

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## *p* 型结构的高效有机白光器件

王春雷 费腾 李峰\* 马於光\*

(吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012)

**摘要:** 制备了一种高效的 *p* 型结构的红光有机发光器件. 对比发现这种 *p* 型结构的器件在亮度、电流密度以及效率等方面都优于普通的器件. 将这种 *p* 型结构应用到白光器件上, 使用红、绿、蓝三种发光材料作为发光层, 通过调节它们各自的发射强度来实现白光发射. 优化条件后, 制得白光器件的最大电流效率和功率效率分别为  $19.3 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$  和  $12.1 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ , 最大亮度可达到  $31770 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ , 在 5 到 11 V 驱动电压范围内为较纯正的白光, 器件的可重复性好.

**关键词:** 有机发光; 高效; 有机白光器件; *p* 型结构; 掺杂  
**中图分类号:** O644

## Highly Efficient White Organic Light Emitting Diodes with a *p*-Type Structure

WANG Chun-Lei FEI Teng LI Feng\* MA Yu-Guang\*

(State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130012, P. R. China)

**Abstract:** Highly efficient red organic light emitting diodes with a *p*-type structure were fabricated. The luminance, current density, and efficiency were improved compared to those of the control device. We obtained the *p*-type structure by doping the strong electron-withdrawing material 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquino-dimethane (F<sub>4</sub>-TCNQ) into the hole-injection layer of 4,4',4''-tris(3-methyl-phenylphenylamino)-tri-phenylamine (m-MTDATA). This *p*-type structure was further applied to white organic light emitting diodes (WOLEDs). The white emission of the WOLEDs consists of red, green, and blue components emitted from the Ir(DBQ)<sub>2</sub>(acac), Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac), and FIrpic doped 1,3-bis(carbazol-9-yl)benzene (mCP) layers, respectively. The emission intensity of the different colors can be adjusted by changing the doping concentrations and the thickness of the corresponding layer. After optimizing the emission intensity of every emitting layer, the maximum current efficiency, power efficiency, and luminance of the device were found to be  $19.3 \text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ ,  $12.1 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ , and  $31770 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$ , respectively. The Commission Internationale De L'Eclairage (CIE) coordinates of the device were stable and remained in the white region when the driving voltage increased from 5 to 11 V.

**Key Words:** Organic light emitting; Highly efficient; White organic light emitting diode; *p*-Type structure; Dope

有机白光器件作为固体光源, 因存在制备工艺简单、制作成本低、可以实现大面积发光、超薄、可弯曲、材料来源广泛以及环保等优点, 在显示以及照明领域得到了人们的重视<sup>[1]</sup>. 经过二十多年的发展, 有

机电致发光器件性能及理论研究都取得了长足的进展<sup>[2-3]</sup>. 各种单色发光器件技术日趋成熟<sup>[4-6]</sup>, 器件性能不断得到提高, 已经有商业化产品问世. 由于对有机电致发光全色显示以及固体照明的需求与日俱

Received: July 8, 2009; Revised: November 25, 2009; Published on Web: December 23, 2009.

\*Corresponding authors. Email: lifeng01@jlu.edu.cn, ygma@mail.jlu.edu.cn; Tel: +86-431-85168492.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (60706016, 60878013).

国家自然科学基金(60706016, 60878013)资助项目

增,提高有机白光器件的性能以满足应用需求的研究已成为有机发光领域的热点方向之一.有机电致发光器件中实现白光发射的主要途径有利用多层结构、叠层结构、能量转移、微腔结构以及激基复合物等<sup>[19-20]</sup>.目前应用最多的就是多层器件结构<sup>[21-22]</sup>,在这样的器件结构中组成白光的各单色光分别来自于不同的发光层,其优点在于可以分别调节各发光层的掺杂浓度、厚度、以及各层之间的顺序来调整各单色光的比例以获得白光.

