

文章编号: 0253-2239(2006)09-1392-5

高亮度掺杂红色有机电致发光器件的制备与 光电性能研究

钟 建 成建波 陈文彬 杨 刚 蒋 泉 张 磊 林 慧

(电子科技大学光电信息学院, 成都 610054)

摘要: 采用真空热蒸镀的方法,在高精度膜厚控制仪监控下,实现了有机薄膜功能材料的精确蒸镀,其中发光层采用主体材料与掺杂材料在一个真空腔体同时共同蒸发,制备了一种高亮度多层结构的红色有机电致发光(OLED)器件:ITO-CuPc(20 nm)- α -NPD(60 nm)-Alq3(40 nm):Rubrene(10%):DCJTB(1%)-Alq3(20 nm)-LiF(10 nm)-Al(100 nm)。研究发现:驱动在电压为 5~52 V 变化时,其亮度基本满足线性增加关系,随之饱和;随着驱动电压的变化,其电致发光光谱有蓝移的现象,发射峰从 638 nm 变到 632 nm,同时色坐标 CIE_{x,y} 值也发生相应的变化;器件的流明效率在驱动电压较低时($V=5$ V),达到最大值 $\eta_{\text{lm,max}}=0.497 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$,随着驱动电压的增加,流明效率有降低的趋势。

关键词: 真空蒸镀;有机电致发光;多层结构;薄膜;掺杂

中图分类号: TN48 文献标识码: A

Study on Optoelectronic Performance of Highly Bright Red Doping Organic Light Emitting Devices

Zhong Jian Cheng Jianbo Chen Wenbin Yang Gang Jiang Quan

Zhang Lei Lin Hui

(College of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology, Chengdu 610064)

Abstract: Organic film function material is accurately evaporated, with vacuum thermal evaporation method, under the monitoring of film thickness controller with high precision. A kind of multilayer structure highly bright red organic light-emitting device is developed, with the host and doping material evaporated at the same time in the same vacuum chamber as the emitting layer, the typical structure of which is ITO-CuPc(20 nm)- α -NPD(60 nm)-Alq3(40 nm):Rubrene(10%):DCJTB(1%)-Alq3(20 nm)-LiF(10 nm)-Al(100 nm). The results show that the brightness increases linearly with the driving voltage of 5~52 V. The electroluminescent spectrum of the device shifts to the blue region, the wavelength of the emission peak changes from 638 nm to 632 nm, and at the same time, the color coordinates CIE change accordingly. When the driving voltage is low (5 V), the luminous efficiency peaks with $0.497 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$, which declines slowly with the rise of driving voltage.

Key words: vacuum evaporation; organic electroluminescence; multilayer structure; film; doping

