

白色有机电致发光器件中多组份电致激基复合物形成及抑制

赵 江¹ 何志群¹ 张 娇¹ 张晓晋¹ 杨 柳¹ 孟腾飞¹ 刘淑杰²
梁春军¹ 刘 姝²

(¹ 北京交通大学光电子技术研究所教育部发光与光信息技术重点实验室, 北京 100044)
² 国家电光源质量监督检验中心(北京), 北京 100022)

摘要 从荧光-磷光复合结构的有机电致发光器件的研究入手, 采用 OXD-7 作为蓝色荧光发光层, Ir(MDQ)₂acac 掺杂在母体材料作为红橙磷光发光层, 设计制备了双波段白光有机电致发光器件。研究中发现, OXD-7, Alq3 和 NPB 的三组分协同作用可以导致电致激基复合物的产生, 以及由此导致的光谱红移, 并使得器件发光效率降低。通过插入 TDAF 中间层可以有效地抑制激基复合物的产生, 同时, 通过控制载流子传输的平衡, 以及磷光材料的掺杂浓度, 可以获得器件发光亮度、效率的提升。

关键词 光电子学; 白色有机电致发光器件; 激基复合物; 荧光; 磷光

中图分类号 TN304 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201434.0823002

Formation and Suppression of Multi-Component Exciplex in White Organic Light Emitting Devices

Zhao Jiang¹ He Zhiqun¹ Zhang Jiao¹ Zhang Xiaojin¹ Yang Liu¹
Meng Tengfei¹ Liu Shujie² Liang Chunjun¹ Liu Shu²

¹ Key Laboratory for Information Storage, Displays and Materials,
Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China
² National Lighting Test Centre, Beijing 100022, China

Abstract A systematical investigation in fabrication of white organic light emitting devices (OLED) in combination of fluorescent and phosphorescent materials is reported. In these devices, OXD-7 as blue layer and Ir(MDQ)₂acac as a red dopant are doped into host material(s) to make dual-band white OLED. It is discovered that a joint interaction between three components, OXD-7, Alq3 and NPB cause a formation of exciplex in multilayered structure. And a red shift can be observed, which undermines the device performance. This problem can be solved by inserting TDAF as an intermediate layer, which effectively inhibit the exciplex formation and hence eliminate the red shift. Thus, the luminous intensity and efficiency of device are improved.

Key words optoelectronics; white organic light emitting devices; exciplex; fluorescence; phosphorescence

OCIS codes 230.3670; 160.4890; 160.2540

1 引 言

半导体照明是 21 世纪最具发展前景的高新技术领域之一, 随着蓝色无机发光二极管(LED)的技术突破, 使得无机 LED 技术实现了全彩色, 并可获

得白光。白光 LED 技术已经渐趋成熟, 作为新一代照明技术, 它具有高寿命、节能、绿色环保等优点, 成为人类照明史上继白炽灯、荧光灯之后又一新的里程碑^[1]。首个白光有机发光二极管(OLED)的制备

收稿日期: 2014-02-13; 收到修改稿日期: 2014-04-02

基金项目: 国家自然科学基金(21174016)、教育部博士点专项基金(20120009110031)

作者简介: 赵 江(1988—), 男, 硕士研究生, 主要从事显示技术方面的研究。E-mail: 11121843@bjtu.edu.cn

导师简介: 何志群(1959—), 女, 博士, 教授, 主要从事特种有机高分子光电功能材料的性能及其应用基础等方面的研究。

E-mail: zhqhe@bjtu.edu.cn(通信联系人)

是在 20 世纪 90 年代, 率先由 Kido 等^[2] 研发成功, 它具有制备简单, 发光均匀等特点, 由于白光 OLED 具有呈面光源及易于与柔性衬底集成等特点, 可以与无机 LED 形成互补, 具有重要的发展潜力。

白光 OLED 器件的制备方法有多种, 从器件基本结构来分, 可以分为单层白光器件和多层白光器件。其中, 单层结构采用多掺杂共混的发光层, 色稳定性较好, 但混色比例难以控制, 级联式能量转移带来的能量损失, 使得器件发光效率偏低^[3]; 而多层结构器件一般是由不同颜色的发光层叠加构成, 各发光层搭配的同时还需考虑各层间的能级匹配以平衡电荷注入, 这给器件的加工带来复杂性, 尽管如此, 器件性能还是可以得到优化, 致使发光效率提高。但是由于层与层之间的电荷注入传输能力的差异, 往往导致激子的复合区可能随着驱动电压的变化而改变, 因而致使光谱中各颜色的比例随注入电压的改变而发生变化, 带来器件色稳定性的下降。近几年研究人员也曾针对多层蓝光^[4-5] 和白光^[6] OLED 的色稳定性问题展开了研究。尽量减少层数, 结合混合配色是白光 OLED 器件制作的指导思想。

依据色度学原理, 混合颜色制备白光 OLED 还可分为不同混色方式, 如蓝黄双色合成的双波段白光和红绿蓝三基色合成的三波段白光。然而, 对于有机发光材料来讲, 颜色的混合常常并非简单的混合, 若分子间存在相互作用, 还会导致激基复合物形成, 并改变发射光谱。

激基复合物的产生是导致器件中光谱的改变的最常见原因。激基复合物最早出现在 Förster 等^[7] 关于芘的正乙烷溶液中, 曾引起广泛关注。随后 Walker 进一步研究了吡啶及其衍生物的发光红移现象中发现了激基复合物的荧光光谱^[8], 激基复合物的发射光谱是由于发光材料的最高占有分子轨道 (HOMO) 能级和相邻膜层的最低空分子轨道 (LUMO) (或者发光材料的 LUMO 能级与相邻膜层的 HOMO 能级) 能级交叉跃迁的结果。这种由缔合分子组合成的激发态能级往往处于较低的位置, 使得光谱红移。在一些固体材料制作成为电致发光 (EL) 器件时可以观察到红移的激基复合物发光现象, 但在光致发光光谱中并不能观察到, 这种现象一般被称为电致激基复合物^[9]。

