

高效单发光层绿色有机发光二极管的制备与性能研究

武瑞霞 刘伟强 杨秀云* 马玉芹*

(长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022)

摘 要 为了提升绿色有机发光二极管的效率,设计了阶梯能级结构的器件,使得载流子在器件中更有效传输,进而有效减缓了器件效率的衰减。选择热致延迟荧光材料(4s,6s)-2,4,5,6-四(9-氢咔唑-9-基)间苯二腈(4CzIPN)作为发光材料,并将其掺杂到能级匹配的主体材料 1,3-二(咔唑-9-基)苯(mCP)中构成发光层,制备了一系列单发光层的绿色有机发光二极管。在发光材料的掺杂浓度为 2%(wt,质量分数),发光层的厚度为 20nm 条件下,制得的器件性能最佳,其启亮电压为 3.4V,其最大亮度、电流效率、功率效率和外量子效率分别为 20706cd/m²、50.49cd/A、41.96lm/W 和 16.7%。在亮度为 1000cd/m² 条件下,其电流效率和外量子效率仍然高达 34.06cd/A 和 11.6%。器件显示主峰位于 504nm 的 4CzIPN 特征发射,随着掺杂浓度的提升,越来越多的电子和空穴被 4CzIPN 分子所俘获,导致主体材料 mCP 的特征发射峰逐渐减弱。

关键词 有机电致发光,延迟荧光,效率,载流子平衡

Fabrication and property of high efficiency green organic light-emitting diode with EML

Wu Ruixia Liu Weiqiang Yang Xiuyun Ma Yuqin

(School of Chemistry & Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022)

Abstract A series of single light-emitting layer (EML) devices based on thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitter were reported to improve the efficiency and simple the structure of device. Due to the relative low-lying energy levels of emitter, (4s,6s)-2,4,5,6-tetra(9H-carbazol-9-yl)isophthalonitrile (4CzIPN) doped 1,3-bis(carbazol-9-yl)benzene (mCP) film was used as EML, when the doping concentration and the thicknesses of EML was 2wt% and 20nm, the optimized device with turn-on voltage, the maximum brightness, external quantum efficiency, current efficiency and power efficiency up to 3.4V, 20706cd/m², 50.49cd/A, 41.96lm/W and 16.7%, respectively, was obtained. Even at the practical brightness of 1000cd/m², external quantum efficiency and current efficiency as high as 11.6% and 34.06cd/A, respectively, can still be retained. The characteristic emission of 4CzIPN (504nm) can be observed in all these devices, and with the increasing of doping concentration of emitter, more and more holes and electrons were trapping by emitter molecule, so the emission of mCP was decreasing.

Key words organic light-emitting diode, delayed fluorescence, efficiency, carrier balance

自 Tang 等^[1-3]选用八羟基喹啉铝作为发光材料制备出低电压(10V),发光亮度高(高于 1000 cd/m²)的有机电致发光器件以来,有机电致发光器件(Organic Light-Emitting Diodes, OLEDs)由于其厚度薄、响应速度快和视角范围广等优点,被国内外

研究人员广泛关注。近年来,有机电致发光材料得到了快速的发展,传统荧光材料由于只能利用单重态激子,导致其理论内量子效率只有 25%,严重影响了其发展^[4]。1998 年,Adachi 等^[5-7]报道了磷光材料,磷光材料中的贵金属离子通过自旋耦合过程

基金项目:吉林省发改委项目(2017C050)

作者简介:武瑞霞(1994-),女,硕士,主要研究方向为有机电致发光器件。

联系人:杨秀云(1962-),女,教授,主要研究方向为光电功能材料。

马玉芹(1968-),女,教授,主要研究方向为光电功能材料。

能将三重态激子和单重态激子一起利用,其理论内量子效率达到 100%。但是磷光材料中的贵金属大大提高了有机电致发光器件的制备成本。直到 2012 年, Nakanotani 等^[8-10] 在热致延迟荧光 (Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 材料方面有了重大突破, TADF 材料中分子间的最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占分子轨道 (LUMO) 能级通过分子间的扭曲结构或者刚性结构等得到很好的分离, 从而获得很小的单重态与三重态之间的能级差 (ΔE_{ST})。在发光过程中, 三重态激子可以通过反系间窜越过程转变为单重态激子并得以利用, 使得发光效率大大提高。在有机电致发光材料发展迅速的今天, 综合性能高、结构简单、成本低的电致发光器件的制备一直是有待解决的问题之一。

