主体材料对绿色有机发光二极管性能的影响

李真真,刘伟强,武瑞霞,李云辉,邵晶* 长春理工大学化学与环境工程学院,吉林长春130022

摘要 为研究主体材料对绿色有机发光二极管性能的影响,选择能级匹配的电子传输材料1,3,5-三(6-(3-(吡啶-3-基)苯基)吡啶-2-基)苯(Tm3PyP26PyB)作主体材料制备了单发光层(EML)器件,与以双极性主体材料9-(4-叔丁基苯基)-3,6-双(三苯基甲硅烷基)-9H-咔唑(CzSi)制备的单发光层器件作对比。另外,采用空穴传输能力较好的4,4',4"-三(咔唑-9-基)三苯胺(TcTa)作第一发光层的主体材料,Tm3PyP26PyB和CzSi分别作第二发光层的主体材料制备双发光层器件进行对比。相比于Tm3PyP26PyB,CzSi为双极性主体材料,以CzSi为双极性主体材料有利于促进器件中载流子平衡并拓宽复合区间,以其制备的单、双发光层器件均具有较好的性能。以CzSi制备的单发光层器件的最大亮度、电流效率、功率效率分别为8634 cd/m²、18.70 cd/A、16.78 lm/W;双发光层器件的最大亮度、电流效率、功率效率分别为10770 cd/m²、30.12 cd/A、30.52 lm/W。

关键词 光学器件;有机发光二极管;主体材料;复合区间;亮度;效率 中图分类号 TN383⁺.1 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP56.222302

Influence of Host Material on Performances of Green Organic Light Emitting Diodes

Li Zhenzhen, Liu Weiqiang, Wu Ruixia, Li Yunhui, Shao Jing*

College of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China

Abstract To study the influence of host material on the performances of organic light emitting diodes, a series of single-emitting layer (EML) devices are prepared by selecting energy-matching electron transport material Tm3PyP26PyB as electron-type host material and comparing it with single-EML devices prepared by using the bipolar host material CzSi. Additionally, TcTa, which has better hole transporting ability, is used as the first EML's host material while Tm3PyP26PyB and CzSi are used as the second EML's host materials, respectively, to prepare a series of double-EML devices for comparison. In comparison with Tm3PyP26PyB, CzSi has bipolar properties that make it superior in balancing holes and electrons and in broadening recombination zones. This allows better performance to be obtained from single-EML and double-EML devices. Consequently, the optimized single-EML device using CzSi host material has a maximum brightness, current efficiency, and power efficiency of up to 8634 cd/m², 18.70 cd/A, and 16.78 lm/W, respectively; while the maximum brightness, current efficiency, and power efficiency of the optimized double-EML device with TcTa and CzSi host materials are up to 10770 cd/m², 30.12 cd/A, and 30.52 lm/W, respectively.

Key words optical devices; organic light emitting diode; host materials; recombination zone; brightness; efficiency OCIS codes 230.0250; 230.5170; 230.3670

1 引 言

自 1987 年邓青云教授制备出亮度超过

1000 cd/m²的有机电致发光器件以来^[1],有机发光 二极管(OLED)的研究得到广泛关注。由于其具有 可大面积制备、较宽的视角、响应速度快、自发光、可

收稿日期: 2019-03-14;修回日期: 2019-05-05;录用日期: 2019-05-13 基金项目: 吉林省发展和改革委员会项目(2017C050) *E-mail: shaojing7079@163.com 柔性等优点,在照明和平板显示等方面具有广阔的 应用前景^[2-4]。

通过对器件的设计和结构优化可以有效提高器 件性能[5-7]。首先,主体材料的选择至关重要[8-9]。 在掺杂器件中,主体材料可以有效减少发光材料的 浓度淬灭和三重态-三重态湮灭过程,从而提高器件 性能^[10]。2014年, Cho等^[11]用3, 5-二(9H-咔唑-9-基)-[1,1'-联苯基]-3,5-二腈(DCzDCN)作主体材料, 用于绿色热致延迟荧光和磷光客体材料,器件的外量 子效率接近 25%,相比以 4,4'-二咔唑基联二苯 (CBP)为主体材料制作的器件,寿命得到有效提高。 2015年,Li 等^[12]制备了主体材料 3-(3,5-(二吡唑-1-基)苯基)-9-苯基-9H-咔唑(3-CzDPz),由于其具有较 好的双极性,用于绿色磷光客体材料时电流效率高达 91.2 cd/A。其次,采用双发光层,器件结构得到进一 步完善[13]。虽单发光层一样可以实现单色发光,但 载流子传输不平衡,影响器件性能^[14]。双发光层器 件中,载流子相对平衡,复合区间较宽,载流子得到较 好的利用,器件的效率衰减得到缓解^[15-16]。Lee 等^[17] 采用1,3-双(咔唑-9-基)苯(mCP)和1,3-双(三苯基甲 硅烷基)苯(UGH3)作主体材料,制备了蓝色磷光双 (3,5-二氟-2-(2-吡啶基)苯基 -(2-羧基吡啶基)铱 (III)(FIrPic)的双发光层器件,拓宽了激子复合区间, 效率衰减得到缓解,在 5000 cd/A 亮度时,外量子效 率可达 10%。Lan 等^[18]制备了双发光层的白光器 件,将复合区间限制在双发光层,在亮度为230 cd/m² 时,电流效率高达35.8 cd/A;在亮度为 1000 cd/m²

