

文章编号: 0253-2239(2008)10-2002-04

# 基于迭层结构的高效红色有机电致发光器件

辛 琦<sup>1,2</sup> 李文连<sup>2</sup> 李天乐<sup>2</sup> 苏文明<sup>2</sup> 孙小燕<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 福州大学物理与信息工程学院, 福建 福州 350002  
<sup>2</sup> 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033)

**摘要** 为了提高红色有机电致发光器件的亮度和效率, 引入  $\text{AlQ}_3:\text{Mg}/\text{WO}_3$  作连接层制备了红色迭层有机电致发光器件。通过调节  $\text{WO}_3$  的厚度得到了最佳器件, 其效率和亮度达到了普通器件的三倍和四倍。利用铕配合物  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3 \text{ bath}]$  和小分子染料器件(DCJTI)单元进行组合制备迭层器件, 结构为  $\text{ITO}/\text{TPD}/\text{DCJTI}:\text{CBP}/\text{BCP}/\text{AlQ}_3/\text{AlQ}_3:\text{Mg}/\text{WO}_3/\text{TPD}/\text{Eu}(\text{DBM})_3 \text{ bath}:\text{TPD}/\text{Eu}(\text{DBM})_3 \text{ bath}/\text{LiF}/\text{Al}$ , 器件的最大亮度达  $8609 \text{ cd}/\text{m}^2$ , 最大效率达  $10.2 \text{ cd}/\text{A}$ 。

**关键词** 光学器件; 有机电致发光器件; 迭层结构; 连接层; 红光

中图分类号 TN383 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20082810.2002

## Highly Efficient Red Organic Light Emitting Diodes Based on Tandem Structure

Xin Qi<sup>1,2</sup> Li Wenlian<sup>2</sup> Li Tianle<sup>2</sup> Su Wenming<sup>2</sup> Sun Xiaoyan<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350002, China  
<sup>2</sup> Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130033, China)

**Abstract** In order to improve brightness and efficiency of red organic light emitting devices (OLEDs), highly efficient red tandem OLEDs have been fabricated by using  $\text{AlQ}_3:\text{Mg}/\text{WO}_3$  as interconnecting layer. The optimal device whose efficiency and luminance reach three times efficiency and four time of that of a conventional single-unit device respectively, is obtained by controlling  $\text{WO}_3$  thickness. The device is fabricated by  $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \text{ bath}$  and DCJTI units, with a structure of  $\text{ITO}/\text{TPD}/\text{DCJTI}:\text{CBP}/\text{BCP}/\text{AlQ}_3/\text{AlQ}_3:\text{Mg}/\text{WO}_3/\text{TPD}/\text{Eu}(\text{DBM})_3 \text{ bath}:\text{TPD}/\text{Eu}(\text{DBM})_3 \text{ bath}/\text{LiF}/\text{Al}$  and the maximum luminance of  $8609 \text{ cd}/\text{m}^2$  and the maximum efficiency of  $10.2 \text{ cd}/\text{A}$  are achieved.

**Key words** optical device; organic light-emitting device (OLED); tandem structure; interconnecting layer; red light

## 1 引 言

自从 1987 年 C. W. Tang 等<sup>[1]</sup>报道了多层有机电致发光器件(OLED)以来<sup>[1]</sup>, OLED 及其相关特性研究已成为热门研究领域<sup>[2~9]</sup>, 其中绿色 OLED 在效率、亮度和寿命等性能指标上早已达到了实际应用的需要, 而红色 OLED 在亮度和效率上急需进一步提高。常用于红色 OLED 的发光材料

包括红色荧光小分子染料、红色磷光材料和稀土铕配合物, 它们各有优缺点: 荧光小分子染料亮度高, 效率稳定, 但总体效率不高; 磷光材料效率高, 但在大电流密度下, 效率衰减严重<sup>[10]</sup>; 铕配合物具有窄带发射的特点, 有可能应用于三基色全彩显示, 但亮度不高<sup>[11]</sup>。L. S. Liao 等<sup>[12,13]</sup>发现利用迭层结构制得的器件在亮度和效率上都有大幅度的提高, 并

