

文章编号:1007-2780(2015)02-0240-06

溶液法制备 SimCP : FIrpic 掺杂的蓝色磷光器件

胡俊涛^{1*}, 宗艳凤^{1,2}, 邓亚飞^{1,2}, 程 群^{1,2}

(1. 合肥工业大学 光电技术研究院, 安徽 合肥 230009;

2. 合肥工业大学 仪器科学与光电工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:文章以小分子材料 SimCP 作为发光主体,通过溶液法制备了掺杂铱配合物 FIrpic 的蓝色磷光有机发光二极管,并分别从发光层的溶剂和 FIrpic 掺杂浓度两方面研究了其对器件发光效率和光谱特性的影响。实验结果表明,选用高沸点、低挥发性的氯苯作为溶剂制作的器件,相比以二氯甲烷作溶剂的器件,开启电压降低到只有 6 V,且发光光谱的主峰位置由 492 nm 处转移到 468 nm 处,更偏蓝色;客体 FIrpic 掺杂浓度越小,492 nm 处的发光强度越弱,而 468 nm 处的主峰相对增强;但浓度过小会使能量转移不充分,在 400 nm 处出现新的发光峰,过大则造成浓度淬灭。当 SimCP : FIrpic 比例为 12 : 1 时,器件性能最佳,开启电压 4.2 V,最大亮度 3 060 cd/m²。

关键词:SimCP; FIrpic; 溶剂; 掺杂比例

中图分类号:TN383+1 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20153002.0240

Solution processible SimCP : FIrpic doped blue phosphorescent devices

HU Jun-tao^{1*}, ZONG Yan-feng^{1,2}, DENG Ya-fei^{1,2}, CHENG Qun^{1,2}

(1. Academy of Photoelectric Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. School of Instrumentation and Opt-electronics Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Blue phosphorescent organic light emitting diodes were prepared with small molecule SimCP as the host material and the iridium complex FIrpic as the guest by solution method. The effects on luminous efficiency and spectral characteristic of these diodes were analyzed from solvent and the doping concentration of FIrpic. The results show that choosing chlorobenzene as solvent which has high boiling point and low volatility could reduce the turn-on voltage to 6 V, and the location of the emission spectrum peak shifted from 492 nm to 468 nm. The smaller FIrpic doping ratio was in the emission layer, the more the emission intensity at 492 nm reduced, while the main peak 468 nm had a relative enhancement. What's more, the concentration was too small to transfer energy sufficiently, and a new emission peak at 400 nm appeared. When the concentration was too large, it would cause concentration quenching. In the essay, when the ratio of SimCP : FIrpic was 12 : 1, the device got better performance. The turn-on voltage was 4.2 V, and the maximum brightness was 3 060 cd/m².

Key words: SimCP; FIrpic; solvents; the doping concentration

收稿日期:2014-06-04;修订日期:2014-07-29.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 61107014;No. 61040015)

* 通信联系人, E-mail: jthu@hfut.edu.cn

1 引言

自 1987 年首次报道有机发光二极管 (OLED) 以来,其便因自发光、广视角、低能耗等超越 LCD 的显示特征和品质,在下一代主流平面显示器、固态照明、背光源等领域引起广泛关注^[1-3]。电致磷光现象是 OLED 发展史上的突破性发现,与使用传统荧光材料的 OLED 相比,内量子效率理论上可以由 25% 提升到 100%。但磷光具有较长的寿命,会导致发光过程中出现浓度淬灭。为减少浓度淬灭,目前电致磷光器件普遍采用将磷光材料掺杂到主体发光材料的结构,通过主体发光材料将能量传递给客体发光材料进行发光^[4]。在此基础上,要获得高效率的磷光器件,既要选用具有优良电荷传输能力及发光特性的主体发光材料,还要选用高发光效率的客体发光材料与之搭配。

在磷光器件的发展历程中,红色和绿色磷光材料与器件已得到长足的发展^[5-6],而蓝色磷光器件相对来说发展得较为滞后。这不仅有磷光材料本身的原因,还有器件结构和搭配材料的原因,严重影响了磷光器件在全彩色面板中的实际应用。因此,稳定、高效、高饱和度的蓝色发光器件是磷光 OLED 研究的热点,国内外许多研究团队都在进行蓝色磷光材料和器件的相关研究^[7-10]。