*p*型结构<sup>[23-24]</sup>是指在空穴注入层中掺入一种强吸电子材料,这种材料的加入可以把空穴注入材料上的电子夺取过来,使得空穴注入材料中形成缺电子的结构即空穴,从而使注入层中的空穴浓度增大.本文制备了两个对比器件和一个*p*型结构的三色白光器件.其中对比器件是*p*型结构的器件与普通器件进行的比较,采用红色的dibenzo[f, h]-quinoxaline iridium(acetylacetonate)(Ir(DBQ)<sub>2</sub>(acac))作为发光层;白光器件采用4,4',4''-tris(3-methyl-phenylphenylamino)-tri-phenylamine(m-MTDATA)掺杂2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquino-dimethane(F<sub>4</sub>-TCNQ)作为*p*型结构的空穴注入层,用*N,N'*-di-1-naphthyl-*N,N'*-diphenylbenzidine(NPB)作为空穴传输层以及电子阻挡层,1,3-bis(carbazol-9-yl)benzene(mCP)作为

发光材料的母体, bis[(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-N, C<sup>2'</sup>](picolinato) iridium(III)(FIrpic)、bis(2-phenylpyridine)(acetylacetonate)iridium(III)(Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac))和Ir(DBQ)<sub>2</sub>(acac)分别作为蓝光、绿光和红光的发光材料,通过调节不同发光层的厚度来获得白光发射.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

m-MTDATA、NPB、TPBi 以及 mCP 购于西安瑞联近代电子有限公司,纯度为分析纯,其余的药品都是参照文献<sup>[25-26]</sup>,由本实验室合成.

KQ3200E型超声波清洗器,PR650光谱仪(Photo Research 公司),Keithley 2400 电源.

### 1.2 实验过程

ITO 玻璃衬底经过有机溶剂(乙醇、丙酮、氯仿等)和去离子水的超声清洗后,在紫外灯下照射 10-15 min 后放置于真空室内,有机材料和金属电极在真空度为  $2 \times 10^{-4}$  Pa 下连续蒸镀.所用材料结构如图 1 所示. m-MTDATA: 2% F<sub>4</sub>-TCNQ 作为空穴注入层, NPB 作为空穴传输层以及电子阻挡层, FIrpic、Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)和 Ir(DBQ)<sub>2</sub>(acac)分别作为蓝光、绿光和红光的发光材料, TPBi 作为电子注入、传输以及空穴阻挡层,使用 LiF/Al 作为阴极.器件的有效发

