

# 发光层中能级梯度对蓝色有机发光二极管的影响

杨璐璐<sup>\*</sup>, 杨丽萍

上海理工大学理学院, 上海 200093

**摘要** 利用 4,4',4''-tris(N-carbazolyl)triphenyl-amine (TCTA)、N,N'-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP) 和 1,3,5-tri(m-pyridin-3-ylphenyl)benzene (TmPyPB) 作为主体材料制作出一系列蓝色有机电致发光器件。由于主体材料具有不同的最低未占有分子轨道(LUMO)能级和最高占有分子轨道(HOMO)能级,通过改变发光层中的主体材料和发光层数量,形成具有不同能级梯度结构的发光层,探究不同的发光层结构对蓝色磷光有机电致发光器件性能的影响。其中采用 TCTA 与 mCP 作为主体材料的双发光层结构器件 A3 具有最佳的性能,其最大电流密度、最大电流效率和最大亮度分别为 134.94 mA/cm<sup>2</sup>、40.28 cd/A 和 12070 cd/m<sup>2</sup>。在所有器件中,器件 A3 也表现出低开启电压(3.25 V)和低效率滚降的特性。

**关键词** 光学器件; 蓝色有机发光二极管; 磷光; 能级梯度; 高效; 低效率滚降

中图分类号 TN383+.1 文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.192304

## Effect of Energy Level Gradient in Emitting Layer on Blue Organic Light-Emitting Diode

Yang Lulu<sup>\*</sup>, Yang Liping

College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

**Abstract** Herein, a series of blue organic electroluminescence devices are fabricated with 4,4',4''-tris(N-carbazolyl)triphenyl-amine (TCTA), N,N'-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP), and 1,3,5-tri(m-pyridin-3-ylphenyl)benzene (TmPyPB) as the host materials. Owing to the different lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy levels of the host materials, a structure in the light-emitting layer (EML) with different energy level gradients is formed by changing the host materials and the number of EMLs. The effects of different EML structures on the performances of blue phosphorescent organic light-emitting diode are investigated. Among them, the double light-emitting layer device A3 with the host materials of TCTA and mCP obtains the best performance, and the maximum current density, the maximum current efficiency, and maximum luminance are 134.94 mA/cm<sup>2</sup>, 40.28 cd/A, and 12070 cd/m<sup>2</sup>, respectively. Among all devices, device A3 also exhibits the characteristics of low turn-on voltage (3.25 V) and low efficiency roll-off.

**Key words** optical devices; blue organic light-emitting diode; phosphorescent; energy level gradient; high efficiency; low efficiency roll-off

**OCIS codes** 230.3670; 230.0250; 310.4165; 260.2160

## 1 引言

自从 1987 年邓青云等首次利用有机材料制出双层结构的有机发光二极管(OLED)以来<sup>[1]</sup>,其低工作电压和高亮度的特性吸引了全球的目光。同时,OLED 制作成本低廉,工艺简单,环保无污染,还

可实现柔性显示,具有非常良好的应用前景<sup>[2-6]</sup>。在过去的几年中,利用绿色和红色磷光有机发光二极管(PHOLED)已研制出高亮度、性能优良的器件,并在工业中得到应用<sup>[7-9]</sup>。虽然磷光材料不仅可以收获单重态激子,而且可以收获三重态激子,内量子效率理论上可以达到 100%<sup>[10]</sup>,但是蓝色 PHOLED

收稿日期: 2020-02-02; 修回日期: 2020-03-18; 录用日期: 2020-03-25

基金项目: 上海市教委重点创新项目(14ZZ137)