目前,较有代表性的蓝色磷光材料包括 Flrpic、Flr6、Flrpytz 等铱配合物,其中 Flrpic 因发光效率高、电化学稳定等优点,已经进入商业化应用^[11-13]。而由陈锦地研究团队研发的 SimCP 是高能隙、高热稳定性的主体材料^[14-15]。已有很多文献研究报道了上述发光体 SimCP:Flrpic,但鲜少讨论其溶剂选取、主客体掺杂比例对器件性能的影响。本文以这两种材料掺杂作为发光体通过溶液法制备蓝色磷光器件,分别研究不同溶剂和主客体掺杂比对器件开启电压、亮度、光谱等光电性能的影响,比较实验结果获得最优的掺杂条件。

2 实验

实验的器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/SimCP:Flrpic/TPBi/Liq/Al,发光材料 Flrpic、

SimCP 的分子结构和器件结构如图 1 所示。器件的具体制作过程如下:以玻璃基片为衬底,其上的钢锡氧化物 ITO 作为阳极。为有效去除 ITO 玻璃表面上的有机杂质,减少界面影响,首先进行基片预处理,依次进行超纯水、丙酮、异丙醇、超纯水超声清洗,高纯氮气吹干,氧等离子体处理 5 min。然后在 ITO 玻璃基片上旋涂空穴注入材料 PEDOT:PSS,其需要经孔径为 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的水溶性过滤器过滤滴覆到基片上,控制转速为 2 000 r/min,成膜后放置于真空烘箱内以 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 固膜 30 min。再将 Simcp、Flrpic 以一定的掺杂比例混合溶于溶剂中,溶液浓度为 8 mg/mL ,于手套箱中旋涂发光材料 SimCP:Flrpic,转速控制为 2 000 r/min, $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 固膜 30 min。最后放置到真空镀膜机中,待真空度达到 $133.2\times 10^{-7}\text{ Pa}$ 后依次蒸镀电子传输层 TPBi、电子注入层 Liq 和阴极 Al^[16-17]。器件制作完成后在手套箱中用环氧树脂和玻璃盖板进行紫外固化封装。

PEDOT:PSS 和 SimCP:Flrpic 由美国 Laurell 公司的 WS-400B-8NPP-LITE 匀胶机旋涂制作成膜,其薄膜厚度由美国 Ambios 公司的 XP-100 台阶仪测量得到;蒸镀有机膜的厚度和生长速率则由石英晶体膜厚监测仪 (SQC-310C) 来监测,其中有机材料的蒸镀速率为 0.08 nm/s ,Al 的蒸镀速率为 0.5 nm/s ;发光材料的光致发光光谱由法国 HoribaJY 公司的 Fluoromax-4 荧光光谱仪测试获得;器件的电流-电压-亮度特性、色坐

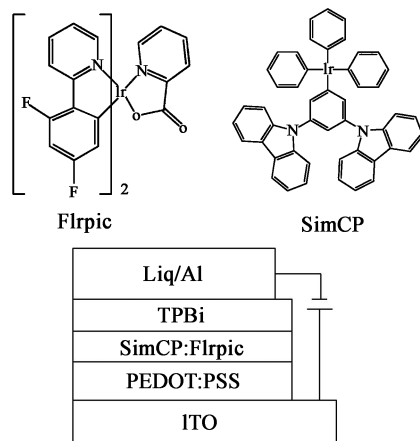


图1 发光材料 Flrpic、SimCP 的分子结构图和器件结构图

Fig. 1 Chemical structure of Flrpic, SimCP and configuration of devices

标及电致发光光谱由美国 Keithley 公司的 2400 数字源表和日本 Topcon 公司的 SR-UL1R 分光辐射度计共同进行测试。

3 结果和讨论

3.1 发光层溶剂对器件的影响

对于溶液法制备的有机小分子器件来说,选取适当的溶剂非常重要,为此这里我们选取了两种不同的发光层溶剂,探究其对器件性能的影响。图 2(a)为 A、B 两组器件的电流密度、亮度与电压的关系曲线,其中 A 器件选用氯苯作为发光层溶剂,B 器件选用二氯甲烷,其他条件保持一致。由图可知,A 组器件的开启电压、亮度均优于 B 组器件,开启电压为 6 V,而 B 组器件开启电压高达 8 V,且发光不均匀。我们认为这是因为两种溶剂的物理性质有很大区别,极性、沸点和挥发性均不同。氯苯的沸点是 131.69 ℃,而二氯甲烷的沸点只有 39.75 ℃,且挥发性较大。在对发光层进行 85 ℃热处理时,二氯甲烷很容易蒸发掉,使得薄膜上先析出 FIrpic 分子并聚集,形成不均匀的薄膜,导致了发光的不均匀^[18]。图 2(b)为相应