由于白光器件往往需要多发光材料组成单或者多发光层的器件, 加之器件优化所需采用的修饰层、中间层等, 使得不同发光材料间, 发光材料与其他功能材料间的接触增大, 不同材料间的相互作用几率

增加。这些相互作用是简单的分子间能量转移, 或者不同分子间的激基复合物的形成, 从而使得一部分能量遭到了损失、以及导致发光光谱的改变。

激基复合物发光的存在对三基色发光器件, 特别是蓝光器件的色纯度的影响显著, 不利于色纯度的提高^[10]。然后, 由于激基复合物发光光谱与本征发射叠加使得光谱展宽, 表面来看, 光谱的拓宽似乎有利于制作白光器件。Thompson 等^[11] 最早报道了利用蓝色发光材料的激基复合物生成, 可以制备白色电致发光器件。但随后 Sergio 等^[12] 研究了基于 TPB 溶液激基复合物体系电致发光器件, 虽然也利用了其光谱拓宽的特点实现了白光, 但是其色稳定性比较差, 随着驱动电压的变化色坐标变化很大, 欲制备白光有机电致发光器件用于白光照明, 这种设计显然存在问题。Zhang 等^[13] 发现 NPB 与 F2Py 之间的激基复合物, 虽然起亮电压, 亮度都有所提, 但是电流效率和量子效率都有明显下降。Zhu 等^[14] 研究发现的激基复合物色稳定性较好, 但是起亮电压很高, 效率和亮度都很低。类似的问题出现在人们针对 Alq3 做为给体的体系^[15-16] 或者 NPB 作为受体的体系^[17-18] 的激基复合物发光的研究中, 这些研究表明利用激基复合物发光制作白光器件似乎存在问题。

最近 Goushi 等^[19-20] 研究发现, 利用 m-MTDATA 4, 4', 4''-tris [3-methylphenyl (phenyl) amino]-triphenylamine 和 PPT 2, 8-bis (diphenylphosphoryl) dibenzo-[b,d] triophene 之间所形成的激基复合物, 可以实现激子从三重态到单重态的上转换, 理论上利用激子的上转换作用, 形成激基复合物, 打破荧光材料内量子效率为 25% 的限制, 使得器件的内量子效率达到了 86%。这些研究成果表明, 适当的体系所产生的激基复合物发光, 对白光有机电致发光器件的设计是有利的。

由于激基复合物的形成涉及到器件的微观作用, 激子寿命, 空穴和电子的迁移率等都会对激基复合物的作用有明显的影响^[21]。所以针对不同体系, 不同材料间形成的激基复合物对器件的性能有不同的改变。因此在多掺杂、多发光层白光器件制备中, 是否会形成激基复合物是需要特别关注的问题。然而, 就目前人们对有机发光材料的认识水平来看, 还不能预测哪些材料组合可以出现哪一类的激基复合物, 有必要进行深入的研究。

本课题组研究发现了一组由三组份形成的激基复合物发光, 并初步研究了其对电致发光器件的影

响。实验研究中,选用蓝色荧光材料作为发光主体材料,利用红色磷光材料对荧光主体材料进行掺杂,设计白光器件。研究过程中发现由多分子体系(NPB/OXD-7/Alq3)共存,可以产生电致激基复合物,但是该复合物的存在,对器件性能的影响是负面的。多分子的激基复合物体系文献中少有报道,对其形成机理也普遍缺乏认识,有必要对其存在的特殊性展开进一步探讨。

本文通过设计一系列不同结构的器件,探寻多组份激基复合物形成的原因,研究了其对器件的影响。并且以如何从器件结构入手避免多组份激基复合物的产生为出发点,提出了可行的改进方案。

2 实验材料和仪器

2.1 实验材料

所用有机功能材料 NPB(N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N, N'-bis(phenyl)-benzidine)(升华纯), OXD-7(2, 2'-(1, 3-phenylene)-bis[5-(4-tert-butylphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole])(升华纯), Ir(MDQ)₂-acac(iridium(III) bis(2-methyldibenzo-[f, h] quinoxaline)(acetylacetonate)(升华纯), TDAF(2,7-bis(9,9-di[4-methylphenyl]-fluoren-2-yl)-9,9-di(4-methylphenyl)fluorene)(升华纯), Alq3(8-hydroxyquinoline aluminum salt)(升华纯)和 TPBi(2, 2', 2''-(1, 3, 5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole))(升华纯),以及电极修饰材料 LiF(纯度大于 99.9%)均来自 Luminescence Technology Corp 公司,结构式如图 1 所示,其他有机溶剂若无特别说明均为分析纯(纯度大于 99.7)源自国药集团化学试剂有限公司。

TDAF 分子的 HOMO 和 LUMO 能级采用三电极电化学循环伏安法进行测量,具体方法参照文献[13]。实验使用电化学工作站(上海晨华 CHI660A),以玻碳盘电极作为工作电极,铂丝电极作为参比电极,Ag/AgCl 电极作为标准电极,溶剂为氯仿,乙腈,四丁基六氟磷酸铵作为电解质,二茂铁作为标准样品。根据 $E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox}} - E_{\text{ferro}} + 4.8)\text{eV}$ 计算出 HOMO 能级, $E_{\text{HOMO}} = -5.6\text{eV}$ 。再利用吸收光谱测到的 TDAF 的光学带隙 $E_{\text{g}} = 3.0\text{eV}$,算出其 LUMO 能级, $E_{\text{LUMO}} = -2.6\text{eV}$ 。