收稿日期: 2008-01-18; 收到修改稿日期: 2008-05-15

基金项目: 国家自然科学基金(90201012)和福建省科技三项项目(2007F50101)资助课题。

作者简介: 辛 琦(1978-), 女, 博士研究生, 讲师, 主要从事有机电致发光器件方面的研究。E-mail: yaojm@fzu.edu.cn

导师简介: 李文连(1942-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事有机电致发光器件方面的研究。

E-mail: wllioel@yahoo.com.cn

把它用于制作绿光和白光器件。本文用迭层结构制作了红光器件,把红色荧光小分子染料和铕配合物结合在一起,得到了亮度和效率等各方面性能均十分出色的 OLED。

## 2 实 验

铕-二苯甲酰甲烷-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉配合物 [Eu(dibenzoylmethane)<sub>3</sub> 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, Eu(DBM)<sub>3</sub>bath] 是由本实验室合成的,其他材料则是直接购买的。器件的制作方法为:在真空度约为  $4 \times 10^{-4}$  Pa 的真空腔内,往经过预处理洁净的 ITO(100/sq)玻璃上依次热蒸发各有机层和金属电极。发光层和连接层是采用双源共蒸法制成,器件的发光面积为  $2.5 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 。电致发光(EL)光谱由 Hitach-4000 荧光光谱议测得,亮度-电流-电压特性由北京师范大学研制的电致发光综合测试系统测得。

## 3 结果与分析

### 3.1 DCJTI 迭层器件

4-二氰亚甲基-2-异丙基-6-(1,1,7,7-四甲基久咯呢定基 9 烯基)-4H 吡喃[4-(dicyanomethylene)-2-isopropyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran, DCJTI] 是一种常见的红光小分子染料,它的发光峰位、发光亮度与其掺杂浓度有很大的关系,随着浓度的增加其发光峰位出现红移,与此同时,发光亮度显著下降。首先,制备了 DCJTI 的普通器件,因为 DCJTI 的发光峰位受其掺杂浓度影响,调节掺杂浓度使其发光峰位于  $620 \text{ nm}$  附近,这样既能得到色坐标比较好的红光,又能避免发光亮度过低。当掺杂质量浓度为 2% 时,器件的发光峰位正好处于  $620 \text{ nm}$  附近。DCJTI 普通器件结构为:ITO/TPD (50 nm)/DCJTI:CBP (2%, 30 nm)/BCP (20 nm)/Alq<sub>3</sub> (25 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)。

用连接层 Alq<sub>3</sub>:Mg/WO<sub>3</sub> 把两个独立的 DCJTI 发光单元串联起来制作迭层器件。连接层对迭层器件至关重要,它会对器件性能的好坏起决定性的作用,所以先对连接层中 WO<sub>3</sub> 的厚度进行优化。制作了 WO<sub>3</sub> 厚度分别为 1 nm、2 nm、3 nm 和 4 nm 的迭层器件,它们的电流效率-电流密度曲线,如图 1 所示。可见,WO<sub>3</sub> 厚度过厚或过薄都会对器件性能产生不好的影响,当 WO<sub>3</sub> 厚度为 2 nm 时,器件性能最佳。最佳 DCJTI 迭层器件结构为:ITO/TPD (50 nm)/DCJTI:CBP (2%, 30 nm) /BCP (20 nm)/

Alq<sub>3</sub> (15 nm)/Alq<sub>3</sub>:Mg (1:1, 10 nm)/WO<sub>3</sub> (2 nm)/TPD (50 nm)/DCJTI:CBP (2%, 30 nm)/BCP (20 nm)/Alq<sub>3</sub> (25 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)。

