

利用 B₃PyPPM:Cs 改善磷光有机电致发光器件性能

林雯嫣, 陈宁, 林宝卿, 吴志军, 凌朝东*

华侨大学信息科学与工程学院, 福建 厦门 361021

摘要 以 Cs 为 N 掺杂剂, B₃PyPPM 为电子传输层材料, 制备绿色磷光有机电致发光器件。实验证明, N 掺杂不仅提高了器件效率, 而且缓解了器件的效率滚降。为了研究 N 掺杂器件性能改善的原因, 进行了朗伯体、开路电压、电导率测试。实验证明, Cs 掺杂器件能够提高电导率, 促进电子的注入与传输, 使更多的电子能够与空穴复合形成激子, 从而提高器件的性能, 缓解效率滚降。

关键词 光学器件; 发光二极管; 有机电致发光器件; N 掺杂; 性能; 电导率

中图分类号 TN383+.1; TN312+.8

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.0623001

Performance Improvement of Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices Using B₃PyPPM:Cs

Lin Wenyan, Chen Ning, Lin Baoqing, Wu Zhijun, Ling Chaodong*

College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen, Fujian 361021, China

Abstract In this work, Cs was used as the N-dopant and B₃PyPPM was used as the electron transport layer material to prepare a green phosphorescent organic light-emitting device. Experiments show that N-doping improves device efficiency and alleviates the efficiency roll-off of the device. In order to investigate the reasons for the performance improvement of N-doped devices, tests of Lambertian, open-circuit voltage, and conductivity were conducted. Experiments confirm that Cs-doped devices can improve conductivity and promote the injection and transmission of electrons, so more electrons can recombine with holes to form excitons, the device performance is improved and the efficiency roll-off is alleviated.

Key words optical devices; light-emitting diode; organic light-emitting device; N-doping; performance; conductivity

OCIS codes 230.3670; 230.2090; 310.6860

1 引 言

有机电致发光器件(OLED)因可柔性显示、发光均匀柔和、健康护眼、绿色环保等特点受到国内外研究者的关注,在固态照明和平板显示中得到越来越多的应用,具有广阔的应用前景。OLED分为荧光器件和磷光器件,传统荧光器件的最大内量子效率只有25%,而磷光器件可以同时利用单线态激子和三线态激子发光,内量子效率最大可达100%,拥有较高的效率^[1]。然而,三线态激子较长的寿命会使得磷光器件在高电流密度下的效率显著降低^[2]。为缓解效率滚降,研究者们采取了许多方法。Wu等^[3]将4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)triphenylamine

(TCTA)和2,6-bis(3-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)pyridine(26DCzPPy)作为双发光层母体,制备出蓝色磷光OLED。该器件最大电流效率接近50 cd/A,最大外量子效率(EQE)超过20%,亮度从100 cd/m²上升到1000 cd/m²时,效率滚降仅为5%,该结构有效地拓宽了激子的复合区,平衡了载流子的数量。Chiu等^[4]将一种新型的双极有机化合物9-(2-(4,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)phenyl)-9H-carbazole(CbzTAZ)作为发光层母体制备器件,亮度上升到1000 cd/m²时,EQE滚降仅为13.5%,效率滚降得到了极大抑制。Lee等^[5]通过改变电子传输层2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)(TPBi)的厚度来调节器件发光

收稿日期: 2019-09-16; 修回日期: 2019-11-11; 录用日期: 2019-11-29

基金项目: 国家自然科学基金(61605049,61575070,11674111)