器件的电流效率,A 器件的电流效率最高可达 12 cd/A,而 B 器件最高只有 5.7 cd/A。因此,选择高沸点、低挥发性的氯苯作为发光层溶剂制作器件效果较好。

图 3 为 A、B 两组器件同在 12 V 电压下的归一化电致发光光谱。由图可以看到,两组器件的 EL 光谱在 468 nm 和 492 nm 处均有两个发光峰。但溶剂不同,两个发光峰的强度比例有所变化。使用二氯甲烷作为溶剂的器件 B 在 492 nm 处的发光强度大于 468 nm 处的发光强度,而使用氯苯的器件 A 发光强度在 492 nm 处的发光强度小于 468 nm 处的发光强度。这可能是由于两溶剂的沸点和挥发性不同造成薄膜形貌不同引起的。因此在制备蓝光器件时优先选用氯苯作为发光层的溶剂,可使发光颜色更偏蓝色。

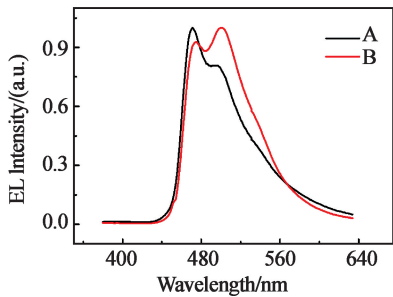


图 3 A、B 两组器件在驱动电压 12 V 时的归一化电致发光光谱

Fig. 3 Normalized electroluminescence spectra of A, B devices at 12 V

3.2 FIrpic 掺杂浓度对器件的影响

选用氯苯作为发光层溶剂,又进一步研究了 FIrpic 掺杂浓度对器件光电性能的影响。发光层薄膜的归一化光致发光光谱如图 4 所示,其中 SimCP: FIrpic 掺杂比例设置为 4:1、8:1、10:1、20:1、40:1。图中不同掺杂比例的薄膜具有相似的光致发光光谱,都分别在 468 nm 处有一主峰,在 492 nm 处有一肩峰,但随着 FIrpic 掺杂比例的降低,PL 强度出现此消彼长的趋势,492 nm 附近的发光峰强度逐渐降低,468 nm 附近的发光峰强度逐渐增强。这两个峰均来自 FIrpic 的三线态发射^[19],是因为发光部分为 SimCP: FIrpic 主客体掺杂的形式,SimCP 的三线态能量较高 (2.9 eV),而 FIrpic 的三线态能量较低 (2.62 eV),所以 SimCP 上形成的三线态激子会

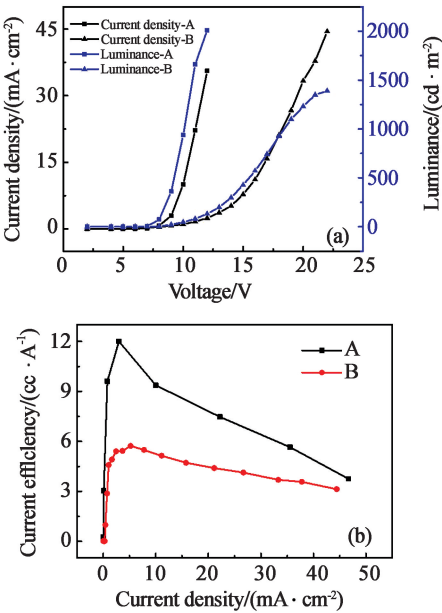


图 2 A、B 两组器件的电流密度、亮度与电压的关系曲线(a)和电流效率与电流密度的关系曲线(b)

Fig. 2 Curves of current density-voltage and luminance-voltage (a), current efficiency-current density(b) of A, B devices with different solvents

把能量传递到 FIrpic 上,致使 FIrpic 发光。由参考文献知^[20-21],FIrpic 的吸收光谱与发光光谱在 440~480 nm 范围内有较大的光谱重叠,当 FIrpic 浓度增大时,FIrpic 的自吸收效应就会增强,进而使得 468 nm 处发光强度降低。