1 引 言

自 1987 年 Tang^[1] 和 Van Slyke^[2] 报道了亮度高而工作电压低的双层有机电致发光器件以来,有

机薄膜电致发光得到迅速发展。用于有机电致发光的发光材料也从最初的 8-羟基喹啉铝扩展到小分子有机染料、共轭高分子、金属配合物等各种材

* 广东省“十五”重大基金资助项目(H04010501W050311)和电子科技大学青年基金资助项目(YF0205021)资助课题。

作者简介: 钟 建(1972~),男,重庆人,电子科技大学 讲师,硕士,主要从事有机电致发光器件与工艺研究。

E-mail: zhongjian@uestc.edu.cn

导师简介: 成建波(1936~),男,电子科技大学 教授 博导,显示科学于技术重点实验室主任,主要从事电真空器件与各种显示器件与工艺的研究。

收稿日期: 2005-07-18; 收到修改稿日期: 2006-01-01

料^[3~6]。从目前的研究来看有两条实现红色发光的途径:1)掺杂能发红光的染料,利用能有效进行能量传递的染料掺杂,通过在靠近空穴传输层和发光界面附近形成的激子被染料中心俘获来实现发光。2)用稀土离子配合物作基质或激化剂。如 Kido 利用稀土有机物作为红色发射体^[7],但稀土离子配合物的发射光谱很窄,但性能不太稳定,成膜性较差,不能用于真空蒸镀,只能掺入聚合物中使用,并且发光效率不高。因此,制备红色有机电致发光(OLED)器件往往采用掺杂法,将具有高发光性能的红光染料分散在主体材料中,通过从主体至发光客体分子(即掺入的红光染料)间有效的能量传递来实现高效、稳定的红光器件^[8]。另外,之所以使用掺杂法来制备红色有机电致发光器件,是因为采用掺杂法,将荧光染料掺入发光主体大大扩展了发光主体材料的选择范围^[9]。

目前,DCJTB 作为最有希望的红色有机染料之一正被广泛研究。在制作红色有机电致发光器件时,DCJTB 常常作为掺杂剂掺入主体发光材料。要使能量传递完全,一般可以有两种方法:使用辅助掺杂剂作为中介使从基质至发光客体的能量传递更为有效;或选用能级更为匹配的有机荧光染料与基质材料。DCJTB 是一种稠环芳香化合物,也是目前制作红色有机电致发光较理想的掺杂剂^[10,11]。

2 实 验

实验中采用真空热蒸镀的方法,在高精度膜厚控制仪的监控,实现了有机薄膜功能材料的精确蒸镀,其中发光层采用三个热蒸发源,同时进行蒸发形

成共掺杂,实验器件采用典型的多层结构为:ITO-CuPc(20 nm)- α -NPD(60 nm)-Alq3(40 nm):Rubrene(10%):DCJTB(1%)-Alq3(20 nm)-LiF(10 nm)-Al(100 nm)。主要制备过程如下:

2.1 基片的清洗与前工序处理

在 200 mm×200 mm 的有机电致发光专用玻璃基板上,刻蚀所需的氧化铟锡(ITO)图形作为器件的阳极,ITO 的面电阻为 10~15 Ω/cm^2 。ITO 导电玻璃先用清洗剂反复清洗,然后依次用丙酮、酒精、去离子水超声清洗,在 10000 级超净室内挂干,装载入真空室内。在真空度为 2.0×10^{-4} Pa 的条件下,用氧气、氩气的混合气体对 ITO 导电玻璃进行等离子体处理,然后在高真空腔体中,通过机器人将其传送至有机腔体进行有机材料热蒸镀。

2.2 功能薄膜层制备

在有机腔体中,将所有有机材料分别放在温度可以单独控制的不同蒸发源(氮化硼坩埚)中,按设计的结构分别生长不同的有机材料,在制备过程中系统的真空度维持在 2×10^{-4} Pa 左右,相继蒸镀空穴注入层传输层 CuPc(20 nm)、空穴传输层 α -NPD(60 nm)、发光层 Alq3(40 nm):Rubrene(10%):DCJTB(1%)、电子传输层 Alq3(20 nm)、电子注入层 LiF(10 nm),最后通过机器人将其传送至金属腔体进行金属材料蒸镀,蒸镀 Al(100 nm)电极作为器件的阴极。其中发光层蒸镀时,主体材料和掺杂材料在三个不同加热源同时共蒸,通过相对蒸发速率控制掺杂比例。所用主要有机材料分子结构式如图 1 所示。最后,在氮气保护气氛下进行封装,以防止氧气和湿气对器件稳定性的影响。

