



高效蓝色有机发光材料与器件

邢星, 张明骁, 钟耀贤, 肖立新*, 陈志坚, 曲波, 龚旗煌*

北京大学物理学院, 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871

*联系人: 肖立新, E-mail: lxxiao@pku.edu.cn; 龚旗煌, E-mail: qhgong@pku.edu.cn

收稿日期: 2013-05-28; 接受日期: 2013-08-14

国家重点基础研究发展计划(编号: 2009CB930504, 2013CB328704)和国家自然科学基金(批准号: 61177020, 10934001, 11121091)资助项目

摘要 有机半导体由于具有柔软性而可卷曲成形, 具有可溶加工性而采用印刷成膜, 从而使得加工成本有可能大大降低而受到广泛关注. 本文针对有机发光材料中 n 型材料不足及宽能带与高电子传输性不可同时实现的难题, 我们设计与合成了一系列的宽带电子传输材料并应用于蓝色磷光器件, 实现了将近 100% 的内量子效率蓝色磷光. 针对蓝色发光材料色度不纯的问题, 我们设计了深蓝色荧光材料, 其器件色度坐标 CIE(0.15, 0.08), 与 NTSC 标准蓝光相当接近, 同时实现接近理论极限的外量子效率发光. 针对器件中由于平面波导及表面等离激元等能量模式的损失, 我们利用有机材料的自团聚现象在有机发光器件金属阴极上制备无规的纳米结构, 把束缚能量转化成自由光子, 使得顶出光效率提高到 2.1–2.7 倍, 且不改变原有器件的发光光谱形状.

关键词 电子传输材料, 蓝光, OLED, 介观光学结构, 表面等离激元

PACS: 73.61.Ph, 78.66.Qn, 72.80.Le, 68.65.-k, 73.20.Mf

doi: 10.1360/132013-249

1 引言

传统的硅基半导体给我们带来了信息化革命, 但其制造成本却十分昂贵, 且其发展已经受到理论极限的限制. 自从 20 世纪 70 年代 Heeger, MacDiarmid 与 Shirakawa^[1]开启了有机导电高分子研究领域以后, 有机电子学的发展日新月异. 有机半导体除了具有柔性, 可以自由弯曲与折叠及大面积成膜等优势以外, 在导电机理以及电荷传输等方面也不同于无机半导体, 其中还有很多未解的谜有待于人们

去解开. 采用有机半导体代替传统的硅基半导体, 制备柔性半导体光电器件, 并最终实现多功能集成柔性塑料芯片是研究者所追求的目标.

有机电子学中有机电致发光二极管(OLED)被认为是下一代超薄平面显示器的新星, 具有其他如液晶显示器、等离子体显示器等不可比拟的优点, 如主动发光, 快速响应, 大视角和低能耗等特点, 而具有广泛的应用前景. OLED 是指有机物作为发光材料受到电流的激发而发光, 将电能直接转化为光能的器件, 可应用于照明和显示技术上. 有机电致发光现象

引用格式: 邢星, 张明骁, 钟耀贤, 等. 高效蓝色有机发光材料与器件. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2013, 43: 1135–1143

Xing X, Zhang M X, Chung Y S, et al. Organic electroluminescent materials and devices (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2013, 43: 1135–1143, doi: 10.1360/132013-249

最早于 1963 年由美国纽约大学 Pope 教授将电压加于蒽晶体(20 μm)时发现的^[2], 由于所加电压(几百伏)过大, 并没有引起广泛的关注. 直到 1987 年美国柯达公司的邓青云博士(Tang C W)等人^[3]选择 8-羟基喹啉铝(Alq_3)作为发光材料, 以真空蒸镀法制作多层薄膜型结构的器件, 在低电压下实现了高亮度的发光, 从而吸引了学术和企业界的目光. OLED 不管是应用于显示还是照明领域, 其中器件的效率及发光色纯度都是关注的重点. OLED 的外量子效率由内量子效率和器件的耦合出光效率决定, 而内量子效率由电子、空穴的复合率, 辐射跃迁的激子比例(对于荧光分子是 1/4, 对于磷光分子是 $(1/4)+(3/4)=1$)和材料光致发光的量子效率(由材料本身的性质决定)组成. 所以, 要提高 OLED 的效率, 材料的改进和适当结构的运用都是必须的.

自 1997 年日本先锋公司率先实现有机电致发光器件的实用化(单色显示)以来, 10 年后日本索尼公司推出 11 英寸的电视屏(全色显示), 近期韩国三星公司等将 OLED 技术大量应用于智能手机, 更使大家感受到有机电致发光平面显示器时代的逼近.

虽然薄膜 OLED 已经开始实用化, 但是有些问题还有待进一步发展. 在材料方面, p 型材料(传导空穴)的传导速率远远高于 n 型材料(传导电子)的传导速率, 而且前者是后者的大约 1000 倍左右^[4]. 一直以来电子传输材料的不足是限制 OLED 效率的很重要的因素, 故开发电子传输材料极为重要; 由于蓝色属于宽带发光, 其导电能力将大大降低, 故蓝色发光材料及其器件还有待进一步发展. 在器件方面, 由于平面波导及表面等离激元等能量模式的损失, 只有 20%的光子能够逃逸出来而辐射出自由光, 使得出光效率受到极大的限制. 针对以上问题, 我们一方面开展电子传输及蓝色发光材料方面的研究, 另一方面通过引入介观光学结构来提高 OLED 的发光效率.

