白光器件.

基于以上分析,我们固定发光层中母体的厚度为 7.5 nm,结合发光层中单线态激子的分布,在器件 B₁ 的基础上,调整发光层中 PT-01 及 PT-86 的位置,制备了器件 W₁,W₂,W₃,器件 W₄ 为 主-客体共掺的对比器件,发光层为 30 nm 的 PT-05:0.5 wt%PT-01:5 wt%PT-86.器件结构如图 2 中 W 系列器件所示.

图 6(a) 为 W1----W4 的电流效率-电流密度特 性曲线,可以看到四个器件均为白光发射.472 nm 处的蓝光发射来自 PT-86,500 nm 处为 PT-86 的肩 峰. 当两个黄光薄层均位于 HTL/EML 界面附近 时(器件 W₁), 黄光发射较强, 说明发光层中大部 分母体单线态激子能量传递给了黄光染料 PT-01. 而蓝光染料 PT-86 获得的能量较少;为使发光层中 的母体单线态激子平均分配给黄、蓝两种客体染 料,得到较平衡的白光发射,需进一步调整黄光、 蓝光染料层在发光层中的位置. 在器件 W1 的基础 上,为了减小黄光染料的发射,将距HTL/EML界 面 7.5 nm 处的黄光薄层与 15 nm 处的蓝光薄层位 置互换,得到器件 W2. 此时,篮光发射增强,黄光 有所减弱,这也再次表明发光层中单线态激子主要 位于 HTL/EML 界面附近,并向阴极方向逐渐递减 的趋势. 当只在 HTL/EML 界面处生长一个黄光薄 层时(器件W₃),黄光、蓝光发射比例基本相同,得 到了较平衡的白光发射.器件 W3 的最大电流效率 为 11.2 cd/A (如图 6(b) 所示), 相对于器件 B1 的电

流效率提高了 33%. 同时我们还可以看到器件 W1 和 W2 的效率也都在 11.2 cd/A 以上. 我们分析器件 W1-W3 的电流效率较高的原因如下: 1) 从图 6(a) 中看到, W1-W3 的光谱图相对于 W4 没有红移或 蓝移,说明 0.1 nm 的黄、蓝两种染料的薄层结构 均没有增大分子聚集效应对器件性能的影响. 2) 当 两薄层间母体厚度为 7.5 nm 时, 不但母体 PT-05 可 以有效的将能量传递给客体 PT-01 和 PT-86, 而且 7.5 nm 的母体厚度可以有效的阻挡相同染料分子 间的偶极-偶极相互作用,避免了能量的损耗.对于 7.5 nm 的母体厚度可以阻挡相邻黄光染料薄层分 子间的相互作用,在A系列器件中已经得到证明. 对于蓝光,我们知道在主-客体掺杂体系中,一般蓝 色荧光染料的掺杂浓度要比黄色或红色荧光染料 的掺杂浓度高,这是由于蓝色荧光染料发生偶极-偶极相互作用时的分子间距要比黄色或红色染料 的分子间距小.因此,当母体厚度为7.5 nm时不但 可以阻挡黄光染料 PT-01 分子间的相互作用,更能 阻挡蓝光染料 PT-86 分子间的相互作用. 3) 7.5 nm 的母体厚度基本也阻挡了 PT-86 向 PT-01 的能量 转移,减小了非辐射能量损耗.因此,器件 W1---W3 有效的利用了发光层中单线态激子能量, 使得 电流效率较高,可达传统主-客体共掺(器件 W₄) 水平.

器件 W₃ 不但效率较高,而且黄、蓝光发射比 例平衡.图 7 给出了器件 W₃ 在 4—7 V 时的归一 化光谱图以及相应的亮度和 CIE 值.我们发现在 不同电压时,器件 W₃ 的光谱变化较小.当亮度 在 159—20590 cd/m² 范围内色坐标仅有 (±0.004, ±0.005) 的改变.这是由于以 PT-05 为单一母体的 发光层中激子复合区的位置几乎不随驱动电压的 增大而改变.