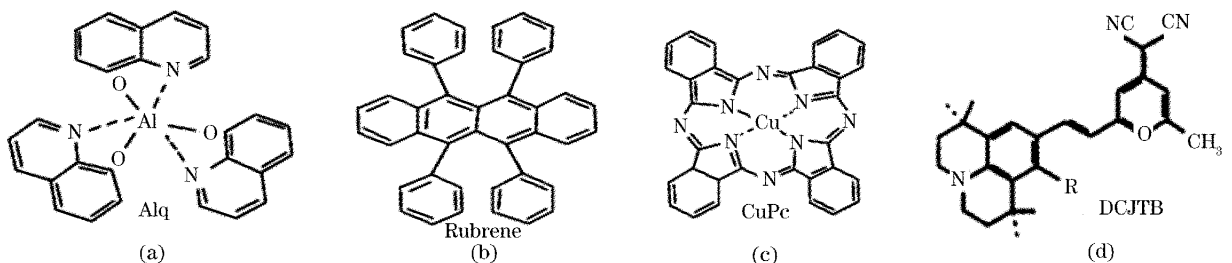


图 1 所用有机材料的分子结构式

Fig.1 Molecular structures of the used organic materials

有机材料蒸镀过程中采用 INFCOM-5 膜厚控制仪,实现有机薄膜厚度的精确控制,精度可达 5%,蒸发速率约为 0.01~0.05 nm/s;金属电极蒸

镀速率为 0.3 nm/s,蒸镀速率用石英晶振实时监测。所制备的多层器件结构及蒸镀示意图如图 2 所示。

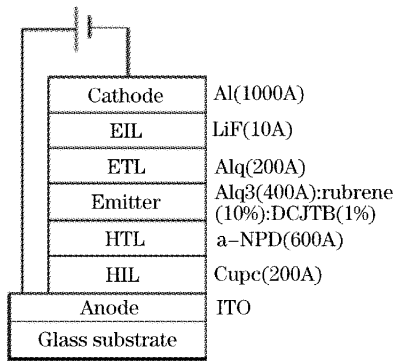


图 2 所用多层器件结构及蒸镀示意图

Fig. 2 Configuration of multilayer device and evaporation

3 结果和讨论

封装好的器件测试在室温下(300 K)进行,器件发光面积约为 $4.5 \times 3.4 \text{ mm}^2$,测试中使用 Keithley-2400 型直流电源、PR-650 亮度光谱仪及光学平台等辅助仪器测量器件的电流-电压(I - V)特性曲线、亮度-电压(L - V)曲线、电致发光(EL)光谱及效率曲线等光电特性。

3.1 器件的电流-电压(I - V)特性曲线

由于有机薄膜电致发光机制是电子和空穴载流子注入复合发光^[12],电子和空穴分别从器件的阴极和阳极注入到发光层中,在外加电压所形成的外电场作用下,电子和空穴相遇形成激子,激子在发光层中辐射复合而发。因此,它的 I - V 特性关系应接近 e 指数递增形式,近似采用 e 指数关系拟合:

$$I = C \exp(\beta V) + D, \quad (1)$$

其中 C 、 D 为比例常数, β 为陡度因子,与材料、发光层厚度及界面接触等因素有关。如图 3 所示,实验中器件的电流-电压(I - V) 特性曲线与典型的二极管 I - V 曲线基本一致。拟合图 3 中样品,得到的陡度因子数值 $\beta = 0.4$ 。

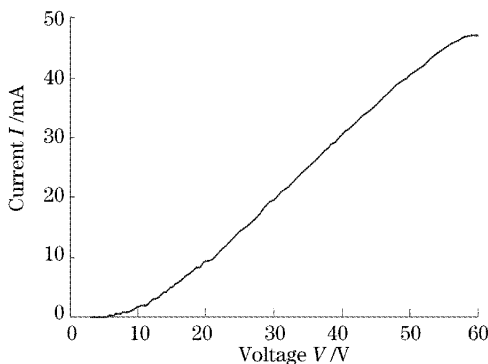


图 3 器件的电流-电压特性曲线

Fig. 3 Current-voltage characteristics of the devices

对于器件电流随电压的变化过程,可进行如下分析:低电压时,有机材料中由于本征激发所产生的载流子足以满足器件所需电流,流经器件的电流受电极注入电流限制;随着注入电流的增加,有机材料中的电荷不能被有机物中的异种电荷所中和,从而在有机层中产生绝对电荷浓度,空间电荷形成的电场阻碍了载流子贯穿有机介质的运动,即形成空间电荷限制^[13,14]。