\* E-mail: yllphysics@163.com

的色纯度、效率和稳定性仍需要提升才能在商业市场上实现更广泛的应用<sup>[11-12]</sup>。蓝色 OLED 是实现白光照明的基础,对白光 OLED 显色指数(CRI)的提高也有重要影响<sup>[13]</sup>。很多研究者对器件的结构进行改进,尝试用多发光层结构<sup>[14-17]</sup>、间隔层结构<sup>[18-21]</sup>和超薄层结构<sup>[22-24]</sup>来提升蓝光 OLED 的性能。由于多发光层结构可以对载流子和激子产生局部效应,因此它的电致发光效率比单发光层结构器件更高,亮度也更高<sup>[14-15]</sup>。Lee 等<sup>[25]</sup>通过使用新型主体材料制作出多发光层结构的蓝光 OLED 器件,其最大亮度和电流效率达到 5706 cd/m<sup>2</sup> 和 23.02 cd/A。Wang 等<sup>[26]</sup>采用新型热激发延迟荧光材料(4-(3,3'',6,6''-tetra-*tert*-butyl-9'H-[9,3':6',9''-tercarbazol]-9'-yl) phenyl) phosphineoxide (TPPOCz)作为蓝色掺杂剂的主体材料,制得高效率、低滚降的蓝色 OLED,其最大亮度与电流效率分别达到 13235 cd/m<sup>2</sup> 和 43.6 cd/A,但是器件开启电压( $V_{turn-on}$ ,即亮度为 1 cd/m<sup>2</sup> 时的电压)较大。

为了获得低开启电压、高效率的蓝光 OLED 器件,本文使用 N, N'-dicarbazolyl-3, 5-benzene (mCP)、4,4',4''-tris(N-carbazolyl) triphenyl-amine (TCTA) 和 1, 3, 5-tri (m-pyridin-3-ylphenyl) benzene (TmPyPB) 作为主体材料,制备了一系列具有多发光层结构的蓝光 OLED 器件。由于 3 种主体材料分别具有不同的最高占有分子轨道(HOMO)能级和最低未占有分子轨道(LUMO)能级,通过改变发光层中的主体材料和发光层的数量可以形成不同能级梯度的器件结构。优化能级梯度可以有效实现发光层中载流子传输平衡和激子局域。在分别以 TCTA 和 mCP 为主体材料的双发光层器件中,获得了低开启电压、高效率的稳定蓝光发射。

## 2 样品的制备与测量

实验中所使用的衬底为镀有氧化铟锡(ITO)薄膜的玻璃基板,基板表面方块电阻为 15 Ω/sq。实验前将玻璃基板在乙醇溶液中浸泡 0.5~1 h;然后用清洗剂、去离子水、丙酮、乙醇依次对其超声清洗 15 min,再进行烘干处理。在使用真空蒸镀法进行蒸镀时保持腔内压强小于  $5 \times 10^{-5}$  Pa,在蒸镀过程中有机材料蒸镀速率为 0.01~0.1 nm/s。根据主客体掺杂比例调节主体和客体材料的蒸发速率,阴极金属(Al)的蒸发速率为 0.2 nm/s。利用石英晶体振荡器监测蒸镀速率和材料的生长厚度,器件发光区的面积为 3 mm × 3 mm。器件制作结束后,

用 Keithley 2400 数字电源和 PR655 光谱仪对器件进行测试,得到亮度、电流密度、驱动电压、色坐标、电致发光光谱等数据。

本实验中使用 iridium (III) bis-(4, 6-difluorophenyl-pyridinato-N,C<sup>2</sup>)-picolinate(FIrpic) 作为蓝光客体材料;TCTA、mCP 和 TmPyPB 作为发光层主体材料,1, 1'-bis ((di-4-tolylamino) phenyl) cyclohexane (TAPC) 为空穴传输层(HTL)与电子阻挡层(EBL),TmPyPB 作为电子传输层(ETL)和空穴阻挡层(HBL)。另外,TAPC 和 TmPyPB 也是激子阻挡层,这是因为它们的三重态能级高于 FIrpic 的三重态能级(2.65 eV),分别为 2.87 eV 和 2.78 eV<sup>[16,27]</sup>。将 1, 4, 5, 8, 9, 11-hexaaazatriphenylene-hexanitrile (HAT-CN) 作为空穴注入层,8-hydroxyquinolinolato lithium (Liq) 作为电子注入层。通过改变相邻发光层中主体材料形成能级梯度结构。材料的能级<sup>[16,28]</sup>和发光层结构如图 1 所示。器件基本结构为 ITO(100 nm)/HAT-CN(10 nm)/TAPC(40 nm)/EML(30 nm)/TmPyPB(40 nm)/Liq(2 nm)/Al(100 nm),其中 EML 为发光层。

