

新材料与新技术

双发光层有机电致发光器件的制备及性能研究

李小康¹ 左宏剑² 马玉芹¹ 杨秀云^{1*}

(1. 长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022;

2. 中国电力工程顾问集团东北电力设计院有限公司, 长春 130021)

摘 要 为了提高黄光有机电致发光器件的效率, 以二(2-苯基喹啉)(2,2,6,6-四甲基庚烷)-二酸合铱[PQ₂Ir(dpm)]和三(2-(4-甲基苯基)苯基吡啶)合铱[Ir(mppy)₃]为发光材料, 选择 4,4',4''-三(9-咔唑基)三苯胺(TcTa)和 2,6-二(3-(9H-咔唑基-9-基)苯基)吡啶(26DczPPy)分别作为主体材料, 设计了阶梯式能级结构的器件, 制备出一系列双发光层有机电致发光器件并考察了红光材料掺杂量对电致发光器件性能和电致发光光谱的影响。结果表明: 制备的双发光层有机电致发光器件的启亮电压为 3.5V、最大亮度为 147900cd/m²、最大电流效率为 88.91cd/A、最大功率效率为 61.05lm/W、最大外量子效率为 33.2%; 亮度为 1000cd/m² 时, 该器件的电流效率和外量子效率分别为 84.9cd/A 和 32.1%。

关键词 电致发光, 黄光, 双发光层, 激子俘获

Research fabrication and property of high efficiency yellow organic light-emitting diode with double-emitting layer

Li Xiaokang¹ Zuo Hongjian² Ma Yuqin¹ Yang Xiuyun¹

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022; 2. Northeast Electric Power Design Institute Co., Ltd., of CPECC, Changchun 130021)

Abstract A series of high efficiency yellow devices with double-emitting layers were fabricated by selecting bis(2-phenylquinoline)(2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dionate) iridium(Ⅲ)(PQ₂Ir(dpm)) and tris(phenylpyrazole) iridium(Ir(mppy)₃) as phosphorescent materials, and 4,4',4''-tri(9-carbazoyl)triphenylamine(TcTa) and 2,6-bis(3-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)pyridine(26DCzPPy) as host materials, respectively. The effects on the efficiency and spectrum of yellow light devices were investigated by optimizing the doping concentration of the red phosphorescent material. Finally, the optimized device with turn-on voltage, the maximum brightness, current efficiency power efficiency and external quantum efficiency up to 3.5V, 147900cd/m², 88.91cd/A, 61.05lm/W and 33.2%, respectively, was obtained. Even at the practical brightness of 1000cd/m², current efficiency and external quantum efficiency as high as 84.9cd/A and 32.1%, respectively, can still be retained.

Key words electroluminescence, yellow light, double-emitting layer, exciton capture

自 1987 年 Tang 等^[1]制备出低电压、高亮度的有机发光器件(OLED)以来,有机电致发光器件因具有主动发光、响应速度快、驱动电压低、可弯曲折叠、轻薄等优点,引起了研究人员和社会各界的广泛关注,成为公认的下一代平板显示技术和固体照明光源^[2-3]。在 OLED 显示器件中,黄光是一个组合

颜色,它是由等量的红光和绿光组成的。在颜色学中,黄光是白光滤掉蓝光形成的,所以也常作为蓝光的辅助光色。因此,黄光电致发光器件的性能和红绿光比例对白光电致发光器件的性能有着至关重要的影响。

目前制备黄光 OLED 的方法有 3 种:(1)发光

基金项目:吉林省发改委项目(2017C050);吉林省科技厅项目(20190302001GX)

作者简介:李小康(1993-),男,硕士研究生,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,从事光电功能材料研究工作。