3.2 器件的电流密度-电压(J - V)特性曲线

对于电子-空穴复合发光系统而言,要得到高亮度的发光,首先应保证较大数目的电子和空穴载流子,因为复合发光强度可以表示为

$$B = p \times \eta_e \times \eta_h, \quad (2)$$

其中 p 是电子-空穴对的辐射复合几率, η_e 和 η_h 分别为电子和空穴载流子浓度。激发电流密度可以表示为

$$J = \alpha_e \times \eta_e + \alpha_h \times \eta_h, \quad (3)$$

其中 α_e 和 α_h 分别为与电子和空穴载流子迁移率有关的比例常数^[15]。

测量样品的 J - V 特性曲线如图 4 所示,发现 J - V 曲线随驱动电压的变化有较好的线性关系。其理论计算值与实验结果基本一致,能较好地说明器件 J - V 曲线的线性关系,电流密度及启动电压对各个有机层界面的依赖关系。

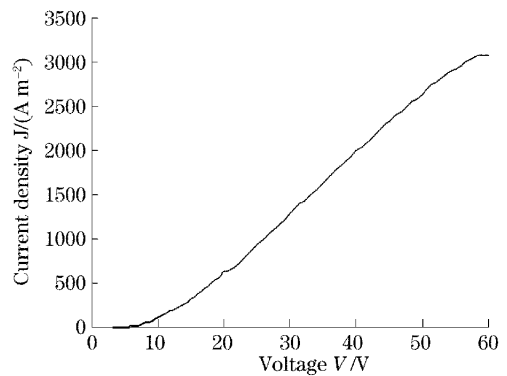


图 4 器件电流密度-电压特性曲线

Fig. 4 Current density-voltage characteristics of the device

3.3 器件的亮度-电压特性(L - V)曲线

从器件的亮度-电压特性曲线如(图 5 所示)可以看出:器件的开启电压约为 5 V,驱动在电压为 5~52 V 变化时,其亮度基本满足线性增加关系,在驱动电压为 52 V 时,器件获得最大亮度为 $10500 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$,为相关报道同类器件中较高的亮度值^[16],在测试中可观察到明亮的红光。从图 5 中可看出,由于器件采用多层结构,器件的稳定性、耐

