

# 荧光亚单层结合磷光掺杂层制备白色有机发光器件

杨惠山

(泉州师范学院物理与信息工程学院, 福建 泉州 362000)

**摘要** 以 4,4'-二(2,2)-二苯乙烯基-1,1 联苯(DPVBi)为蓝光发光层,将荧光材料 2-(4-二苯基)-5-(4-叔丁)(DCM2)以亚单层的方式插入 DPVBi 后作为红光发光层,将绿光三(2-苯基吡啶)铱磷光染料掺入到母体 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl(CBP)中作为绿光发光层,制备了一种荧光与磷光相结合的白色有机电致发光器件(WOLED)。器件结构为 ITO/NPB(40 nm)/DPVBi(8 nm)/DCM2(*d*)/CBP:Ir(ppy)<sub>3</sub> 8% (15 nm)/4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(BPhen)(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm),通过改变亚单层的厚度,得到了高效率的 WOLED,当亚单层厚度为 0.05 nm 时,器件的最大电流效率可达 7.60 cd/A,当电压为 13 V 时亮度达 15420 cd/m<sup>2</sup>,当电压从 4 V 变化到 12 V 时,色坐标从(0.34,0.44)变化到(0.27,0.33)。为了进一步提高器件的性能,在红光和绿光发光层间加入激子阻挡层 BPhen,当其厚度为 5 nm 时,电流效率达到 10.56 cd/A,亮度在电压为 13 V 时达到 25960 cd/m<sup>2</sup>,当电压从 4 V 变化到 12 V 时,色坐标从(0.34,0.44)变化到(0.28,0.36),处于白光区。结果表明,加入激子阻挡层 BPhen 后,器件的光谱和色坐标仍相对稳定,器件性能得到提高,获得了色稳定性较好的白光器件。

**关键词** 光学器件;白色有机发光器件;亮度;效率;亚单层

**中图分类号** TN873.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201333.0323005

## Fabrications of White Organic Light-Emitting Device Based on Fluorescent Sub-Monolayer Combine with Phosphorescent Doping Layer

Yang Huishan

(College of Physics and Information Engineering, Quanzhou Normal University,  
Quanzhou, Fujian 362000, China)

**Abstract** White organic light-emitting device (WOLED) based on fluorescent sub-monolayer combining with phosphorescent doping layer is fabricated, in which fluorescent material 4,4'-bis(2,2'-diphenyl vinyl)-1,1'-biphenyl (DPVBi) acts as blue emitter layer, sub-monolayer [2-methyl-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzo[*ij*]quinolizin-9-yl)ethenyl]-4H-pyran-4-ylidene] propane-dinitrile (DCM2) inserted in the blue emitter layer acts as red emitter layer, fac tris(2-phenylpyridine) iridium [Ir(ppy)<sub>3</sub>] doped into 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl(CBP) host acts as green emitter layer, respectively. The structure of device is ITO / NPB(40 nm)/DPVBi(8 nm)/DCM2(*d*)/CBP:Ir(ppy)<sub>3</sub> 8% (15 nm)/4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BPhen)(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm). The device performance is controlled by varying the thickness of DCM2. The maximum current efficiency and maximum luminance of the device with the DCM2 thickness of 0.05 nm DCM2 are 7.60 cd/A, 15 420 cd/m<sup>2</sup>, respectively. The commission international eclairage (CIE) color coordinates of the device vary from (0.34, 0.44) at 4 V to (0.27, 0.33) at 12 V. In order to further improve the performance of WOLED, the BPhen is used as exciton block-layer to the WOLED, the maximum current efficiency and maximum luminance of the device with BPhen thickness of 5 nm are 10.56 cd/A at 4 V, 25960 cd/m<sup>2</sup> at 13 V, respectively. The CIE color coordinates of the device vary from (0.34, 0.44) at 4 V to (0.28, 0.36) at 12 V that are general within the white region. The results show that, compared with that of without exciton block-layer, the devices employing exciton block-layer yield higher device performance as well as comparatively stable electroluminescence spectra and CIE color coordinates results stable white emission.

**收稿日期**: 2012-10-19; **收到修改稿日期**: 2012-11-28

**基金项目**: 福建省自然科学基金(2011J01359)、福建省教育厅 JK 类科研项目(JK2011043)和泉州市科技局基金(2011G16)资助课题。

**作者简介**: 杨惠山(1964—),男,博士,教授,主要从事有机发光方面的研究。E-mail: yanghuishan1697@163.com

**Key words** optical devices; white organic light-emitting device; luminance; efficiency; sub-monolayer

**OCIS codes** 230.2090; 250.2080; 310.6845

## 1 引 言

有机电发光器件因其具有亮度高、驱动电压低和颜色丰富等优点而得到了广泛的应用。过去二十几年中,文献报道了许多白色有机电发光器件(WOLED)<sup>[1~7]</sup>,这些器件在效率、亮度和光谱稳定性等方面均取得了很大的进展。然而,由于上述方法均采用了荧光发光材料,而在荧光材料中只有25%的激子(单线态)能够参与发光<sup>[8]</sup>,从而使整个器件的效率受到了很大的限制。为了突破这一限制,通过引入单线态和三线态均参与发光的磷光材料,使得WOLED的效率得到了极大的提高<sup>[9~11]</sup>。同时,由于有机分子的磷光现象在室温下非常罕见且磷光材料价格昂贵,部分使用相对普遍的荧光材料就成了一个选择,其可行性已被文献<sup>[12]</sup>所报道。

