

基于溶液加工小分子材料发光层的有机-无机复合发光器件

范昌君 王瑞雪 刘振 雷勇 李国庆 熊祖洪 杨晓晖

Phosphorescent hybrid organic-inorganic light emitting devices with solution-processed small molecule emissive layers

Fan Chang-Jun Wang Rui-Xue Liu Zhen Lei Yong Li Guo-Qing Xiong Zu-Hong Yang Xiao-Hui

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 167801 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.167801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.167801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I16>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

利用发光层梯度掺杂改善顶发射白光有机发光二极管光谱的稳定性

Improvement of the color-stability in top-emitting white organic light-emitting diodes by utilizing step-doping in emission layers

物理学报.2015, 64(9): 097801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097801>

硅基板和铜基板垂直结构 GaN 基 LED 变温变电流发光性能的研究

Electroluminescence properties of vertical structure GaN based LED on silicon and copper submount at different temperatures and current densities

物理学报.2014, 63(21): 217806 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217806>

PCDTBT 作为发光层的有机电致发光器件研究

Organic light-emitting devices based on PCDTBT as emitting layer

物理学报.2014, 63(16): 167802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.167802>

基于纳米硅结构的氮化硅基发光器件电致发光特性研究

Electroluminescence from Si nanostructure-based silicon nitride light-emitting devices

物理学报.2014, 63(3): 037801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.037801>

有机电致发光器件的稳定性

Stability of organic light-emitting device

物理学报.2012, 61(20): 207802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.207802>

# 基于溶液加工小分子材料发光层的有机-无机复合发光器件\*

范昌君 王瑞雪 刘振 雷勇 李国庆 熊祖洪 杨晓晖†

(西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

(2015年2月10日收到; 2015年4月6日收到修改稿)

报道了基于溶液加工有机小分子材料发光层、聚乙烯亚胺电子注入层的有机-无机复合发光器件. 优化了空穴传输层和磷光染料的掺杂浓度, 得到最佳发光效率的器件. 蓝光、黄光和红光器件的最大外量子效率为17.3%, 10.7%和7.3%. 在发光亮度为1000 cd/m<sup>2</sup>时, 蓝光、黄光和红光器件的外量子效率分别为17.0%, 10.6%和5.8%, 器件效率下降较小. 原因在于同时采用空穴传输型和电子传输型的小分子材料作为共同主体材料, 器件具有较宽的载流子复合区域, 降低了三线激发态-三线激发态湮灭和三线激发态-极化子相互作用对器件发光效率的影响. 白光器件在亮度为1000 cd/m<sup>2</sup>时, 发光效率和功率效率为31 cd/A和14.8 lm/W. 器件的色度为(0.32, 0.42), 色度比较稳定, 随电流的变化微小. 器件的效率较以往报道的有机-无机复合发光器件有显著的提高, 主要归因于在聚乙烯亚胺上能够制备特性良好的小分子材料薄膜, 以及小分子主体材料拥有较高的三线态能量和平衡的载流子传输特性, 能够获得高效的磷光发射.

**关键词:** 有机-无机复合发光器件, 磷光器件, 溶液加工方法, 白色发光器件

**PACS:** 78.60.Fi, 85.60.Jb, 72.80.Le

**DOI:** 10.7498/aps.64.167801

## 1 引言

采用高功函数金属顶阳极和稳定性良好的载流子传输材料的倒置结构发光器件 (inverted organic light emitting devices, IOLED) 克服了传统结构器件中低功函数金属阴极和电子注入层稳定性差, 以及导电聚合物空穴注入层同铟锡氧化物 (ITO) 电极之间的相互作用对器件发光效率和寿命的影响等不利因素, 有着很好的应用前景<sup>[1-6]</sup>. 在倒置结构器件中, 采用金属氧化物作为载流子传输层的有机-无机复合发光器件研究最为广泛, 主要是由于金属氧化物具有易合成、宽带隙、高载流子迁移率、性质稳定等优点. 2006年 Morii 等<sup>[7]</sup>报道了结构为ITO/TiO<sub>2</sub>/发光聚合物/MoO<sub>3</sub>/Au的有机-无机复合发光器件, 器件的发光效率约为

0.1—0.3 cd/A. 经过近十年的研究, 有机-无机复合发光器件的发光效率提高到了28 cd/A<sup>[8]</sup>. 但同传统结构的发光器件相比, 有机-无机复合发光器件的发光效率和驱动稳定性仍有待进一步提高.

目前有机-无机复合发光器件的研究主要存在以下几个问题. 首先, 有机-无机复合发光器件主要采用荧光聚合物材料 (如: 聚芴衍生物 (F8BT)<sup>[8]</sup>和苯基取代聚对苯乙炔 (SY-PPV) 等<sup>[9]</sup>), 器件的发光效率受荧光聚合物单线态激子产率的限制, 最大内量子效率约为25%. 同时, 由于共轭聚合物的三线激发态能量较低, 对磷光材料的发光具有猝灭作用, 无法制备高效率磷光器件. 其次, 有机-无机复合发光器件的发光颜色较为单一. 研究较多的F8BT和SY-PPV器件均为黄绿光器件<sup>[8-10]</sup>, 而对三原色中的蓝光<sup>[11]</sup>和红光<sup>[12]</sup>器件的研究相对较

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61177030, 11374242, 11474232)、教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-11-0705) 和西南大学博士基金 (批准号: SWU111057) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xhyang@swu.edu.cn