压性能相对于单层结构的器件优越。在较高的驱动电压下,器件能长时间稳定地工作。驱动在电压为 52~60 V 变化时,亮度趋于饱和,并迅速衰减。

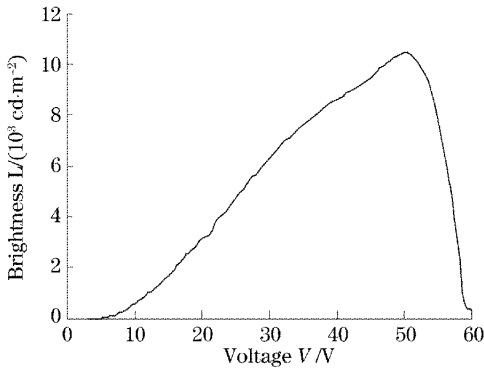


图 5 器件的亮度-电压特性曲线

Fig. 5 Brightness-voltage characteristics of the device

3.4 电致发光光谱

从电致发光光谱(如图 6)可以看出,驱动电压在 5~10~15~20V 变化时,器件电致发光光谱的

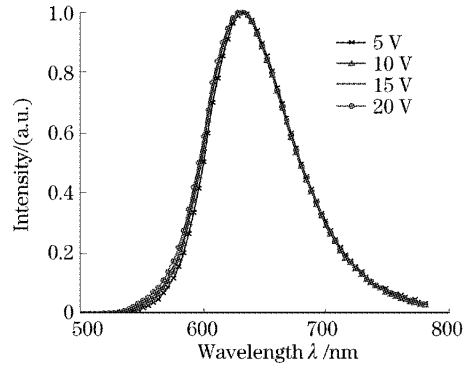


图 6 器件的电致发光光谱

Fig. 6 Electroluminescence spectrum of the device

特征发射峰从 638~636~634~632 nm 变化,光谱有较明显的蓝移现象。器件的色坐标值 $CIE_{x,y}$ 随驱动电压的变化,也有较显著的蓝移,从 $CIE_{x,y} = [0.6578, 0.3407]$ 变到 $CIE_{x,y} = [0.6465, 0.3526]$,见表 1 所示,其中 CIE_x 值有减小的趋势, CIE_y 有增加的趋势。

表 1 驱动电压与色坐标的关系

Table 1 Relationship between the driving voltage and the $CIE_{x,y}$

Driving voltage /V	5	7.5	10	12.5	15	17.5	20
CIE_x	0.6578	0.6557	0.6535	0.6516	0.6502	0.8483	0.6465
CIE_y	0.3407	0.3433	0.3457	0.3473	0.3489	0.3508	0.3526

3.5 器件的效率

用人眼来衡量一个发光器件的功能时,常常采用流明效率参量。流明效率 η_L ,也叫光视效能,是发射的光通量 L (单位为 lm)与输入的光功率 P_x 之比。流明效率由公式

$$\eta_L = L/P_x = \pi SB/IV = \pi B/JV, \quad (4)$$

计算得到,式中 S 为发光面积(m^2), B 为发光亮度($cd \cdot m^{-2}$), I 和 V 分别为测量亮度时所加的偏置电流和电压, J 为相应的电流密度($A \cdot m^{-2}$)。流明效率

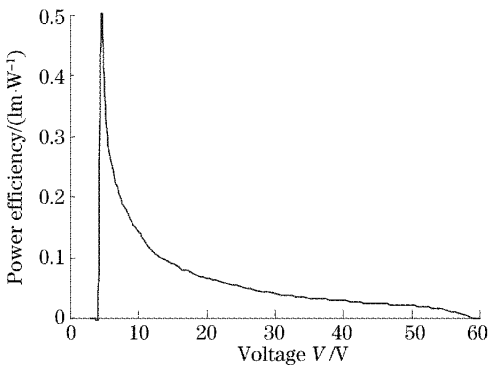


图 7 器件驱动电压与流明效率曲线

Fig. 7 Driving voltage and luminous efficiency of the device

的单位是 $lm \cdot W^{-1}$ 。

本实验中器件的发光面积为 $4.5 \text{ mm} \times 3.4 \text{ mm}$,其效率随着驱动电压的变化曲线如图 7 所示,从曲线中可得到,器件在较低的驱动电压 5 V 时获得最大流明效率 $\eta_{L,max} = 0.497 \text{ lm} \cdot W^{-1}$;随着驱动电压的增加,流明效率有降低的趋势。

4 结 论

实验中采用真空热蒸镀方法,制备了一种发光面积为 $4.5 \text{ mm} \times 3.4 \text{ mm}$ 的高亮度红色有机薄膜发光器件。通过对器件的电、光特性的研究可知,驱动在电压为 5~52 V 变化时,其亮度基本满足线性增加关系,在驱动电压为 52 V 时,器件获得最大亮度为 $10500 \text{ cd} \cdot m^{-2}$;驱动在电压为 52~60 V 变化时,亮度趋于饱和,并迅速衰减。器件采用多层结构,器件的稳定性、耐压性能相对于单层结构的器件优越。在较高的驱动电压下,器件能长时间稳定地工作。随着驱动电压的变化,其电致发光光谱有蓝移的现象,发射峰从 638 nm 变到 632 nm,同时器件的色坐标值 $CIE_{x,y}$ 随驱动电压的变化;器件的流明效率在驱动电压较低时($V = 5 \text{ V}$),达到最大值