材料自身的发射峰波长落在黄光区域,通过直接掺杂在主体材料中实现黄光;(2)利用红光和绿光染料分别掺杂在 2 个不同的主体材料中,通过调整红绿光比例实现黄光;(3)将红光和绿光染料同时掺杂在一个主体材料中,通过调整红、绿光掺杂浓度实现黄光^[4-5]。Liu 等^[6]设计并合成了一系列新的铱配合物,其中以荧光材料 $\text{Ir}(\text{S-bt})_2(\text{acac})$ 作为发光材料制备的黄光电致发光器件性能较好,该器件的最大电流效率为 54.1cd/A,最大功率效率为 28.3lm/W,最大外量子效率为 19%,色坐标为(0.51,0.48)。用 $\text{Ir}(\text{S-bt})_2(\text{acac})$ 和二[(4,6-二氟苯基)吡啶-N, C^{2'}]吡啶甲酸酯(Firpic)制备的白光电致发光器件最大电流效率为 32.4cd/A,最大功率效率为 14.5lm/W,色坐标为(0.28,0.44)。Ren 等^[7]使用新配体螺[芴-9,9'-杂氧蒽](SFX)制备了黄色铱配合物 $\text{fac-Ir}(\text{SFXpy})_3$,以 4,4'-二(咔唑基-9-基)二联苯(CBP)为主体材料制备了电致发光器件。结果表明,主体材料中掺杂质量分数 15% $\text{fac-Ir}(\text{SFXpy})_3$ 制备的电致发光器件综合性能最佳,其最大电流效率、最大功率效率、最大外量子效率分别为 46.2cd/A、36.3lm/W 和 12.1%。高效能黄光电致发光器件的制备为白光电致发光器件的研究和制备提供了新的途径。

本研究以发光效率高、热稳定性较好的磷光材料二(2-苯基喹啉)(2,2,6,6-四甲基庚烷)-二酸合铱 [$\text{PQ}_2\text{Ir}(\text{dpm})$] 作为红光材料,以三(2-(4-甲基)苯基吡啶)合铱 [$\text{Ir}(\text{mppy})_3$] 作为绿光材料,选择空穴型主体材料 4,4',4''-三(9-咔唑基)三苯胺(TcTa)和电子型主体材料 2,6-二(3-(9H-咔唑基-9-基)苯基)吡啶(26DCzPPy)分别作为第一、第二发光层的主体材料,设计并制备了一系列共掺杂双发光层电致发光器件,以提高黄光有机电致发光器件的综合性能^[8-11],并考察了红光染料掺杂量对电致发光器件效率及电致发光光谱的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

双吡嗪并[2,3-f:2',3'-h]喹啉-2,3,6,7,10,11-己腈(HAT-CN)、二-[4-(N,N-二甲苯基-氨基)-苯基]环己烷(TAPC)、1,3,5-三(6-(3-(吡啶-3-基)苯基)吡啶-2-基)苯(Tm3PyP26PyB)、 $\text{PQ}_2\text{Ir}(\text{dpm})$ 、 $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ 、TcTa、26DCzPPy,均购自中国台湾机光科技光电材料公司。

超声波清洗机(KQ118 型),上海森信实验仪器

有限公司;亮度分布特性测量系统(C9920-11 型),日本滨松光子学株式会社;六室联用超高真空系统,沈阳市超高真空应用技术研究。

1.2 双发光层电致发光器件的制备

HAT-CN 具有较低的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)能级,用其作为空穴注入材料。TAPC 具有较高的 LUMO 能级和较高的空穴迁移率,用其作为空穴传输材料,将微量 HAT-CN 掺入 TAPC 中有助于空穴传输。选择具有高电子迁移率和较低 HOMO 能级的 Tm3PyP26PyB 作为电子传输材料^[12-13]。以 $\text{PQ}_2\text{Ir}(\text{dpm})$ 和 $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ 作为磷光材料,空穴型主体材料 TcTa 和电子型主体材料 26DCzPPy 分别作为第一发光层和第二发光层的主体材料。双发光层电致发光器件的制备过程如下:

选用面阻为 10Ω 的氧化铟锡(ITO)玻璃作为阳极衬底。在薄膜沉积之前,ITO 玻璃经过清洁剂搓洗、超声清洗,再用去离子水冲洗干净后放入烘箱烘干备用。在低于 $3.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 气压下,以 0.1nm/s 沉积速率将所有有机层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发发光材料和主体材料生长掺杂层,通过调节掺杂剂的蒸发速率来控制掺杂浓度。在不暴露大气的情况下,衬底被传送到金属蒸镀室中,在小于 $8.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 的气压下分别以 0.01nm/s 和 1nm/s 沉积速率生长氟化锂(LiF)和 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,阴极的形状通过掩模板来确定,阳极和阴极交叉的区域就是器件的有效发光区域,在同一片衬底上共有 8 个面积为 9mm^2 的发光点。