少. 目前蓝光和红光器件的最高发光效率分别为 6 cd/A<sup>[11]</sup>和 2 cd/A<sup>[12]</sup>, 发光效率亟待提高. 另外, 受蓝光、红光器件效率的限制难以制备高效率的有机-无机复合白光器件. Bolink 等<sup>[13]</sup>报道了基于共轭聚合物蓝光材料聚辛基芴 (PFO) 和橘色磷光材料 (乙酰丙酮) 双 (2-甲基二苯并 [F, H] 喹啉) 合铱 (Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac)) 的有机-无机复合白光器件, 器件的最大发光效率为 2.7 cd/A, 发光效率主要受到 PFO 低能三线激发态对 Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac) 发光猝灭作用的限制. 许多小分子材料具有较高的三线态能量, 能有效地将三线激发态限制在磷光材料上, 适合作为磷光材料的主体材料. 基于溶液加工小分子材料发光层的传统结构器件具有很高的发光效率<sup>[14]</sup>. 但小分子材料分子间的相互作用力较弱, 易结晶, 无法在目前普遍采用的具有较强极性和结晶性的碱金属或碱土金属化合物表面修饰层 (例如: Ba(OH)<sub>2</sub><sup>[8]</sup>和 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>[9,10]</sup>) 上形成质量良好的薄膜. 因此, 基于小分子材料发光层的有机-无机复合发光器件还鲜有报道. 多个研究小组报道聚乙烯亚胺 (PEIE) 能够显著地提高金属氧化物对有机功能层的电子注入效率<sup>[15-17]</sup>, 同时聚乙烯亚胺具有与有机材料接近的表面能, 可望在其涂覆层上通过溶液加工方法制备特性较好的小分子材料薄膜.

本文研究了基于聚乙烯亚胺电子注入层和溶液加工小分子材料发光层的有机-无机复合单色器件和白光器件. 其中蓝光、黄光和红光器件的最大外量子效率为 17.3%, 10.7% 和 7.3%, 有机-无机复合白光器件的最大发光效率为 34.3 cd/A, 功率效率为 21.4 lm/W, 器件的发光效率均较以往报道的器件效率有显著的提高.

## 2 器件的制备与测量

有机-无机复合发光器件结构为 ITO/ZnO/PEIE/TCTA:OXD-7:磷光材料/空穴传输层/MoO<sub>3</sub>/Al, 如图 1 所示. 图 1 还给出材料的化学结构和器件的能级结构图, 有机材料的最高占据态分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LUMO) 能级位置, 金属氧化物载流子传输层的导带和价带能级位置, 以及电极的功函数引自文献<sup>[18, 19]</sup>. 其中, ZnO 是电子注入层, PEIE 作

为 ZnO 的修饰层以改善其电子注入能力, MoO<sub>3</sub> 为空穴注入层, 4, 4'-环己基二 [N, N-二 (4-甲基苯基) 苯胺] (TAPC), 4, 4', 4''-三 (咔唑-9-基) 三苯胺 (TCTA) 和 1, 3-二-9- 咔唑基苯 (mCP) 为空穴传输层. TCTA 和电子传输型材料 2, 2'-(1, 3-苯基) 二 [5-(4-叔丁基苯基)-1, 3, 4-噁二唑] (OXD-7) (1 : 1) 构成发光层的主体材料, 乙酰丙酮酸二 (2-苯基苯并噻唑-C2, N) 合铱 (Ir(BT)<sub>2</sub>(acac)), 二 [2-(4, 6-二氟苯基)-4-(2, 4, 6-三甲基苯基) 吡啶-C2, N] 吡啶甲酰合铱 (III) (PhFIrPic) 和双 (2-(2'-苯并噻吩基) 吡啶-N, C3') 合铱 (乙酰丙酮) (Ir(btp)<sub>2</sub>(acac)) 分别为黄色、蓝色和红色磷光材料. 主体材料 TCTA 和 OXD-7 的三线态能量为 2.78 和 2.7 eV<sup>[19]</sup>, 高于 PhFIrPic, Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) 和 Ir(btp)<sub>2</sub>(acac) 的三线态能量 (分别为 2.65, 2.21 和 2.00 eV), 能有效地将三线激发态限制在磷光材料上. 小分子材料在氯苯 (沸点 132 °C) 中的溶解度并不理想, 试验中我们选用体积比为 1 : 1 的氯苯和四氢呋喃作为混合溶剂. 加入较低沸点的四氢呋喃 (沸点 67 °C) 降低了用于旋涂制备发光层溶液的浓度, 解决了材料溶解度不够的问题; 以低沸点的四氢呋喃为溶剂, 旋涂制膜过程中溶剂蒸发的速度较快, 加入高沸点的氯苯则可以提高制膜的重复性.

将醋酸锌 (Zn(OAc)<sub>2</sub>) 的二甲氧基乙醇溶液旋涂在经臭氧处理过的 ITO 衬底上, 在 200 °C 下加热 1 h 来制备 ZnO 薄膜<sup>[20]</sup>. 用二甲氧基乙醇清洗 ZnO 表面, 以除去未反应的 Zn(OAc)<sub>2</sub>. 相继在 ZnO 上旋涂 PEIE 的二甲氧基乙醇溶液, TCTA:OXD-7:磷光材料的氯苯和四氢呋喃混合溶液, 制备 PEIE 修饰层和发光层, 样品在 120 °C 下加热 10 min 以除去其中的残余溶剂. 通过表面轮廓仪来测量薄膜的厚度, 其中 ZnO, PEIE 和发光层的厚度分别为 30, 10 和 100 nm. 空穴传输层、MoO<sub>3</sub> 和 Al 则在真空度为  $8 \times 10^{-5}$  Pa 下蒸镀制备, 其厚度和沉积速率通过膜厚测试仪精确控制. 空穴传输层、MoO<sub>3</sub> 和 Al 的厚度分别为 60, 10 和 100 nm. 器件的电压-电流-亮度 ( $V-I-B$ ) 特性采用 Labview 程序控制的 Keithley 2400 数字精密电源和色度计 Chroma Meter CS-100A 进行测量. 发光光谱由 Ocean Optics USB4000-UV-VIS 光纤光谱仪测得. 原子力显微镜 (AFM) 用于观察有机薄膜的表面形貌.