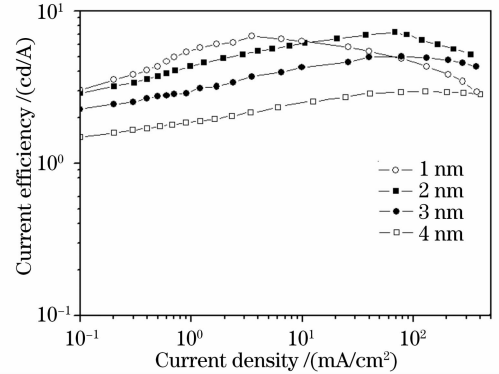


图 1 不同 WO<sub>3</sub> 厚度的迭层器件的电流效率-电流密度曲线  
Fig. 1 Current efficiency-current density curve for the tandem devices with different WO<sub>3</sub> thickness

表 1 给出的是 DCJTI 普通器件和迭层器件的各项性能对比,可见,与普通器件相比,迭层器件的亮度和效率均有了大幅度的提高,其最大亮度达到普通器件的四倍以上,最大效率也达到普通器件的三倍。而且效率对电流密度表现出了更高的稳定性,随着电流密度的增大,效率并没有发生明显的下降。此外,迭层器件厚度增大,不可避免地带来启亮电压的升高,但其启亮电压却仍低于普通器件的两倍。

表 1 DCJTI 的普通器件及迭层器件各项性能比较  
Table 1 Performance comparison of the DCJTI normal device and the DCITIT tandem device

Device	Normal	Tandem
Turn-on voltage / V	6	10.5
Maximum luminance / (cd/m <sup>2</sup> )	4128	17048
Maximum efficiency / (cd/A)	2.4	7.3
Efficiency (100 mA/cm <sup>2</sup> ) / (cd/A)	1.3	6.5

DCJTI 迭层器件的亮度和效率均大于普通器件的两倍,启亮电压则低于普通器件的两倍,说明迭层器件不仅仅是两个普通器件的简单叠加,中间的连接层 Alq<sub>3</sub>:Mg/WO<sub>3</sub> 对器件性能有显著的提高。和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与 NPB 接触时会产生电荷转移复合物 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>-</sup>/NPB<sup>+</sup>) 一样,WO<sub>3</sub> 也会和与其相邻的 TPD 产生 (WO<sub>3</sub><sup>-</sup>/TPD<sup>+</sup>)。电子和空穴将分别落于 WO<sub>3</sub> 与 TPD 上,然后在外加电场的作用下,分别注入到相邻的两个发光单元中。也就是 WO<sub>3</sub> 与 TPD 之间的接触界面能使载流子通过它注入到下一个发光单元中,对迭层器件的性能提高至关重要。此外, J. Kido 等<sup>[14]</sup> 已证明掺有碱金属或碱土金属的有机层是有效

的电子注入层, G. Parthasarathy 等<sup>[15]</sup>发现在 Mg 和 Alq<sub>3</sub> 之间会发生强的化学相互作用, 产生新的离化态, 从而降低电子的注入势垒, 提高器件的性能。

### 3.2 (DCJTI + Eu(DBM)<sub>3</sub>bath) 迭层器件

DCJTI 迭层器件虽然亮度很高, 但由于其本身效率低, 所以尽管它的效率是普通器件的三倍, 达到了 7.4 cd/A, 但与绿光器件相比, 效率还是偏低。因此, 把 DCJTI 与 Eu(DBM)<sub>3</sub>bath(亮度偏低, 但效率较高) 结合起来, 制作了迭层器件, 器件结构为 ITO/TPD (50 nm)/DCJTI:CBP (2%, 30 nm)/BCP (20 nm)/Alq<sub>3</sub> (15 nm)/Alq<sub>3</sub>:Mg (1:1, 10 nm)/WO<sub>3</sub> (2 nm)/TPD (50 nm)/Eu(DBM)<sub>3</sub>bath:TPD (2:1, 25 nm)/Eu(DBM)<sub>3</sub>bath (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)。