2 宽带电子传输材料

荧光是从激发单重态辐射跃迁到基态, 磷光是从激发三重态辐射跃迁到基态. 磷光是自旋多重度改变的跃迁, 其跃迁速率小得多, 寿命较长, 由于涉及自旋反转, 常温下磷光较难观察到, 但一些含有重原子的材料, 如 Os, Ir, Pt 等金属配合物, 使得自旋、轨道耦合作用增强, 从而在常温下就可以发出磷光^[5,6].

普遍认为, 电致发光过程中形成的单重态激子和三重态激子的比例为 1:3. 这样, 如果使用荧光材料, 理论上能够得到 25%的内量子效率发光, 但是如果采用磷光材料, 就可以实现 100%的内量子效率发光, 使得本来不发光的三线态激子也实现发光. 相对于荧光材料来说, 磷光材料由于三线态能量的利用大大提高了器件效率, 受到业内研究者的广泛重视. 但是由于蓝色磷光属于宽带发光, 其导电能力将大大降低, 导致蓝色电致磷光很难实现高效发光而成为全磷光显示及白光照明器件发展的瓶颈.

针对这一问题并且考虑到有机发光器件中电子传输材料的不足, 需要开发具有高电子传输性能及高三线态能级的宽带材料. 但是高三线态能级的宽带材料与高电子传输性能通常是两难命题. 虽然一些传统的电子传输性和空穴阻挡性化合物已被用于蓝色有机电致发光器件, 例如: 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline (BCP)^[7,8], aluminum (III) bis (2-methyl-8-quinolino)-4-phenylphenolate (BALq)^[9], 1, 3, 5-tris (N-phenylbenzimidazol-2-yl)-benzene (TPBI)^[10], 以及 3-(4-biphenyl-yl)-4-phenyl-5-(4-tert-butylphenyl)-1, 2, 4-triazole (TAZ)^[11], 但由于它们的三线态能级不够高, 不足以阻挡发射层内的三重态激子逃逸, 故不能用于高效率的蓝色磷光器件.

最近日本城户淳二研究组通过合成具有高电子迁移率及高三重态能级的电子输送材料, 用于蓝色电致磷光器件获得 20%以上的外量子效率. 如 1, 3, 5-tris[3, 5-bis(3-pyridinyl)phenyl]benzene(TPPB)^[12], 1, 3, 5-tri(p-pyrid-3-yl-phenyl)benzene(TpPyPB)^[13], 1, 3, 5-tri(m-pyrid-3-yl-phenyl)benzene(TmPyPB)^[13], 1, 3-bis(3, 5-dipyrid-3-yl-phenyl) benzene (BmPyPB)^[14,15], tris-[3-(3-pyridyl) mesityl]borane (3TPYMB)^[16,17]等具有较高电子传输性能的材料.

由于有机半导体材料中空穴的迁移率远远高于其电子迁移率, 导致电子传输能力不足是 OLED 量子效率的主要限制因素, 故通常认为强电子传输能力是获得高量子效率所必须的. 而我们设计了高三线态能级的宽带弱电子传输性材料 diphenyl-bis[4-(pyridin-3-yl)phenyl]silane (DPPS)^[18], 该材料能隙达到 4.0 eV, 宽于一般的半导体材料, 电子传输性能低于一般的电子传输材料如 TAZ, 但是由于其很深的 HOMO 能级, 能够很好地阻挡空穴传输, 故使得器件中的电荷传输能够达到很好平衡, 结果出人意料地达到了将近 100%的内量子效率(图 1), 由此大大

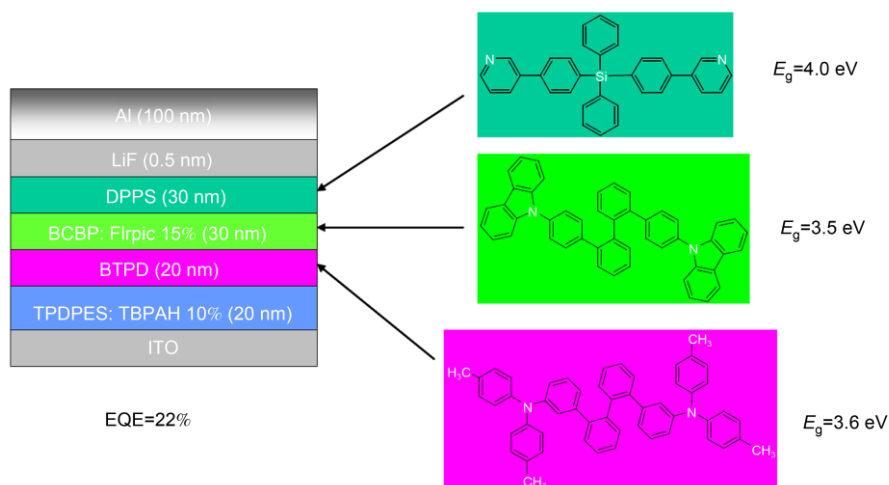
图 1 (网络版彩图)宽带弱电子传输材料及其 OLED 结构^[18]

Figure 1 (Color online) Chemical structure of the electron transporting material with a wide energy gap and the structure of the OLED [18].

拓展了高效磷光器件中电子传输材料的选择范围. 这表明, 空穴阻挡能力比电子传输能力在高效蓝色磷光器件中更为重要. 此项工作被 NPG Asia Materials 的“Research Highlights”以“Organic LEDs: Blue Perfection”为题进行了报道^[19], 并被列为 2009 年中国光学重要成果^[20]. 有关近期有机磷光材料及器件方面的最新研究成果, 详细请参考我们在 *Advanced Materials* 上的综述性文章^[21], 这里就不再赘述.