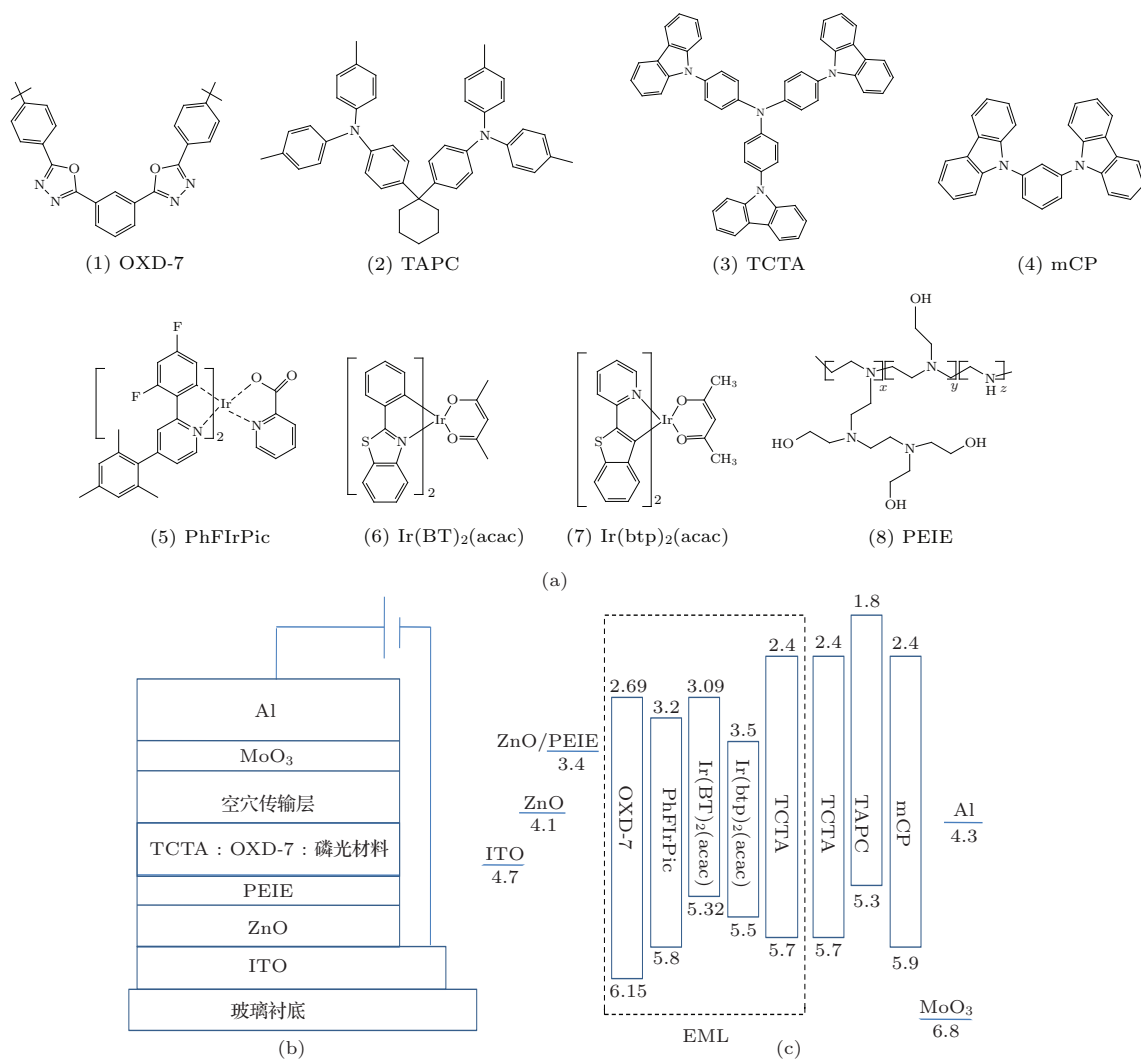


图1 材料的分子结构式 (a), 器件的结构 (b) 和能级图 (c)

Fig. 1. Chemical structures of the materials (a), the scheme of the device configuration (b), and the energy level diagram (c).

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 不同空穴传输层对器件特性的影响

为了研究不同空穴传输材料对器件光电特性的影响, 制备了 Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) 的浓度为 5%, 空穴传输层分别为 TAPC, TCTA, mCP 的发光器件. 图 2 给出了器件的 *V-I-B* 特性 (a) 和发光效率-电流密度特性 (b). 在相同驱动电压下, TAPC 器件具有最大的电流密度, mCP 器件的电流密度最小, TCTA 器件的电流密度介于前两者之间. 器件的启亮电压为 3 V, 在亮度为 1000 cd/m<sup>2</sup> 时, TAPC, TCTA, mCP 器件的驱动电压分别为 7.3, 7.5 和 8.6 V. 空穴传输层对器件 *V-I-B* 特性的影响可以通过分析器件的能级结构来解释.

MoO<sub>3</sub> 的功函数为 6.8 eV, 而 TAPC, TCTA, mCP 的 HOMO 能级分别为 -5.3, -5.7, -5.9 eV, 空穴能够有效地从 MoO<sub>3</sub> 注入到上述空穴传输层中. 但是 TAPC, TCTA 和 mCP 具有不同的空穴迁移率, 分别为  $1.0 \times 10^{-2}$  [19],  $3 \times 10^{-4}$  [19] 和  $1.2 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> [21]. TAPC 具有最高的空穴迁移率, 而 mCP 的空穴迁移率最小, 材料的空穴传输特性对器件的电流产生一定的影响. TAPC, TCTA 和 mCP 器件的最大发光效率为 31, 28.7 和 26.4 cd/A, 功率效率为 19.6, 17.3 和 16.9 lm/W (图 2 (b)). 在三种器件中, 采用 TAPC 空穴传输层的器件具有最佳的发光效率. 在器件中虽然选用 PEIE 作为 ZnO 的表面修饰层显著提升了电子注入效率 [15-17], 但发光层中 TCTA 的空穴迁移率较 OXD-7 的电子迁移率 ( $(1-4) \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> [22]) 高 1—2 个数