2.2 器件制作及测量

在制作器件之前需对基片进行初步的处理。首先,用 HCl(分析纯)刻蚀 15 min,然后用丙酮和异丙醇浸泡 12 h。其次,将基片用沾过洗涤液的棉花

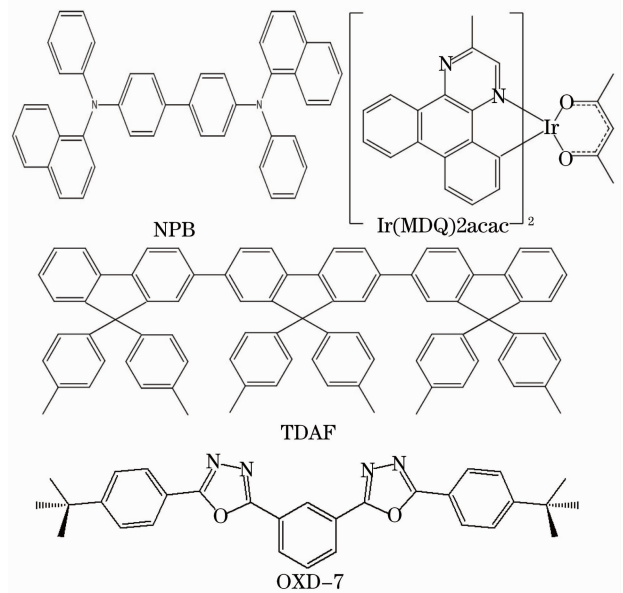


图 1 几种材料的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of the various materials

球进行进一步的清洗,直到基片表面形成一层均匀的水膜为止。最后,将洗净的基片,按照乙醇-丙酮-乙醇-丙酮-异丙醇的顺序用超声仪各处理 15 min。实验前要将基片用氮气吹干,并将其置于紫外臭氧箱中处理 20 min。

本实验有机小分子及电极薄膜的制备采用 ZZL-U400F 真空热蒸发台及超高真空分子泵系统经热蒸发镀膜制备,薄膜生长速率及厚度控制采用沈阳赛恩斯科技有限公司的 TM108 超小型膜厚显示仪监控,实验均在真空度高于 $5 \times 10^4\text{Pa}$ 的环境下进行。所制备的器件储存置于 Etelux 手套箱中储存。研究中设计制备了三个系列(A 系列、D 系列及 E 系列)的电致发光器件,并进行比对研究,具体器件结构如表 1 所示。

器件的电流-电压($I-V$)特性采用 Keithley 公司的 2400 源表进行测量;器件发光亮度采用 PR-650 分光光度计测量,电致发光光谱采用海洋系列光谱仪 USB2000 测量。测量得到发光颜色的色坐标均采用 1931 年国际照度学委员会标准颁布的 CIE(x, y) 标准色坐标表示。

3 结果及讨论

3.1 载流子传输失调对双发光层有机电致发光器件的影响

本研究目标是制备白色有机电致发光器件,设计了荧光-磷光复合发光的多层结构器件。在器件 A1 的设计中,阳极附近的 NPB 层作为空穴注入和传输

表 1 设备的结构

Table 1 Structures of the devices

Device	Structure
A1	ITO/NPB(20 nm)/TDAF:Ir(MDQ) ₂ acac(1wt%) (20 nm)/OXD-7(30 nm)/LiF/Al;
D2	ITO/NPB(20 nm)/OXD-7:NPB(40 nm)/TDAF:Ir(MDQ) ₂ acac(1wt%)(20 nm)/TPBi(30 nm)/LiF/Al;
D3	ITO/NPB(20 nm)/OXD-7:NPB(40 nm)/Alq ₃ :Ir(MDQ) ₂ acac(4wt%)(20 nm)/TPBi(30 nm)/ LiF/Al;
D4	ITO/NPB(20 nm)/OXD-7:NPB(40 nm)/[TDAF:Alq ₃ (0.55:0.45)]:Ir(MDQ) ₂ acac(4wt%)(20 nm)/ TPBi/LiF/Al.
E1	ITO/NPB (20 nm)/TDAF (10 nm)/OXD-7 (30 nm)/Alq ₃ :Ir(MDQ) ₂ acac(8wt%)(20 nm)/TPBi/LiF/Al;
E2	ITO/NPB (20 nm)/OXD-7:NPB (30 nm)/TDAF (10 nm)/Alq ₃ :Ir(MDQ) ₂ acac(4wt%)(20 nm)/ TPBi/LiF/Al;
E3	ITO/NPB (20 nm)/OXD-7:NPB (30 nm)/TDAF (20 nm)/[TDAF:Alq ₃ (0.55:0.45)]:Ir(MDQ) ₂ acac (4wt%)(20 nm)/TPBi/LiF/Al.
E4	ITO/NPB (20 nm)/OXD-7:NPB (30 nm)/TDAF (20 nm)/[TDAF:Alq ₃ (0.6:0.4)]:Ir(MDQ) ₂ acac (4wt%)(20 nm)/TPBi/LiF/Al.

层,发光层由蓝色荧光有机材料 TDAF 作为主体材料,掺杂有红色磷光络合物 Ir(MDQ)₂acac 的混合发光材料组成。为弥补能量转移可能导致的蓝光猝灭,在阴极附近增加了 OXD-7 层,在补充蓝色发光的同时改善器件的电子注入和传输,在确保光谱覆盖的同时,调节激子复合区,以期获得白光输出。

器件 A1 的 I-V 特性曲线如图 2 所示,器件的启亮电压为 11 V,效率可达 9 cd/A (见表 2),即激子在较高的驱动电压下才能复合。该器件的电致发光光谱如图 3 所示。图中可见,器件 A1 的电致发光光谱由位于红光区 605 nm 且发光强度占绝对优势的、具有宽带单重结构的发射峰和位于蓝光区 407、427、457 nm 且强度很弱的、具有三重结构发射峰组成。经分析得到,在该器件中,很强的单重红光发射源于磷光掺杂材料 Ir(MDQ)₂acac 的发光;而很弱的三重蓝光发射则源于主体材料 TDAF 的发光^[16]。同时注意到,在器件 A1 中未观察到源于 OXD-7 的发射,因而,可以推测激子复合主要集中在 TDAF 层,且以红色掺杂剂的红光为主,最初设