为了进一步提高三线态能级, 我们采用超扭曲结构合成了宽带电子传输材料 1, 2, 4, 5-tetra(3-pyrid-3-yl-phenyl)benzene (TemPPB)^[22](图 2)不仅具有较高的能带($E_g=4.0$ eV), 较大的离化势($I_p=7.0$ eV). 超扭曲结构用来降低分子的共平面性使得分子不容易结晶, 也降低了分子的 π 共轭性, 同时采用苯环代替中心硅原子, 得到较高的玻璃化转变温度($T_g=97^\circ\text{C}$), 不仅热稳定性得到较大改善, 三线态能级达到 3.2 eV. 这样对于束缚高三线态能级的激子是非常有利的, 适合作为蓝色磷光发光器件的电子传输及空穴阻挡层材料. 结果实现了近 24.5%的外量子效率发光(接近理论极限), 由此给高效蓝色磷光器件的设计提供了新的思路.

为了改善材料的电子传输性能, n 型掺杂是一种通常有效的方法, 例如活泼的金属锂, 铯^[23,24], 金属氧化物, 如氧化铯^[25](或碳酸铯^[26]), 氧化铝^[27], 二氧化钛^[28], 一氧化锰^[29,30], 氧化铯^[31]以及氟化物, 如氟化锂^[32]等都是有效地提高有机半导体材料的电子传

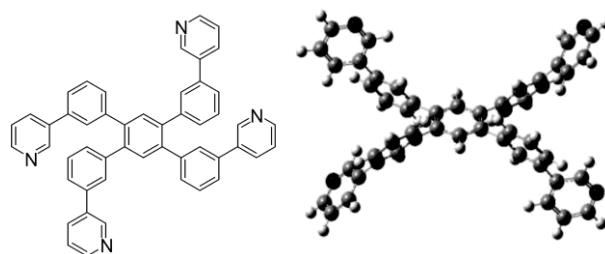
图 2 超扭曲结构电子传输材料 TemPPB 结构^[22]

Figure 2 Chemical structure of the electron transporting material TemPPB with a super twisted structure [22].

输与注入的方法. p-i-n 型器件就是通过掺杂来改善有机材料的电荷传输性能^[33]. 我们通过掺杂 MnO, 不仅可以提高有机材料的电子传输性能, 还可以与二氧化钛^[28]一样, 同时改善材料在空气中的稳定性^[29], 这对于延长器件的寿命极为有利.

对于电子传输材料, 除了希望其能够获得高的器件效率以外, 热稳定性也是一项很重要的性质, 因为稳定性会影响其器件的使用寿命. 我们合成了热稳定性高的二氮杂萘衍生物 2, 7-bis[3-(2-phenyl)-1, 8-naphthyridinyl]-9, 9-dimethylfluorene (DNPF)和 9, 10-bis[3-(1, 8-naphthyridin-2-yl)phenyl]anthracene (DNPA)^[34], 它们不仅具有高效的电子传输能力, 且具有较大的带宽(2.94–3.33 eV), 相对于 Alq₃ 等传统电子传输材料, 有非常好的激子阻挡能力, 从而得到了高效的绿色磷光 OLED(图 3), 显示它们作为绿色磷光器件的电子传输材料有着良好的应用前景.

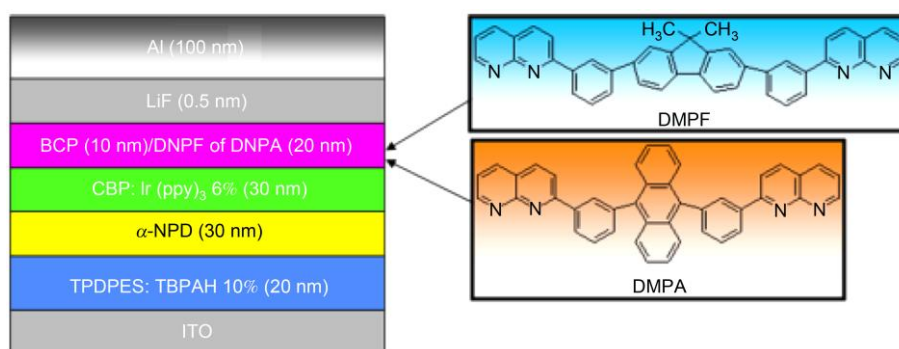
图3 (网络版彩图)二氮杂萘以及相应器件结构^[34]

Figure 3 (Color online) Chemical structure of the naphthyridine derivatives and the structure of the OLED [34].

3 深蓝色发光材料

有机发光三原色显示材料中,相比于比较成熟的红光及绿光来说,蓝光的效率与色纯度还很难同时达到要求.因为蓝色属于宽带发光,其导电能力将大大降低,故蓝色发光材料及其器件还有待进一步发展.

虽然红色、绿色磷光材料在寿命、效率以及色纯度上都表现出较好的性能,已经基本上达到了应用化标准.但是蓝色磷光材料的色纯度一直是一个难以突破的瓶颈.现在最常用的蓝色磷光材料,如 Iridium(III) bis[(4,6-二氟苯基)-吡啶基-N, C^{2'}]picolinate (Firpic)等色纯度达不到深蓝光区域,且自身结构达不到器件稳定性要求.由于蓝色磷光面临的巨大困境,研究人员将目光转向深蓝色荧光材料.