1.3 分析与测试

从真空中取出未经封装的双发光层电致发光器件直接测量。采用光分布测量系统测试电致发光器件的电流-电压-亮度,采用光学分光光度计测量电致发光光谱。

2 结果与讨论

2.1 双发光层电致发光器件能级结构分析

图 1 为双发光层电致发光器件的能级结构图以及发光材料和主体材料的分子结构式。由图可以看出, TAPC (— 5.5eV)、TcTa (— 5.7eV) 和 26DCzPPy (— 6.1eV) 的 HOMO 能级呈阶梯状分布,这有利于空穴的注入和传输。 Tm3PyP26PyB (— 2.9eV)、26DCzPPy (— 2.6eV) 和 TcTa (— 2.4eV)

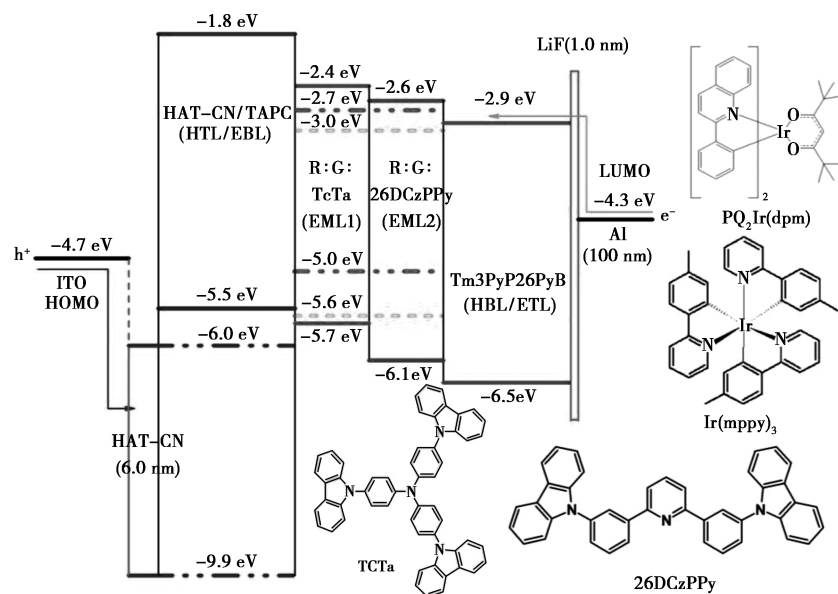


图1 双发光层电致发光器件的能级结构图及发光材料和主体材料的分子结构式

(注:HTL/EBL为空穴传输层/电子阻挡层;HBL/ETL为空穴阻挡层/电子传输层;R:G:TcTa(EML1)为红光和绿光材料掺入TcTa中作为第一发光层;R:G:26DCzPPy(EML2)为红光和绿光材料掺入26DCzPPy中作为第二发光层,下同)

的LUMO能级也呈阶梯状分布,这有利于电子的注入和传输。更重要的是,TAPC的LUMO能级比TcTa高0.6eV,而Tm3PyP26PyB的HOMO能级比26DCzPPy低0.4eV,这样的能级差值使电子和空穴被限制在发光层中^[14-18]。

2.2 红光材料掺杂量对双发光层电致发光器件性能的影响

2.2.1 对电流密度和亮度的影响

为了提高黄光有机电致发光器件的性能,通过控制红光材料PQ₂Ir(dpm)的掺杂量,制备了一系列双发光层电致发光器件。器件结构为ITO/HAT-CN(6nm)/HAT-CN(0.2%):TAPC(50nm)/PQ₂Ir(dpm)(x%)(x=0.6%、0.8%、1%、2%、3%、4%):Ir(mppy)₃(10%):TcTa(10nm)/PQ₂Ir(dpm)(x%):Ir(mppy)₃(10%):26DCzPPy(10nm)/Tm3PyP26PyB(60nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。