4 结 论

本文以连续性掺杂结构为基础,通过测试专利 材料 PT-01, PT-86, PT-05 的吸收谱和发射光谱,明

- [1] D'Andrade B W, Brooks J, Adamovich V, Thompson M E, Forrest S R 2002 Adv. Mater. 14 1032
- [2] Reineke S, Lindner F, Schwartz G, Seidler N, Walzer K, Lussem B, Leo K 2009 Nature 459 234
- [3] Wang Q, Ding J Q, Ma D G, Cheng Y X, Wang L X, Jing X B, Wang F S 2009 Adv. Funct. Mater. 19 84
- [4] Gather M C, Köhnen A, Meerholz K 2011 Adv. Mater. 23 233
- [5] Adachi C, Baldo M A, Thompson M E, Forrest S R 2001 J. Appl. Phys. 90 5048
- [6] Baldo M A, Adachi C, Forrest S R 2000 Phys. Rev. B 62 10967
- [7] Sun Y R, Giebink N C, Kanno H, Ma B W, Thompson M E, Forrest S R 2006 Nature 400 908
- [8] Schwartz G, Pfeiffer M, Reineke S, Walzer K, Leo K 2007 Adv. Mater. 19 3672

确了各材料之间能量转移的可能性. 为充分利用发 光层中单线态激子辐射发光,同时避免不必要的非 辐射能量损耗,我们优化了两染料薄层间母体的厚 度. 当母体厚度为 7.5 nm 时, 不仅母体可以有效的 将能量传递给黄、蓝两种客体染料,而且可以有效 的阻挡相同染料分子间的偶极-偶极相互作用以及 蓝光向黄光的能量转移,减小了非辐射能量损耗. 结合发光层中单线态激子的分布,我们将客体染料 PT-01 及 PT-86 蒸镀在发光层中适当的位置,得到 了高效平衡的白光发射(器件 W3). 该器件光谱在 较宽的亮度范围内, CIE 仅有较小的改变, 这主要是 由于发光层中激子复合区的位置基本不随电压的 变化而改变.基于这种连续性掺杂结构制备的器件 不仅可以达到传统主-客体掺杂结构(器件 W4)的 性能,而且制备工艺简单且具有较高的可重复性, 更适合产业化批量生产.

- [9] Hatwar T K, Spindler J P, Kondakova M, Giesen D, Deaton J, Vargas J R 2010 SID Symposium Digest of Technical Papers 41 778
- [10] Cheng G, Zhao Y, Zhang Y F, Liu S Y 2004 Appl. Phys. Lett. 84 22
- [11] Xie W F, Zhao Y, Li C N, Liu S Y 2005 Semicond. Sci. Technol. 20 57
- [12] Yang H S, Zhao Y, Hou J Y, Liu S Y 2006 Displays 27 183
- [13] Divayana Y, Sun X W 2007 Phys. Rev. Lett. 99 143003
- [14] Divayana Y, Sun X W 2008 Org. Electron. 9 136
- [15] Divayana Y, Sun X W 2009 Org. Electron. 10 320
- [16] Divayana Y, Sun X W 2011 Org. Electron. 12 1
- [17] Chen P, Zhao L, Duan Y, Cheng G, Zhao Y, Liu S Y 2011 Acta Phys. Sin. 60 097203 (in Chinese) [陈平, 赵理, 段羽, 程刚, 赵毅, 刘式墉 2011 物理学报 60 097203]
- [18] Kawamura Y, Brooks J, Brown J J, Sasabe H, Adachi C 2006 Phys. Rev. Lett. 96 017404

Highly efficient all fluorescent white organic light-emitting devices made by sequential doping*

Wu Qing-Yang¹⁾Xie Guo-Hua²⁾Zhang Zhen-Song¹⁾Yue Shou-Zhen¹⁾Wang Peng¹⁾Chen Yu¹⁾Guo Run-Da¹⁾Zhao Yi^{1)†}Liu Shi-Yong¹⁾

1) (State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

2) (Organic Semiconductor Centre, SUPA, School of Physics and Astronomy, University of St. Andrews, Fife KY16 9SS, UK)

(Received 7 May 2013; revised manuscript received 20 June 2013)

Abstract

Highly efficient all fluorescent white organic light-emitting devices (WOLED) have been fabricated by means of sequential doping. Fluorescent materials PT-01, PT-86 and PT-05 serve as the yellow guest, blue guest and fluorescent host, respectively. The emission layer consists of a few repeating cells, which are made of sequentially evaporated host and guest layers. From the analyses of the singlet exciton distribution and the influences of the thickness of the host layer, PT-86 and PT-01 are evaporated at the proper locations in the emission layer (EML), yielding a high efficiency and stable all fluorescent WOLEDs. The maximum current efficiency of the WOLED is 11.2 cd/A. In addition, the emission color of this WOLED is fairly stable, consistent with the Commission International de L'Eclairage coordinates, only showing changes (± 0.004 , ± 0.005) when luminance increasing from 159 cd/m² to 20590 cd/m². The devices based on the method of sequential doping not only have the similar performance compared with that fabricated by co-evaporation doping, but also have higher repeatability, which makes them appropriate for mass-production.

Keywords: WOLED, sequential doping, energy transfer, repeatability

PACS: 72.80.Le, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.62.197204

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2010CB327701), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61275033).

[†] Corresponding author. E-mail: yizhao@jlu.edu.cn