计的 OXD-7 层仅仅起到了电子传输的作用,未参与发光,这导致器件未能实现白光。

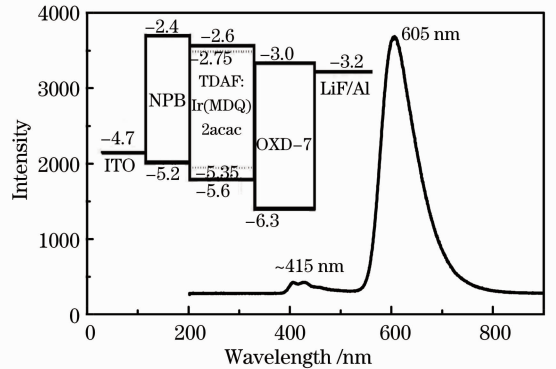


图 3 器件 A1 的能级和发光光谱

Fig. 3 Energy level and the luminescent spectrum of device A1

表 2 器件的性能比较

Table 2 Comparison of device performance

Device	Parameter	
	Maximal luminance / (cd/m ²)	Maximal current efficiency / (cd/A)
A1	1000	9
D2	2000	2.2
D3	146	0.457 (at 20 V)
D4	156	0.35 (at 20 V)
E1	353	0.2
E2	393	0.61
E3	450	0.6 (at 21 V)
E4	1200	1.2 (at 20 V)

为了便于改进器件,对器件的结构及发光机制进行了分析,器件 A1 的能级结构如图 3 中插图所示,其中 NPB^[6]、OXD-7^[6]及 Ir(MDQ)₂acac^[17]的 HOMO/LUMO 能级参数源于文献,分别为 -5.2/-2.4、-6.3/-3.0、-5.35/-2.75 eV;TDAF 的能级参数采用循环伏安法测得,数值为 -5.6/-2.6 eV。

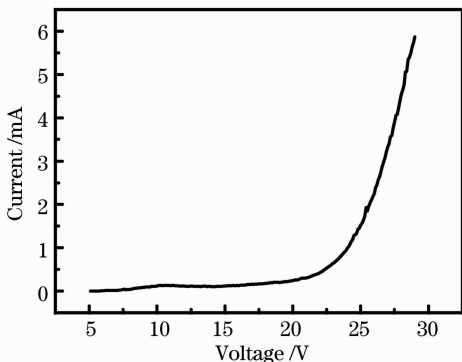


图 2 器件 A1 的 I-V 曲线

Fig. 2 I-V curve of device A1

从图 3 中可以看出,器件 A1 各层间的能级结构是较为匹配的,因而器件的效率较高. 从器件 A1 的发射光谱的组分可以推测,器件中载流子传输尚未得到很好的控制,导致激子复合的区域偏离预期设计区域,欲获得白色发光,器件的结构尚需进一步改进.

3.2 通过载流子传输调控设计双发光层白光有机电致发光器件

为探索器件结构的改进,进一步研究重点放在发光层顺序的重新搭配以及各层间势垒的调节,并

制备了一系列的器件,以期获得白光. 首先,在器件中,将可发蓝光的 OXD-7 层调整到阳极附近,并掺入质量分数为 20% 的 NPB,以提高 OXD-7 层的空穴传输能力;在阴极附近改用 TPBi 作为电子注入和传输层;中间发光层分别采用 TDADF 或 Alq3 或二者共同作为荧光主体材料、红色磷光发光材料 Ir(MDQ)₂acac 作为掺杂材料组成中心发光层,其中主体材料 TDADF、Alq3 具有不同的载流子传输特性,TDADF 为空穴传输材料,Alq3 为电子传输材料. 所设计器件 D2~D4 的能级图如图 4 所示.

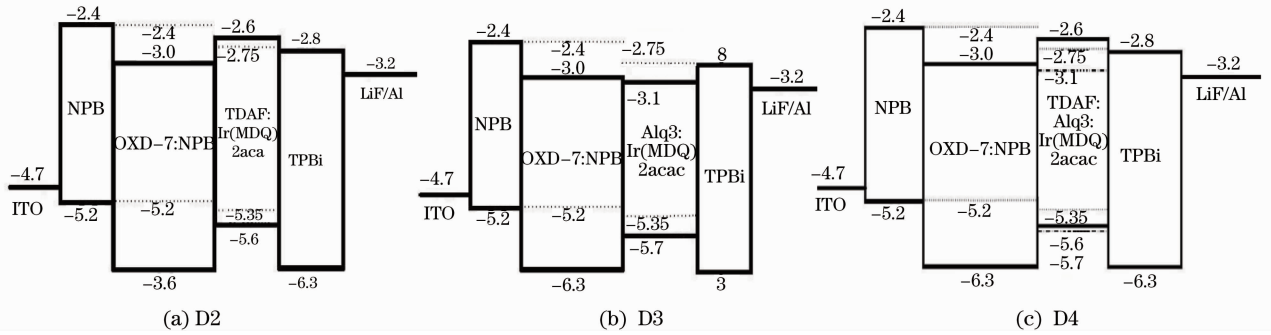


图 4 器件 D2、D3 和 D4 的能级结构

Fig. 4 Energy level structure of device D2, D3 and D4

器件 D2~D4 的电致发光光谱如图 5 所示,经对比可以得到,该系列器件的电致发射光谱较器件 A1 产生了较大的变化,蓝绿光组分明显增强,主要由 500 nm 左右的蓝绿光和 600 nm 以上的红光组成. 其中在器件 D2 的发光中,仍然是以 602 nm 处的红光发射峰为主,蓝光发射仍然较弱,但在 485 nm 左右;器件 D3 的发光则以 505 nm 处的蓝绿光为主,红光发射减弱为一尖峰,发光中心位于 630 nm;器件 D4 的

光峰中,位于 505 nm 的蓝绿色发光和位于 628 nm 的红色发光强度较为均衡. 需要说明的是,器件 D3 和 D4 在红光区的发光峰位移动是由于 Ir(MDQ)₂acac 的掺杂浓度变化(质量分数由 1% 增至 4%)所至,当 Ir(MDQ)₂acac 的掺杂浓度增加,该峰向红光方向移动. 这里特别值得注意的是:器件 D3 和 D4 蓝光发射峰与器件 A1 不同,也较之器件 D2 产生了 20 nm 的红移,其原因值得探讨.