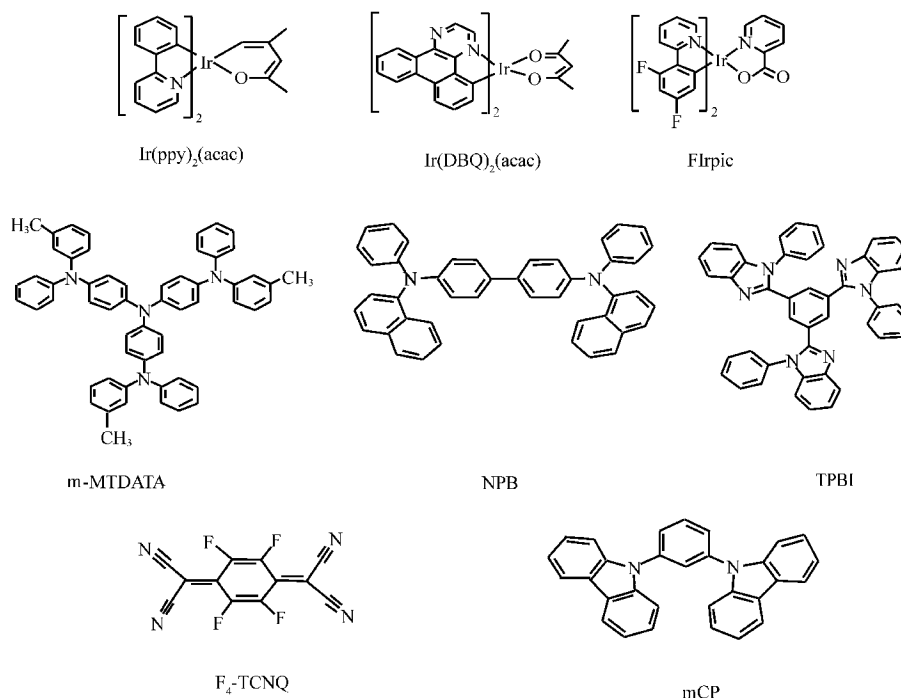


图 1 实验所用材料的分子结构式

Fig.1 Molecular structures of the materials

光面积为  $2.5\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ . 器件的电致发光光谱、亮度以及 Commission Internationale De L' Eclairage (CIE)色坐标采用 PR650 光谱仪测量, 亮度-电流密度-电压特性采用 Keithley 2400 电源与 PR650 光谱仪测量, 所有的测量均在室温、大气的环境下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $p$ 型结构器件与常规器件的对比

首先我们选用  $\text{Ir}(\text{DBQ})_2(\text{acac})$  作为对比器件的发光材料, 采用器件 A: ITO/m-MTDATA:2%  $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ (100 nm)/NPB(5 nm)/mCP: 8%  $\text{Ir}(\text{DBQ})_2(\text{acac})$ (10 nm)/TPBI(40 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm), 器件 B: ITO/m-MTDATA(100 nm)/NPB(5 nm)/mCP: 8%  $\text{Ir}(\text{DBQ})_2(\text{acac})$ (10 nm)/TPBI(40 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm) 作为对比器件的结构. 图 2 是器件 A 和 B 电流密度-电压曲线, 从图中可以看出相同电压下器件 A 的电流密度明显高于器件 B, 主要是由于器件 A 使用了  $p$  型掺杂的结构, m-MTDATA: 2%  $\text{F}_4\text{-TCNQ}$  层中空穴的浓度高于非掺杂的 m-MTDATA 层中空穴的浓度, 从而使器件的电流密度增大. 图 3 是器件 A 和 B 的功率效率-电压曲线, 我们可以看出采用了  $p$  型结构的器件在相同电压下的功率效率高于普通结构的器件, 这可能是由于与 m-MTDATA 层相比, m-MTDATA:2%  $\text{F}_4\text{-TCNQ}$  层中空穴的浓度显著增加, 导致器件内部的电场强度发生了重新的分布. 因此  $p$  型结构的引入能够改善器件的性能. 我们进而利用这种结构来制作白光器件.

### 2.2 高效的 $p$ 型结构白光器件

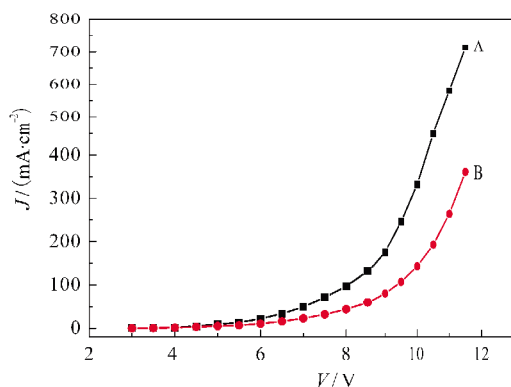


图 2 器件 A 和 B 不同电压下的电流密度曲线  
Fig.2 Current densities of devices A and B at different voltages

device A: ITO/m-MTDATA:2%  $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ (100 nm)/NPB(5 nm)/mCP: 8%  $\text{Ir}(\text{DBQ})_2(\text{acac})$ (10 nm)/TPBI(40 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm),  
device B: ITO/m-MTDATA(100 nm)/NPB(5 nm)/mCP:8%  $\text{Ir}(\text{DBQ})_2(\text{acac})$ (10 nm)/TPBI(40 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm)

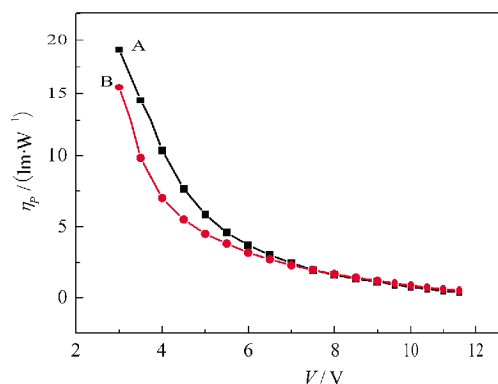


图 3 器件 A 和 B 不同电压下的功率效率( $\eta_p$ )曲线  
Fig.3 Power efficiencies ( $\eta_p$ ) of devices A and B at different voltages