随着有机电致发光器件的进一步发展, 其器件结构也发生了巨大的变化, 从单发光层器件到多发光层器件, 随着发光层的增加, 器件的制备成本也在逐渐上升, 因此高效率的单发光层器件对工业化生产有重要的意义^[11-12]。Li 等^[13] 报道了基于热致延迟荧光材料 (4s, 6s)-2, 4, 5, 6-四(9-氢咔唑-9-基) 间苯二腈 (4CzIPN) 为发光材料的电致发光器件, 器件的最大亮度为 19890 cd/m², 最大电流效率为 41.1 cd/A, 最大功率效率为 32.2 lm/W, 最大外量子效率为 13.3%。本课题组通过将热致延迟荧光材料 4CzIPN 掺入 1, 3-二(咔唑-9-基) 苯 (mCP)^[14] 中作为发光层, 制备了一系列高效的单发光层绿色热致延迟荧光器件。通过设计阶梯式能级的器件结构, 促进了器件中的载流子传输, 使得器件的效率得到提高^[15-16]。

本研究制得的一种基于热致延迟荧光材料的高效率单层的有机电致发光器件, 通过优化器件的结构来进一步改善绿光器件的综合性能。三氧化钼 (MoO₃)、二-[4-(N, N-二甲苯基-氨基)-苯基] 环己烷 (TAPC) 和 1, 3, 5-三(6-(3-(吡啶-3-基) 苯基) 吡啶-2-基) 苯 (Tm3PyP26PyB)^[17-18] 分别被选做空穴注入层、空穴传输层和电子传输层。通过优化发光材料的掺杂浓度, 确定 4CzIPN 的掺杂浓度、发光层的厚度, 制得性能最佳的发光器件, 探究其发光性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

三氧化钼 (MoO₃)、TAPC、4CzIPN、mCP、

Tm3PyP26PyB, 均为电子纯, 中国台湾机光科技光电材料公司。

超声波清洗机 (YFT-1048S 型), 苏州英菲腾超声科技有限公司; 鼓风干燥箱 (DHG-9003 型), 上海善志仪器设备有限公司; 光电测试系统 (Keithley 2400 型、Keithley 2000 型), 吉时利仪器公司; 荧光光谱仪 (F-7000 型), 日本日立技术公司。

1.2 样品的制备

选用面阻为 15 Ω 的氧化铟锡导电玻璃 (ITO) 作为阳极衬底。在薄膜沉积之前, 先用清洁剂清洗 ITO 玻璃表面, 清洗干净后采用超声波清洗机 (YFT-1048S 型, 苏州英菲腾超声科技有限公司) 超声清洗, 然后用去离子水冲洗干净后, 采用鼓风干燥箱 (DHG-9003 型, 上海善志仪器设备有限公司) 烘干备用, 最后在 10 Pa 的气压条件下用低压氧等离子轰击 10 min。有机层的蒸镀是在小于 3.0×10^{-5} Pa 的气压条件下, 所有有机层以 0.1 nm/s 的速率在有机真空中依次蒸镀。通过在 2 个不同的束源炉中同时蒸镀 2 种材料来生长掺杂层, 掺杂浓度通过调节掺杂剂的蒸发速率来控制。接着, 在不暴露在大气的条件下, 将衬底传送到金属真空中, 在小于 8.0×10^{-5} Pa 的气压条件下分别以 0.01 nm/s 和 1 nm/s 的沉积速率生长氟化锂 (LiF) 和铝 (Al)。在蒸镀过程中, 通过石英晶片和频率计实时检测薄膜的生长速率和厚度, 制得高效单发光层绿色有机发光二极管 (以下简称发光器件), 通过掩模板来控制阴极的形状, 阳极和阴极交叉的区域为器件的有效发光区域, 在同一个衬底上共有 8 个面积为 9 mm² 的发光点。