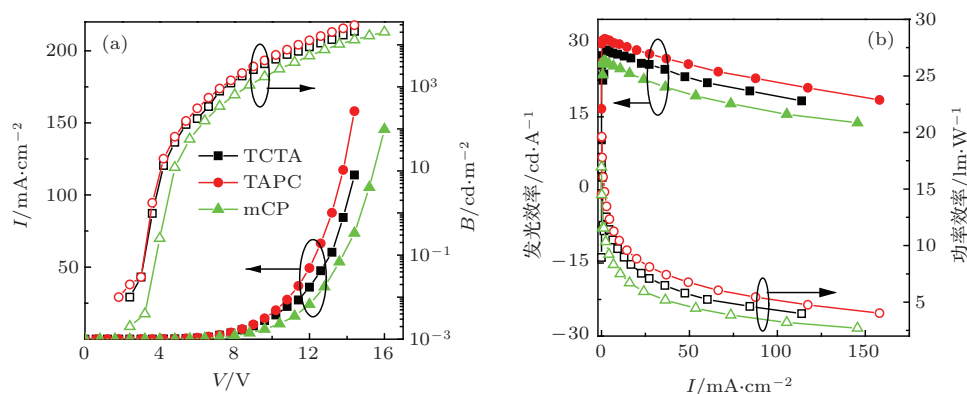


图2 (网刊彩色) TCTA, TAPC, mCP 作空穴传输层的器件的  $V$ - $I$ - $B$  曲线图 (a) 和电流-发光效率曲线图 (b)  
 Fig. 2. (color online) Characteristics of the devices using a TCTA, TAPC or mCP hole transport layer:  $V$ - $I$ - $B$  plots (a); current density-luminance efficiency curves (b).

量级, 空穴是多数载流子. 从这个方面考虑器件的发光效率似乎不随空穴浓度的增加而提高, 但发光层中空穴浓度特别是发光层/PEIE 界面附近空穴浓度的增加能够有效提高器件的电子注入效率<sup>[23]</sup>, 这样 TAPC 器件具有高于 TCTA 和 mCP 器件的发光效率.

### 3.2 Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) 掺杂浓度对器件特性的影响

以 TAPC 为空穴传输层, 制备了 Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) 的掺杂浓度分别为 5%, 10%, 20% 的发光器件来研究 Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) 的浓度对器件发光特性的影响, 器件的  $V$ - $I$ - $B$  特性和电流密度-发光效率特性如图 3(a) 和 (b) 所示. 随着 Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) 掺杂浓度的提高, 器件的电流-电压特性向低电压方向移动. 在电流密度为 20 mA/cm<sup>2</sup> 时, 掺杂浓度为 5%, 10%, 20% 器件的驱动电压为 10.2, 9.0, 7.3 V. 器件的启亮电压也随 Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) 掺杂浓度的增加而降低. 掺杂浓度为 5% 的器件具有最佳的发光效率 (31 cd/A)、功率效率 (19.6 lm/W) 和外量子效率 (10.7%). 器件的外量子效率与采用热蒸发方法制备的 Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) 器件的外量子效率<sup>[24]</sup> 相当. 表 1 总结了器件的发光特性. Lu 等<sup>[8]</sup> 报道采用 Ba(OH)<sub>2</sub> 电子注入层, 发光层为 1.2 μm 的 F8BT 的有机-无机复合发光器件, 器件的外量子效率为 9%, 是目前文献报道的最高效率的有机-无机复合发光器件. 该器件具有宽阔的载流子复合区域, 同时三线态激发态融合<sup>[25]</sup> 提高了器件中单线激发态的产率. 在发光亮度为 1000 cd/m<sup>2</sup> 时, 器件的功率效率为 9 lm/W. 在相同亮度下, Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) 器

件具有高于上述 F8BT 器件的外量子效率 (EQE, 10.6%) 和功率效率 (PE, 12.3 lm/W). 这主要是由于器件中采用磷光材料, 能更有效地利用三线态激发态发光. 目前正在实验磷光产率更高的发光材料和高电子迁移率的主体材料来提高器件的外量子效率和功率效率. 由于 Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) 的 HOMO 能级为 -5.32 eV, 而主体材料 TCTA 和 OXD-7 的 HOMO 能级分别为 -5.7 和 -6.15 eV. Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) 与 TCTA 的 HOMO 能级之间存在着较大的差别, 使部分空穴被 Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) 俘获, 所以掺杂浓度较低时器件的电流较小. 随着 Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) 掺杂浓度的增大, 一方面空穴可以通过 TAPC 的 HOMO 能级直接注入至 Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) 的 HOMO 能级, 另一方面空穴在 Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) 分子之间的跳跃概率增加, 导致电流密度快速上升. 但当掺杂浓度变大时, Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) 分子之间的间距减小, 三线态激子之间的相互作用增强, 导致发光效率降低. Baldo 等<sup>[26]</sup> 引入器件发光效率降至最大效率一半时的电流密度值为特征电流密度, 用来表征器件发光效率随驱动电流的变化. Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) 器件的特征电流密度大于 200 mA/cm<sup>2</sup>, 这主要是由于采用空穴传输特性的 TCTA 和电子传输特性的 OXD-7 作为主体材料, 器件具有较宽阔的载流子复合区域, 降低了三线态激发态-三线态激发态湮灭和三线态激发态-极化子相互作用对器件发光效率的影响<sup>[27]</sup>. 对于 Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) 掺杂浓度为 5% 的器件, 发光效率降至最大效率 70% 时的电流密度为 117 mA/cm<sup>2</sup>. 而掺杂浓度为 10% 和 20% 的器件相应的电流密度为 78 和 67 mA/cm<sup>2</sup>, 表明随着 Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) 掺杂浓度的增加, 器件的效率随电流的增加下降得更快.

表1 有机-无机复合黄光、蓝光、红光和白光器件的特性

Table 1. Performances of the yellow, blue, red and white hybrid organic-inorganic light-emitting devices.