时,电流效率为34.9 cd/A,效率衰减缓慢。

相比单极性主体材料只传输一种载流子,双极 性主体材料可传输电子和空穴,有利于载流子平衡, 拓宽发光区间,从而提高器件性能。所以本文将双 极性材料 CzSi 与电子传输型主体材料 Tm3PyP26PyB进行对比,分别制备单、双发光层器 件并研究主体材料对绿色 OLED 性能的影响。

2 实验部分

2.1 实验过程

所有功能材料均购买自台湾机光科技股份有限 公司。阳极材料选用单位方块下的电阻为 10 Ω 的 氧化铟锡(ITO)导电玻璃,在蒸镀前,ITO 玻璃基底 用清洗液搓洗 15 min,用去离子水冲洗后再用去离 子水超声20 min。所有的有机功能材料都在高真空 (≪3.0×10⁻⁵ Pa)中蒸镀。客体材料和主体材料在 有机室一起蒸镀,客体材料的浓度通过控制蒸发速 率来调节。LiF和Al在金属室(≪8.0×10⁻⁵ Pa)蒸 镀,蒸发速率分别为 0.01 nm/s和1 nm/s。所有膜 厚和蒸镀速率均采用石英晶体振荡器和频率计进行 同步监测。用由Keithley2000、Keithley2400 和光 电探头建立的测试系统测试器件的亮度、电流效率、 功率效率,器件电致发光光谱采用 F-7000 荧光分光 光度计进行测量。器件测试在大气环境中进行,均 未进行封装。

2.2 器件结构及能级分析

实验器件能级结构图如图1所示。实验选用绿



图 1 器件能级结构图 ("h+"和"e-"分别代表空穴和电子)

Fig. 1 Energy-level structure of device (symbols of 'h' ' and 'e' ' represent hole and electron, respectively)

色 2-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)-10,10-二氧化物-9H-噻吨-9-酮(TXO-PhCz)作发光材料,将电子传输材 料 Tm3PvP26PvB 作主体材料制备的单发光层器件 与双极性主体材料 CzSi 制备的单发光层器件进行 对比。将采用空穴传输能力较好的 TcTa 作为第一 发光层的主体材料,Tm3PyP26PyB和CzSi分别作 为第二发光层的主体材料制备的双发光层器件进行 对比。通过优化单、双发光层器件中发光材料的掺 杂浓度,对比主体材料对单、双发光层器件性能的影 响。采用二-「4-(N,N-二-对-甲苯基-氨基)-苯基]环 己烷(TAPC)和 Tm3PyP26PyB 分别作空穴和电子 传输层,有利于空穴和电子的传输,并将激子限制在 发光区间,提高器件性能。采用 2,3,6,7,10,11-六 氰基-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲(HAT-CN)作空 穴注入材料,因其最低未占轨道(LUMO)能级较 低,有利于电子从空穴传输材料 TAPC 的最高占据 轨道(HOMO)能级传输到 HAT-CN 的 LUMO 能 级,在两者的界面间产生空穴-电子对,使得电子累 积在 HAT-CN 一侧,空穴累积在 TAPC 一侧,从而 提高空穴注入能力。

3 结果与讨论

3.1 主体材料对单发光层器件性能的影响

为研究主体材料对单发光层器件的影响,首先 优化以 CzSi 为主体材料器件中 TXO-PhCz 的掺杂 浓度,制备了一系列单发光层器件,器件结构为 ITO/HAT-CN (6 nm)/HAT-CN (0.2 %):TAPC (50 nm)/TXO-PhCz (x): CzSi (10 nm)/ Tm3PyP26PyB (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm),质量百分比 x 为 5%~9%。如图 2 所 示,发光材料掺杂浓度为 7%的器件性能最佳,其启 亮电压、最大亮度、电流效率、功率效率分别为 3.4 V、8634 cd/m²、18.70 cd/A、16.78 lm/W。