## 3 分析与讨论

如图 1 所示,器件 A1 是以 mCP 作为主体材料的单发光层蓝光器件,由于 mCP 的发射峰与 FIrpic 的吸收峰有很好的重叠,因此 mCP 被激发的能量可以充分传递给 FIrpic。在器件 A1 的基础上,制备了具有双发光层的蓝光器件 A2 和 A3,对应的发光层结构分别为 mCP : 8% FIrpic (15 nm)/TmPyPB:8% FIrpic(15 nm) 和 TCTA : 8% FIrpic (15 nm)/mCP:8% FIrpic(15 nm)。器件 A4 采用 TCTA、mCP 和 TmPyPB 3 种材料分别作为 3 个子发光层的主体材料,器件结构为 TCTA:8% FIrpic (10 nm)/mCP:8% FIrpic(10 nm)/TmPyPB:8% FIrpic(10 nm)。虽然 4 个器件具有不同的发光层数量,但是 4 个器件发光层的总厚度(30 nm)保持不变。所有发光层中 FIrpic 的掺杂浓度固定为 8%(质量分数,全文同)。

器件 A1~A4 的电光特性及相应的参数如图 2 和表 1 所示,在器件 A1 中, mCP 的三重态能级(2.9 eV)<sup>[8]</sup>高于 FIrpic(2.62 eV)<sup>[16]</sup>,因此在器件 A1 的发光层中激子能量将依照 Dexter 能量转移方式从 mCP 转移给客体材料 FIrpic。由于 mCP 材料是一种空穴型主体材料,其空穴迁移率

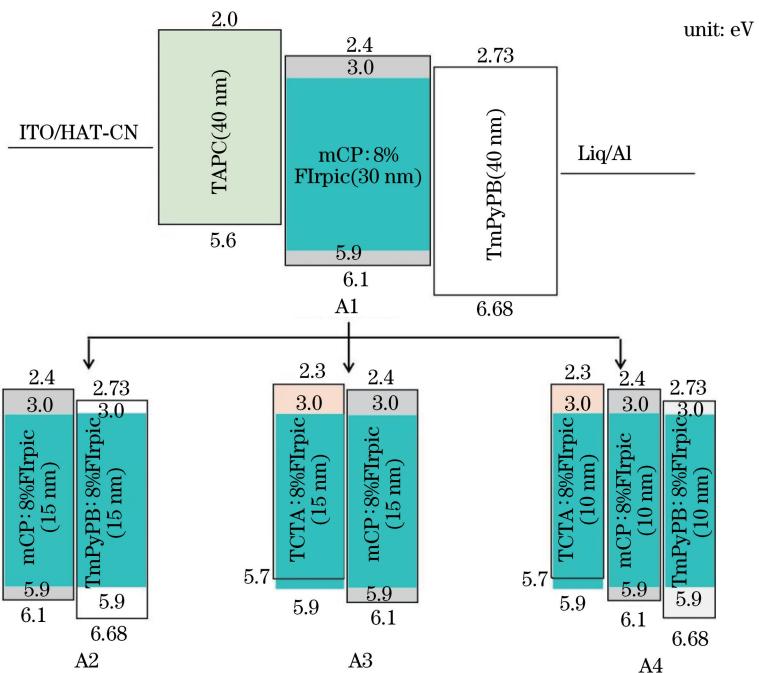


图 1 器件 A1~A4 的 EML 结构与能级示意图

Fig. 1 Schematic of the EML structures in devices A1–A4 and energy level diagram of materials