1.3 样品的测试

采用光电测试系统 (Keithley 2400 型、Keithley 2000 型, 吉时利仪器公司) 对样品的电流-电压-亮度特征进行测试。采用荧光光谱仪 (F-7000 型, 日本日立技术公司) 对器件的电致发光光谱进行测试。

2 结果与讨论

2.1 器件的能级结构分析

本研究设计了一种具有单发光层高效的绿色有机电致发光器件, 发光器件能级结构图见图 1。从图可以看出, 制得的发光器件的 4CzIPN 的 HOMO 和 LUMO 能级分别为 -5.8 eV 和 -3.4 eV, 其能级分布刚好全部被 mCP 包含在内, 根据文献报道, TAPC、mCP 和 Tm3PyP26PyB 的 LUMO 能级分别为 -1.8 eV、-2.4 eV、-2.9 eV, HOMO 能级分

别为 -5.5eV 、 -5.9eV 、 -6.5eV , 这样的阶梯式能级结构有利于电子和空穴的注入和传输, 这样的能级结构可以促进电子和空穴在发光分子上复合, 提高载流子的利用效率^[19-21]。

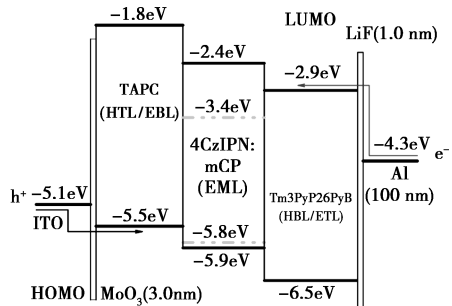


图 1 发光器件能级结构图

2.2 发光材料 4CzIPN 的掺杂浓度优化分析

为了获得高效的绿光器件, 器件结构的设计至关重要, 发光材料的掺杂浓度对器件的性能也有很大的影响。为了确定 4CzIPN 的掺杂浓度, 首先设计并制备了一系列结构为: ITO/MoO₃ (3nm)/TAPC (50nm)/4CzIPN (x 为 wt, 质量分数, %, 下同): mCP (10nm)/Tm3PyP26PyB (60nm)/LiF (1nm)/Al (100nm) 的电致发光器件。

在发光层厚度为 10nm 和 20nm 条件下, 4CzIPN 不同掺杂浓度发光器件的电流密度-电流效率关系曲线见图 2。从图可以看出, 在发光层厚度 (EML) 为 10nm 和 20nm 条件下, 随着 4CzIPN 掺杂浓度的降低, 发光器件的工作电压呈升高态势, 最大亮度呈降低态势; 发光器件的电流效率随着 4CzIPN 掺杂浓度的降低, 在掺杂浓度为 2% (wt, 质量分数, 下同) 条件下, 发光器件获得最大电流效率 40.44 cd/A, 随后呈逐渐降低态势, 在 4CzIPN 掺杂浓度为 1% 条件下, 发光器件的效率衰减迅速。

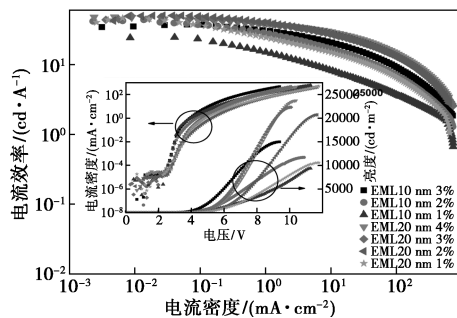


图 2 4CzIPN 不同掺杂浓度发光器件的

电流密度-电流效率关系曲线图

(插图为不同掺杂浓度发光器件的电压-亮度-电流密度关系曲线图)

为了进一步提高器件的性能, 随后又设计并制备了一系列结构为: ITO/MoO₃ (3nm)/TAPC (50nm)/4CzIPN (y 为 wt, 质量分数, %, 下同): mCP (20nm)/Tm3PyP26PyB (60nm)/LiF (1nm)/Al (100nm) 的电致发光器件, 并对器件中发光材料的掺杂浓度进行优化。在发光层厚度为 10nm 和 20nm 条件下, 从图 2 插图中可以看出, 4CzIPN 掺杂浓度从 3% 至 2% 过程中, 发光器件的最大亮度变化较小, 但是从 2% 至 1% 过程中, 发光器件的最大亮度降低接近 50%, 由此可以看出 4CzIPN 掺杂浓度过低, 对发光器件的亮度影响很大, 发光分子数量的减少使得发光器件中的电子和空穴不足以被发光材料俘获, 导致发光器件的亮度急剧下降态势。

