

利用 BCP 层调节白色磷光有机电致发光器件色度的研究^{*}

张国辉 华玉林[†] 吴空物 吴晓明 印寿根 惠娟利 安海萍 朱飞剑 牛霞

(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 11 月 14 日收到, 2007 年 2 月 3 日收到修改稿)

制备了三种结构的白色有机电致发光器件, 通过比较得出: 在发光层中间插入 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)能有效控制载流子在不同发光层的分布, 进而对器件色度进行调节, 而掺杂磷光染料 Ir(ppy)₃ 作敏化剂能有效提高器件的效率. 结构为: 氧化铟锡/聚乙烯基咔唑:N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺(30 nm)/二(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-联苯酚铝(3.0 wt% 2,5,8,11-tetra-tertbutylperylene(TBPe)(30 nm)/BCP(5.0 nm)/4,4N,N-二咔唑基二苯(5.0 wt% Ir(ppy)₃ 2.0 wt% 红荧烯(15 nm)/BCP(10 nm)/Mg:Ag 的器件色度和效率俱佳. 其在 17 V 工作电压下具有的亮度为 4670 cd/m², 对应色坐标为(0.31, 0.37). 器件具有的最大外量子效率为 1.4%, 当驱动电压从 5.0 V 升高到 17 V, 器件色坐标严格位于白光色域区内.

关键词: 磷光染料, 阻挡层, 白光, 双发光层

PACC: 7860F, 7280L

1. 引言

有机电致发光器件以其形体薄、面积大、全固化、柔性化等优点引起了人们的广泛关注^[1,2], 而有机电致白光器件更是以其在液晶背光源、固态照明光源等方面的巨大应用潜力成为人们研究的热点. 白光器件的高效率、高亮度、高色稳定性等对于其产业化有着重要意义^[3,4]. 近几年来, 有机电致发光器件中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, 单色器件的亮度及效率有了很大程度的提高^[5]. 特别是通过磷光染料敏化荧光染料得到高效率器件的发现, 使得材料的选择更加多样化^[6]. 同时人们也考虑将磷光染料引入到白光器件的制备中来. 近期相继报道了一些以荧光材料作为蓝色层发光层, 而在红色发光层引入磷光染料, 通过互补光混合得到双发光层白色有机电致发光器件^[7,8], 克服了蓝色磷光染料种类少、价格贵及要求主体材料禁带宽的缺点. 然而此类器件色度受染料掺杂浓度的影响比较大, 色度调节困难, 不利于

量产.

我们制备了三种结构的双发光层白色有机电致发光器件, 比较了在黄色发光层中引入磷光敏化剂 Ir(ppy)₃^[3,9]对器件性能的影响. 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)是常见的激子阻挡材料, 具有电子传输及空穴阻挡特性. 我们同时研究了在两发光层之间插入 BCP 层对器件色度的调节作用及对外量子效率等性能的影响.

2. 实验

我们制备以下结构的三种白色有机电致发光器件. 器件 A: ITO/PVK:NPB/BALq:TBPe/CBP:rubrene/BCP/Mg:Ag; 器件 B: ITO/PVK:NPB/BALq:TBPe/CBP:Ir(ppy)₃:rubrene/BCP/Mg:Ag; 器件 C: ITO/PVK:NPB/BALq:TBPe/BCP/CBP:Ir(ppy)₃:rubrene/BCP/Mg:Ag.

三种结构的器件中, 空穴传输层跟蓝色发光层是相同的: 采用聚乙烯基咔唑(PVK)混合 N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺(NPB)作

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 60576038)国家自然科学基金委与英国皇家学会合作项目, 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: 06TJJC14603)资助的课题.

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

为空穴传输层,这是考虑到 PVK 良好的成膜性及 NPB 良好的空穴传输特性;小分子主体材料二-(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-联苯酚铝(BALq)掺杂荧光染料 2,5,8,11-tetra-tertbutylperylene(TBPe)作为蓝色发光层. TBPe 是一种高效蓝光染料,将其掺杂到 BALq 主体中,当 TBPe 掺杂比由 1.0 wt% 变化到 5.0 wt% 时,所制备的蓝光器件的色坐标由(0.168,0.273)变化到(0.175,0.273),其色度非常稳定^[10]. 实验中我们将该蓝光层厚度固定在 30 nm,掺杂浓度固定在 3.0 wt%,仅通过调节以 4,4'-N,N'-二咔唑基二苯(CBP)为主体的发光层(CBP:rubrene 或 CBP:Ir(ppy)₃:rubrene)的厚度及掺杂浓度得到白光.