采用 m-MTDATA:2%  $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ (100 nm)作为  $p$  型掺杂层, mCP 作为磷光材料的母体, mCP: 8%  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ 、mCP: 8%  $\text{FIrpic}$ 和 mCP: 8%  $\text{Ir}(\text{DBQ})_2(\text{acac})$  分别作为绿光、蓝光和红光发光层, TPBI 作为空穴阻挡层以及电子传输层, 通过调节发光层的先后顺序以及厚度的比例以实现白光发射. 当器件结构为器件 C: ITO/m-MTDATA: 2%  $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ (100 nm)/NPB(5 nm)/mCP: 8%  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ (5 nm)/mCP: 8%  $\text{FIrpic}$ (30 nm)/mCP:8%  $\text{Ir}(\text{DBQ})_2(\text{acac})$ (5 nm)/TPBI(40 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm)时, 白光器件的性能达到最好.

图 4 是所选用的三种材料在溶液中的光致发光光谱. 通过调节它们的发光比例可以实现白光发射. 图 5 是器件 C 在 8 V 电压下的电致发光光谱, 由器件电致发光光谱与三种材料在溶液中的光致发光光谱的比较可知器件的发光来自于这三种红、绿、蓝材料的发光, 器件的界面处没有形成各种激基复合物.

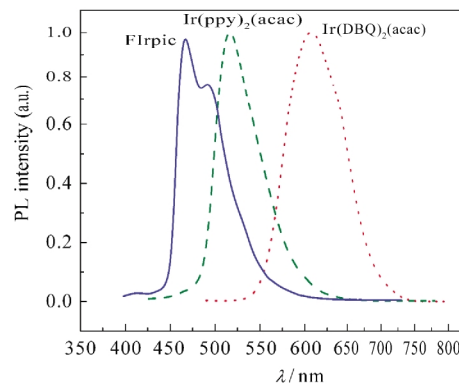


图 4  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ 、 $\text{FIrpic}$  和  $\text{Ir}(\text{DBQ})_2(\text{acac})$  在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中的光致发光光谱  
Fig.4 Photoluminescence (PL) spectra of  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ ,  $\text{FIrpic}$ , and  $\text{Ir}(\text{DBQ})_2(\text{acac})$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution

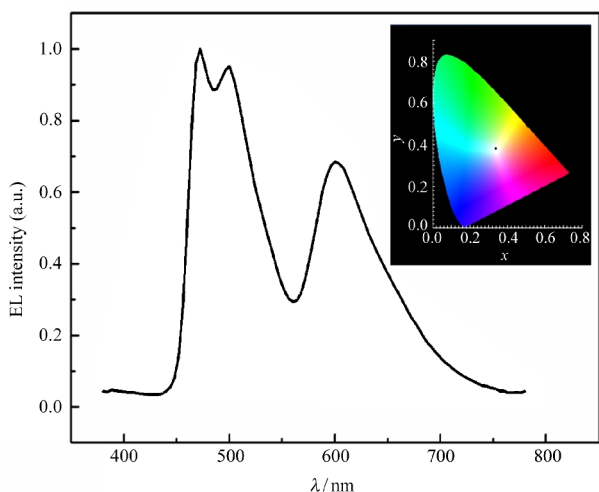


图5 器件C在8 V电压下的电致发光光谱图

Fig.5 Electroluminescence (EL) spectrum of the device C at 8 V

Inset shows the CIE coordinates of the spectrum in 1931 CIE chromaticity diagram; Device C: ITO/m-MTDATA:2% F<sub>4</sub>-TCNQ (100 nm)/NPB(5 nm)/mCP: 8% Ir(ppy)<sub>3</sub>(acac)(5 nm)/mCP: 8% FIrpic(30 nm)/mCP: 8% Ir(DBQ)<sub>2</sub>(acac) (5 nm)/TPBI(40 nm)/LiF (0.5 nm)/Al(100 nm)

图6为白光器件C在不同驱动电压下的色坐标.从图6中可以看出驱动电压在5到11 V范围内,器件一直都保持在白光区域内,器件的色坐标变化也不大,说明器件的色度对外加电压或者驱动电流的变化不敏感,这是这种白光器件的主要优点之一.器件的色坐标随电压升高而产生移动主要是由器件中电压升高导致电子与空穴的结合区域发生移动产生的,但并没有离开白光区域,依然是一种很好的白光器件.