	$V_{on}/V$	$LE_{max}/cd \cdot A^{-1}$	$PE_{max}/lm \cdot W^{-1}$	$EQE_{max}/\%$	$LE^a/cd \cdot A^{-1}$	$PE^a/lm \cdot W^{-1}$	$EQE^a/\%$	CIE
Yellow	3.0	31.0	19.6	10.7	30.6	12.3	10.6	(0.50, 0.49)
Blue	3.0	33.9	20.7	17.3	33.4	14.6	17.0	(0.16, 0.36)
Red	3.0	7.3	3.8	7.3	5.8	1.7	5.8	(0.66, 0.32)
White	3.0	34.3	21.4	14.2	30.4	14.8	14.0	(0.32, 0.42)

注: <sup>a</sup>The efficiencies at  $1000 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ .

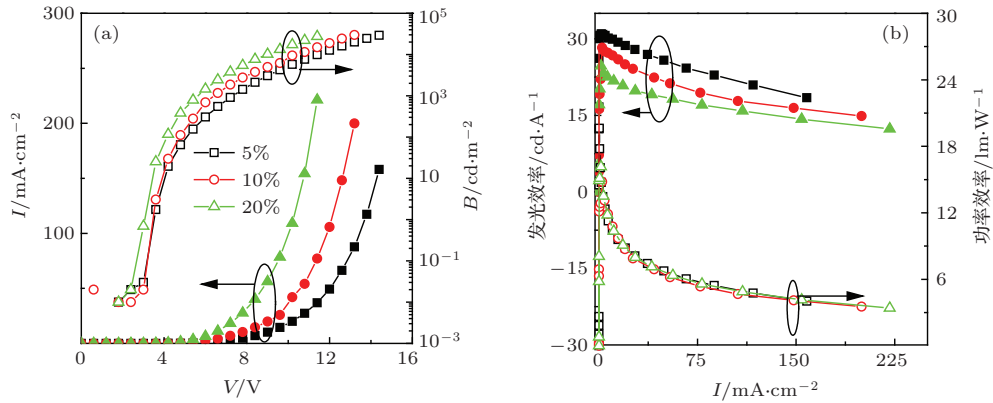


图3 Ir(BT)<sub>2</sub>(acac)不同掺杂浓度下器件的V-I-B特性(a)和电流密度-发光效率特性(b)

Fig. 3. Characteristics of the devices with different Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) concentrations: (a) V-I-B plots; (b) current density-luminance efficiency curves.

为了探究溶液加工制备的小分子材料薄膜的表面形貌, 我们用原子力显微镜对在玻璃衬底上以及在PEIE修饰层上制备的薄膜进行了测量. 另外, 还制备了Ir(BT)<sub>2</sub>(acac)浓度为5%, 10%, 20%的薄膜样品来研究Ir(BT)<sub>2</sub>(acac)浓度对薄膜形貌的影响. 样品的表面形貌如图4所示, 所制备的小分子材料薄膜平整且均匀, 无结晶现象. Ir(BT)<sub>2</sub>(acac)浓度为5%, 10%和20%的薄膜的表面粗糙度为0.50, 0.68和0.50 nm, 样品具有与通过热蒸发方法制备的薄膜接近的表面粗糙度[28]. 另外, Ir(BT)<sub>2</sub>(acac)掺杂浓度不同的样品具有相似的形貌, 说明Ir(BT)<sub>2</sub>(acac)较均匀地分散在TCTA:OXD-7中, 未出现显著的分相现象. Bolink等[10]报道在Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>上制备的发光层存在结晶现象, 器件无法正常工作. 而在PEIE层上制备的小分子材料薄膜的表面粗糙度为1 nm(图4(d)), 接近在玻璃衬底上制备的样品的表面粗糙度. 表明能够通过溶液加工方法在PEIE上制备特性良好的TCTA:OXD-7:磷光材料薄膜, 这主要是由于能够形成较均匀薄膜的PEIE具有与有机材料接近的表面能, 对小分子材料薄膜特性的影响较少.

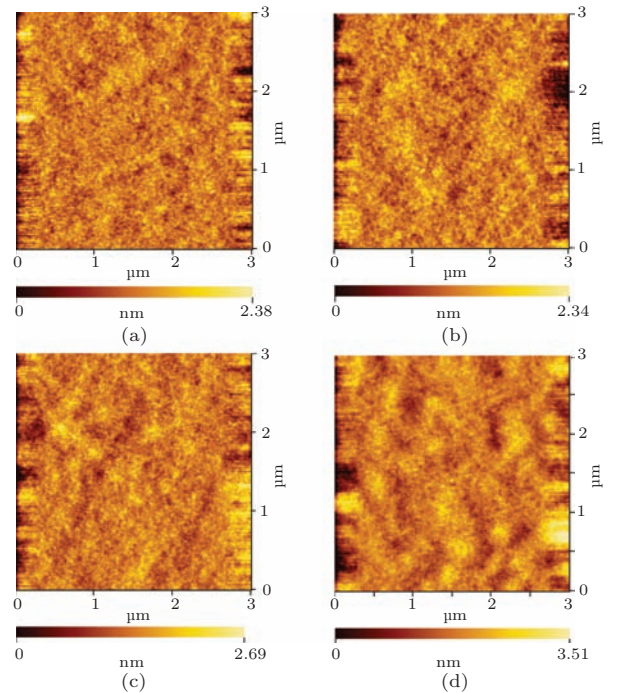


图4 在玻璃衬底上Ir(BT)<sub>2</sub>(acac)掺杂浓度分别为5%, 10%, 20%的TCTA:OXD-7:Ir(BT)<sub>2</sub>(acac)薄膜(a), (b), (c)及在ZnO/PEIE上制备薄膜(d)的表面形貌

Fig. 4. AFM images of solution-processed TCTA:OXD-7:Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) films with Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) concentration of 5% (a), 10% (b), and 20% (c) on glass substrates and 5% sample on PEIE/ZnO layer (d).