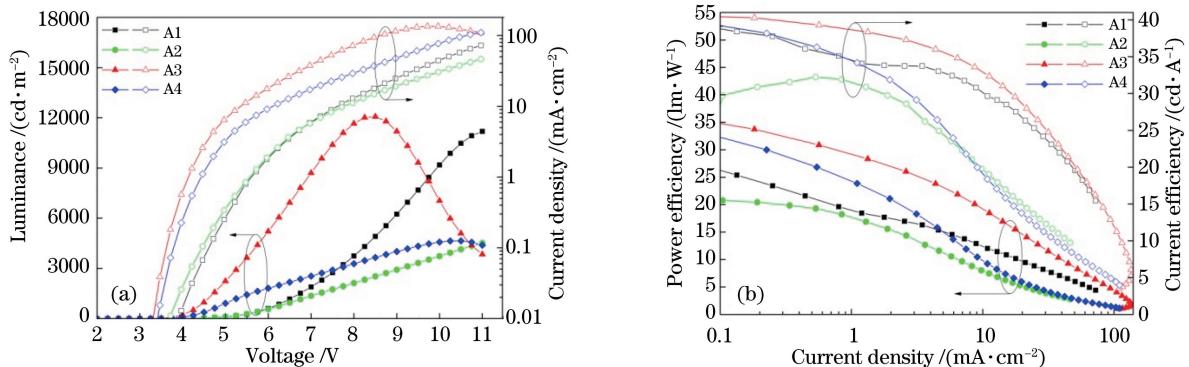


图 2 器件 A1~A4 的电光特性。(a)亮度与电流密度随电压的变化曲线；(b)功率效率与电流效率随电流密度变化曲线

Fig. 2 Electro-optical characteristics of devices A1–A4. (a) Curves of luminance and current density changed with voltage; (b) curves of power efficiency and current efficiency changed with current density

表 1 不同结构器件的电致发光特性

Table 1 Electroluminescence characteristics of devices with different structures

Device	$V_{\text{turn-on}}/\text{V}$	$L_{\max}/$	$D_{\max}/$	$P_{\max}/$	$C_{\max}/$	$C/(cd \cdot A^{-1})$	
		(cd · m <sup>-2</sup> )	(mA · cm <sup>-2</sup> )	(lm · W <sup>-1</sup> )	(cd · A <sup>-1</sup> )	$D_{\text{is}}/5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$D_{\text{is}}/35 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
A1	3.75	6242	72.41	25.39	38.39	32.85	22.74
A2	3.75	4509	46.31	20.76	29.74	24.54	11.32
A3	3.25	12070	134.94	33.75	40.28	35.65	23.77
A4	3.5	4642	109.97	29.98	38.17	25.33	9.95

[ $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ]比电子迁移率 [ $3.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ]大了一个数量级<sup>[22]</sup>，所以在器件 A1 中激子复合区主要位于发光层和电子传输层界面上。在器件 A1 中，最大亮度 ( $L_{\max}$ ) 为

6242 cd/m<sup>2</sup>，最大电流密度 ( $D_{\max}$ ) 为 72.41 mA/cm<sup>2</sup>，最大功率效率 ( $P_{\max}$ ) 为 25.39 lm/W，最大电流效率 ( $C_{\max}$ ) 为 38.39 cd/A。器件 A2 和器件 A3 都属于双发光层器件。由

于双发光层器件有助于扩展复合区并形成激子局域效应,从而提高效率,因此相比于器件 A1,器件 A3 的最大功率效率和最大电流效率都得到了提高,分别达到了  $33.75 \text{ lm/W}$  和  $40.28 \text{ cd/A}$ 。如图 3 与表 1 所示,当电流密度( $D$ )从  $5 \text{ mA/cm}^2$  变化到  $35 \text{ mA/cm}^2$  时,器件 A3 的效率滚降是所有器件中最小的,这也说明器件 A3 中载流子复合比其他器件更加平衡。除此以外,器件 A3 的双发光层分别采用 TCTA 和 mCP 作为两个发光层的主体材料,TCTA 和 mCP 材料的 HOMO 能级( $-5.7 \text{ eV}$  和  $-6.1 \text{ eV}$ )、LUMO 能级( $-2.3 \text{ eV}$  和  $-2.4 \text{ eV}$ )与空穴传输材料 TAPC 和电子传输材料 TmPyPB 的 HOMO 和 LUMO 能级形成阶梯排列,这有助于降低能量势垒,提高载流子向发光层中注入的能力,在降低驱动电压的同时也提高了电流密度<sup>[29]</sup>。因此器件 A3 的电流密度远大于器件 A1,达到了  $134.94 \text{ mA/cm}^2$ 。最大的电流密度和效率共同作用使得器件 A3 获得了 4 个器件中最低的开启电压( $3.25 \text{ V}$ )以及最大的亮度( $12070 \text{ cd/m}^2$ )。器件 A2 的两个发光层主体材料分别采用了 mCP 和 TmPyPB,由于 TmPyPB 属于电子类型的传输材料,它对空穴载流子的阻挡能力不但严重降低了空穴电流,而且使得激子复合区从发光层与电子传输层界面处转移至两个子发光层交界处。复合区范围变窄进一步增强了激子淬灭效应。因此,虽然器件 A2 也具有双发光层和梯度能级结构,但是与器件 A1 相比,电流密度和效率的降低导致器件 A2 的亮度只有  $4509 \text{ cd/m}^2$ 。