在发光层厚度为 10nm 和 20nm, 电流密度为 10mA/cm² 条件下, 4CzIPN 不同掺杂浓度发光器件的电致发光光谱图见图 3。从图可以看出, 随着 4CzIPN 掺杂浓度的降低, 发光器件的特征峰呈随之增高态势, 这说明有少量的电子和空穴在主体材料中复合, 发光材料 4CzIPN 的发射主峰并没有随着掺杂浓度的降低发生变化, 保持在 504nm 处, 在发光层厚度为 10nm, 电流密度为 10mA/cm², 4CzIPN 掺杂浓度为 1% 条件下, 发光器件的发光强度变化最大 (见图 3 中插图)。

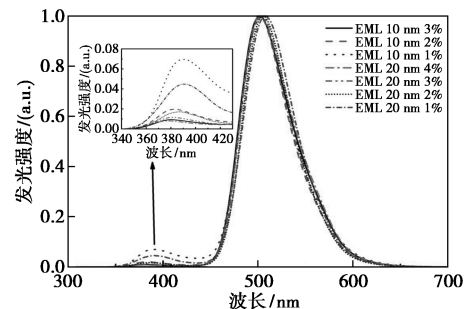


图 3 4CzIPN 不同掺杂浓度发光器件的电致发光光谱图

(插图为不同掺杂浓度发光器件主体材料的电致发光光谱图)

2.3 发光器件发光机理的探究

为了更好了解发光器件的发光机理, 随后又设计了 3 种结构分别为: ITO/MoO₃ (3nm)/TAPC (50nm)/4CzIPN (4%): CzSi (10nm)/Tm3PyP26PyB (60nm)/LiF (1nm)/Al (100nm) (器件 A)、ITO/MoO₃ (3nm)/TAPC (50nm)/4CzIPN (4%): CzSi (20nm)/Tm3PyP26PyB (60nm)/LiF (1nm)/Al (100nm) (器件 B)、ITO/MoO₃ (3nm)/TAPC (50nm)/4CzIPN (4%): mCP (20nm)/4CzIPN (4%): CzSi (10nm)/Tm3PyP26PyB

(60nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)(器件 C),将以上 3 个发光器件与发光器件 ITO/MoO₃(3nm)/TAPC(50nm)/4CzIPN(4%):mCP(20nm)/Tm3PyP26PyB(60nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)(器件 D)进行对比。

发光器件的电流密度-电流效率关系曲线见图 4。从图可以看出,器件 A 为电子型的 CzSi 作为主体材料的单发光层器件,器件的亮度较低,并且效率在 4 个器件中也是最低的,该器件的发光区间窄,器件中的电子和空穴不平衡使得器件的效率和亮度都较低;与器件 A 相比,器件 B 中增加了发光层的厚度,可以看到器件中的空穴有所增加,发光器件的综合性能也有所提升,但是电子依旧多于空穴,这是因为发光器件 A 和发光器件 B 中 TAPC 的 LUMO/HOMO 的能级与 CzSi 的 LUMO/HOMO 能级相差较多,能级势垒较大,使得大量的空穴累积在 TAPC/EML 的界面处,导致器件的载流子分布不平衡;发光器件 C 中增加了一层发光层,将 2 个发光层看作一个整体,电子和空穴的数量有所平衡,但是每一层的载流子平衡改善的并不明显;在发光器件 D 中,mCP 的 LUMO 和 HOMO 能级较 CzSi 的 LUMO/HOMO 都低 0.1eV,这也为空穴和电子的传输降低了势垒,使得发光器件中的载流子平衡得到了舒缓,因此发光器件 D 具有最佳性能,并且亮度较发光器件 A、发光器件 B、发光器件 C 有了质的提高。