器件 A 中单独将荧光染料红荧烯(rubrene)掺入 CBP 作为黄色发光层;器件 B、C 中将磷光染料 fac tris(2-phenylpyridine) iridium(Ir(ppy)₃)与 rubrene 共掺杂,进而敏化 rubrene 的发光. 磷光敏化剂的引入,是为了充分利用三重态及单重态激子能量,提高器件整体效率. 而且器件 C 中我们插入了两层 BCP,接近阴极的一层是具有激子阻挡作用的电子传输层^[11],而蓝、黄发光层之间的 BCP 层,可作为具有电子传输性能的空穴阻挡层,这不同于常见磷光器件中 BCP 仅作为激子阻挡层及电子传输层. 所用有机材料分子结构示于图 1.

PVK/NPB 层利用 KW-4A 型台式匀胶机旋涂在

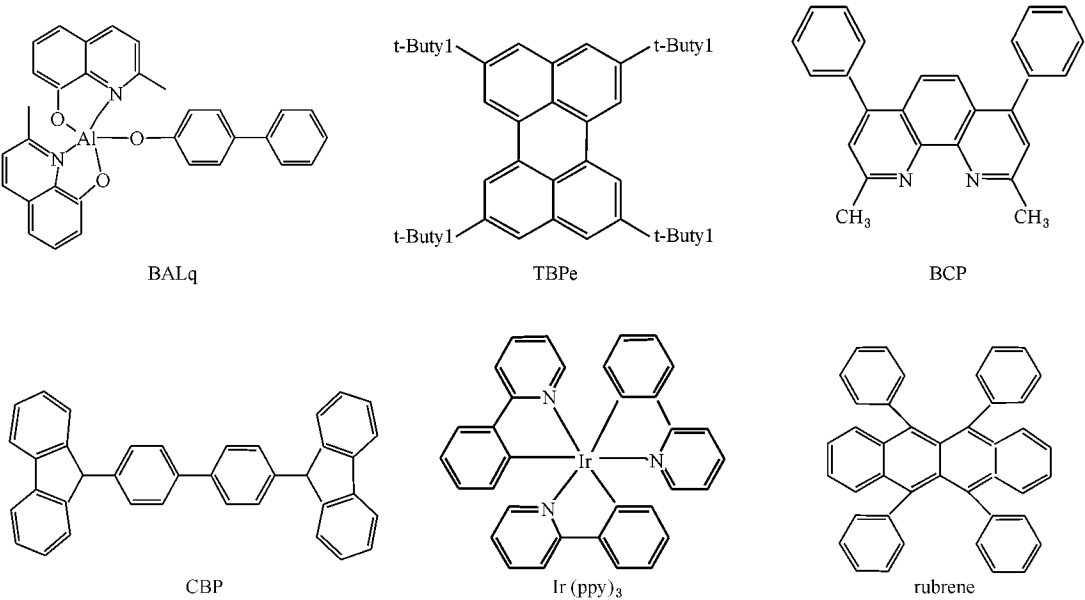


图 1 部分所用有机材料的分子结构

预先清洗好的氧化铟锡(ITO)导电玻璃上. ITO 面电阻约 50 Ω/□. 其余各层是在小于 2×10^{-4} Pa 的高真空中,采用热蒸发的方法依次蒸镀,蒸发设备为 BOC Edwards Auto 500 Thermal Evaporation Coating System. 蒸发速率和膜厚通过 FTM-V 型膜厚检测仪监控. 器件有效发光面积为 3 mm × 3 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,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^[12].