* E-mail: lcdongedac@126.com

层内电子的传输及复合区的移动,制备出的绿色磷光器件亮度上升到 1000 cd/m^2 时,电流效率仍可达到 84 cd/A ,效率滚降为 24% 。本文以(4,6-Bis(3,5-di(pyridin-3-yl)phenyl)-2-phenylpyrimidine ($B_3\text{PyPPM}$))作为电子传输层,制备绿色磷光 OLED。 $B_3\text{PyPPM}$ 的最低未占轨道(LUMO)能级低(-2.5 eV)^[6],有利于电子的注入;三线态能级高(2.81 eV)^[7],能有效地将激子束缚在发光层内,防止发光激子的能量逆转移到电子传输层,提高了激子的利用效率,从而有望提高器件效率。然而,当 $B_3\text{PyPPM}$ 作为电子传输层时,由于其电子迁移率较低^[8],从阴极注入的电子将会在 $B_3\text{PyPPM}$ 与 Al 的界面堆积,显著降低 OLED 的效率。为了提高电子迁移率,本文将碱金属铯(Cs)掺杂在 $B_3\text{PyPPM}$ 中。关于 $B_3\text{PyPPM}:\text{Cs}$ 对 OLED 性能的影响研究鲜有报道,因此本文详细研究了 $B_3\text{PyPPM}:\text{Cs}$ 提高器件效率、改善效率滚降的原因,并通过实验证明了 Cs 掺杂器件能够提高电导率,促进电子的注入与传输,进而改善器件的性能。

2 实 验

对镀有钢锡氧化物(ITO)的基片在 60°C 的条件下进行超声清洗后,用干燥的氮气吹干,再放入烘箱中烘干;然后将干燥的基片放入等离子处理机中,对 ITO 表面进行氧等离子处理;最后放入多源有机气相沉积系统的蒸镀腔中进行抽真空处理。保持 $5.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 真空条件,根据实验器件结构,依次热蒸镀有机源坩埚中的不同材料,最后加热金属源蒸发舟上的材料进行阴极的蒸镀。其中,1,4,5,8,9,11-Hexaazatriphenylene-hexacarbonitrile(HAT-CN)作为空穴注入层(HIL)材料,1,1-bis-(4-bis(4-methyl-phenyl)-amino-phenyl)-Cyclohexane (TAPC)

作为空穴传输层(HTL)材料, $B_3\text{PyPPM}$ 和 4,4,4-tris(N-carbazolyl)triphenylamine(BPhen)作为电子传输层(ETL)材料,TCTA 作为绿色磷光材料(acetylacetonato)bis(2-phenylpyridine)iridium(III)($\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$)的主体及激子阻挡层材料。将基片的底座放置在蒸镀腔内,并让其缓慢匀速旋转,使薄膜在基片上能均匀生长。有机物、金属化合物氟化锂(LiF)薄膜及碱金属 Cs 的生长速率和厚度通过石英晶体膜厚监控仪来监测,发光层与 Cs 的掺杂层通过双源共蒸实现,其比例为每个层中两种材料的蒸镀速率比。

实验的电压、电流及亮度均由程控电源及亮度计组成的测试系统测量,电致发光光谱由 Maya 2000 光谱仪和 SpectraScan PR655 光谱仪所测得,开路电压通过日本 SAN-EI 公司的 XES-40S20CE 型太阳光模拟器所测得。所有的测量都是在充满氮气的手套箱中进行的。

3 实验结果及分析

3.1 器件对比

实验制备的器件结构如下:ITO/HAT-CN(厚度为 5 nm)/TAPC(厚度为 60 nm)/TCTA(厚度为 5 nm)/TCTA: $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ (质量分数为 15% ,厚度为 15 nm)/A/Al,其中,A 分别表示 $B_3\text{PyPPM}$ (厚度为 65 nm)/LiF(厚度为 1 nm)和 $B_3\text{PyPPM}$ (厚度为 45 nm)/ $B_3\text{PyPPM}:\text{Cs}$ (质量分数为 10% ,厚度为 20 nm),用 device A_1 和 device A_2 表示。图 1(a)、(b)分别为 device A_1 和 device A_2 的电流密度-电压曲线和亮度-电压曲线。由图 1 可知,在相同电压下,device A_2 的电流密度和亮度明显高于 device A_1 ,说明对 $B_3\text{PyPPM}$ 进行 N 掺杂能够增加器件的电流密度,提高器件的亮度。