器件 A4 采用了三发光层的器件结构。三发光层器件结构可以形成更加平缓的能级梯度结构,这有利于载流子的传输,从而提高电流密度。虽然器件 A4 的最大电流密度远大于器件 A1,但是 TmPyPB 对空穴电流的阻挡效果和发光层数量增加而产生的界面效应共同作用,导致器件 A4 的最大电流密度只有  $109.97 \text{ mA/cm}^2$ 。与具有单发光层结构的 A1 器件相比,发光层数量的增加虽然有利于进一步局域载流子和激子,但是 TmPyPB 作为其中一个发光层的主体材料,使得复合区位置发生变化,从发光层与电子传输层交界处移至两个子发光层(mCP 和 TmPyPB 为主体材料的两个发光层)的交界处,缩小了复合区的范围,导致局域过度,从而引起激子淬灭。因此,器件 A4 的最大功率效率虽然得到进一步提高,达到了  $29.98 \text{ lm/W}$ ,但是电流效率( $E$ )反而下降为  $38.17 \text{ cd/A}$ 。如图 3 与表 1 所示,当电流密

度从  $5 \text{ mA/cm}^2$  变化到  $35 \text{ mA/cm}^2$  时,器件 A2 和器件 A4 的电流效率滚降远高于器件 A1 和器件 A3,这也说明对于使用 TmPyPB 作为主体材料的多发光层器件,在高电流密度下,大量激子引起的三重态-三重态猝灭(TTA)过程进一步增强。

图 4 所示为器件 A1~A4 在电压为  $8 \text{ V}$  时的电致发光光谱。光谱曲线有两个波峰,分别为  $472 \text{ nm}$  和  $500 \text{ nm}$ ,均来自蓝色磷光材料 Firpic 的三重态发射,此外并无其他波峰,说明在发光层中构造不同的能级梯度结构对器件蓝色光谱主峰位置的影响不大。

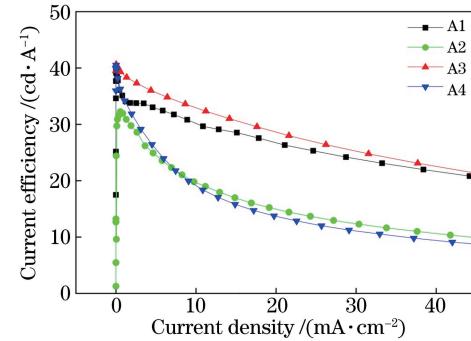


图 3 器件 A1~A4 电流效率随电流密度的变化曲线

Fig. 3 Curves of current efficiency changed with current density in devices A1~A4

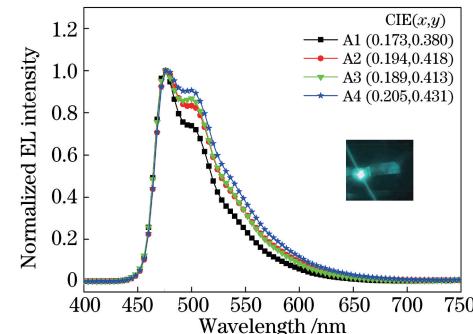


图 4 器件 A1~A4 在电压为  $8 \text{ V}$  时的电致发光光谱图和色坐标。插图为点亮的 OLED 器件

Fig. 4 Normalized electroluminescence spectra and CIE coordinates of the devices A1~A4 at the voltage of  $8 \text{ V}$ . The inset is the image of emitting OLED