红光材料掺杂量对双发光层电致发光器件电流密度和亮度的影响见图2。图中插图为工作电压为5V时电致发光器件的工作状态。从图可以看出,当红光材料PQ₂Ir(dpm)的掺杂量为3%(wt,质量分数,下同)时,电致发光器件的亮度最大,达到154600cd/m²。随着红光材料掺杂量的增加,电致发光器件的亮度变化不明显,电流密度的变化也不明显。

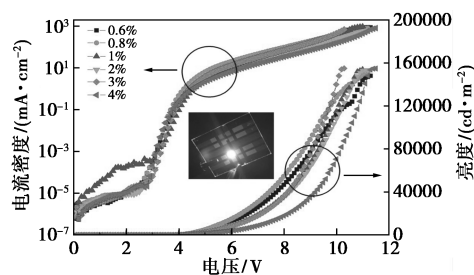


图2 红光材料掺杂量对双发光层电致发光器件电流密度和亮度的影响

2.2.2 对电流效率的影响

在电流密度不同条件下,红光材料掺杂量对双发光层电致发光器件电流效率的影响见图3。从图可以看出,随着红光材料掺杂量的增加,电致发光器件的电流效率逐渐降低。这是由于绿光材料Ir(mppy)₃自身的发光效率较高,随着红光材料PQ₂Ir(dpm)掺杂量的增加,越来越多的空穴和电子在PQ₂Ir(dpm)分子中复合发光,从而导致了电致

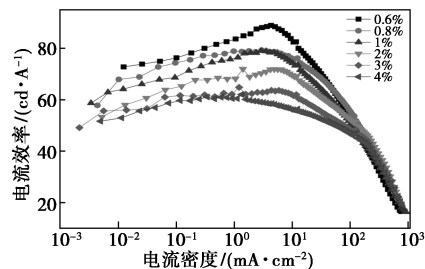


图3 红光材料掺杂量对双发光层电致发光器件电流效率的影响

发光器件电流效率整体下降。红光材料掺杂量为 0.6% 时,电致发光器件的电流效率最高,为 88.91cd/A,最大功率效率为 61.05lm/W,最大外量子效率为 33.2%,而且器件的效率衰减缓慢;亮度为 1000cd/m² 时,电致发光器件的电流效率仍能达到 84.90cd/A,外量子效率为 32.1%。

2.2.3 对电致发光强度的影响

红光材料掺杂量不同条件下双发光层电致发光器件的电致发光谱图见图 4。由图可知:当红光材料 PQ₂Ir(dpm)掺杂量为 0.6% 时,绿光材料的发光比例大于红光;当红光材料掺杂量超过 0.6% 时,随着红光材料掺杂量的增加,绿光材料的发光比例逐渐降低,这也验证了随着红光材料掺杂量的逐渐增加,电致发光器件的效率逐渐降低的结论。

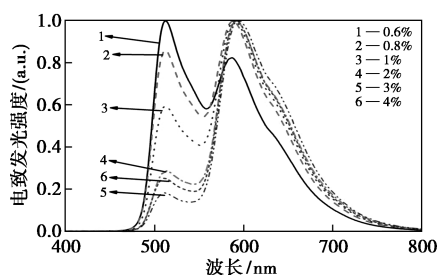


图 4 红光材料掺杂量不同条件下双发光层电致发光器件的电致发光谱图

双发光层电致发光器件样品的性能参数见表 1。从表可知:红光材料掺杂量为 0.6% 时,电致

表 1 双发光层电致发光器件样品的性能参数

样品 编号	启亮 电压/ V	最大 亮度/ (cd· m ⁻²)	最大电 流效率/ (cd/A) 及外量 子效率	最大功 率效率/ (lm· W ⁻¹)	亮度为 1000cd/m ² 时的电流效 率(cd/A)及 外量子效率	色坐标 (x,y)
1	3.5	147900	88.91 (33.2%)	61.05	84.90 (32.1%)	(0.412, 0.539)
2	3.3	151200	79.28 (33.5%)	63.13	78.74 (33.5%)	(0.444, 0.516)
3	3.5	153900	79.05 (35.5%)	54.68	78.05 (34.3%)	(0.481, 0.489)
4	3.5	153400	71.90 (33.7%)	53.18	68.54 (32.6%)	(0.526, 0.455)
5	3.4	154600	64.85 (32.5%)	50.50	62.44 (31.8%)	(0.549, 0.436)
6	3.3	154000	61.11 (30.4%)	50.61	59.84 (29.34%)	(0.541, 0.442)