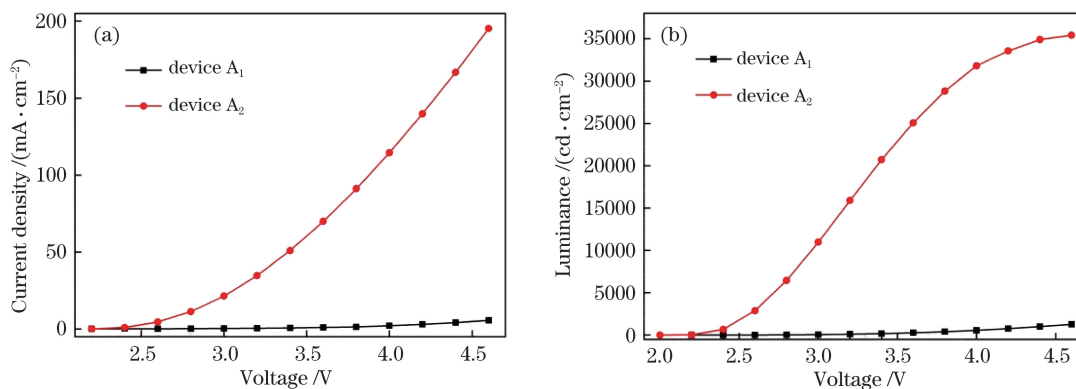


图 1 Device A_1 和 device A_2 的特性曲线。(a) 电流密度-电压曲线;(b) 亮度-电压曲线

Fig. 1 Characteristic curves of device A_1 and device A_2 . (a) Current density versus voltage; (b) luminance versus voltage

表 1 总结了 device A₁ 和 device A₂ 的性能参数。从表 1 可知, N 掺杂 device A₂ 的开启电压 V_{on} 低于 device A₁ 0.25 V, 且电流效率、功率效率及 EQE 远

远高于 device A₁。当亮度 L 达到 1000 cd/m² 时, device A₂ 的效率滚降仅为 1.2%, 说明 N 掺杂技术显著提高了磷光器件的效率, 缓解了器件的效率滚降。

表 1 Device A₁ 和 device A₂ 的性能参数Table 1 Characteristic parameters of device A₁ and device A₂

Device	V_{on}/V	Current efficiency / (cd·A ⁻¹)			Power efficiency / (lm·W ⁻¹)			EQE / %		
		L_{max}	L_{100}	L_{1000}	L_{max}	L_{100}	L_{1000}	L_{max}	L_{100}	L_{1000}
A ₁	2.25	28.4	21.6	23.9	23.5	21.2	17.0	7.5	5.7	6.3
A ₂	2.00	68.5	65.9	67.7	93.5	93.0	87.6	18.2	17.5	18.0

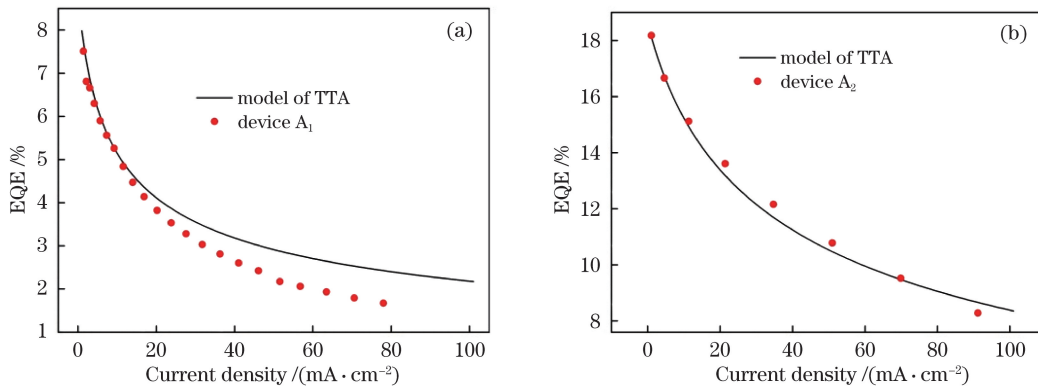
在高电流密度下磷光 OLED 中的激子会出现淬灭, 效率迅速下降。造成磷光器件效率滚降的主要原因有三重态-三重态激子淬灭 (TTA)^[9] 和三重态-极化子淬灭 (TPQ)^[10]。TTA 和 TPQ 的效率滚降模型^[11-12] 分别满足