图 5 为相应的器件在同一驱动电压(12 V)下的归一化电致发光光谱。电致发光光谱的变化趋势与光致发光光谱的变化趋势基本一致。由图可以看到,掺杂比例 4 : 1 时,器件有两个发光峰,分别位于 468 nm 和 492 nm 处。随着 FIrpic 掺杂比例的降低,在 492 nm 处的发光强度不断减弱;当掺杂比例降低到 40 : 1 时,在 400 nm 处出现一个很弱的肩峰,据参考文献知^[14-15],该发光峰与主体 SimCP 的发光峰一致。我们认为随着掺杂浓度的减少,FIrpic 的自吸收效应得到抑制,从而 468 nm 处发光强度逐渐增强,相应的 492 nm 处逐渐减弱。但 FIrpic 掺杂比例过低时,FIrpic 分子被 SimCP 分子过度分离,不能充分利用主体

SimCP 的能量,就会使得 SimCP 部分被激发发光,所以 EL 光谱图上会在 400 nm 处有发光峰。根据上述分析,我们可以尝试通过改变主客体掺杂比例来实现对器件色彩的调控。

图 6 为不同 FIrpic 掺杂比例器件的亮度、电流密度与电压的关系。由图可见,随着 SimCP : FIrpic 掺杂比例由 4 : 1 变化到 12 : 1 时,器件的开启电压逐渐变小,亮度增大,电流效率变大;由 12 : 1 到 40 : 1 时,开启电压逐渐变大,亮度下降。当 SimCP : FIrpic 掺杂比例是 12 : 1 时,器件获得最佳性能,最大亮度 3 030 cd/m²。这是因为,当 FIrpic 掺杂浓度过高时,分子间聚集引起的相互作用会导致三线态激子出现浓度淬灭^[22],亮度降低;而当 FIrpic 掺杂浓度过小时,不能充分利用主体 SimCP 的能量,大部分空穴和电子没有被客体 FIrpic 完全捕获形成发光激子,从而直接穿越过发光层,也使得器件的亮度较低^[4]。

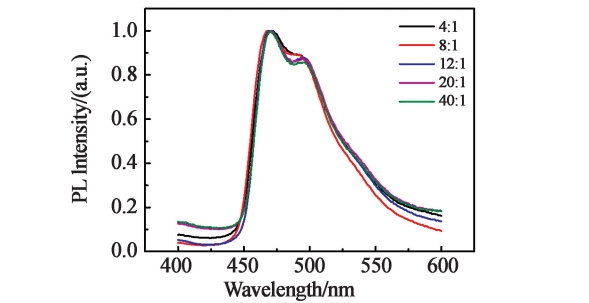


图 4 不同 FIrpic 掺杂浓度的发光层薄膜归一化 PL 光谱

Fig. 4 Normalized PL spectra of the emitter layer with different concentrations of FIrpic at 12 V

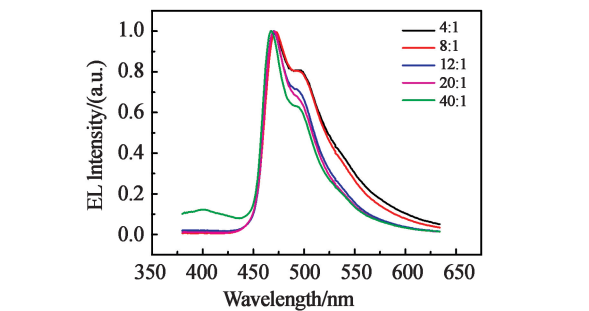
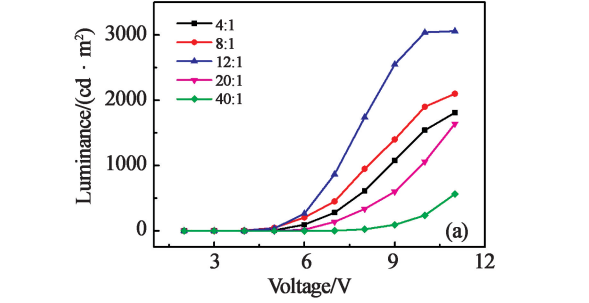
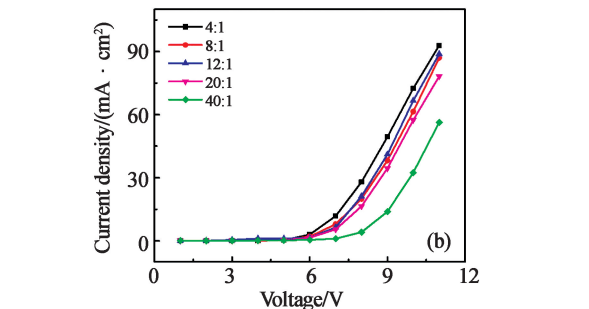