同样,优化以 Tm3PyP26PyB 为主体材料、以 TXO-PhCz 为发光材料的一系列单发光层器件: ITO/HAT-CN (6 nm)/HAT-CN (0.2%):TAPC (50 nm)/TXO-PhCz (y): Tm3PyP26PyB (10 nm)/Tm3PyP26PyB (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)。重量百分比 y 为 3%、5%、7%、9%、 11%。如图 3 所示,7%的器件具有最好的性能,其 启亮电压、最大亮度、电流效率、功率效率分别为 3.2 V、1932 cd/m²、4.85 cd/A、4.76 lm/W。

与以 Tm3PyP26PyB 为主体材料的单发光层器件相比,以 CzSi 为主体材料的单发光层器件的效



图 2 TXO-PhCz 掺 CzSi 单发光层器件的不同浓度器件 性能。(a)电压-亮度-电流密度关系曲线;(b)电流密度-电流效率-功率效率关系曲线

Fig. 2 Performances of TXO-PhCz doped CzSi singleemitting layer devices with different concentrations. (a) Relationship among voltage, brightness, and current density; (b) relationship among current density, current efficiency, and power efficiency

率和亮度较高。如图 4 所示,从 LUMO 能级上讲, 以Tm3PyP26PyB为主体材料的器件,主体材料和 电子传输材料都是 Tm3PyP26PyB,即电子传输材 料与主体材料能级无差别,而 Tm3PyP26PyB 比发 光材料 TXO-PhCz 的 LUMO 能级高 0.68 eV,能级 相差较大,电子会优先从电子传输材料 Tm3PyP26PyB 到主体材料 Tm3PyP26PyB,电子在 主体材料 Tm3PyP26PyB 上的分布较多,在 TXO-PhCz上的分布较少。以 CzSi 为主体材料的器件, 电子传输材料 Tm3PyP26PyB 比主体材料 CzSi 的 LUMO 能级低 0.4 eV,电子在主体材料 CzSi 上的 分布相对较少,在发光材料上的分布相对较多。从 HOMO 能级上讲,主体材料 CzSi 的 HOMO 能级 比 TXO-PhCz 的 HOMO 能级低 0.22 eV; 主体材 料 Tm3PyP26PyB 的 HOMO 能级比 TXO-PhCz 的 HOMO 能级低 0.72 eV,相差较大。空穴从空穴 传输层 TAPC 优先跳跃到发光材料 TXO-PhCz 中。 相比以 CzSi 为主体材料的器件,以 Tm3PyP26PyB 为主体材料器件的空穴不易从 TXO-PhCz 跳跃到 主体材料,所以空穴大部分分布在发光材料上,而电 子在发光材料上分布较少,这样就造成了空穴和电



- 图 3 TXO-PhCz 掺 Tm3PyP26PyB 单发光层器件的不同 浓度器件性能。(a)电压-亮度-电流密度关系曲线; (b)电流密度-电流效率-功率效率关系曲线
- Fig. 3 Performances of TXO-PhCz doped Tm 3PyP26PyB single-emitting layer devices with different concentrations. (a) Relationship among voltage, brightness, and current density; (b) relationship among current density, current efficiency, and power efficiency

子不平衡。以 CzSi 为主体材料的单发光层器件,虽 有空穴从发光材料跳跃到主体材料,但在发光材料 上空穴相对较多,载流子分布相对平衡,载流子复合 区间较宽,有效提高了器件的亮度和效率。

图 5 为以 CzSi 为主体材料的单发光层器件的 归一化电致发光光谱图,TXO-PhCz 的发射主峰在 500 nm,在 375 nm 处有 CzSi 特征发射峰。随着 TXO-PhCz 的浓度增加,CzSi 的肩峰基本呈减弱趋 势。因为发光层 TXO-PhCz 具有较低的 LUMO 能 级和较高的 HOMO 能级,多数电子和空穴被发光 材料 TXO-PhCz 俘获。CzSi 比 TXO-PhCz 的 HOMO 能级低 0.22 eV,空穴从 TXO-PhCz 到 CzSi 的注入势垒较低,空穴容易跳跃到 CzSi。CzSi 比 Tm3PyP26PyB 的 LUMO 能级高 0.4 eV,部分电子 传输到 CzSi。在低浓度时,CzSi 上有部分载流子, CzSi 的发光比例较强。随着掺杂浓度增大,CzSi 上 的载流子逐渐减少,发光峰逐渐减弱。