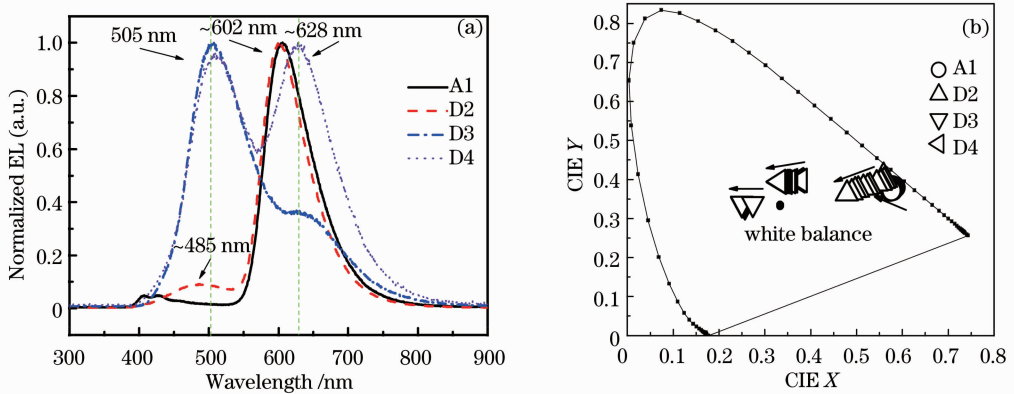


图 5 器件 A1、D2、D3、D4 的(a)归一化的电致发光光谱和(b)色坐标(驱动电压 20 V)

Fig. 5 (a) Normalized electroluminescent spectra and (b) chromaticity diagram of device A1, D2, D3, D4 (driving voltage is 20 V)

逐一分析各个器件的发光可以发现,器件 D2 在 602 nm 处 $\text{Ir}(\text{MDQ})_2\text{acac}$ 的发光与器件 A1 类似。但是器件 D2 在蓝光区的发射光谱为一单峰位于 485 nm,这与器件 A1 的蓝光峰明显不同。从文献[6]中可知,该发光源自 OXD-7 的发光而非 TDAF 的发光。虽然器件 D2 的发射光谱中 OXD-7 的蓝光发射所占比重较器件 A1 中 TDAF 蓝光有所提高,但并不显著。此外,监测不同驱动电压下的色坐标变化可以发现,在低电压下激子主要在红光区复合,随着电压的升高,色坐标逐渐向白光区移动,说明激子复合区向阳极端移动。从器件能级分析可以究其原因:虽然将 OXD-7 设计靠近阳极端以增加势垒,通过抑制空穴注入来平衡载流子传输。但是由于 NPB 的掺入以及主体材料 TDAF 是空穴传输材料,器件仍表现空穴传输为主,空穴较容易穿越器件,使得复合区域偏向靠近阴极的红光发光层。

器件 D3 的设计主要针对器件 D2 中出现的载流子传输问题。将主体材料更换为电子传输较好的 Alq_3 ,同时,为了平衡器件中的红光比重,将 $\text{Ir}(\text{MDQ})_2\text{acac}$ 的掺杂比例提升至 4%(质量分数),致使该器件的红光发射向长波方向移动,位于 630 nm 左右。从图 5 可见,该器件的发射光谱以蓝绿光为主,激子主要在蓝绿光区复合。从色坐标的变化可以看出,随着电压的升高,蓝绿光比重逐渐增大,说明激子复合区向阳极端移动。显然,载流子传输能力的调节产生了效果,但仍未到达理想的发光区域。由于主体材料由空穴传输材料 TDAF 换成了电荷传输材料 Alq_3 ,且从电荷传输角度来说, Alq_3 的能级比 TDAF 更加匹配。使得器件整体电子传输能力增强,但空穴传输能力不足,使得器件发光偏蓝。此外,虽然该器件的色坐标已接近白光点,但是该器件发光亮度较低。特别需要注意的是器件 D3 在蓝绿区域 505 nm 的发光峰较之器件 D2 的 485 nm 发光产生了 20 nm 的红移,且并非掺杂浓度改变所致。

为了获得白光,进一步调节载流子传输的平衡,制备了器件 D4。在该器件中将 TDAF 和 Alq_3 混合共同作为主体材料,即 TDAF: Alq_3 的质量分数比为 0.55:0.45,以平衡发光层的载流子的传输,纠正 D2、D3 的复合中心偏离问题。从图 5 可见,器件 D4 的发光光谱仍由 505 nm 和 628 nm 处的发光组成,分别来自 OXD-7 和掺杂主体 $\text{Ir}(\text{MDQ})_2\text{acac}$ 的发光。由于红光材料的掺杂比例与 D3 相同,其红

光发射峰位也大致相同。同时也注意到,与器件 D3 类似,在器件 D4 中,蓝绿光的发光也同样移动到 505 nm 处,器件发光亮度也较低。但是从该器件的光谱可见,蓝绿色与红光的发光比重较为平衡。从色坐标随驱动电压关系可见,激子在蓝绿光区和红光区复合较为平均,当驱动电压从 14 V 增加到 22 V,色坐标变化较小,从 $\text{CIE}(x, y) = (0.378, 0.397)$ 移动到 $(0.332, 0.393)$ 。显然,由于 TDAF 和 Alq_3 混合作为混合主体材料,使得载流子在器件中传输较为平衡,激子复合中心位于双发光层的界面。