$$\frac{\eta_{TTA}}{\eta_0} = \frac{J_0}{4J} \left(\sqrt{1 + 8 \frac{J}{J_0}} - 1 \right), \quad (1)$$

$$\frac{\eta_{TPQ}}{\eta_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{J}{J_c} \right)^{\frac{1}{1+m}}}, \quad (2)$$

式中: η_0 表示不存在激子淬灭时的 EQE; η_{TTA} 和 η_{TPQ} 分别表示 TTA 和 TPQ 时 EQE 的值; J_0 和 J_c 分别表示 TTA 和 TPQ 模型中的 EQE 下降到 η_0

一半时的电流密度, 即临界电流密度; J 表示电流密度; m 表示正整数。图 2(a)、(b) 分别为 device A₁ 和 device A₂ 的 EQE-电流密度曲线及 TTA 模型曲线。由图 2 可知: device A₁ 在低电流密度下符合 TTA 模型, 但是在高电流密度下偏离较多, 说明未进行 N 掺杂的器件在高电流密度下, 由于 B₃ PyPPM 的电子迁移率较低, 大量的电子堆积于阴极和电子传输层界面, 发光层内大量多余空穴会引起激子的淬灭, 出现 TPQ 现象^[10], 因此 device A₁ 在高电流密度下, 同时存在 TTA 和 TPQ 两种现象, 加剧了器件效率的滚降; 而 device A₂ 符合 TTA 模型, 说明 N 掺杂提高了电子注入的效率, 增加了发光层中电子的数量, 改善了载流子平衡^[13], 消除了 TPQ 现象。

图 2 EQE-电流密度曲线。(a) Device A₁; (b) device A₂Fig. 2 EQE versus current density. (a) Device A₁; (b) device A₂

3.2 N 掺杂提高器件性能原因的分析

为了研究 N 掺杂器件提高器件性能的原因, 进行朗伯体的测试。图 3 为 device A₂ 的朗伯体特性曲线, 纵坐标表示器件在测试角度处的亮度值 I 与角度为 0° 时的亮度值 I_0 之比。device A₂ 的朗伯体曲线与理想朗伯发光体的特性曲线能较好吻合, 说明 device A₂ 效率的提高并不源于微腔效应^[14], 而是因为 N 掺杂使更多的电子和空穴复合, 平衡了载流子数量, 从而提高了效率, 缓解了效率滚降。

为了进一步研究 N 掺杂改善器件性能的原因,

接下来进行两次实验。为了研究 Cs 掺杂器件性能的显著提高是否源于电子注入势垒的降低^[15-16], 首先进行光伏测量以确定开路电压。开路电压由光强决定^[17]。在 device A₁ 和 device A₂ 的基础上, 增加 device A₃, device A₃ 结构为 ITO/HAT-CN (厚度为 5 nm)/TAPC (厚度为 60 nm)/TCTA (厚度为 20 nm)/B₃ PyPPM (厚度为 65 nm)/Al。图 4 为 device A₁、device A₂ 及 device A₃ 的电流-电压曲线图。Device A₁ 的开路电压为 2.13 V, device A₂ 的开路电压为 2.19 V, device A₃ 的开路电压最小, 为