图 6 为以 Tm3PyP26PyB 为主体材料的单发光 层器件的归一化电致发光光谱图,在 377 nm 处有 Tm3PyP26PyB 的特征发射峰。低浓度时,在主体 材料 Tm3PyP26PyB 上有部分载流子。随着浓度增 大,主体材料上的载流子减少,肩峰减弱。



图 4 单发光层器件的载流子注入和传输图。(a) TXO-PhCz 掺 CzSi 单发光层器件的载流子注入和传输图; (b) TXO-PhCz 掺 Tm3PyP26PyB 单发光层器件的载流子注入和传输图

Fig. 4 Diagrams of carrier injection and transmission of single-emitting layer devices. (a) Diagram of carrier injection and transmission of TXO-PhCz doped CzSi single-emitting layer device; (b) diagram of carrier injection and transmission of TXO-PhCz doped Tm3PyP26PyB single-emitting layer device

3.2 主体材料对双发光层器件性能的影响

为研究主体材料对双发光层器件性能的影响, 以空穴型材料 TcTa 为第一发光层主体材料,分别 以 CzSi 和 Tm2PyP26PyB 为第二发光层主体材料 制备了一系列双发光层器件。相应的器件结构分别 为:ITO/HAT-CN(6 nm)/HAT-CN(0.2%): TAPC(50 nm)/TXO-PhCz(a):TcTa (5 nm)/ TXO-PhCz(a):CzSi (10 nm)/Tm3PyP26PyB (50 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)(a 代表 TXO-PhCz 在 TcTa 和 CzSi 主体的不同掺杂浓度)和 ITO/HAT-CN(6 nm)/HAT-CN(0.2%):TAPC (50 nm)/TXO-PhCz(b):TcTa (5 nm)/TXO-



Fig. 5 Spectra of TXO-PhCz doped CzSi single-emitting layer devices with different concentrations







PhCz(b):Tm3PyP26PyB(10 nm)/Tm3PyP26PyB (50 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)(b 代表 TXO-PhCz 在 TcTa 和 Tm3PyP26PyB 的不同掺杂浓 度)。器件性能分别如图 7 和 8 所示。图 7 中,发光 材料掺杂浓度为 7 %时有较好的亮度和效率,其启 亮电压、最大亮度、电流效率、功率效率分别为 3.1 V、10770 cd/m²、30.12 cd/A、30.52 lm/W。图 8 中,发光材料掺杂浓度为 5 %时器件的最大电流 效率和最大功率效率分别为 10.66 cd/A 和 10.38 lm/W;发光材料掺杂浓度为 7 %时器件亮度 最高,最大亮度为 6246 cd/m²。

为更好地研究双发光层器件的发光机理,采用 图 9 所示的载流子分布图进行分析研究。在双发光 层器件中,电子和空穴积聚在靠近 EML1 和 EML2 界面的两发光层中,有较宽的复合区间,相比单发光 层器件,有较高的亮度和效率。其次,相比以 TcTa、Tm3PyP26PyB 为主体材料的器件,以 TcTa、CzSi为主体材料的器件具有较好的性能,因 为其载流子分布平衡且具有较宽的复合区间。在



图 7 TXO-PhCz 掺 CzSi 双发光层器件的不同浓度器件 性能。(a)电压-亮度-电流密度关系曲线;(b)电流 密度-电流效率-功率效率关系曲线

Fig. 7 Performances of TXO-PhCz doped CzSi doubleemitting layer devices with different concentrations. (a) Relationship among voltage, brightness, and current density; (b) relationship among current density, current efficiency, and power efficiency

LUMO能级上,图 9(b)的电子传输材料和 EML2 的主体材料均为 Tm3PyP26PyB,所以电子能够顺 利从电子传输层传输到 EML2 的主体材料,发光材 料上的电子就会相对较少。图 9(a)中,电子传输材 料与主体材料 CzSi 的 LUMO 能级差比与主体材料 Tm3PyP26PyB 的 LUMO 能级差大,在主体材料 CzSi 上 的 电 子 比 图 9(b)中 主 体 材 料 Tm3PyP26PyB 的 少,在发光材料上较多。在 HOMO 能级上,CzSi 的 HOMO 能级比 TcTa 低 0.3 eV,Tm3PyP26PyB 的 HOMO 能级比 TcTa 低 0.8 eV。所以在图 9(b)中空穴跳跃到发光材料上 较多,而电子在其发光材料上较少,载流子不平衡。 图 9(a)中载流子相对平衡,载流子复合区间变宽, 亮度和效率得到有效提高。