上述研究可以看到,通过调节功能层的能级,控制主体材料的载流子传输平衡,可以很好地控制激子复合区域,有望达到白光发射的目的。但是从光谱图中也可以发现新的问题:根据前期研究得知,OXD-7 的发射光峰应在 470~480 nm 的蓝光范围^[6],然而,从器件 D3 和 D4 的光谱图可见,该峰红移到了 505 nm,而且,这种红移仅仅发生在以 Alq_3 作为主体材料的器件中,且 OXD-7 与 Alq_3 主体具有相邻接触界面。因而,初步猜测,该体系中可能在 OXD-7 与 Alq_3 之间产生了激基复合物。但是这种改变只存在于电致发光中,尚没有在光致发光光谱中观察到。因而猜测该复合物可能为电致激基复合物。同时也观察到,当该蓝光发射红移的出现(或这种激基复合物的存在),器件效率也同时下降,经结构优化而获得白色发光的器件 D4 的最大效率仅为 0.35 cd/A。

由于电致激基复合物产生影响到了器件的原设计目标的实现,因而,有必要更为深入地研究该激基复合物的机制,以便更好地指导器件的设计,可控地提高器件性能。

3.3 三组份电致激基复合物的发现及抑制方法探索

从 D 系列器件的设计中猜测电致激基复合物的形成可能是导致 OXD-7 发光红移的原因。为判定 OXD-7 是否与邻近膜层发生相互作用形成电致激基复合物,进一步设计了 E 系列器件,并进行研究对比。E 系列器件结构中分别改变与 OXD-7 的接触层,探索相互作用的材料组合,判定导致激基复合物产生的组分。将 TDAF 作为插入层,改变 OXD-7 的近邻层,来检测光谱的变化,其目的是为了判断 OXD-7 究竟与哪个材料发生了强相互作用。E 系列器件的能级图和电致发光光谱如图 6 所示。

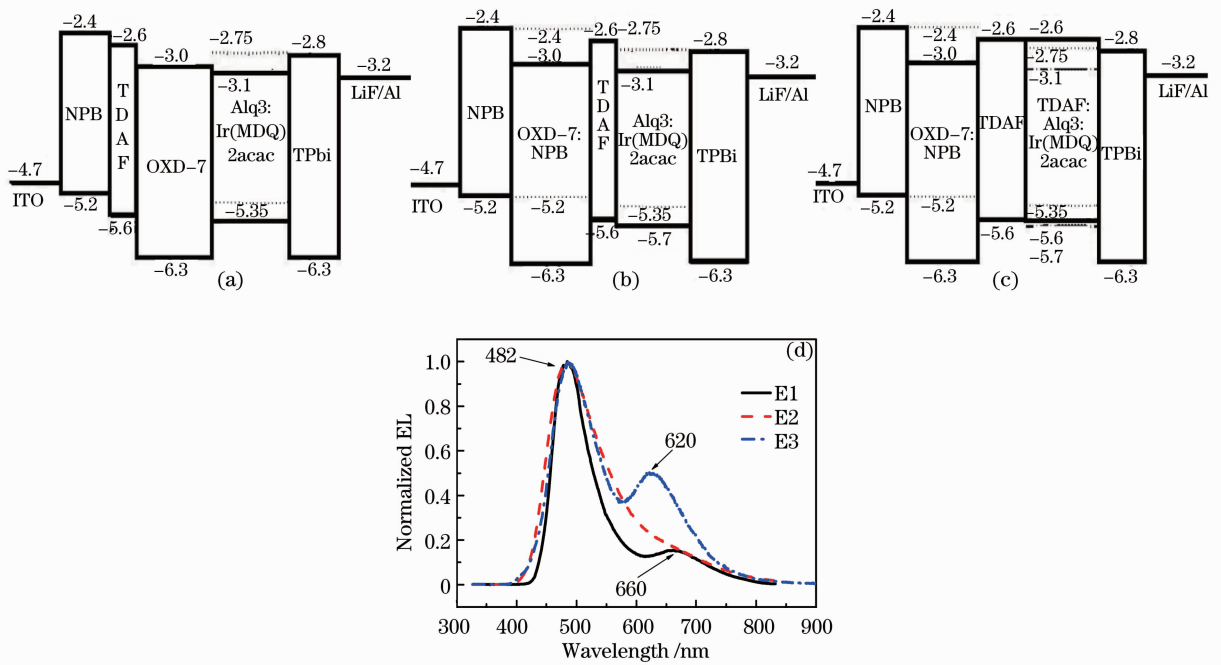


图6 器件(a)E1; (b)E2; (c)E3, E4的能级结构和(d)器件E1~E3的归一化电致发光谱(驱动电压20 V)

Fig. 6 Energy level structure of device (a) E1; (b) E2; (c) E3, E4; (d) normalized electroluminescent spectra of E1~E3 (driving voltage is 20 V)

在器件E1, E2和E3的发射光谱中,以482 nm处的发射峰为主。器件E1和E3在660 nm和620 nm处的红光十分微弱,在器件E2中没有观察到Ir(MDQ)₂acac的发射峰。从*I-V*曲线上可以发现,器件E1~E3,仅在高驱动电压下激子才能复合。

器件E1的发光及电子注入层与器件D3类似,但空穴端插入TDAF薄层将OXD-7与NPB隔离开,但继续保持OXD-7与Alq3相邻。从该器件的能级图可见,TDAF薄层的插入可以减小空穴向OXD-7的注入势垒,但是由于Alq3电子传输能力更强,该器件的激子复合仍在OXD-7的蓝光区,且随着驱动电压的升高,蓝光比重越来越高,说明激子复合区向阳极端移动。器件E1的电致发射光谱如图6(d)所示,以OXD-7的蓝光发光为主,其峰值为485 nm。可见,将OXD-7与NPB分开,OXD-7的蓝光发光不会产生红移。因而,初步判断OXD-7与TDAF和与Alq3之间没有产生电致激基复合物。顺便提到的是,该器件的红光发射波长红移到660 nm处,这主要是由于增加了Ir(MDQ)₂acac掺杂浓度(质量分数为8%)所致。