3. 结果与分析

图 2 是对以上三种结构器件分别调节其各层厚

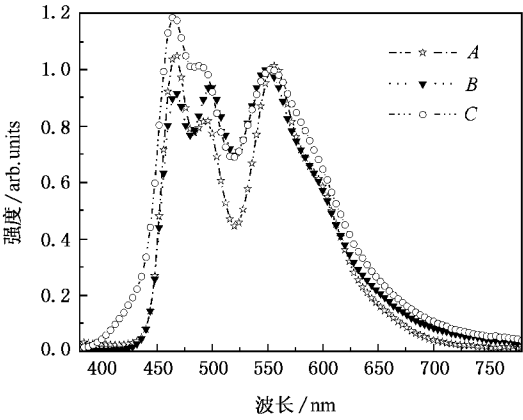


图 2 三种结构器件各自发出白光时的 EL 光谱

度及掺杂比,得到白光时的电致发光光谱. 工作电

压为10 V. 同器件A相比,器件B,C发射光谱中绿光成分明显偏多,分析认为是器件B,C中引入的磷光敏化剂 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 并没有将其能量全部传递给rubrene,其自身也会发出少量绿光引起的. 器件B,C这种形状的光谱比器件A更适合应用于白光加滤色膜的全色显示技术. 器件B的电致发光光谱中,三个发射峰为464,510,556 nm分别对应TBPc, $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, rubrene的发射.

表1 器件B,C色度随掺杂浓度的变化

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 浓度 $x/\%$	rubrene 浓度 $y/\%$	器件B 色坐标	器件C 色坐标
1.0	1.0	(0.31 0.42)	(0.20 0.29)
3.0	1.0	(0.32 0.43)	(0.23 0.33)
5.0	2.0	(0.42 0.50)	(0.31 0.37)
8.0	2.0	(0.36 0.52)	(0.32 0.39)

表1为器件B,C色坐标随 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 与rubrene掺杂浓度的变化. 其中器件B结构为:ITO/PVK:NPB/BALq:3.0 wt% TBPc(30 nm)/CBP: x wt% $\text{Ir}(\text{ppy})_3$: y wt% rubrene(15 nm)/BCP(10 nm)/Mg:Ag, 器件C与B的唯一不同就是在两层发光层间插入了5 nm厚的BCP层. 由表看出,要得到白光,器件C所需 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, rubrene的掺杂浓度明显高于B. 器件B中 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, rubrene掺杂浓度出现很小的变化,就会使器件色度发生较大变化,这与报道^[3,6]相一致. 而器件C掺杂浓度高,相对而言,器件C比器件B的制备可控性强. 且实验中我们对器件B,C色坐标随电压的变化进行了比较,并无明显差别.

器件B色坐标受掺杂比影响大的原因主要是电子很容易被 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 俘获,使其传输受到影响^[6,13,14]. 调节电子在黄色层及蓝色层的注入及分布平衡,是改变上述现象的主要方法. 器件C中发光层间多了一层BCP,由能级图(图3)可以看出空穴越过BCP层的势垒为0.7 eV,而电子可以很轻松的通过BCP层. 该层起到了空穴阻挡及电子传输的作用. 控制该层厚度就可以调控空穴往CBP层中的注入,进而间接控制注入蓝色发光层的电子的数目. 随着膜厚增加,注入CBP层的空穴数减少. CBP层中与空穴复合的电子数相应减少,更多的电子就可以到达蓝色发光层复合发光. 这就达到了调节载流子在蓝色及黄色发光层间的复合平衡,降低器件色度对掺杂浓度的依赖性的目的. 因此器件C只需适当高掺杂,就可以得到白光.