虽然已经有很多蓝色荧光材料报道,比如单环类,如二苯乙烯基芳香烃 4,4'-二(2,2'-二苯乙烯基)-1,1'-联苯(DPVBi)^[35].三环芳香烃类如蒽类^[36-40]和茱萸类^[41-44](包括螺茱萸)蓝光材料.由于蒽本身的荧光量子效率很高,共平面结构使得其容易结晶,故往往在其上连接一些基团用于改善其结晶性,如 TPVAn^[36],TBADN^[40].由于其本身的扭曲结构,螺茱萸类化合物的热稳定性很高,螺茱萸比茱萸稳定,同时分子的扭曲结构也有效地降低了分子的共轭性,使得发光波长蓝移.多环芳香烃蓝光材料主要有三苯基苯、芘(Pyrene)和苝(Perylene)等,其分子具有较大的共轭区域,故荧光量子效率较高,但也因此而容易结晶导致固态下荧光淬灭,所以往往需要在其上面连接一些基团来防止结晶,改善分子的聚集状态.一些芳香胺类^[45-49]及含氮杂环类^[50-56]蓝光材料也表现出很高的发光效率.由于其分子内推拉电子基团的存在,

往往会发生电荷转移,从而使得荧光量子效率增加,但与此同时也会使得发光波长红移.到目前为止,蓝光材料在效率和色纯度统一的问题上依然有待于进一步发展.

为此,尝试将含氮杂环吸电子基团和具有良好发光性能的茱萸连接在一起,含氮杂环吸电子基团可以增加发光材料的电子传输性能,有望改善器件中电荷传输平衡的问题.据此,我们设计了电子传输性发光材料 2,7-二(2,2':6',2''-terpyridin-4-yl)-9,9-dioctyl-9H-fluorene (DTPF)^[57],其荧光量子效率达到了 0.88,并且具有良好的电子传输性质.计算表明 DTPF 分子为平面结构,这样非常有助于电子传输.分子 LUMO 能级的电子云几乎分布在整個分子,说明含氮杂环的引入增强了其电子传导能力,其结构式见图4,器件发光的色度坐标为 CIE(0.16,0.09),位于深蓝光范围,其功率效率达到了 2.67 lm/W,表明

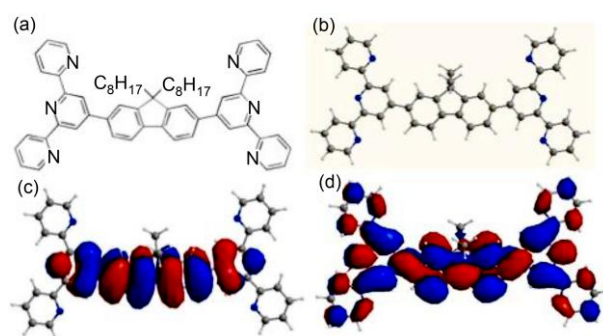


图4 (网络版彩图) (a)电子传输性深蓝色发光材料 DTPF 的化学结构, (b) DTPF 的立体结构, (c) HOMO 电子云分布, (d) LUMO 电子云分布^[57]

Figure 4 (Color online) (a) Chemical structure of the deep blue emitter of DTPF with electron transporting properties, (b) optimized conformation of DTPF, (c) electron density of HOMO and (d) LUMO of DTPF, computed by DFT [57].

器件的电子传输平衡确实得到了改善.

与此同时,我们将高热稳定性螺芴的扭曲立体结构来降低共轭性并保持高的热稳定性,并利用高发光效率的基团菲,设计了深蓝光材料 2, 7-di (phenanthren-9-yl)-9, 9'-spirobifluorene (DPSF)(图 5)^[58], 器件发光波长为 428 nm 的深蓝光, 色度坐标 CIE(0.15, 0.08), 与美国国家电视标准委员会标准蓝光(0.14, 0.08)相当接近. 而且在器件达到较高色纯度坐标的同时, 外量子效率达到 5.41%(接近理论极限), 在同类的蓝色荧光材料中处于领先行列.

4 有机电致发光器件效率的提高

由于 OLED 的外量子效率由内量子效率和器件的耦合出光效率决定. 对于内量子效率的提高, 可通过设计与调整各有机功能层的搭配来改善电荷载体的注入和传输, 平衡两种载流子的传输平衡, 从而提高空穴和电子的复合率和内量子效率, 并使用磷光材料实现三重态发光, 可以突破传统的基于荧光材料的 25% 的内量子效率的极限, 从而实现 100% 的内量子效率发光. 然而对于平面器件来说, 激子发光只有不足 20% 的光子能够辐射出器件, 即大于 80% 的能量以波导、金属电极表面等离激元(Surface Plasmon, SP, 表面等离激元存在于金属表面, 是光场和金属表面的自由电子的相互作用而产生的电子集体振荡)等模式被损耗. 下面从内、外

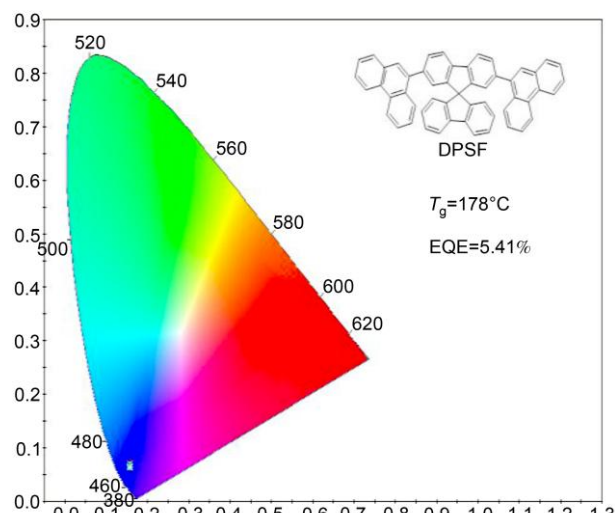


图 5 纯蓝光材料 DPSF 及其发光性能^[58]

Figure 5 Luminescence properties of pure blue emitter of DPSF [58].