把 (Eu(DBM)<sub>3</sub>bath + DCJTI) 迭层器件和 Eu(DBM)<sub>3</sub>bath 以及 DCJTI 的普通器件进行性能对比, Eu(DBM)<sub>3</sub>bath 普通器件的结构为: ITO/TPD (50 nm)/Eu(DBM)<sub>3</sub>bath:TPD (2:1, 25 nm)/Eu(DBM)<sub>3</sub>bath (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)。比较结果列于表 2。从表 2 可见, 迭层器件的最大亮度高达 8609 cd/m<sup>2</sup>, 最大效率为 10.2 cd/A, 其亮度和效率均大于两个普通器件之和, 启亮电压则小

于两者之和。因此该迭层器件能同时兼顾到高亮度和高效率, 是一个非常理想的器件。

表 2 DCJTI 普通器件、Eu(DBM)<sub>3</sub>bath 普通器件和迭层器件各项性能对比

Table 2 Performance comparison of the DCJTI, Eu(DBM)<sub>3</sub>bath normal device and the tandem device

Device	Normal (DCJTI)	Normal (Eu)	Tandem
Turn-on voltage /V	6	5	9.5
Maximum luminance / (cd/m <sup>2</sup> )	4128	903	8609
Maximum efficiency / (cd/A)	2.4	5.5	10.2
Efficiency (100 mA/cm <sup>2</sup> ) / (cd/A)	1.3	0.8	4.8

图 2 给出了 (Eu(DBM)<sub>3</sub>bath + DCJTI) 迭层器件的亮度-电压-电流密度 (L-V-I) 曲线, 以及它的电致发光光谱。可见, 器件的电致发光发射峰实际上是由一个宽峰和一个尖峰重叠在一起形成的, 宽峰对应于 DCJTI 的 520 nm 附近的宽带发射, 尖峰则来自于 Eu(DBM)<sub>3</sub>bath 中 Eu<sup>3+</sup> 的 612 nm 处 <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> 特征窄带发射。器件的发光颜色正好位于红区, 亮度为 100 cd/m<sup>2</sup> 和 1000 cd/m<sup>2</sup> 时器件的 CIE 色坐标分别为 (0.66, 0.33) 和 (0.65, 0.33)。

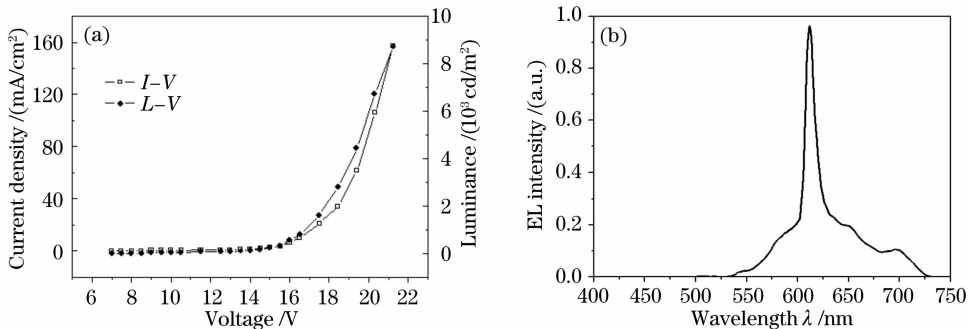


图 2 [Eu(DBM)<sub>3</sub>bath+DCJTI] 迭层器件的亮度-电压-电流曲线 (a) 和电致发光光谱 (b)

Fig. 2 Luminance-voltage-current characteristics (a) and electroluminescence spectrum (b) of [Eu(DBM)<sub>3</sub>bath+DCJTI] tandem device

## 4 结 论

用 Alq<sub>3</sub>:Mg/WO<sub>3</sub> 作连接层制备了 DCJTI 迭层器件, 并通过调节 WO<sub>3</sub> 的厚度得到了最佳器件, 其效率和亮度分别达到了普通器件的三和四倍, 说明该连接层对器件性能有明显的提高作用。把 DCJTI 和 Eu(DBM)<sub>3</sub>bath 组合在一起, 制成了亮度和效率都非常出色的迭层器件, 最大亮度为 8609 cd/m<sup>2</sup>, 最大效率为 10.2 cd/A。