图4是结构为:ITO/PVK:NPB/BALq:3.0 wt%

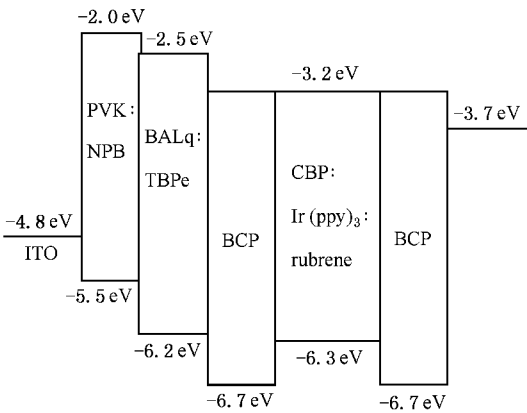


图3 器件C的能级图

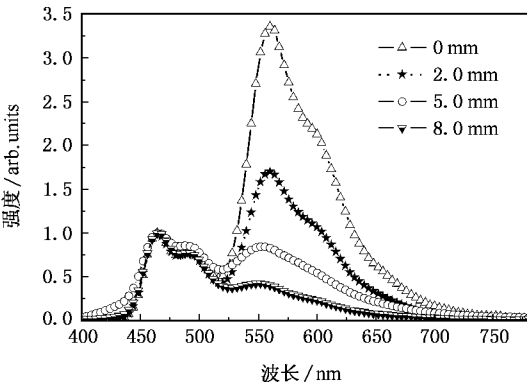


图4 器件C电致光谱形状随BCP层厚度 x 的变化曲线

TBPc(30 nm)/BCP(x nm)/CBP 5.0 wt% $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 2.0 wt% rubrene(15 nm)/BCP(10 nm)/Mg:Ag的器件随蓝色与黄色发光层间插入的BCP厚度(x nm)变化的电致发光光谱. 图4为保持发光层厚度、掺杂浓度不变的情况下, x 分别为0.0,2.0,5.0和8.0 nm时器件在10 V工作电压下的电致发光光谱. 可以看到在掺杂浓度不变的情况下,BCP层厚度的改变对器件蓝色峰与黄色峰之间的相对强度有很大的影响. 随着BCP层厚度的增加,蓝峰相对于黄峰强度逐渐变大. 这主要是由于BCP厚度较大时,对空穴往CBP层的注入阻挡作用加强,导致载流子主要在蓝色层复合发光. 由图4可以看出当阻挡层厚度为5 nm时,蓝色与黄色发光层发出的光的强度比例适当,可以得到白光.

图5为三种结构器件的外量子效率-电流密度的曲线. 相同电流密度下器件B,C外量子效率明显高于器件A,可见磷光敏化剂的引入,有效利用了发光层中的单线与三线态激子,提高了器件的整体

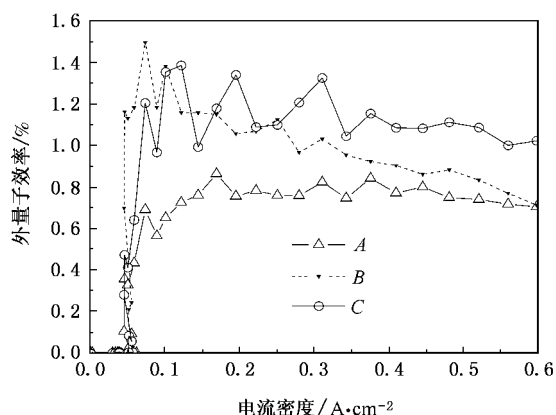


图5 器件的外量子效率-电流密度曲线

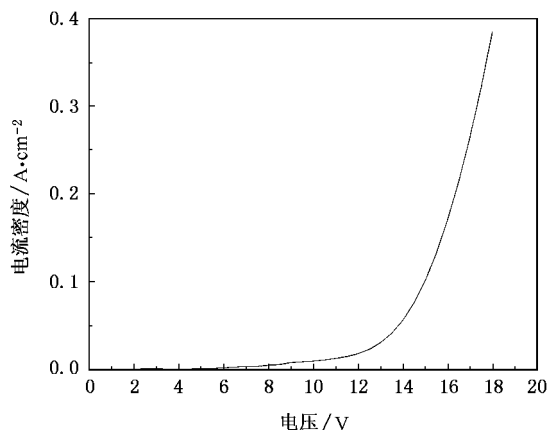


图6 器件C 电流密度-电压曲线

子效率随电流密度增加下降更快. 分析原因是器件 *B* 相对器件 *C* 掺杂浓度低. 磷光染料三线态激子寿命长, 低浓度掺杂更容易在较大电流密度下产生饱和和吸收导致效率下降^[5]. 图6为器件 *C* 的电流密度-电压曲线, 器件电流密度为 0.05 A/cm^2 对应的电压为 13 V 左右, 测得 13 V 下亮度为 1890 cd/m^2 , 可得其电流效率约为 3.7 cd/A 左右. 且随着电流密度增加, 电流效率有降低趋势.

器件的启亮电压在 5.0 V 左右, 相对常见的 OLED 器件较高, 这主要是阻挡层 BCP 的引入, 使得启亮电压升高. 器件在 17 V 工作电压下亮度为 4670 cd/m^2 , 基本满足照明及背光源的要求. 但器件的整体性能还有待于进一步的提高.