$\eta_{L,max} = 0.497 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$, 随着驱动电压的增加, 流明效率有降低的趋势。

参 考 文 献

- 1 Tang C. W., Vanslyke S. A.. Organic electroluminescence diodes[J]. *Appl Phys. Lett.*, 1987, **51**: 913~915
- 2 Tang C. W., Vanslyke S. A., Chen C. H.. Electroluminescence of doped organic thin films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **65**(9): 3610~3616
- 3 Zhao Dongxu, Li Wenlian, Hong Ziruo *et al.*. Red electroluminescence europium polymer complex[J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(12): 199~202 (in Chinese)
赵东旭, 李文连, 洪自若等. 铕高分子配合物红色薄膜电致发光特性[J]. *光学学报*, 1999, **19**(12): 199~202
- 4 Kido J, Hayase H, Hongawa K *et al.*. Bright red light-emitting organic electroluminescent devices having an europium complex as an emitter[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(17): 2124~2126
- 5 Wu Zhefu, Zhang Xianmn, Sun Runguang *et al.*. Phosphorescent emission from organic electroluminescent device[J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(5): 600~604 (in Chinese)
吴哲夫, 章献民, 孙润光等. 有机电致发光器件的磷光发光研究[J]. *光学学报*, 2001, **21**(5): 600~604
- 6 Ma Fengying, Jin Changqing, Qin Li *et al.*. Double mode emitting from a novel organic microcavity diode[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(1): 75~78 (in Chinese)
马凤英, 金长清, 秦莉等. 一种新型有机电致微腔结构的双模发射[J]. *光学学报*, 2004, **24**(1): 75~78
- 7 Kido J, Kimura M, Nagai K. Multilayer white light-emitting organic electroluminescent device[J]. *Science*, 1995, **267**(5202): 1332~1334
- 8 Yewen Jiang, Haishu Tan, Jiangquan Yao. Alternating current organic light emitting diodes based on polymer heterojunction[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(4): 246~248
- 9 Zheng Xinyou, Zhu Wenqing, Wu You Zhi *et al.*. A white organic light emitting diode based on blue emitting material DPVBi[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(1): 70~74 (in Chinese)
郑新友, 朱文清, 吴有智等. 以蓝色发光材料 DPVBi 为基质的白色发光器件[J]. *光学学报*, 2004, **23**(1): 70~74
- 10 Gosuke Sakamoto *et al.*. Significant improvement of device durability in organic light-emitting diodes by doping both hole and emitter layer with rubrene molecules[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(6): 766~768
- 11 H. S. Woo, R. Czerw, S. Webster. Hole blocking in carbon nanotube-polymer composite organic base on ploy[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(9): 1393~1395
- 12 I-Min Chan, Tsung-Yi Hsu, Franklin C. Hong. Enhanced hole injections in organic light-emitting diodes by depositing nickel oxide on indium tin oxide anode[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(10): 1899~1901
- 13 Y. Q. Zhan, Z. H. Xiong, H. Z. Shi *et al.*. Sodium stearate, an effective amphiphilic molecule buffer material between organic and metal layers in organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(8): 1656~1658
- 14 M. Y. Chan, S. L. Lai, M. K. Fung *et al.*. Efficient CsF/Yb/Ag cathodes for organic light-emitting diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**(11): 1784~1786
- 15 Lei Gangtie, Duan Lian, Wang Liduo *et al.*. The progress of white organic light emitting diodes[J]. *Chin. J. Luminescence*, 2004, **25**(3): 221~230
- 16 Wu Zhaoxin, Wang Liduo, Qiu Yong. Optical interference effects by metal cathode in organic light-emitting diodes [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2004, **21**(7): 1370~1373