器件E2的空穴传输、发光及电子注入层与器件D3类似,用TDAF薄层将OXD-7:NPB与Alq3隔开,但OXD-7与NPB和TDAF接触。该器件仍为电子注入主导,发光主要为OXD-7的蓝色发光,

其峰值并未红移,也位于485 nm。

上述研究发现,OXD-7的发光红移仅仅当OXD-7与NPB和Alq3同时接触时才会产生,该现象之前从未见到报道。目前,国际上普遍认为激基复合物只存在两种材料之间。如PVK/BCP体系电致激基复合物^[9]、NPB/(dppy)BF体系的激基复合物^[11]。本研究过程中发现当NPB、OXD-7及Alq3三者同时存在时,三种材料间形成的电致激基复合物在国际上尚未见报道。是否可以在三种材料间产生电致激基复合物?其分子电子学机理是什么?这还有待进一步的研究。

从形成方式上来说,这种三组分的激基复合物是一种非常特殊的存在。Hong He报道了基于一个主体,两个混合受体的三组分激基复合物^[24]。由于其存在的特殊性,三组分激基复合物对于补足激基复合物理论,研究其存在的利弊有重要的意义。

器件E3、E4是在前期的研究基础上进行进一步的优化,抑制激基复合物的生成,同时提高器件的性能。器件E3是在器件E2的基础上设计的,红光发光层采用与D4相同的混合主体材料以平衡载流子的注入与传输;同时插入TDAF薄层作为间隔层将OXD-7:NPB与TDAF:Alq3:Ir(MDQ)₂acac层隔开。从器件的*I-V-L*特性测量可以得到,器件E3的启亮电压为9 V与器件D4相似。从器件E3的电致发光

谱中可以看出[图 6(d)],激子的复合发生在蓝光 OXD-7 层与红光 TDAF:Alq₃:Ir(MDQ)₂acac 层中同时发生,发光峰值分别位于 485 nm 和 620 nm,并没有产生激基复合物。驱动电场强度在 14~23 V 范围内增加,器件 E3 的发光略向蓝绿光方向移动,色坐标从 CIE (x,y)=(0.335,0.351)变化到(0.296,0.353),基本保持在白光范围。由于器件 E3 的发射光谱中,蓝光仍占主导地位,白光并不理想。虽然器件最大亮度较器件 D4 有所提高,但仍处于较低的水平。

为了进一步优化,设计了器件 E4。器件 E4 的结构与 E3 完全相同,仅将 TDAF:Alq₃的质量分数比从 E3 的 0.55:0.45 调整为 0.6:0.4,期望能有更多的激子在红光区复合。从器件的 I-V 特性曲线(图 7)可以看出:器件 E4 的启亮电压为 10 V。从器件 E4 的电致发光光谱(图 8)可以看出,载流子平衡的调节有效,器件中红光比例明显增加,使得红光和蓝光的比例得到了进一步的平衡,发光峰别在 485 nm 和 620 nm 处,器件中也未观察到激基复合物的形成。与器件 E3 比较,器件 E4 的亮度有了明显提高,最大亮度到达了 1200 cd/m²,最大电流效率 1.2 cd/A。当驱动电压从 13 V 变化到 22 V,色坐标从 CIE (x,y)=(0.36,0.36)变化到(0.318,0.32),均在白光范围内,具有较好的色稳定性。上述器件参数均列于表 1。

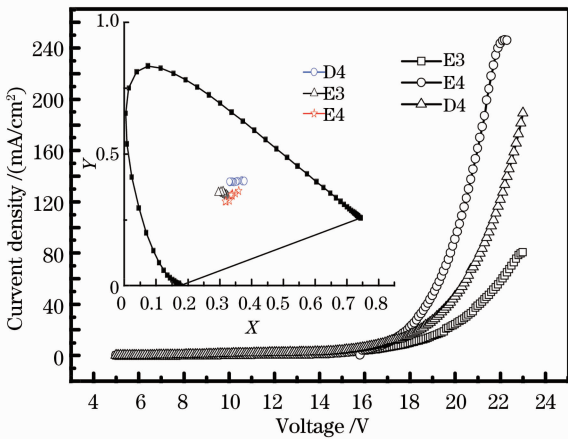


图 7 D4、E3 和 E4 的 I-V 曲线和色坐标 (驱动电压 20 V)

Fig. 7 I-V curves and color coordinates of D4, E3, E4 (driving voltage is 20 V)

从上述研究可见,E 系列器件一定程度上解决了 D 系列器件中存在的电致激基复合物的问题,使得器件的性能有了提升,抑制了电致激基复合物的器件 E4 较之存在电致激基复合物的器件 D4 的发

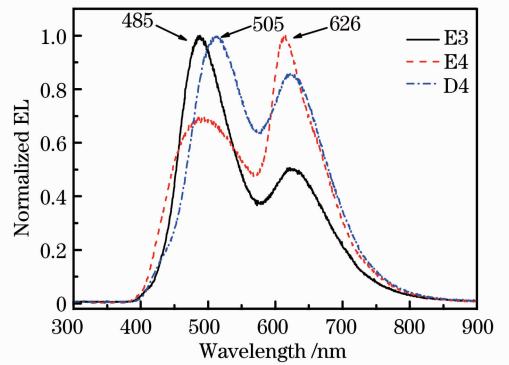


图 8 D4、E3、E4 的归一化光谱
Fig. 8 Normalized light spectra of D4, E3, E4

光效率提高近 4 倍,亮度提高了 3 倍,色坐标也更加稳定。

4 结 论

设计并制备了双发光层的白色发光有机电致发光器件,发现 OXD-7 与 NPB 和 Alq₃ 通过协同作用形成三组份的电致激基复合物。该电致激基复合物的存在可以导致器件发光效率下降。通过插入 TDAF 薄层作为中间层可以有效地抑制电致激基复合物的产生,从而获得了器件性能的提升。通过平衡载流子传输,可以有效地调节发光区域,从而获得色坐标较理想的白光器件,且在 13~22 V 的驱动电压范围内,白光发射的色坐标在 CIE(x,y)=(0.36,0.36)至(0.318,0.32)的范围内小幅变化,保持基本稳定。器件最大亮度为 1200 cd/m²,效率 1.2 cd/A。