大多数白光器件都是结合多种颜色的发光来覆盖整个可见光谱的。目前报道的各种制备白光电发光器件的方法都存在不足,有的效率和亮度偏低,有的色度不够纯正,有的制备工艺过于复杂。本课题组采用掺杂和非掺杂方法制备一种WOLED,以4,4'-二(2,2)-二苯乙炔基-1,1联苯(DPVBi)为蓝光发光层,将荧光材料2-(4-二苯基)-5-(4-叔丁)

(DCM2)以亚单层的方式插入DPVBi后作为红光发光层,并将绿光磷光染料三(2-苯基吡啶)铱掺入到母体4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl(CBP)作为绿光发光层,通过改变亚单层的厚度,得到了高效率的WOLED。由于亚单层厚度小于分子大小,所以这里说的亚单层并非是一“层”均匀分布的分子,而是一些分立的“岛”。由于在蒸发过程中采用膜厚仪来监测材料的生长过程,因此,为了方便,仍然用“膜”来称呼这些“岛”。此时,膜厚仪所监测到的值为染料的平均厚度,实际上,它所描述的主要是染料岛的密度。

## 2 实 验

图1为实验中所用有机材料的化学结构和器件的示意图。N,N'-di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine(NPB)作为空穴传输层,DPVBi作为蓝光发光层,绿光磷光染料Ir(ppy)<sub>3</sub>掺杂到母体材料CBP中,红色荧光材料DCM2以亚单层的形式插入DPVBi后,4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(BPhen)作为电子传输层,LiF/Al作为阴极。器件的

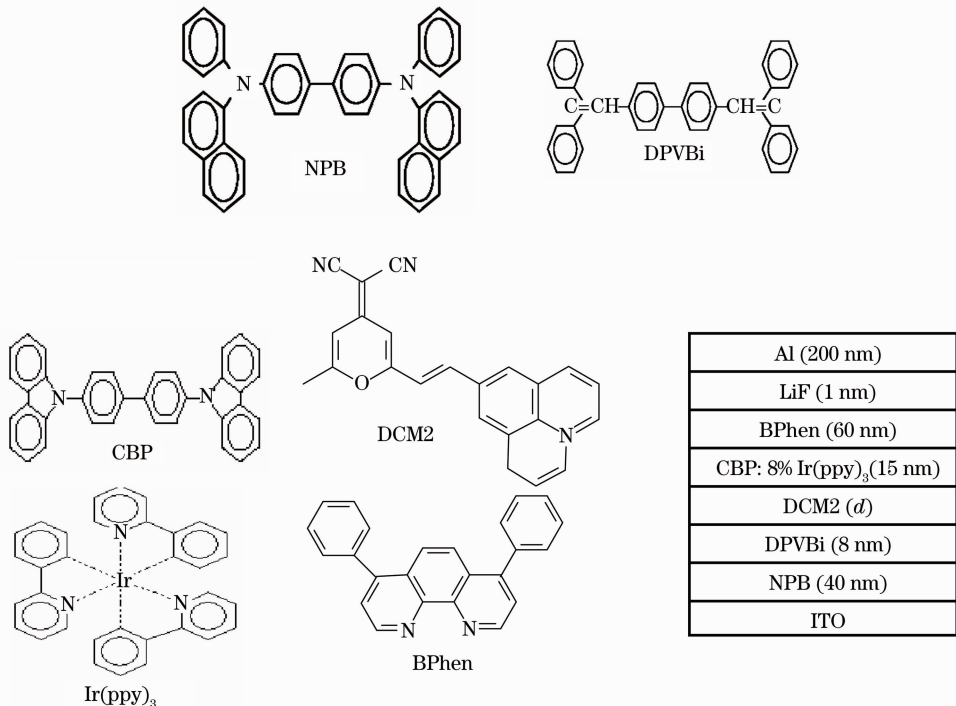


图1 实验中所用有机材料的化学结构和器件的示意图

Fig.1 Schematic diagram of chemical structure of organic materials and device in experiment

结构为 ITO / NPB(40 nm) / DPVBi (8 nm) / DCM2 ( $d$ ) / CBP:Ir(ppy)<sub>3</sub> 8% (15 nm) / BPhen(60 nm) / LiF (1 nm) / Al (200 nm), 其中  $d$  分别取 0.025、0.050、0.075、0.100 nm 时, 器件分别称为 A、B、C 和 D。