### 3.3 有机-无机复合蓝光和红光器件

以上研究结果表明采用与有机发光材料兼容性较好的PEIE作为电子注入层, 溶液加工制备的小分子材料发光层能够实现高效的有机-无机复合黄光器件. 在此基础上, 我们进一步研究了基于PhFIrPic和Ir(btp)<sub>2</sub>(acac)的有机-无机复合蓝光和红光器件, 发光层中PhFIrPic和Ir(btp)<sub>2</sub>(acac)的掺杂浓度分别为20%和5%. 图5给出了有机-无机复合蓝光和红光器件的特性. 蓝光器件的启亮电压约为3 V, 在发光亮度为1000 cd/m<sup>2</sup>时, 器件的

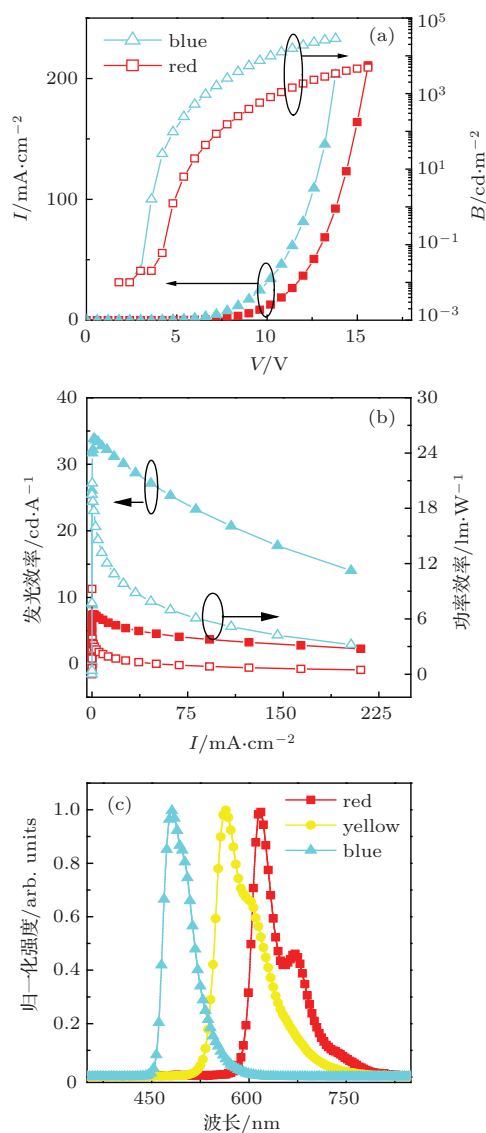


图5 有机-无机复合红光、蓝光器件的  $V$ - $I$ - $B$  特性 (a), 电流密度-发光效率特性 (b) 及黄光、蓝光和红光器件的电致发光光谱 (c)

Fig. 5. Characteristics of blue and red devices:  $V$ - $I$ - $B$  plots (a), current density-luminance efficiency properties (b); and electroluminescence spectra of blue, yellow and red devices (c).

驱动电压为6.7 V. 器件的最大发光效率为33.9 cd/A, 功率效率为20.7 lm/W, 外量子效率为17.3%. 在发光亮度为1000 cd/m<sup>2</sup>时, 器件的发光效率和功率效率分别为33.4 cd/A 和14.6 lm/W. 器件的发光效率接近基于FIrPic的溶液加工器件的最高效率<sup>[14]</sup>. 同以往报道的有机-无机复合蓝光器件相比(外量子效率为3.1%<sup>[11]</sup>), 器件的效率有很大的突破. 红光器件的最大发光效率、功率效率和外量子效率分别为7.35 cd/A, 3.85 lm/W 和7.3%. 在发光亮度为1000 cd/m<sup>2</sup>时, 器件的发光效率和功率效率为5.8 cd/A 和1.7 lm/W. 器件的外量子效率较以往报道的有机-无机复合红光器件(外量子效率为3.2%<sup>[12]</sup>)有了较大的提升. 同黄光器件相类似, 蓝光和红光器件的特征电流密度均大于100 mA/cm<sup>2</sup>, 表明器件在高亮度下依旧具有较好的效率. 图6(c)为器件的电致发光光谱. 器件的发光仅来源于PhFIrPic, Ir(BT)<sub>2</sub>(acac)和Ir(btp)<sub>2</sub>(acac), 器件的色度为(0.16, 0.36), (0.50, 0.49) 和(0.66, 0.32). 结果表明, 采用PEIE电子注入层和溶液加工方法制备的小分子材料发光层可以实现高效的有机-无机复合蓝光和红光器件.

### 3.4 有机-无机复合白光器件

在高效率单色器件的基础上, 在发光层中同时掺杂蓝色磷光材料PhFIrPic和黄色磷光材料Ir(BT)<sub>2</sub>(acac), 并调节这两种材料的掺杂比例以制备有机-无机复合白光器件. 器件具体结构为ITO/ZnO/PEIE/TCTA:OXD-7:PhFIrPic:Ir(BT)<sub>2</sub>(acac)/TAPC/MoO<sub>3</sub>/Al, 其中PhFIrPic的掺杂浓度为20%, Ir(BT)<sub>2</sub>(acac)的浓度分别为0.15%, 0.30%和0.45%. 图6给出了器件的特性. Ir(BT)<sub>2</sub>(acac)浓度不同的器件具有接近的电流-电压特性, 这是由于在器件中Ir(BT)<sub>2</sub>(acac)的浓度较小, 对器件电流-电压特性的影响不显著. 双掺杂器件同蓝光器件(图5(a))具有接近的电流-电压特性, 表明器件的载流子传输特性主要受到掺杂浓度较高的PhFIrPic影响. 其中Ir(BT)<sub>2</sub>(acac)浓度为0.45%的器件(图6(b))具有最佳的发光效率和功率效率, 分别为35.6 cd/A和21.6 lm/W. 随着Ir(BT)<sub>2</sub>(acac)掺杂浓度的增大, 器件中Ir(BT)<sub>2</sub>(acac)的相对发