图7为器件的电流密度-电压和亮度-电压曲线,图8为器件的效率-电压曲线.可以看出,在电

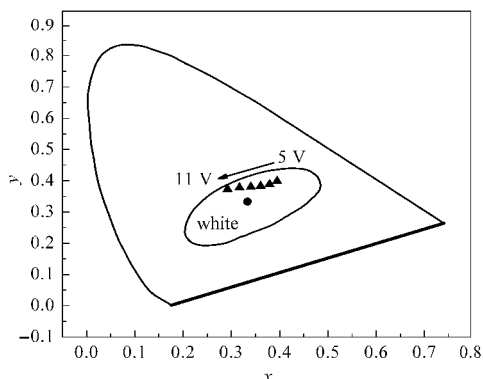


图6 器件C不同驱动电压下的色坐标

Fig.6 CIE coordinates of the device C at different driving voltages in CIE chromaticity diagram

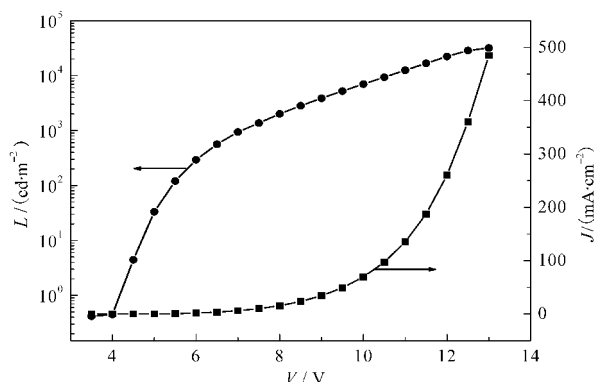
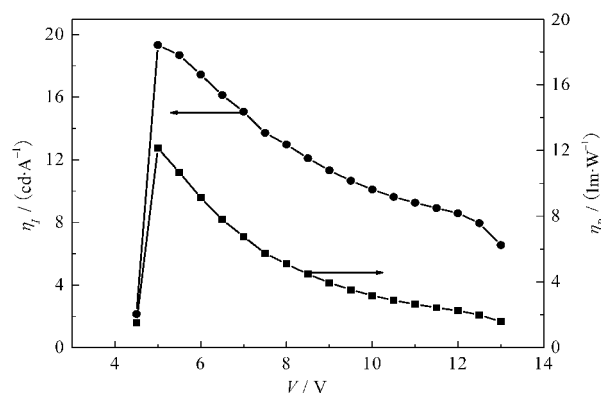


图7 器件C亮度-电压以及电流密度-电压曲线

Fig.7 Luminance-voltage-current density ( $L-V-J$ ) characteristics of the device C图8 器件C在不同驱动电压下的电流效率( $\eta_i$ )和功率效率( $\eta_p$ )曲线Fig.8 Current efficiency ( $\eta_i$ ) and power efficiency ( $\eta_p$ ) as a function of the driving voltage of the device C

压为13 V时,器件的亮度达到了最大,为 $31770 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ ,在驱动电压为5 V时,器件的电流效率和功率效率分别可以达到 $19.3 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 和 $12.1 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ ,此器件是一种性能较好的白光器件.与以往类似的器件<sup>[2]</sup>比较,这种器件发光效率的进一步提高主要是因为器件的结构上添加了一层p型掺杂层,这种p型结构的引入提高了p型掺杂层空穴的浓度,使得空穴与电子的结合几率变大,进而形成更多的激子,最终得到高效的发光器件.