## 4 结 论

为了提高蓝色磷光 OLED 器件的效率和稳定性,同时降低开启电压,本实验使用具有不同 HOMO 和 LUMO 能级的 3 种主体材料(mCP、TCTA 和 TmPyPB)构造了一系列具有梯度能级结构的蓝色磷光 OLED 器件。不同的材料组合形成的梯度结构发光层以及发光层数量可以影响器件的电光性能。梯度能级结构有利于载流子注入,提高

电流密度。多发光层结构虽然可以局域载流子和激子,提高器件效率,但是使用TmPyPB作为主体材料的子发光层不但会降低空穴电流,而且会改变复合区位置,引起激子过量聚集,从而引起猝灭效应。主体材料为TCTA与mCP的双发光层结构器件A3的性能最佳,其最大亮度为12070 cd/m<sup>2</sup>,最大功率效率和最大电流效率分别为33.75 lm/W和40.28 cd/A。

## 参 考 文 献

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. Applied Physics Letters, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] Liu X K, Chen Z, Qing J, et al. Remangement of singlet and triplet excitons in single-emissive-layer hybrid white organic light-emitting devices using thermally activated delayed fluorescent blue exciplex [J]. Advanced Materials, 2015, 27(44): 7079-7085.
- [3] Zhu L P, Zhao Y B, Zhang H M, et al. Using an ultra-thin non-doped orange emission layer to realize high efficiency white organic light-emitting diodes with low efficiency roll-off [J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115(24): 244512.
- [4] Wang Z B, Helander M G, Qiu J, et al. Unlocking the full potential of organic light-emitting diodes on flexible plastic[J]. Nature Photonics, 2011, 5(12): 753.
- [5] He L P, Zeng Z H, Lin F. Optical design of catadioptric off-axis helmet-mounted display [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(12): 122201.  
何丽鹏,曾振煌,林峰.折/反射式离轴头盔显示器光学系统设计[J].激光与光电子学进展,2017,54(12):122201.
- [6] Wang S M, Cheng D W, Huang Y F, et al. Design of wide FOV optical-tiled head-mounted display with high-resolution[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(6): 062201.  
王士铭,程德文,黄一帆,等.大视场高分辨率光学拼接头盔显示器的设计[J].激光与光电子学进展,2018,55(6):062201.
- [7] Guo R D, Zhang W Z, Zhang Q, et al. Efficient deep red phosphorescent OLEDs using 1, 2, 4-thiadiazole core-based novel bipolar host with low efficiency roll-off[J]. Frontiers of Optoelectronics, 2018, 11(4): 375-384.
- [8] Wang J, Liu J, Huang S J, et al. High efficiency green phosphorescent organic light-emitting diodes with a low roll-off at high brightness [J]. Organic Electronics, 2013, 14(11): 2854-2858.
- [9] Wang L, Jin J J, Zhang W Z, et al. Toward high efficiency green phosphorescent organic light-emitting diodes by fine tuning the charge transporting properties of 1, 2, 4-thiadiazole based hosts [J]. Organic Electronics, 2015, 16: 177-185.
- [10] Dandrade B W, Baldo M A, Adachi C, et al. High-efficiency yellow double-doped organic light-emitting devices based on phosphor-sensitized fluorescence[J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(7): 1045-1047.
- [11] Gong M S, Cha J R, Lee C W. Synthesis and device properties of mCP analogues based on fused-ring carbazole moiety[J]. Organic Electronics, 2017, 42: 66-74.
- [12] Yoo S I, Yoon J A, Kim N H, et al. Improvement of efficiency roll-off in blue phosphorescence OLED using double dopants emissive layer [J]. Journal of Luminescence, 2015, 160: 346-350.
- [13] Li X L, Ouyang X H, Liu M, et al. Highly efficient single- and multi-emission-layer fluorescent/phosphorescent hybrid white organic light-emitting diodes with ~20% external quantum efficiency [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3 (35): 9233-9239.
- [14] He G, Pfeiffer M, Leo K, et al. High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double-emission layers [J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(17): 3911-3913.
- [15] Zhou L, Zheng Y X, Deng R P, et al. Efficient blue-green and green electroluminescent devices obtained by doping iridium complexes into hole-block material as supplementary light-emitting layer[J]. Journal of Luminescence, 2014, 148: 6-9.
- [16] Xu L S, Tang C W, Rothberg L J. High efficiency phosphorescent white organic light-emitting diodes with an ultra-thin red and green co-doped layer and dual blue emitting layers [J]. Organic Electronics, 2016, 32: 54-58.
- [17] Tang Y, Zhang H, Pan Z W, et al. Influence of the distribution of mixed host materials on spectra in white phosphorescent organic light emitting diodes devices [J]. Journal of University of Shanghai for Science and Technology, 2018, 40(4): 317-322.  
唐宇,张浩,潘宗玮,等.混合主体材料分布对白色磷光有机发光二极管器件光谱性能的影响[J].上海理工大学学报,2018,40(4):317-322.