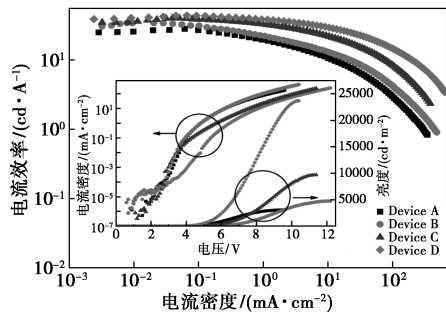


图 4 发光器件的电流密度-电流效率关系曲线图
(插图为发光器件的电压-亮度-电流密度关系曲线图)

发光器件的电致发光光谱图见图 5。从图可以看出,发光器件 D 的主体材料发射变化幅度最小,间接说明了发光器件 D 中的载流子更平衡。

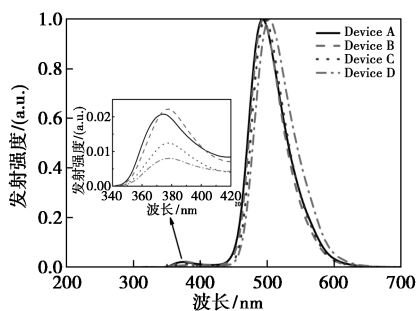


图 5 发光器件的电致发光光谱图
(插图为发光器件主体材料的电致发光光谱图)

为了进一步研究发光器件的发光机理,对器件 A、器件 B、器件 C、器件 D 的载流子分布进行了详细的研究。发光器件的载流子分布图见图 6。从图可以看出,发光器件 A 的发光层中,电子的数量明显多于空穴,这样就使得载流子不平衡,则器件性能不好;发光器件 B 中增加了发光层的厚度,可以看到器件中的空穴有所增加,发光器件的综合性能也有所提升,但是电子依旧多于空穴,这是因为发光器件 A 和发光器件 B 中 TAPC 的 LUMO/HOMO 的能级与 CzSi 的 LUMO/HOMO 能级相差较多,能级势垒较大,使得大量的空穴累积在 TAPC/EML 的界面处,导致器件的载流子分布不平衡;发光器件 C 中增加了一层发光层,将 2 个发光层看作一个整体,电子和空穴的数量有所平衡,但是每一层的载流子平衡改善的并不明显;在发光器件 D 中,mCP 的 LUMO 和 HOMO 能级较 CzSi 的 LUMO/HOMO 都低 0.1eV,这也为空穴和电子的传输降低了势垒,使得发光器件中的载流子平衡得到了舒缓,因此发光器件 D 具有最佳性能,并且亮度较发光器件 A、发光器件 B、发光器件 C 有了质的提高。

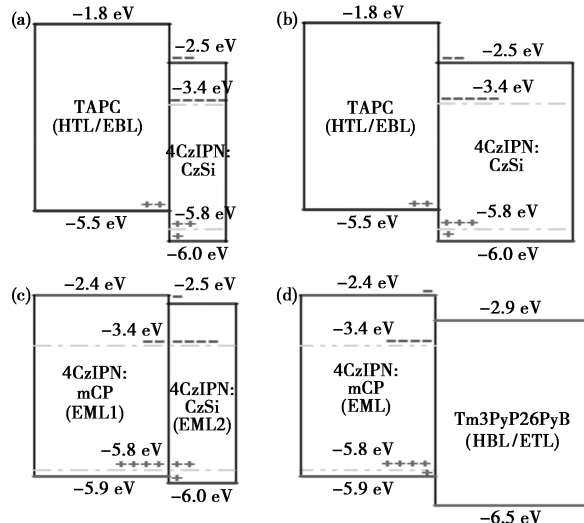


图 6 发光器件的载流子分布图
[(a) 发光器件 A; (b) 发光器件 B; (c) 发光器件 C;
(d) 发光器件 D]

3 结论

选用热稳定性好、发光纯度高的绿色热致延迟荧光材料 4CzIPN 作为发光材料,选择能级匹配的 mCP 作为主体材料,通过优化发光材料的掺杂浓度和发光层的厚度来提高发光器件的综合性能,并通过对不同结构器件的载流子分布进行分析,加深对

发光器件设计的认识, 优化后的发光材料的掺杂浓度为 2%, 发光层厚度为 20nm, 制得发光器件的启亮电压为 3.4V, 最大亮度为 20706cd/m², 电流效率为 50.49cd/A, 功率效率 41.96lm/W, 外量子效率为 16.7%, 在亮度为 1000cd/m² 条件下, 其电流效率和外量子效率仍然高达 34.06cd/A 和 11.6%, 具有较好的发光性能。