注:双发光层电致发光器件样品 1—6 中,红光材料 PQ₂Ir(dpm)的掺杂量分别为 0.6%、0.8%、1%、2%、3%、4%;最大电流效率的单位为 cd/A。

发光器件发出黄绿光;掺杂量为 1% 时,电致发光器件发出黄光;掺杂量为 4% 时,电致发光器件发出橙黄色光。

2.3 双发光层电致发光器件发光机理研究

通常情况下,双发光层电致发光器件中空穴和电子的复合区间处于 2 个发光层之间的界面处。随着电流密度的不断增大,发光区间逐渐变宽,分别向 TcTa 发光层和 26DCzPPy 发光层拓展。在红光材料 PQ₂Ir(dpm)掺杂量为 1%、电流密度不同条件下,双发光层电致发光器件的电致发光谱图见图 5。从图可以明显看出,随着电流密度的不断增加,绿光比例不断增大,而红光比例基本保持不变。这是因为发光区间从双发光层中间的界面处拓宽到了 Tc-Ta 层,导致 TcTa 层中的 Ir(mppy)₃ 分子俘获到的空穴和电子增多,所以绿光比例不断增大。由此可以推断,绿光染料 Ir(mppy)₃ 在 TcTa 发光层中俘获激子的能力较强。

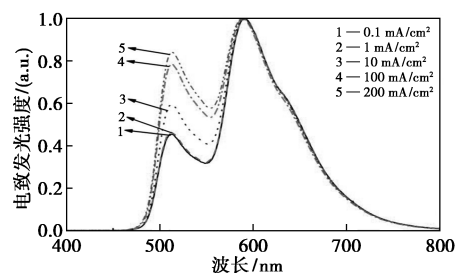


图 5 在红光材料 PQ₂Ir(dpm)掺杂量为 1%、电流密度不同条件下双发光层电致发光器件的电致发光谱图

为更好地说明双发光层电致发光器件的电致发光机理,对发光层中载流子分布随着电流密度变化的情况进行进一步分析。双发光层电致发光器件中载流子的分布图见图 6。由图可知:电流密度较低时,空穴和电子主要集中在第一和第二发光层中间的界面处,而且大多数的空穴和电子是被 PQ₂Ir(dpm)分子俘获,导致 Ir(mppy)₃ 分子的激子俘获较少,所以在电致发光光谱中红光发射较强,绿光发射较弱。随着电流密度的不断增大,发光区间分别向着阳极和阴极拓展,Ir(mppy)₃ 分子上的空穴和电子数量不断增加,因此绿光的比例迅速增大,而此时由于 PQ₂Ir(dpm)分子俘获的空穴和电子的数量趋于饱和,所以红光比例增加不明显。