量子效率的提高两方面来进行探讨.

4.1 有机电致发光器件内量子效率提高的新途径

在荧光 OLED 中, 由于自旋守恒荧光发光材料内量子效率理论上最大是 25%, 其中 75% 位于荧光分子三线态的能量会耗散掉. 最近日本的 Adachi 研究组^[59]利用延迟荧光, 设计单、三线态能级差很小的荧光分子, 通过热效应使得三线态激子回到单线态而提高发光材料的内量子效率, 这样对于材料的设计增加了难度. 通过利用磷光材料, 由于分子内部的重原子效应, 磷光材料的单线态能级与三线态能级相耦合, 从而内量子效率可以达到 100%. 但是目前的磷光材料大部分都需要采用 Ir, Pt 等贵金属.

其实在光致发光中价格低廉的碘、溴等也可以引起重原子效应而得到磷光. 我们利用碘代替传统的贵金属重原子, 应用于电致发光器件中, 使得荧光分子的三线态能级得到利用^[60]. 设计如下的 OLED 结构: ITO/PEDOT: PSS/PVK: 1% DCM2: $x\%$ 烷基碘代物 RI/BCP/LiF/Al, 碘化物 RI 的质量百分比浓度分别为: $x=0, 0.25, 0.58, 1.00$ 和 5.00, 发现当碘化物浓度为 0.25% 时 DCM2 的发光强度达到最大. 图 6 给出了可能的能量传递过程, 虽然 x 发生变化, 器件中 PVK 单线态能级向 DCM2 单线态能级的能量传递是不变的(它们之间是 Förster 能量传递过程, 两者之间距离以及发光光谱的叠合程度都是不变的), 即 K_{PDSS} 不变, 所以当碘化物浓度为 0.25% 时, 传递到 DCM2 多出的能量只能是 PVK 三线态能量传递结果, 即 K_{PDTS} 增加. 由此说明 PVK 的三线态能级得到了利用. 故在没有贵金属原子存在的情况下, 实现了荧光分子三线态

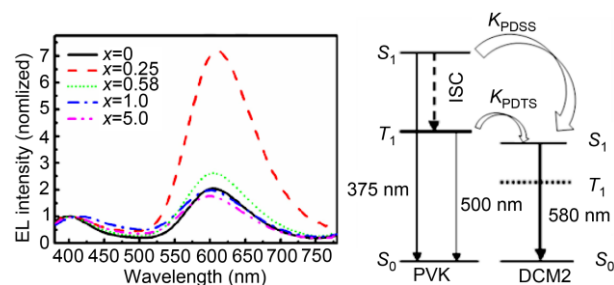


图 6 器件发光光谱及 PVK-DCM2 体系中可能的能量传递过程

Figure 6 The electroluminescent spectra of devices and the proposed energy transfer processes in the PVK-DCM2 system (ISC is intersystem crossing, KPDSS and KPDTS are energy transfer processes from the singlet and triplet states of PVK to the singlet state of DCM2, respectively).

能级的可能利用, 为 OLED 提高内量子效率提出了一个新的可能途径.

4.2 有机电致发光器件中外量子效率的提高

在 OLED 器件中有 80% 左右的发光能量被束缚在器件内部, 出光效率受到极大的限制. 通过研究发现, 器件功能层光学参数的优化以及介观光学结构的引入是解决以上光电功能器件中的问题的有效手段之一^[61].

首先理论分析了 OLED 器件中的能量分配, 发现改变器件结构参数可以调节不同模式的能量分配, 并使用介观光学结构将其束缚的能量转化为自由光子, 提高 OLED 器件发光效率. 其中对于蓝色顶发光 OLED, 我们系统地研究了器件有机层厚度、光学覆盖层的折射率和厚度对于器件光学特性特别是耦合出光率和器件发光光谱的影响, 以及在实验和理论上发光偶极子位置对于器件光学特性的影响. 通过对有机层厚度、光学覆盖层的折射率和厚度等因素对器件光学特性的影响的系统研究, 我们发现光学覆盖层对于器件光学特性的影响不仅仅局限在对于电极增透的效果上, 为了使搭配光学覆盖层的顶发射 OLED 器件的耦合出光率达到最高, 需要将光学覆盖层与器件整体的光学结构参数统筹考虑并进行优化, 而且光学覆盖层的折射率对器件的最高出光率有重要影响, 利用折射率高的光学覆盖层可得到更高的耦合出光率, 基于此结论我们设计了相关实验进行验证, 实验数据和理论计算的数据相互符合得很好^[62]. 我们利用 WO_3 光学覆盖层最高可使器件的耦合出光率提高 1.8 倍, 并且在效率提高的同时, 蓝光出射的色纯度也得到了提高.

在实验上, 利用多孔 AAO 板制备了不同介观光学金属二维薄膜, 研究发现了适当的复合微纳结构可以提高光致发光的量子效率^[63]. 继而, 利用自团聚现象在 OLED 金属阴极上制备的具有纳米结构的有机膜, 它可有效地散射金属电极/介质(有机层和空气)界面的表面等离子激元, 把束缚能量转化成自由光子, 使得顶出光效率提高到 2.1–2.7 倍(图 7). 这种纳米结构膜的耦合出光能力比相同的无结构膜提高了 60%, 另外, 这种纳米结构的引入, 不会破坏有机电致发光器件的电子注入, 不会改变原有器件的顶发射出光的光谱形状^[64].