光强度不断增强(图6(c)). 当Ir(BT)<sub>2</sub>(acac)的掺杂浓度为0.3%时, 器件发光接近白光, 色度为(0.32, 0.42), 色温为5905 K, 显色指数CRI为63. 随着驱动电流密度的增加, PhFIrPic的发光较Ir(BT)<sub>2</sub>(acac)的发光增长得更快, 当电流密度为1, 10和100 mA/cm<sup>2</sup>时, 器件色度为(0.33, 0.42), (0.32, 0.42), (0.29, 0.41), 色度比较稳定(图6(d)). 白光器件的最大发光效率、功率效率和外量子

效率为34.3 cd/A, 21.4 lm/W 和14.2%. 在亮度为1000 cd/m<sup>2</sup>时, 器件的发光效率和功率效率为34.1 cd/A和15.6 lm/W, 发光效率同以往报道的有机-无机复合白光器件的发光效率(2.7 cd/A<sup>[13]</sup>)相比有显著的提高. 主要是由于使用三线态能量较高的小分子发光材料, 克服了共轭聚合物类主体材料较低能量的三线激发态对磷光材料发光的猝灭作用, 提高了磷光发射的效率.

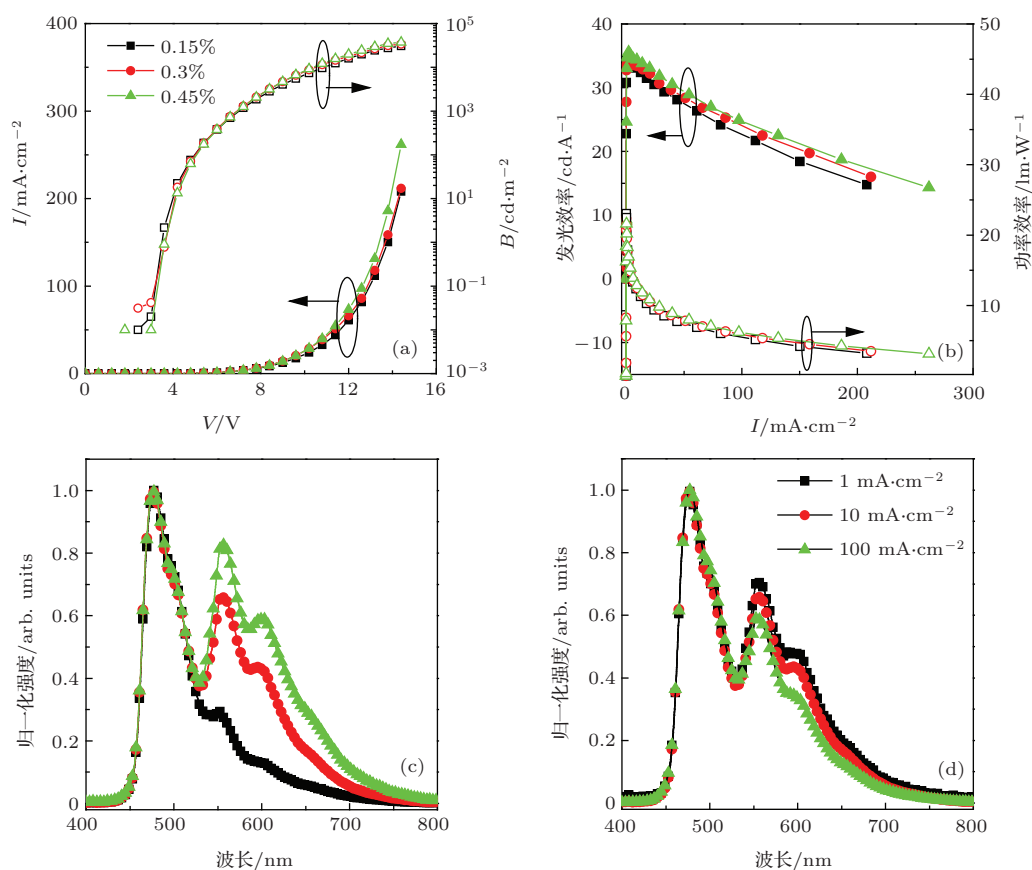


图6 有机-无机复合白光器件的  $V$ - $I$ - $B$  曲线图 (a), 电流-发光效率曲线图 (b), 电致发光光谱 (c), Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) 掺杂浓度为0.3%的白光器件在不同电流密度下的电致发光光谱 (d)

Fig. 6. Characteristics of organic-inorganic hybrid devices using PhFIrPic and Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) as dual emitting dopants: (a)  $V$ - $I$ - $B$  plots; (b) current density-luminance efficiency properties; (c) electroluminescence spectra; (d) electroluminescence spectra of 0.3% Ir(BT)<sub>2</sub>(acac) devices under different current densities.

## 4 结 论

采用溶液加工方法能够在聚乙烯亚胺修饰的金属氧化物层上制备特性较好的小分子材料发光层. 基于聚乙烯亚胺电子注入层和小分子材料发光层的有机-无机复合蓝光、黄光和红光器件的外量子效率分别为17.3%, 10.7%和7.3%, 较以往报道的有机-无机复合发光器件的效率有较大的提高. 这主要是由于采用具有较高三线态能量的小分子

发光材料作为磷光材料的主体材料, 能够实现高效率的磷光发射. 以蓝色和黄色磷光材料制备的有机-无机复合白光器件的发光效率为34.3 cd/A, 功率效率为21.4 lm/W, 是迄今为止报道的最高效率的有机-无机复合白光器件. 综上所述, 基于溶液加工法制备的小分子材料发光层的有机-无机复合发光器件具有与传统结构器件接近的发光效率. 这样能够更好地发挥有机-无机复合发光器件稳定性良好、仅需简单封装就可正常工作等优势.