图 5 不同 FIrpic 掺杂浓度的器件在 12 V 电压下的归一化 EL 光谱图

Fig. 5 Normalized EL spectra of devices with different concentrations of FIrpic at 12 V



(a)图是亮度与电压的关系曲线
(a)luminance-voltage



(b)图是电流密度与电压的关系曲线
(b)current density-voltage

图 6 不同掺杂比的器件的亮度、电流密度与电压的关系曲线

Fig. 6 L-V and J-V curves of devices with different concentrations of FIrpic

图 7 为相应器件的电流效率。由此图可以看出,SimCP:FIrpic 掺杂比例为 4:1 和 40:1 时,即 FIrpic 掺杂浓度过高和过低时,都会降低器件的电流效率,最高只有 3.1 cd/A;而掺杂比例 12:1 的器件,最高效率可达 33 cd/A。因此,FIrpic 掺杂浓度是影响器件光谱乃至器件性能的重要因素,选择适当的掺杂浓度对器件性能至关重要。

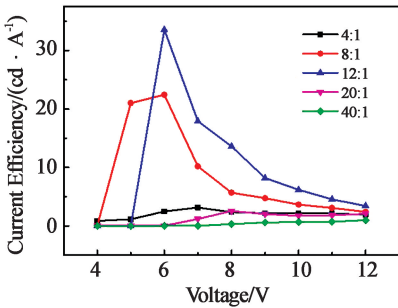


图 7 不同掺杂比器件的电流效率与电压的关系曲线
Fig. 7 Current efficiency-voltage curves of devices with different concentration of FIrpic

4 结 论

本文溶液法制备了以铱配合物 FIrpic 作为磷光掺杂剂的蓝色有机电致发光器件 ITO/PE-DOT:PSS/SimCP:FIrpic/TPBi/Liq/Al。通过研究发光层的溶剂选取和 FIrpic 掺杂浓度对器件发光性能的影响发现:高沸点、低挥发性的氯苯相对低沸点、高挥发性的二氯甲烷作为发光体溶剂,可获得较高效率的发光器件;客体掺杂浓度会影响器件的发光光谱、开启电压,亮度等性能,掺杂浓度过小时,空穴和电子不能完全被客体捕获形成发光激子,甚至会出现新的发光峰,过大时会加速浓度淬灭。文中当 SimCP:FIrpic 选取氯苯为溶剂,掺杂比例为 12:1 时,能量转移较充分,器件的性能最优,开启电压为 4.2 V,最大亮度和最高效率分别是 3 060 cd/m² 和 33 cd/A。

参 考 文 献:

- [1] 陈金鑫,黄孝文. OLED 梦幻显示器——材料与器件[M]. 北京:人民邮电出版社,2011.
Chen J X, Huang X W. *The Fantastic OLED Display——Materials and Devices* [M]. Beijing: People Post Press, 2011. (in Chinese)
- [2] Hisahiro S, Junji K. Multifunctional materials in high-performance OLEDs: challenges for solid-state lighting [J]. *Chemistry of Materials*, 2011(23):621-630.
- [3] Wang J, Liu J. High efficiency green phosphorescent organic light-emitting diodes with a low roll-off at high brightness [J]. *Organic Electronics*, 2013(14):2854-2858.
- [4] 赵方超. 主客体掺杂结构的磷光 OLED 发光特性研究[D]. 保定:河北大学,2009.
Zhao F G. Luminescence characteristics of OLED with phosphor-doped host-guest structure [D]. Baoding: Hebei University. (in Chinese)
- [5] 张静,张方辉. 双空穴注入的绿色磷光有机电致发光器件[J]. 发光学报,2012,33(10):1107-1111.
Zhang J, Zhang F H. A green phosphorescent organic lighting emitting device with double hole injection layers [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2012,33(10):1107-1111. (in Chinese)
- [6] 李红燕,张玉祥,张宏科,等. 不同主体材料对红色磷光 OLED 器件性能的影响[J]. 发光学报,2009,30(5):585-589.
Li H Y, Zhang Y X, Zhang H K, et al. Effect of a series of host material on optoelectronic performance of red phosphorescent OLED [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2009,30(5):585-589. (in Chinese)
- [7] Chu M T, Lee M T, Chen C H, et al. Improving the performance of blue phosphorescent organic light-emitting devices using a composite emitter [J]. *Organic Electronics*, 2009(10):1158-1162.
- [8] 廖章金,朱彤珺,密保秀,等. 小分子铱配合物及其电致发光[J]. 化学进展,2011,23(8):1627-1643.
Liao Z J, Zhu T J, Mi B X, et al. Molecular Iridium(III) complexes and their corresponding, electrophosphorescent devices [J]. *Progress in Chemistry*, 2011,23(8):1627-1643. (in Chinese)
- [9] Neetu C, Jaewon L, Zheng Y, et al. Effect of the charge balance on high-efficiency blue-phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Applied Materials*, 2009,1(6):1169-1172.