参考文献

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 1987, 51(14): 913-915.
- [2] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers [J]. *Nature*, 1990, 347(6293): 539-541.
- [3] Gu G, Shen Z, Burrows P E, et al. Transparent flexible organic light-emitting devices [J]. *Advanced Materials*, 1997, 9(9): 725-728.
- [4] Zhang S, Yao L, Peng Q, et al. Achieving a significantly increased efficiency in non-doped pure blue fluorescent oled: aquasi-equivalent hybridized excited state [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(11): 1755-1762.
- [5] Adachi C, Baldo M A, Forrest S R, et al. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device [J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90(10): 5048-5051.
- [6] Sasabe H, Toyota N, Nakanishi H, et al. 3, 3'-Bicarbazole-based host materials for high-efficiency blue phosphorescent oleds with extremely low driving voltage [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(24): 3212-3217.
- [7] Prokhorov A M, Hofbeck T, Czerwieniec R, et al. Brightly luminescent Pt(II) pincer complexes with a sterically demanding carboranyl-phenylpyridine ligand: a new material class for diverse optoelectronic applications [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(27): 9637-9642.
- [8] Nakanotani H, Higuchi T, Furukawa T, et al. High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 4016-4023.
- [9] Nakagawa T, Ku S Y, Wong K T, et al. Electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence generated by a spirobifluorene donor-acceptor structure [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(77): 9580-9582.
- [10] Nakanotani H, Masui K, Nishide J, et al. Promising operational stability of high-efficiency organic light-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescence [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(7): 2127-2132.
- [11] Suzuki Y, Zhang Q, Adachi C. A solution-processable host material of 1, 3-bis{3-[3-(9-carbazolyl) phenyl]-9-carbazolyl}benzene and its application in organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(8): 1700-1706.
- [12] Higuchi T, Nakanotani H, Adachi C. High-efficiency white organic light-emitting diodes based on a blue thermally activated delayed fluorescent emitter combined with green and red fluorescent emitters [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(12): 2019-2023.
- [13] Li W, Li J, Wang F, et al. Universal host materials for high-efficiency phosphorescent and delayed-fluorescence oleds [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(47): 26206-26216.
- [14] Lee J, Cheng S, Yoo S, et al. An exciplexforming host for highly efficient blue organic light emitting diodes with low driving voltage [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(3): 361-366.
- [15] Zhou L, Li L, Jiang Y, et al. Rare earth complex as electron trapper and energy transfer ladder for efficient red iridium complex based electroluminescent devices [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(29): 16046-16053.
- [16] Zhou L, Jiang Y L, Cui R Z, et al. Efficient red organic electroluminescent devices based on trivalent europium complex obtained by designing the device structure with stepwise energy levels [J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 170(7): 692-696.
- [17] Ye H, Chen D C, Liu M, et al. Pyridine-containing electron-transport materials for highly efficient blue phosphorescent oleds with ultralow operating voltage and reduced efficiency roll-off [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(21): 3268-3275.
- [18] Lee J, Chopra N, Eom S H, et al. Effects of triplet energies and transporting properties of carrier transporting materials on blue phosphorescent organic light emitting devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(12): 123306-123309.
- [19] Zhao X, Zhou L, Jiang Y, et al. Efficient organic blue fluorescent light-emitting devices with improved carriers' balance on emitter molecules by constructing supplementary light-emitting layer [J]. *Dyes & Pigments*, 2016, 130(7): 148-153.
- [20] Zhou L, Kwong C L, Kwok C C, et al. Efficient red electroluminescent devices with sterically hindered phosphorescent platinum(II) schiff base complexes and iridium complex co-dopant [J]. *Chemistry An Asian Journal*, 2014, 9(10): 2984-2994.
- [21] Cui R Z, Zhou L, Jiang Y L, et al. High performance yellow organic electroluminescent devices by doping iridium(III) complex into host materials with stepwise energy levels [J]. *Journal of Luminescence*, 2015, 166(10): 259-263.

收稿日期: 2018-06-26

修稿日期: 2019-09-18