- [18] Zheng T H, Choy W C H, Ho C, et al. Improving efficiency roll-off in organic light emitting devices with a fluorescence-interlayer-phosphorescence emission architecture [J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(13): 133304.
- [19] Jiang Y L, Zhou L, Cui R Z, et al. Efficient single light-emitting layer pure blue phosphorescent organic light-emitting devices with wide gap host and matched interlayer [J]. Journal of Luminescence, 2015, 168: 38-42.
- [20] Kim J Y, Kim N H, Kim J W, et al. Enhancement of external quantum efficiency and reduction of roll-off in blue phosphorescent organic light emitting diodes using TCTA inter-layer[J]. Optical Materials, 2014, 37: 120-124.
- [21] Guo K P, Chen C B, Sun C, et al. Use of space interlayer in phosphorescent organic light-emitting diodes to improve efficiency and reduce efficiency roll-off[J]. Journal of Physics D, 2016, 49(23): 235105.
- [22] Tan T, Ouyang S H, Xie Y T, et al. Balanced white organic light-emitting diode with non-doped ultra-thin emissive layers based on exciton management [J]. Organic Electronics, 2015, 25: 232-236.
- [23] Liu J, Shi X D, Wu X K, et al. Achieving above 30% external quantum efficiency for inverted phosphorescence organic light-emitting diodes based on ultrathin emitting layer[J]. Organic Electronics, 2014, 15(10): 2492-2498.
- [24] Wu S, Li S, Sun Q, et al. Highly efficient white organic light-emitting diodes with ultrathin emissive layers and a spacer-free structure [J]. Scientific Reports, 6(1): 25821.
- [25] Lee S J, Koo J R, Lee H W, et al. Effect of a broad recombination zone with a triple-emitting layer on the efficiency of blue phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. Electronic Materials Letters, 2014, 10(6): 1127-1131.
- [26] Wang J S, Jiang C F, Liu C, et al. Highly efficient blue, orange and red PhOLEDs with low roll-off of efficiency using a carbazole dendritic thermally activated delayed fluorescence (TADF) material as host[J]. Materials Letters, 2018, 233: 149-152.
- [27] Jou J, Kumar S, Agrawal A, et al. Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(13): 2974-3002.
- [28] Yang L P, Wang X P, Kou Z Q, et al. Improved efficiency in blue phosphorescent organic light-emitting diodes by the stepwise doping structure[J]. Optical Materials, 2017, 66: 399-403.
- [29] Xia S Z, Wang W J, Du Q Q, et al. Anode modification method for improving light emission performance of organic light emitting diode [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53 (8): 082302.
- 夏树针, 王文军, 杜倩倩, 等. 提高有机发光二极管发光性能的阳极修饰方法[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(8): 082302.