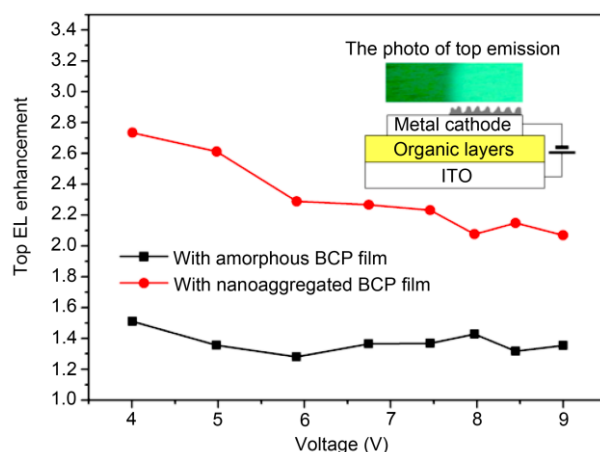


图 7 (网络版彩图)自聚集纳米结构的顶发射器件效率^[64]
Figure 7 (Color online) The efficiency enhancement of the top emission device with a nanostructure via self aggregation [64].

5 总结

针对 OLED 材料中 n 型材料不足及宽能带与高电子传输性不可同时实现的难题, 我们通过在 π 共轭结构中插入硅原子, 削弱其分子的 π 共轭性, 设计了一种高三线态能级的宽带含硅材料(能隙达到 4.0 eV, 宽于一般的半导体材料), 虽然其电子传输性能较弱, 由于其很深 HOMO 能级而使得其具有很高的空穴阻挡能力, 从而使得器件中的电荷传输能够很好达到平衡, 结果出人意料地实现了将近 100% 的内量子效率蓝色磷光. 通过采用超扭曲结构来降低分子的 π 共轭性得到了高三线态能级的宽带电子传输材料, 同时采用苯环代替中心硅原子有效改善了材料的热稳定性, 同样实现了接近理论极限效率的发光, 由此给高效蓝色磷光器件的设计提供了新的思路.

针对蓝色发光材料不足的问题, 利用芴、螺芴的优良发光特性, 我们设计了深蓝色荧光材料, 其器件色度坐标 CIE(0.15, 0.08), 与 NTSC 标准蓝光相当接近, 并实现接近理论极限的外量子效率发光.

针对器件中由于平面波导及表面等离子激元等能量模式的损失, 只有 20% 的光子能够逃逸出来而辐射出自由光的问题, 研究通过引入介观光学结构来提高有机光电器件的效率. 利用有机材料的自团聚现象在 OLED 阴极上制备纳微结构, 从而有效地散射金属电极/介质界面的表面等离子激元, 把束缚能量转化成自由光子, 使得顶出光效率提高到 2.1–2.7 倍, 且不改变原有器件的光谱形状.

参考文献

- 1 Chiang C K, Fincher C R, Park J Y W, et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys Rev Lett*, 1977, 39: 1098–1101
- 2 Pope M, Magnante P, Kallmann H P. Electroluminescence in organic crystals. *J Chem Phys*, 1963, 38: 2042–2043
- 3 Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett*, 1987, 51: 913–915
- 4 Antoniadis H, Abkowitz M A, Hsieh B R. Carrier deep-trapping mobility-lifetime products in poly(p-phenylene vinylene). *Appl Phys Lett*, 1994, 65: 2030–2032
- 5 Ma Y, Zhang H, Shen J, et al. Electroluminescence from triplet metal-ligand charge-transfer excited state of transition metal complex. *Synth Met*, 1998, 94: 245–248
- 6 Baldo M A, O'Brien D F, You Y, et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, 1998, 395: 151–154
- 7 Holmers R J, Andrade B W D, Forrest S R, et al. Efficient, deep-blue organic electrophosphorescence by guest charge trapping. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 3818–3820
- 8 Zhen Y, Eom S H, Chopra N, et al. Efficient deep-blue phosphorescent organic light-emitting device with improved electron and exciton confinement. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 223301
- 9 Tokito S, Iijima T, Suzuki Y, et al. Confinement of triplet energy on phosphorescent molecules for highly-efficient organic blue-light-emitting devices. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 569–571
- 10 Yeh S J, Wu M F, Song C T, et al. New dopant and host materials for blue-light-emitting phosphorescent organic electroluminescent devices. *Adv Mater*, 2005, 17: 285–289
- 11 Tsai M H, Lin H W, Su H C, et al. Highly efficient organic blue electrophosphorescent devices based on 3, 6-Bis(triphenylsilyl)carbazole as the Host Material. *Adv Mater*, 2006, 18: 1216–1220
- 12 Kido J, Ide N, Li Y, et al. Application of electron-transporting wide energy gap material for organic electroluminescent devices. In: the Proceedings of CLEO/Pacific Rim. 2005. 563–564
- 13 Su S J, Chiba T, Takeda T, et al. Pyridine-containing triphenylbenzene derivatives with high electron mobility for highly efficient phosphorescent OLEDs. *Adv Mater*, 2008, 20: 2125–2130
- 14 Sasabe H, Gonmori E, Chiba T, et al. Wide-energy-gap electron-transport materials containing 3, 5-dipyridylphenyl moieties for an ultra high efficiency blue organic light-emitting device. *Chem Mater*, 2008, 20: 5951–5953
- 15 Su S J, Gonmori E, Sasabe H, et al. Highly efficient organic blue-and white-light-emitting devices having a carrier- and exciton-confining structure for reduced efficiency roll-off. *Adv Mater*, 2008, 20: 4189–4194
- 16 Tanaka D, Agata Y, Takeda T, et al. High luminous efficiency blue organic light-emitting devices using high triplet excited energy materials. *Jpn J Appl Phys*, 2007, 46: L117–L119
- 17 Tanaka D, Takeda T, Chiba T, et al. Novel electron-transport material containing boron atom with a high triplet excited energy level. *Chem Lett*, 2007, 36: 262–263
- 18 Xiao L X, Su S J, Agata Y, et al. Nearly 100% internal quantum efficiency in an organic blue-light electrophosphorescent device using a weak electron transporting material with a wide energy gap. *Adv Mater*, 2009, 21: 1271–1274
- 19 Organic LEDs: Blue perfection. *Res Highlights in NPG Asia Mater*, 2009, doi:10.1038/asiamat
- 20 Xiao L X, Chen Z J, Qu B, et al. 100% internal quantum efficiency in an organic blue-light electrophosphorescent device using a weak electron transporting material (in Chinese). *Laser Opt Prog*, 2010, 47: 03SC22 [肖立新, 陈志坚, 曲波, 等. 弱电子传输材料实现 100% 内量子效率的有机蓝色磷光. *激光与光电子学进展*, 2010, 47: 03SC22]
- 21 Xiao L X, Chen Z J, Qu B, et al. Recent progresses on materials for electrophosphorescent organic light-emitting devices. *Adv Mater*, 2011, 23: 926–952
- 22 Xiao L X, Qi B, Xing X, et al. A weak electron transporting material with high triplet energy and thermal stability via a super twisted structure for high efficient blue electrophosphorescent devices. *J Mater Chem*, 2011, 21: 19058–19062
- 23 Kido J, Matsumoto T. Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 2866–2868
- 24 Lee J H, Wu M H, Chao C C, et al. High efficiency and long lifetime OLED based on a metal-doped electron transport layer. *Chem Phys Lett*, 2005, 416: 234–237
- 25 Chu T Y, Chen J F, Chen S Y, et al. Highly efficient and stable inverted bottom-emission organic light emitting devices. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 53503
- 26 Chen S Y, Chua T Y, Chen J F, et al. Stable inverted bottom-emitting organic electroluminescent devices with molecular doping and morphology improvement. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 53518
- 27 Li F, Tang H, Andereg J, et al. Fabrication and electroluminescence of double-layered organic light-emitting diodes with the Al₂O₃/Al cathode. *Appl Phys Lett*, 1997, 70: 1233–1235
- 28 Lee K, Kim J Y, Park S H, et al. Air-stable polymer electronic devices. *Adv Mater*, 2007, 19: 2445–2449