## 参 考 文 献

- 1 C. W. Tang, S. A. Vanslyke. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12): 913~915
  - 2 P. E. Burrows, S. R. Forrest, T. X. Zhou *et al.*. Operating lifetime of phosphorescent organic light emitting devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(18): 2493~2495
  - 3 Lou Shuangling, Yu Junsheng, Li Weizhi *et al.*. Organic light-emitting devices based on novel hole transport layer [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(8): 1455~1459
- 娄双玲, 于军胜, 黎威志 等. 基于新型空穴传输材料的有机电致发光器件的研究 [J]. *光学学报*, 2007, **27**(8): 1455~1459

- 4 Zhong Jian, Cheng Jianbo, Chen Wenbin *et al.*. Study on optoelectronic performance of highly bright red doping organic light emitting devices[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(9): 1392~1396  
钟建, 成建波, 陈文彬等. 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[J]. *光学学报*, 2006, **26**(9): 1392~1396
- 5 Zhang Xiaobo, Wei Fuxiang, Liu Xiang *et al.*. Color-coordinate shift in white organic electroluminescent device based on CBP:BCz VB: Btp<sub>2</sub>Ir(acac) under large driving currents[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(3): 487~493  
张晓波, 委福祥, 刘向等. 基于CBP:BCzVB:Btp<sub>2</sub>Ir(acac)体系的白色有机电致发光器件色度飘移研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(3): 487~493
- 6 Zhou Ying, Geng Yongyou, Gu Donghong. Structure and optical property changes of heat induced NiO<sub>x</sub> thin films[J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(1): 123~128  
周莹, 耿永友, 顾冬红. 热致NiO<sub>x</sub>薄膜的结构和光学性质变化[J]. *中国激光*, 2007, **34**(1): 123~128
- 7 Gu Shaoxuan, Hu Haiping, Guo Haitao. Second-order optical nonlinearity of electrical poling in GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CdS chalcogenide glass [J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(5): 687~692  
顾少轩, 胡海平, 郭海涛. GeS<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CdS 硫系玻璃的电致二阶非线性光学效应[J]. *中国激光*, 2006, **33**(5): 687~692
- 8 Li Haiyuan, Tang Yongxing. Study on stability of porous silica antireflective coatings prepared by sol-gel processing dash with organic silica[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(1): 116~119  
李海元, 唐永兴. 掺入有机硅提高溶胶-凝胶二氧化硅减反膜的稳定性研究[J]. *中国激光*, 2006, **33**(1): 116~119
- 9 Qiu Fengxian, Xu Hongliang, Yang Dongya. Synthesis and research of photochromism based on side-polyimide containing azobenzene group[J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(4): 525~529  
邱凤仙, 徐红良, 杨冬亚. 含偶氮苯侧链型聚酰亚胺的合成及光致变色性能[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4): 525~529
- 10 R. C. Kwong, S. Sibley, T. Dubovoy *et al.*. Efficient, saturated red organic light emitting devices based on phosphorescent platinum (II) porphyrins[J]. *Chem. Mater.*, 1999, **11**: 3709~3713
- 11 C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest. Electroluminescence mechanism in organic light emitting devices employing a europium chelate doped in a wide energy gap bipolar conducting host[J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**(11): 8049~8055
- 12 L. S. Liao, K. P. Klubek, C. W. Tang. High-efficiency tandem organic light-emitting diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **84**(2): 167~169
- 13 C. C. Chang, J. F. Chen, S. W. Hwang *et al.*. Highly efficient white organic electroluminescent devices based on tandem architecture [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(25): 253501-1~3
- 14 J. Kido, T. Matsumoto. Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(20): 2866~2868
- 15 G. Parthasarathy, C. Shen, A. Kahn *et al.*. Lithium doping of semiconducting organic charge transport materials [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(9): 4986~4992