4. 结 论

由对比实验得出: 白色磷光有机电致发光器件中磷光敏化剂 Ir(ppy)_3 的引入能有效提高器件外量子效率, 特别是低电流密度下, 引入 Ir(ppy)_3 的器件效率为不含此磷光敏化剂器件的 1.6 倍左右. 而具有电子传输性能的空穴阻挡层 BCP 的引入, 能有效控制载流子在不同发光层间的平衡, 从而调节白光器件的色度. 我们最终确定了以 $\text{BALq}:\text{TbPe}$ 和 $\text{CBP}:\text{Ir(ppy)}_3:\text{irubrene}$ 作为蓝色与黄色发光层, 并在两发光层之间插入 BCP 层的高效白光器件. 器件启亮电压为 5.0 V , 在 17 V 时亮度达到 4670 cd/m^2 , 且器件在 5.0 V 到 17 V 的工作电压范围内, 其色坐标接近白光等能点.

效率^[6,7]. 器件 *B*, *C* 在低电流密度下外量子效率差别不是很大, 最大值均在 1.4% 左右, 但器件 *B* 外量

- [1] Du P, Zhang X Q, Sun X B, Yao Z G, Wang Y S 2006 *Chin. Phys.* **15** 1370
- [2] Ou G P, Song Z, Wu Y Y, Chen X Q, Zhang F J 2006 *Chin. Phys.* **15** 1296
- [3] Xu Y H, Peng J B, Jiang J X, Xu W, Yang W, Cao Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 193502
- [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] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, Shoustikov A, Sibley S, Thompson M E, Forrest S R 1998 *Nature* **395** 151
- [6] Baldo M A, Thompson M E, Forrest S R 2000 *Nature* **403** 750
- [7] Zhang Y F, Cheng G, Zhao [redacted] J Y, Liu S Y 2005 *Appl.*

Phys. Lett. **86** 011112

- [8] Qin D S, Tao Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 113507
- [9] D'Andrade B W, Baldo M A, Adachi C, Brooks J, Thompson M E, Forrest S R 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1045
- [10] Mi B X, Gao Z Q, Lee C S, Lee S T, Kwong H L, Wong N B 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 4055
- [11] Baldo M A, Lamansky S, Forrest S R 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 4
- [12] 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]
- [13] Li H J, Peng J C, Xu X M, Qu S, Xia H, Luo X H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 0430 (in Chinese) [李宏建、彭景翠、许雪梅、瞿 述、夏 辉、罗小华 2002 物理学报 **51** 0430]
- [14] Baldo M A, Forrest S R 2000 *Phys. Rev. B* **62** 10958

Using BCP layer to control the chroma of white phosphorescent organic light-emitting device^{*}

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

An Hai-Ping Zhu Fei-Jian Niu Xia

(*Institute of Physical Material of Tianjin University of Technology, Tianjin Key Laboratory of Photoelectric Materials and Device, Tianjin 300384, China*)

(Received 14 November 2006 ; revised manuscript received 3 February 2007)

Abstract

Three types of double emitting layer white organic light-emitting devices (POLEDs) were fabricated. The efficiency of the device can be increased largely by the introduction of phosphorescent dye (Ir(ppy)₃) and the chroma of the device can be tuned by inserting a BCP layer between the two light-emitting layers. The device with the configuration of : ITO/PVK :NPB (30 nm)/BALq 3.0 wt% TBPd(30 nm)/BCP(5.0 nm)/CBP 5.0 wt% Ir(ppy)₃ 2.0 wt% rubrene(15 nm)/BCP(10 nm)/Mg :Ag shows white emission and high efficiency. A white light with Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) coordinates of (0.31 , 0.37) and brightness of 4670 cd/m² are obtained at 17 V. The device shows a maximum external efficiency of 1.4% . The CIE coordinates are well within the white-light region when the applied voltage varies between 5.0 to 17 V.

Keywords : phosphorescent dye , block layer , white light , double emitting layers

PACC : 7860F , 7280L

^{*} 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 Key Discipline of Material Physics and Chemistry and the key Foundation of Natural Science of Tianjin , China (Grant No. 06TJJC14603).

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