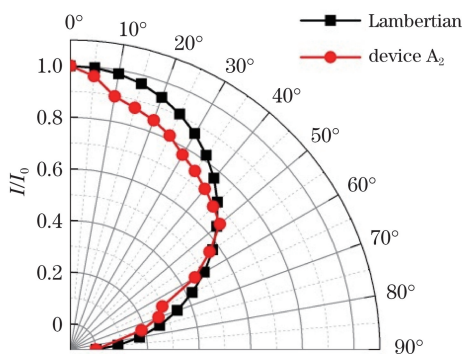


图 3 device A₂ 的朗伯体曲线

Fig. 3 Lambertian curves of device A₂

1.71 V。Device A₁ 与 device A₂ 的开路电压近乎相同,说明 device A₁ 与 device A₂ 注入势垒相同,N 掺杂剂 Cs 没有降低电子注入势垒。

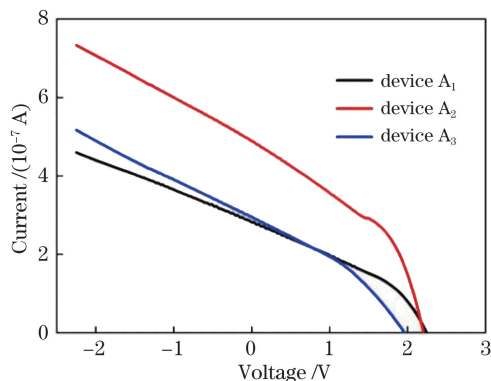


图 4 器件的电流-电压曲线图

Fig. 4 Current-voltage curves of devices

最后对掺杂层电导率进行研究,制备器件 EOD,其结构为 ITO/LiF(1 nm)/B₃PyPPM:Cs(质量分数为 20%,厚度为 20 nm)/Al。图 5 为 EOD 的电流密度-电场强度曲线,电流密度随电场强度的增加而线性增加,说明 B₃PyPPM:Cs 与 Al 界面形成了良好的欧姆接触。根据电场强度与电流密度的关系,通过计算得到 B₃PyPPM:Cs 掺杂层的电导率为 $1.59 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,高出 B₃PyPPM 6 个数量级^[18-19],说明器件进行 N 掺杂后,电导率的增加是电流密度增加的主要原因。三个实验证明,利用 N 掺杂剂 Cs 制备的器件性能的提高并非源自微腔效应,Cs 掺杂并没有降低电子的注入势垒,但有效提高了电导率,促进了电子的注入与传输,平衡了发光区内的载流子,抑制了由多余空穴引起的激子淬灭,进而降低了器件的开启电压,提高了器件效率,缓解了效率滚降。

4 结 论

先利用 B₃PyPPM:Cs 制备绿色磷光 OLED,器

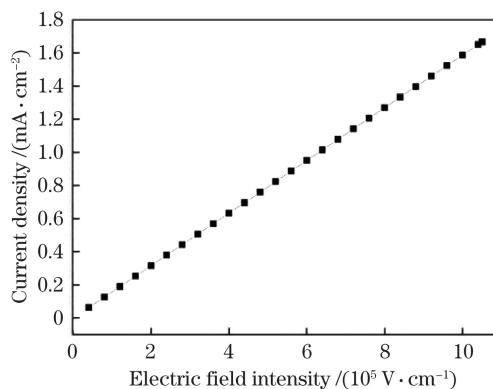


图 5 EOD 的电场-电流密度曲线图

Fig. 5 Current density versus electric field intensity for EOD

件的电流密度、亮度、效率均优于未 N 掺杂器件,效率滚降得到缓解。接着,为了研究 N 掺杂改善磷光器件性能的原因,进行了朗伯体、开路电压及电导率的测试。证明 N 掺杂器件效率的提高并非源于微腔效应,N 掺杂没有降低电子注入势垒,电导率的提高是 N 掺杂器件效率提高、效率滚降缓解的原因。