### 3 结论

本文设计并研究了一种p型结构的白光器件,在器件的空穴注入层中掺入少量的强吸电子的材料F<sub>4</sub>-TCNQ,提高了p型掺杂层空穴的浓度,增大了形成发光激子的几率,提高了器件的整体性能.采用p型结构制备的白光器件的最大亮度、最大电流效率和最大功率效率分别可以达到 $31770 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $19.3$

$\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$  和  $12.1 \text{ lm}\cdot\text{W}^{-1}$ . 器件的色度稳定, 在 5–11 V 的驱动电压范围内, 器件的色坐标始终保持在白光区, 器件可重复性好.

## References

- 1 D'Andrade, B. W.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.*, **2004**, **16**: 1585
- 2 Schwartz, G.; Pfeiffer, M.; Reineke, S.; Walzer, K.; Leo, K. *Adv. Mater.*, **2007**, **19**: 3672
- 3 Yersin, H. *Top. Curr. Chem.*, **2004**, **241**: 1
- 4 Jou, J. H.; Chiang, P. H.; Lin, Y. P.; Chang, C. Y.; Lai, C. L. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, **91**: 043504
- 5 Haldi, A.; Domercq, B.; Kippelen, B.; Hreha, R. D.; Cho, J. Y.; Marder, S. R. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, **92**: 253502
- 6 Kanno, H.; Ishikawa, K.; Nishio, Y.; Endo, A.; Adachi, C.; Shibata, K. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, **90**: 123509
- 7 Yu, X. M.; Zhou, G. J.; Lam, C. S.; Wong, W. Y.; Zhu, X. L.; Sun, J. X.; Wong, M.; Kwok, H. S. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2008**, **693**: 1518
- 8 Guo, F. W.; Ma, D. G. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, **87**: 173510
- 9 Sun, Y. R.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, **91**: 263503
- 10 Yang, H. S.; Xie, W. F.; Zhao, Y.; Hou, J. Y.; Liu, S. Y. *Solid State Commun.*, **2006**, **139**: 468
- 11 Kanno, H.; Giebink, N. C.; Sun, Y. R.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, **89**: 023503
- 12 Zhang, H. M.; Dai, Y. F.; Ma, D. G. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, **91**: 123504
- 13 Liao, L. S.; Klubek, K. P.; Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, **84**: 167
- 14 Cheng, G.; Zhang, Y. F.; Zhao, Y.; Liu, S. Y. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, **88**: 083512
- 15 Wang, Q.; Ding, J. Q.; Ma, D. G.; Cheng, Y. X.; Wang, L. X.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, **19**: 84
- 16 Dodabalapur, A.; Rothberg, L. J.; Miller, T. M. *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, **65**: 2308
- 17 Dodabalapur, A.; Rothberg, L. J.; Miller, T. M.; Kwock, E. W. *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, **64**: 2486
- 18 Chao, C. I.; Chen, S. A. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, **73**: 426
- 19 Thompson, J.; Blyth, R. I. R.; Mazzeo, M.; Anni, M.; Gigli, G.; Cingolani, R. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, **79**: 560
- 20 Feng, J.; Liu, Y.; Wang, Y.; Liu, S. Y. *Chin. J. Lumin.*, **2002**, **23**: 25 [冯 晶, 刘 宇, 王 悦, 刘式塘. *发光学报*, **2002**, **23**: 25]
- 21 Kim, M. S.; Lim, J. T.; Jeong, C. H.; Lee, J. H.; Yeom, G. Y. *Thin Solid Films*, **2006**, **515**: 891
- 22 Hou, J. H.; Wu, J.; Xie, Z. Y.; Wang, L. X. *Organic Electronics*, **2008**, **9**: 959
- 23 Walzer, K.; Maennig, B.; Pfeiffer, M.; Leo, K. *Chem. Rev.*, **2007**, **107**: 1233
- 24 Zhou, X.; Blochwitz, J.; Pfeiffer, M.; Nollau, A.; Fritz, T.; Leo, K. *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, **11**: 410
- 25 Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**: 1704
- 26 Duan, J. P.; Sun, P. P.; Cheng, C. H. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**: 224
- 27 Cheng, G.; Zhang, Y.; Zhao, Y.; Liu, S. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, **89**: 043504