- 29 Luo J X, Xiao L X, Chen Z J, et al. Highly efficient organic light emitting devices with insulator MnO as an electron injecting and transporting material. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 133301
- 30 Luo J X, Xiao L X, Chen Z J, et al. Insulator MnO: Highly efficient and air-stable n-type doping layer for organic photovoltaic cells. *Org Electron*, 2010, 11: 664–669
- 31 Luo J X, Xiao L X, Chen Z J, et al. ReOx charge injection/blocking layers in organic electronic devices. *J Appl Phys*, 2010, 43: 385101
- 32 Choudhury K R, Yoon Jh, So F. LiF as an n-Dopant in Tris(8-hydroxyquinoline) aluminum thin films. *Adv Mater*, 2008, 20: 1456–1461
- 33 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. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 3911–3913
- 34 Xiao L X, Xing X, Chen Z J, et al. Highly efficient electron-transporting/injecting and thermally stable naphthyridines for organic electrophosphorescent devices. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 1323–1330
- 35 Hosokawa C, Higashi H, Nakamura H, et al. Highly efficient blue electroluminescence from a distyrylarylene emitting layer with a new dopant. *J Appl Phys Lett*, 1995, 67: 3853–3855
- 36 Shin P I, Chuang C Y, Chien C H, et al. Highly efficient non-doped blue-light-emitting diodes based on an anthracene derivative end-capped with tetraphenylethylene groups. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 3141–3146
- 37 Shen W J, Dodda R, Wu C C, et al. Spirobifluorene-linked bisanthracene: An efficient blue emitter with pronounced thermal stability. *Chem Mater*, 2004, 16: 930–934
- 38 Kim Y H, Shin D C, Kim S H, et al. Novel blue emitting material with high color purity. *Adv Mater*, 2001, 13: 1690–1693
- 39 Chien C H, Chen C K, Hsu F M, et al. Multifunctional deep-blue emitter comprising an anthracene core and terminal triphenylphosphine oxide groups. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 560–566
- 40 Tao S L, Hong Z R, Peng Z K, et al. Anthracene derivative for a non-doped blue-emitting organic electroluminescence device with both excellent color purity and high efficiency. *Chem Phys Lett*, 2004, 397: 1–4
- 41 Wong K T, Chien Y Y, Chen R T, et al. Ter(9, 9-diarylfuorene)s: Highly efficiency blue emitter with promising electrochemical and thermal stability. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 11576–11577
- 42 Chao T C, Lin Y T, Yang C Y, et al. Highly efficient UV organic light-emitting devices based on bi(9, 9-diarylfuorene)s. *Adv Mater*, 2005, 17: 992–996
- 43 Liao Y, Lin C, Wong K, et al. A novel ambipolar spirobifluorene derivative that behaves as an efficient blue-light emitter in organic light-emitting diodes. *Org Lett*, 2007, 9: 4511–4514
- 44 Wu C C, Lin Y T, Chiang H H, et al. Highly bright blue organic light-emitting devices using spirobifluorene-cored conjugated compounds. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 577–579
- 45 Chen C T, Chiang C L, Lin Y C, et al. Ortho-substituent effect on fluorescence and electroluminescence of arylamino-substituted coumarin and stilbene. *Org Lett*, 2003, 5: 1261–1264
- 46 Wei Y, Chen C T. Doubly ortho-linked cis-4, 4'-bis(diarylamino)stilbene/ fluorine hybrids as efficient nondoped, sky-blue fluorescent materials for optoelectronic applications. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 7478–7479
- 47 Huang C, Zhen C G, Su S P, et al. Solution-processable polyphenylphenyl Dendron bearing molecules for highly efficient blue light-emitting diodes. *Org Lett*, 2005, 7: 391–394
- 48 Li H C, Lin Y P, Chou P T, et al. Color tuning and highly efficient blue emitters of finite diphenylamino-containing oligo (arylenevinylene) derivatives using fluoro substituents. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 520–530
- 49 Lee M T, Liao C H, Tsai C H, et al. Highly efficient, deep-blue doped organic light-emitting devices. *Adv Mater*, 2005, 17: 2493–2497
- 50 Tao Y T, Balasubramaniam E, Danel A, et al. Organic light-emitting diodes based on variously substituted pyrazoloquinolines as emitting material. *Chem Mater*, 2001, 13: 1207–1212
- 51 Chen C H, Wu F I, Shu C F, et al. Spirobifluorene-based pyrazoloquinolines: Efficient blue electroluminescent materials. *J Mater Chem*, 2004, 14: 1585–1589
- 52 Lee S J, Park J S, Yoon K J, et al. High-efficiency deep-blue light-emitting diodes based on phenylquinoline/carbazole-based compounds. *Adv Funct Mater*, 2008, 18: 3922–3930
- 53 Tonzola C J, Kulkarni A P, Gifford A P, et al. Blue light emitting oligoquinolines: Synthesis, properties and high-efficiency blue light emitting diodes. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 863–874
- 54 Kuo W J, Chen Y H, Jeng R J, et al. Peripheral aryl-substituted pyrrole fluorophores for glassy blue-light-emitting diodes. *Tetrahedron*, 2007, 63: 7086–7079
- 55 Guan M, Bian Z Q, Zhou Y F, et al. High-performance blue electroluminescent devices based on 2-(4-biphenyl)-5-(4-carbazole-9-yl)phenyl-1, 3, 4-oxadiazole. *Chem Commun*, 2003, 7(21): 2708–2709
- 56 Li Z H, Wong M S, Fukutani H, et al. Synthesis and light-emitting properties of bipolar oligofluorenes containing triarylamine and 1, 2, 4-triazole moieties. *Org Lett*, 2006, 8: 4271–4274
- 57 Xing X, Zhang L P, Liu R, et al. A deep-blue emitter with electron transporting property to improve charge balance for organic light-emitting device. *ACS Appl Mater Inter*, 2012, 4: 2877–2880
- 58 Xing X, Xiao L X, Zhang L P, et al. Spirobifluorene derivative: A pure blue emitter (CIEy=0.08) with high efficiency and thermal stability. *J Mater Chem*, 2012, 22: 15136–15140