参 考 文 献

- [1] Yang H S. Fabrications of white organic light-emitting device based on fluorescent sub-monolayer combine with phosphorescent doping layer[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(3): 0323005.
杨惠山. 荧光亚单层结合磷光掺杂层制备白色有机发光器件[J]. 光学学报, 2013, 33(3): 0323005.
- [2] Song D D, Zhao S L, Aziz H. Modification of exciton lifetime by the metal cathode in phosphorescent OLEDs, and implications on device efficiency and efficiency roll-off behavior[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(12): 2311-2317.
- [3] Wu Z G, Zheng Y X, Zhou L, et al. Suppression of efficiency roll-off in highly efficient blue phosphorescent organic light-emitting devices using novel iridium phosphors with good electron mobility [J]. Organic Electronics, 2017, 42: 141-145.
- [4] Chiu T L, Chen H J, Hung Y H, et al. Structural optimizing carrier recombination for efficient blue phosphorescence organic light-emitting diode with ambipolar host[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2016, 22(1): 54-59.
- [5] Lee W H, Kim D H, Justin Jesuraj P, et al. Improvement of charge balance, recombination zone confinement, and low efficiency roll-off in green phosphorescent OLEDs by altering electron transport layer thickness[J]. Materials Research Express, 2018, 5(7): 076201.

- [6] Chen D C, Su S J, Cao Y. Nitrogen heterocycle-containing materials for highly efficient phosphorescent OLEDs with low operating voltage [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(45): 9565-9578.
- [7] Yang X L, Zhou G J, Wong W Y. Functionalization of phosphorescent emitters and their host materials by main-group elements for phosphorescent organic light-emitting devices [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(23): 8484-8575.
- [8] Yasuda T, Yamaguchi Y, Zou D C, et al. Carrier mobilities in organic electron transport materials determined from space charge limited current [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2002, 41(Part 1, No. 9): 5626-5629.
- [9] Baldo M A, Adachi C, Forrest S R. Transient analysis of organic electrophosphorescence. II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation [J]. *Physical Review B*, 2000, 62(16): 10967-10977.
- [10] Reineke S, Walzer K, Leo K. Triplet-exciton quenching in organic phosphorescent light-emitting diodes with Ir-based emitters [J]. *Physical Review B*, 2007, 75(12): 125328.
- [11] Yin X J, Zhang T K, Peng Q M, et al. Benzobisoxazole-based electron transporting materials with high Tg and ambipolar property: high efficiency deep-red phosphorescent OLEDs [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(29): 7589-7596.
- [12] Lin W Y, Yu Y, Peng X K, et al. Improvement of efficiency roll-off of yellow phosphorescent organic light-emitting devices by N-doping [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(3): 0323001.
林雯嫣, 喻叶, 彭雪康, 等. N 掺杂改善黄色磷光有机电致发光器件的效率滚降 [J]. *光学学报*, 2019, 39(3): 0323001.
- [13] Wang J X, Chen J S, Qiao X F, et al. Simple-structured phosphorescent warm white organic light-emitting diodes with high power efficiency and low efficiency roll-off [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(16): 10093-10097.
- [14] Poitras D, Kuo C C, Py C. Design of high-contrast OLEDs with microcavity effect [J]. *Optics Express*, 2008, 16(11): 8003-8015.
- [15] Cao Y, Yu G, Heeger A J. Efficient, low operating voltage polymer light-emitting diodes with aluminum as the cathode material [J]. *Advanced Materials*, 1998, 10(12): 917-920.
- [16] Chen J S, Shi C S, Fu Q, et al. Solution-processable small molecules as efficient universal bipolar host for blue, green and red phosphorescent inverted OLEDs [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(11): 5164-5170.
- [17] Malliaras G G, Salem J R, Brock P J, et al. Photovoltaic measurement of the built-in potential in organic light emitting diodes and photodiodes [J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84(3): 1583-1587.
- [18] Sasabe H, Chiba T, Su S J, et al. 2-Phenylpyrimidine skeleton-based electron-transport materials for extremely efficient green organic light-emitting devices [J]. *Chemical Communications*, 2008(44): 5821-5823.
- [19] Kido J, Sasabe H, Yokoyama D, et al. White OLEDs for general lighting [Invited Paper] [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2012, 43(1): 776-777.