3 结论

以发光效率高、热稳定性良好的磷光材料

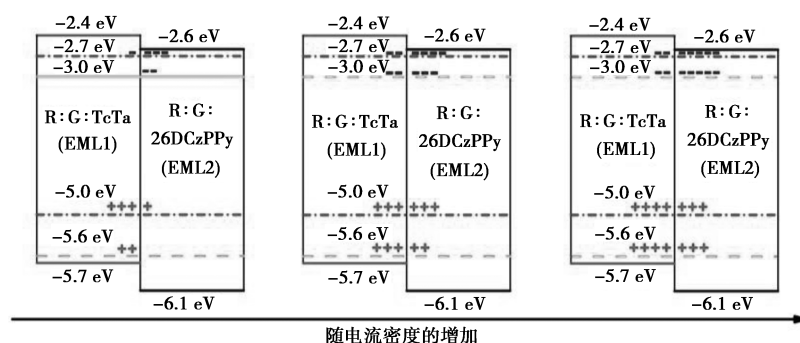


图6 双发光层电致发光器件中载流子的分布图

PQ₂Ir(dpm)和Ir(mppy)₃作为发光材料,选择能级匹配的TcTa和26DCzPPy分别作为不同发光层的主体材料,制备了一系列共掺杂黄光有机电致发光器件。随着红光材料PQ₂Ir(dpm)掺杂量的增大,电致发光器件亮度变化不明显,但电流效率逐渐降低。通过分析电致发光光谱以及器件中的载流子分布发现,绿光材料Ir(mppy)₃在TcTa层中具有较强的激子俘获能力。红光材料PQ₂Ir(dpm)掺杂量为0.6%时,双发光层电致发光器件的综合性能最好:启亮电压为3.5V,最大亮度可达147900cd/m²,最大电流效率为88.91cd/A,最大功率效率为61.05lm/W。在亮度为1000cd/m²时,电致发光器件的电流效率仍高达84.90cd/A,外量子效率高达32.1%,电致发光器件的效率衰减较低。

参考文献

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. Appl Phys Lett, 1987, 51: 913-915.
- [2] Forrest S R. The road to high efficiency organic light emitting devices [J]. Org Electron, 2003, 4: 45-48.
- [3] Liu X K, Chen Z, Zheng C J, et al. Energy transfer: nearly 100% triplet harvesting in conventional fluorescent dopant-based organic light-emitting devices through energy transfer from exciplex [J]. Adv Mater, 2015, 27(12): 2025-2030.
- [4] 张微, 张方辉, 黄晋, 等. 高效稳定性有机黄光电致发光器件 [J]. 功能材料, 2013, 44(13): 1936-1939.
- [5] 李韶杰, 李艳菲. 间隔层提高有机电致发光器件性能 [J]. 光子学, 2013, 24(11): 2061-2064.
- [6] Liu D, Ren H, Deng L, et al. Synthesis and electrophosphorescence of iridium complexes containing benzothiazole-based ligands [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5: 4937-4944.
- [7] Ren B Y, Guo R D, Zhong D K, et al. A yellow-emitting homoleptic iridium(III) complex constructed from a multifunctional spiro ligand for highly efficient phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. Inorg Chem, 2017, 56(14): 8397-8407.
- [8] B W D'Andrade, Holmes R J, Forrest S R. Efficient organic

- electrophosphorescent white-light-emitting device with a triple doped emissive layer [J]. Adv Mater, 2004, 16(7): 624-628.
- [9] Xie H Z, Liu M W, Wang O Y, et al. Reduction of self-quenching effect in organic electrophosphorescence emitting devices via the use of sterically hindered spacers in phosphorescence molecules [J]. Adv Mater, 2001, 13(16): 1245-1248.
- [10] Su S J, Gonmori E, Sasabe H, et al. Highly efficient organic blue-and white-light-emitting devices having a carrier- and exciton-confining structure for reduced efficiency roll-off [J]. Adv Mater, 2008, 20(21): 4189-4194.
- [11] Ikai M, Tokito S, Sakamoto Y, et al. Highly efficient phosphorescence from organic light-emitting devices with an exciton-block layer [J]. Appl Phys Lett, 2001, 79: 156-158.
- [12] 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]. Appl Phys Lett, 2008, 93: 123306.
- [13] Xiao L, Chen Z, Qu B, et al. Recent progresses on materials for electrophosphorescent organic light-emitting devices [J]. Adv Mater, 2011, 23(8): 926-952.
- [14] Zhou L, Jiang Y, Cui R, et al. Efficient red organic electroluminescent devices based on trivalent europium complex obtained by designing the device structure with stepwise energy levels [J]. J Lumin, 2016, 170: 692-696.
- [15] 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: 148-153.
- [16] Uchida M, Adachi C, Koyama T, et al. Charge carrier trapping effect by luminescent dopant molecules in single-layer organic light emitting diodes [J]. J Appl Phys, 1999, 86: 1680-1687.
- [17] Parker I D. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes [J]. J Appl Phys, 1994, 75: 1656-1666.
- [18] 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]. Chem Asian J, 2014, 9: 2984-2994.

收稿日期: 2019-01-17

修稿日期: 2020-02-05