## 参考文献

- [1] Sessolo M, Bolink H J 2011 *Adv. Mater.* **23** 1829
- [2] Huang J Z, Li S S, Feng X P 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5480 (in Chinese) [黄金昭, 李世帅, 冯秀鹏 2010 物理学报 **59** 5480]
- [3] Zhang K, Zhong C M, Liu S J, Liang A H, Dong S, Huang F 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 3270
- [4] Brine H, Juan F, Bolink H J 2013 *Org. Electron.* **14** 164
- [5] Bolink H J, Coronado E, Repetto D, Sessolo M, Barea E M, Bisquert J, Garcia-Belmonte G, Prochazka J, Kavan L 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 145
- [6] Chen J S, Shi C S, Fu Q, Zhao F C, Hu Y, Feng Y L, Ma D G 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 5164
- [7] Morii K, Ishida M, Takashima T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 183510
- [8] Lu L P, Kabra D, Friend R H 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 4165
- [9] Bolink H J, Coronado E, Orozco J, Sessolo M 2009 *Adv. Mater.* **21** 79
- [10] Bolink H J, Brine H, Coronado E 2010 *Adv. Mater.* **22** 2198
- [11] Lu L P, Kabra D, Johnson K, Friend R H 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 144
- [12] Bolink H J, Brine H, Coronado E 2010 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2** 2694
- [13] Bolink H J, Coronado E, Sessolo M 2009 *Chem. Mater.* **21** 439
- [14] Yook K S, Lee J Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 4218
- [15] Zhou Y, Fuentes-Hernandez C, Shim J, Meyer J, Giordano A J, Li H, Winget P, Papadopoulos T, Cheun H, Kim J, Fenoll M, Dindar A, Haske W, Najafabadi E, Khan T M, Sojoudi H, Barlow S, Graham S, Brédas J L, Marder S R, Kahn A, Kippelen B 2012 *Science* **336** 327
- [16] Yang X H, Wang R X, Fan C J, Li G Q, Xiong Z H, Jabbour G E 2014 *Org. Electron.* **15** 2387
- [17] Kim Y H, Han T H, Cho H, Min S Y, Lee C L, Lee T W 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 3808
- [18] Liu J, Shi X D, Wu X K 2014 *Org. Electron.* **15** 2492
- [19] Fu Q, Chen J S, Shi C S, Ma D G 2012 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4** 6579
- [20] Sun Y M, Seo J H, Takacs C J, Seifert J, Heeger A J 2011 *Adv. Mater.* **23** 1679
- [21] Tsuboi T, Liu S W, Wu M F, Chen C T 2009 *Org. Electron.* **10** 1372
- [22] Chang Y T, Chang J K, Lee Y T, Wang P S, Wu J L, Hsu C C, Wu I W, Tseng W H, Pi T W, Chen C T, Wu C I 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 10614
- [23] Lu M T, Bruyn P D, Nicolai H T, Wetzelaer G J A H, Blom P W M 2012 *Org. Electron.* **13** 1693
- [24] Lamansky S, Djurovich P, Murphy D 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 4304
- [25] Walikewitz B H, Kabra D, Gélinas S, Friend R H 2012 *Phys. Rev. B* **85** 045209
- [26] Baldo M A, Adachi C, Forrest S R 2001 *Phys. Rev. B* **62** 10967
- [27] Reineke S, Walzer K, Leo K 2007 *Phys. Rev. B* **75** 125328
- [28] Duan L, Hou L D, Lee T W, Qiao J A, Zhang D Q, Dong G F, Wang L D, Qiu Y 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 6392

# Phosphorescent hybrid organic-inorganic light emitting devices with solution-processed small molecule emissive layers\*

Fan Chang-Jun Wang Rui-Xue Liu Zhen Lei Yong Li Guo-Qing  
Xiong Zu-Hong Yang Xiao-Hui<sup>†</sup>

(School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China)

( Received 10 February 2015; revised manuscript received 6 April 2015 )

## Abstract

We report efficient phosphorescent hybrid organic-inorganic light emitting devices using poly(ethylenimine) as electron-injection layer and interfacial modifier for metal oxides and solution-processed small molecule emissive layers. As a first step, the hole transport layers with various HOMO levels and the hole mobility values including TAPC, TCTA and mCP are evaluated. The results indicate that devices using a TAPC layer show the best luminance and power efficiencies. Subsequently, the optimum phosphor concentration is determined to be ca. 5%. Enlarged efficiency roll-off with increasing current density is observed in devices using the phosphor concentration above the optimum value. We also investigate the morphologies of films having different phosphor concentrations on the top of bare or PEIE-covered glass substrates, which is closely related to device performance. All the films have the RMS values of ca. 1 nm, indicating high-quality solution processed small molecule films. The blue, yellow and red devices show the maximum external quantum efficiencies of 17.3%, 10.7% and 7.3%, respectively. These efficiencies are 17.0%, 10.6% and 5.8% at  $1000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ , only showing a small roll-off, which can be attributed to alleviated triplet-triplet and triplet-polaron interactions in a broad carrier recombination zone due to using the mixed hole-transport and electron-transport materials as the co-hosts. In addition, these devices exhibit the respective Commission International Eclairage (CIE) coordinates of (0.16, 0.36), (0.50, 0.49) and (0.66, 0.32), which almost traverse the whole visible light region. Furthermore, the hybrid two-colored white devices show a luminance efficiency of  $31 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ , power efficiency of  $14.8 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$  at  $1000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  and the operating current-insensitive CIE coordinates of (0.32, 0.42). The efficiencies represent the significant improvement over the previously reported values, which can be attributed to high-quality small molecule films on PEIE, and in particular to the unique properties of small molecule host materials such as balanced carrier transport and high triplet energy. Further efforts including selection of high-mobility electron transport host material and phosphors with high luminescence quantum yield are made to increase the efficiency and reliability of hybrid organic-inorganic light emitting device.

**Keywords:** hybrid organic-inorganic light emitting devices, electrophosphorescence, solution processing method, white devices

**PACS:** 78.60.Fi, 85.60.Jb, 72.80.Le

**DOI:** [10.7498/aps.64.167801](https://doi.org/10.7498/aps.64.167801)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61177030, 11374242, 11474232), the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-11-0705), and the Fund for the Doctoral Program of Southwest University, China (Grant No. SWU111057).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [xhyang@swu.edu.cn](mailto:xhyang@swu.edu.cn)