- [10] FU Q, Chen J S, Shi C S, *et al.* Solution-processed small molecules as mixed host for highly efficient blue and white phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012(4): 6579-6586.
- [11] Liu J, Wang J, Huang S J. Improved efficiency of blue phosphorescence organic light-emitting diodes with irregular stepwise-doping emitting layers [J]. *Phys. Status Solidi A*, 2013, 210(3): 489-493.
- [12] Noh S H, So H S, Seung M P. Phosphorescence properties of neat FIrpic films [J]. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2013, 34(5): 1547-1550.
- [13] Su C G, Hyung-Ho P, Hyeongtag J. Properties of blue polymer light emitting diodes according to the doping concentrations of FIrpic phosphorescence [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2011(551): 14-23.
- [14] Liu C P, Wang W B, Lin C W, *et al.* Molecular migration behaviors in organic light-emitting diodes with different host structures [J]. *Organic Electronics*, 2011, 12(2): 376-382.
- [15] Wu M T, Yeh S J, Chen C T, *et al.* The quest for high-performance host materials for electrophosphorescent blue dopants [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(12): 1887-1895.
- [16] Liu L H, Zhang B H, Xie Z Y, *et al.* Morphology-dependent electroluminescence in poly(N-vinylcarbazole)-based multi-component single emissive layer polymer light-emitting diodes [J]. *Organic Electronics*, 2013(14): 55-61.
- [17] 王明晖, 宗艳凤, 史高飞, 等. 不同掺杂剂对 PEDOT:PSS 薄膜结构及其性能的影响[J]. 液晶与显示, 2013, 28(6): 823-827.
- Wang M H, Zong Y F, Shi G F, *et al.* Influence of different doping agent on structure and properties of PEDOT:PSS films [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(6): 823-827. (in Chinese)
- [18] 冯姝. 湿法制备的有机电致发光小分子薄膜性质研究[D]. 北京: 清华大学, 2012.
- Feng S. Research on the properties of solution processible organic light-emitting small molecular thin films[D]. Beijing: Tsinghua University, 2012. (in Chinese)
- [19] 王广德, 刘铁功, 张刚, 等. 基于 FIrpic 发光的高效率蓝色有机发光器件[J]. 光电子·激光, 2011, 22(9): 1283-1285.
- Wang G D, Liu T G, Zhang G, *et al.* High efficiency blue organic light emitting device based on FIrpic [J]. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2011, 22(9): 1283-1285. (in Chinese)
- [20] 王健, 张福俊, 徐征, 等. 蓝色磷光材料 FIrpic 的发光特性[J]. 物理化学学报, 2012, 28(24): 949-956.
- Wang J, Zhang F J, Xu Z, *et al.* Luminescence characteristics of blue emission phosphorescent material FIrpic [J]. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2012, 28(4): 949-956. (in Chinese)
- [21] Clementi C, Miliani C, Verri G, *et al.* Application of the Kubelka-Munk correction for self-absorption of fluorescence emission in carmine lake paint layers [J]. *Appl. Spectrosc.*, 2009, 63(12): 1323-1330.
- [22] 王立忠, 姜文龙, 王广德, 等. 掺杂浓度和厚度对有机白光器件性能的影响[J]. 液晶与显示, 2010, 25(3): 386-390.
- Wang L Z, Jiang W L, Wang G D, *et al.* Effect of doping concentration and thickness on properties of white OLED [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2010, 25(3): 386-390. (in Chinese)

作者简介: 胡俊涛(1979—), 男, 安徽阜阳人, 副教授, 研究生导师, 主要从事新型光电显示材料及器件的研究。E-mail: jthu@hfut.edu.cn

宗艳凤(1986—), 女, 山东菏泽人, 硕士研究生, 主要从事 OLED 显示技术与成像方面的研究。E-mail: zongyanfeng0503@sina.com