- 59 Uoyama H, Goushi K, Shizu K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, 492: 234–240
- 60 Xing X, Tsubo T, Liu R, et al. An alternative way to use the triplet energy of fluorescent dyes in organic light-emitting devices via an external iodide. *Org Electronics*, 2012, 13: 195–198
- 61 Chung Y S, Yang H S, Xing X, et al. Progress of efficiency enhancement of organic light-emitting diodes via surface plasmon (in Chinese). *Sci China-Chem*, 2013, 43: 418–426 [钟耀贤, 杨洪生, 邢星, 等. 应用表面等离激元提高有机发光器件效率的研究进展, *中国科学: 化学*, 2013, 43: 418–426]
- 62 Zhang M X, Chen Z J, Xiao L X, et al. Optical design for improving optical properties of top-emitting organic light emitting diodes. *J Appl Phys*, 2013, 113: 1131055
- 63 Wang Z Y, Chen Z J, Lan Z H, et al. Enhancement of Alq3 fluorescence by nanotextured silver films deposited on porous alumina substrates. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 151119
- 64 Wang Z Y, Chen Z J, Xiao L X, et al. Enhancement of top emission for organic light-emitting diode via scattering surface plasmons by nano-aggregated outcoupling layer. *Org Electron*, 2009, 10: 341–345

Organic electroluminescent materials and devices

XING Xing, ZHANG MingXiao, CHUNG YaoHsien, XIAO LiXin^{*}, CHEN ZhiJian,
QU Bo & GONG QiHuang^{*}

State Key Laboratory for Artificial Microstructures and Mesoscopic Physics, Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

The organic semiconductor has been paid for widespread concerns because it can be curled to form a film due to its flexibility and printability resulting from its high solubility in solvents, therefore the processing cost may be greatly reduced. Considering the pooriness of effective electron transport materials and the dilemma of wide energy gap with high electron mobility for organic molecules, we have synthesized a series of electron transport materials for blue phosphorescent devices, nearly 100% internal quantum efficiencies has been achieved. Considering the impure chromaticity for blue light, we have designed a deep blue fluorescent material to give an emission for the device at CIE (0.15, 0.08), quite close to the NTSC standard blue, and a theoretical limit of the external quantum efficiency of the device has been obtained. Due to the energy loss resulting from the planar waveguide and surface plasmon mode in the device, random nanostructures have been fabricated on the metal cathode of organic light-emitting device through a self aggregation of organic materials, to convert the binding energy into free photons. The light extraction efficiency has been increased to 2.1–2.7 times higher, however, without changing the spectral shape of the device.

electron transporting material, blue, OLED, mesoscopic optical structure, surface plasmon

PACS: 73.61.Ph, 78.66.Qn, 72.80.Le, 68.65.-k, 73.20.Mf

doi: 10.1360/132013-249