参 考 文 献

- 1 C W Tang, S VanSlyke. Organic electroluminescent diodes [J]. Appl Phys, 1987, 51(2): 913-915.
- 2 J Kido, K Hongawa, K Okuyama, et al.. White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly (N-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes [J]. Appl Phys Lett, 1994, 64(7): 815-817.
- 3 Zhao Fanfan, Liang Chunjun, He Zhiqun, et al.. Ideal white organic light emitting devices based on doped PFO [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(1): 53-55.
- 4 赵凡凡, 梁春军, 何志群, 等. 一种基于 PFO 掺杂的理想白光有机电致发光器件 [J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(1): 53-55.
- 5 L Mu, Z He, J Wang, et al.. A color stable blue light-emitting device using a pyrazolo [3, 4-b] quinoline derivative as an emitter [J]. IEEE Photon Technol Lett, 2008, 20(21): 1781-1783.
- 6 L Mu, Z He, X Kong, et al.. Towards color stable blue primary for displays: suppress field-dependent color change in a multilayered electroluminescent device [J]. Disp Technol, 2011, 7(2): 96-104.

- 6 Meng Tengfei, He Zhiqun, Liu Shu, *et al.*. Towards color stable three-band white organic light-emitting diodes [J]. Chinese J Luminescence, 2012, 33(10): 1095–1100.
孟腾飞, 何志群, 刘 姝, 等. 三波段白光有机电致发光器件及其色稳定性的控制 [J]. 发光学报, 2012, 33(10): 1095–1100.
- 7 Förster Th, K Kasper. Ein konzentrationsumschlag der fluoreszenz des pyrens [J]. Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 1955, 59(10): 976–980.
- 8 I Weinryb. The effect of solvent viscosity on the fluorescence of tryptophan derivatives [J]. Biochemical and Biophysical Research Communication, 1969, 34(6): 865–868.
- 9 Teng Feng, Wang Yuanmin, Xu Zheng, *et al.*. The study of electroplex emission based on PVK/BCP [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(5): 669–671.
滕 枫, 王元敏, 徐 征, 等. PVK/BCP 体系电致激基复合物的研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(5): 669–671.
- 10 J K Park, H L Kim, S Kang, *et al.*. White organic light-emitting diodes showing nearly 100% internal quantum efficiency [J]. Organic Electronics, 2010, (11): 1759–1766.
- 11 J Thompson, R I R Blyth, M Mazzeo, *et al.*. White light emission from blends of blue-emitting organic molecules: a general route to the white organic light-emitting diode? [J]. Appl Phys Lett, 2001, 79(5): 560–562.
- 12 S Sergio, S Giuseppe, S Michele, *et al.*. Emission color trajectory and white electroluminescence through supramolecular control of energy transfer and exciplex formation in binary blends of conjugated polyrotaxanes [J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(20): 4284–4291.
- 13 Y Zhang, Y Y Hao, W X Meng, *et al.*. The characterization of electroplex generated from the interface between 2-(4-trifluoromethyl-2-hydroxyphenyl) benzothiazole] zinc and N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine [J]. Appl Phys A, 2011, 106(3): 709–715.
- 14 H N Zhu, Z Xu, F J Zhang, *et al.*. White organic light-emitting diodes via mixing exciplex and electroplex emissions [J]. Synthetic Metals, 2009, 159(23): 2458–2461.
- 15 H Cao, X C Gao, C H Huang. Electroplex emission from a layer of a mixture of a europium complex and tris(8-quinolinolato) aluminum [J]. Applied Surface Science, 2000, 161(3): 443–447.
- 16 Y M Kim, Y W Park, J H Choi, *et al.*. Spectral broadening in electroluminescence of white organic light-emitting diodes based on complementary colors [J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(3): 033506.
- 17 Y Y Hao, J F Lei, X H Fang, *et al.*. Theoretical studies on geometrical and electronic structure of electroplex at the NPB/PBD interface in organic light-emitting diodes [J]. Current Applied Physics, 2010, 10(3): 744–748.
- 18 D W Zhao, Z Xu, F J Zhang, *et al.*. The effect of electric field strength on electroplex emission at the interface of NPB/PBD organic light-emitting diodes [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(8): 4025–4028.
- 19 K Goushi, C Adachi. Efficient organic light-emitting diodes through up-conversion from triplet to singlet excited states of exciplexes [J]. Appl Phys Lett, 2012, 101(2): 023306.
- 20 Y S Pack, K H Kim, J J Kim. Efficient triplet harvesting by fluorescent molecules through exciplexes for high efficiency organic light-emitting diodes [J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(105): 153306.
- 21 T Tsuboi. Recent advances in white organic light emitting diodes with a single emissive dopant [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 356(37): 1919–1927.
- 22 J Sun, Z He, L Mu, *et al.*. Preliminary photovoltaic response from a polymer containing *p*-vinylphenylene amine backbone [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2007, 91(14): 1289–1298.
- 23 C C Wu, Y T Li, R T Chen, *et al.*. Efficient organic blue-light-emitting devices with double confinement on terfluorenes with ambipolar carrier transport properties [J]. Adv Mater, 2004, 16(1): 61–65.
- 24 D D Gebler, Y Z Wang, J W Blatchford, *et al.*. Exciplex emission in bilayer polymer light-emitting devices [J]. Appl Phys Lett, 1997, 70(13): 1644–1646.

栏目编辑：韩 峰