4 结 论

为研究主体材料对单、双发光层器件性能的影响,分别制备不同主体材料的单、双发光层器件进行 对比。相比 Tm3PyP26PyB,以 CzSi 为主体材料的 单发光层和双发光层器件均具有较高的亮度和效 率,因 CzSi 与相邻功能层能级匹配,有利于空穴和



- 图 8 TXO-PhCz 掺 Tm3PyP26PyB 双发光层器件的不同 浓度器件性能。(a)电压-亮度-电流密度关系曲线; (b)电流密度-电流效率-功率效率关系曲线
- Fig. 8 Performances of TXO-PhCz doped Tm 3PyP26PyB double-emitting layer devices with different concentrations. (a) Relationship among voltage, brightness, and current density; (b) relationship among current density, current efficiency, and power efficiency



- 图 9 双发光层载流子机理图。(a)以 TcTa 和 CzSi 为主体 材料的双发光层载流子机理图;(b)以 TcTa 和 Tm 3PyP26PyB 为主体材料的双发光层载流子机理图
- Fig. 9 Carrier diagrams of double-emitting layer.
 (a) Carrier diagram of double-emitting layer using TcTa and CzSi as host materials;
 (b) carrier diagram of double-emitting layer using TcTa and Tm3PyP26PyB as host materials

电子的注入和传输,使发光材料较好地俘获载流子, 有效拓宽载流子复合区间,抑制浓度淬灭,从而提高 器件亮度和效率。

参考文献

- [1] Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. Applied Physics Letters, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] McCarthy M A, Liu B, Donoghue E P, et al. Lowvoltage, low-power, organic light-emitting transistors for active matrix displays [J]. Science, 2011, 332(6029): 570-573.
- [3] Gu G, Forrest S R. Design of flat-panel displays based on organic light-emitting devices [J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 1998, 4(1): 83-99.
- [4] Shih C J, Lee C C, Yeh T H, et al. Versatile exciplex-forming co-host for improving efficiency and lifetime of fluorescent and phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. ACS Applied Materials &. Interfaces, 2018, 10(28): 24090-24098.
- [5] Sotoyama W, Satoh T, Kinoshita M, et al. 39.3: material and device structure design of blue phosphorescent OLEDs for high efficiency and enhanced stability [J]. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2010, 41(1): 556-559.
- [6] 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(2): 692-696.
- [7] Li Y N, Zhou L, Jiang Y L, et al. High performance pure blue organic fluorescent electroluminescent devices by utilizing a traditional electron transport material as the emitter[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(17): 4219-4225.
- [8] Tao Y T, Yang C L, Qin J G. Organic host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes[J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(5): 2943-2970.
- [9] Sasabe H, Kido J. Multifunctional materials in highperformance OLEDs: challenges for solid-state lighting[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(3): 621-630.
- [10] Kim B S, Lee J Y. Phosphine oxide type bipolar host material for high quantum efficiency in thermally activated delayed fluorescent device[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(11): 8396-8400.
- [11] Cho Y J, Yook K S, Lee J Y. A universal host material for high external quantum efficiency close to

25% and long lifetime in green fluorescent and phosphorescent OLEDs [J]. Advanced Materials, 2014, 26(24): 4050-4055.

- [12] Li W, Li J Y, 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.
- [13] Zhou X, Qin D S, Pfeiffer M, et al. High-efficiency electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double light-emitting layers[J]. Applied Physics Letters, 2002, 81(21): 4070-4072.
- [14] Li Y N, Zhou L, Jiang Y L, et al. Green organic light-emitting devices with external quantum efficiency up to nearly 30% based on an iridium complex with a tetraphenylimidodiphosphinate ligand [J]. RSC Advances, 2016, 6(68): 63200-63205.
- [15] Yang Q, Hao Y Y, Wang Z G, et al. Double-

emission-layer green phosphorescent OLED based on LiF-doped TPBi as electron transport layer for improving efficiency and operational lifetime [J]. Synthetic Metals, 2012, 162(3/4): 398-401.

- [16] Lee S J, Koo J R, Lim D H, et al. Highly efficient and stable white organic light emitting diode base on double recombination zones of phosphorescent blue/ orange emitters [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 11(8): 7151-7154.
- [17] Lee J, Lee J I, Chu H Y. Investigation of double emissive layer structures on phosphorescent blue organic light-emitting diodes [J]. Synthetic Metals, 2009, 159(14): 1460-1463.
- [18] Lan Y H, Hsiao C H, Lee P Y, et al. Dopant effects in phosphorescent white organic light-emitting device with double-emitting layer [J]. Organic Electronics, 2011, 12(5): 756-765.