实验中将氧化铟锡 (ITO) 玻璃衬底用甲苯、丙酮、乙醇、去离子水反复擦洗, 再经过超声清洗等程序后放入 LN-162SA 型多源有机气相沉积系统中。所用的材料分别放入不同的蒸发源 (石英坩埚) 中, 每个蒸发源的温度可以单独控制。按设计的结构分别生长不同有机材料层和 LiF 缓冲层, 在生长过程中系统的真空度维持在  $10^{-4}$  Pa 左右, 在  $10^{-3}$  Pa 的真空度下蒸发 200 nm 厚的 Al 作为阴极。材料生长的厚度和生长速率由塞恩斯科技产的 Si-TM216A 型石英晶体膜厚检测仪控制, 通常材料的生长速率控制在  $1\sim 2$  Å/s ( $1\text{ Å} = 10^{-10}$  m), 亚单层的速率控制在  $1\sim 3$  Å/min。器件的电致发光 (EL) 光谱和色坐标由 PR655 型亮度、光谱测试仪测量, 亮度-电流-电压特性在光谱测量的同时由 Keithley 2400 型程

控电流、电压源记录。所有的测试均在室温大气中进行。

### 3 结果与分析

图 2 为驱动电压  $U$  分别为 5、7、9 V 时器件的归一化电致发光光谱, 从光谱中可以观察到电压为 5 V 时器件 A~D 的峰值分别为 456 nm、508 nm 和 [(A)540, (B)540, (C)580, (D)584 nm] 的三个发射峰, 电压为 7 V 时器件 A~D 的峰值分别为 456 nm、508 nm 和 [(A)540, (B)540, (C)576, (D)576 nm] 的三个发射峰, 电压为 9 V 时器件 A~D 的峰值分别为 448 nm、508 nm 和 [(A)540, (B)540, (C)568, (D)572 nm] 的三个发射峰, 分别来自 DPVBi, Ir(ppy)<sub>3</sub> 和 DCM2 的发射。随着 DCM2 厚度的增加, 载流子被 DCM2 捕获的数量增加, DPVBi 激子数量减少, 蓝光相对减弱, 黄光发射峰红移。

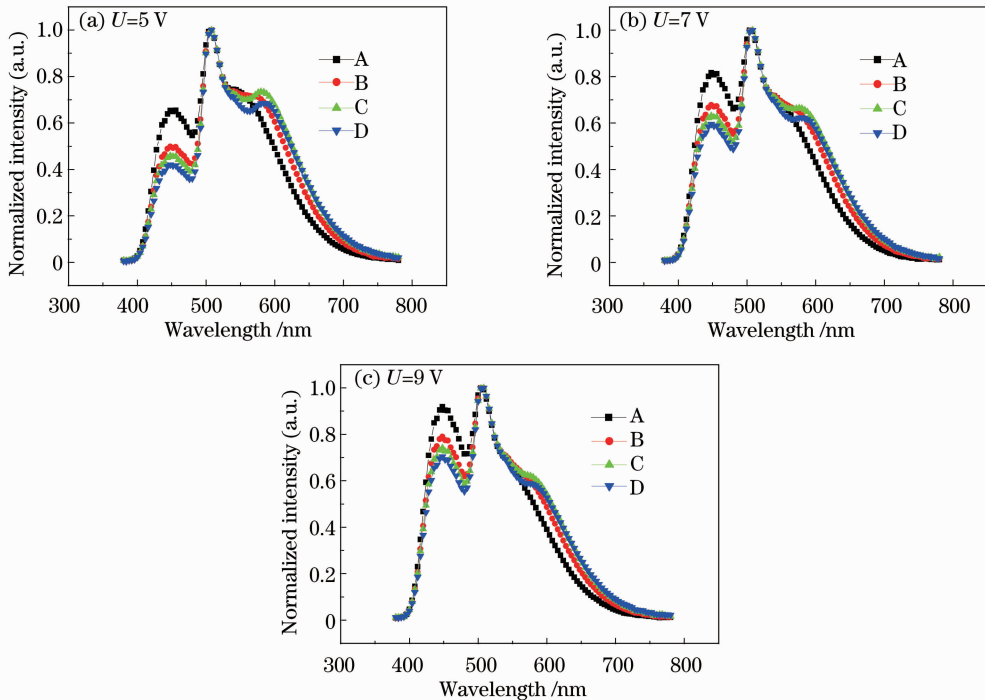


图 2 驱动电压为(a) 5、(b) 7、(c) 9 V 时有机发光器件的电致发光光谱

Fig. 2 Electroluminescence spectra of the OLED with  $U$  of (a) 5, (b) 7, (c) 9 V

从器件的光谱来看, 亚单层厚度从 0.025 nm 变到 0.1 nm, 亚单层厚度变化达到 400%, 器件 A~D 的光谱变化不大, 4 个器件都包含了红、绿、蓝光的发射, 白光器件的光谱仍相对稳定。由于蓝光发射较弱, 因而应该都是黄白光器件。

图 3 为器件的电致发光光谱随电压的变化特性

曲线, 随着电压从 5 V 增加到 11 V, 激子在蓝光层增多, 在亚单层 DCM2 减少, 因而蓝光相对于红光的比例有增强的趋势; 进一步增加电压, 蓝光反而减弱, 这是由更多的激子聚集在掺杂层造成的。

相应器件光谱的变化直接导致器件色坐标的变化, 图 4 为器件 A~D 的色坐标随电压的变化, 器件

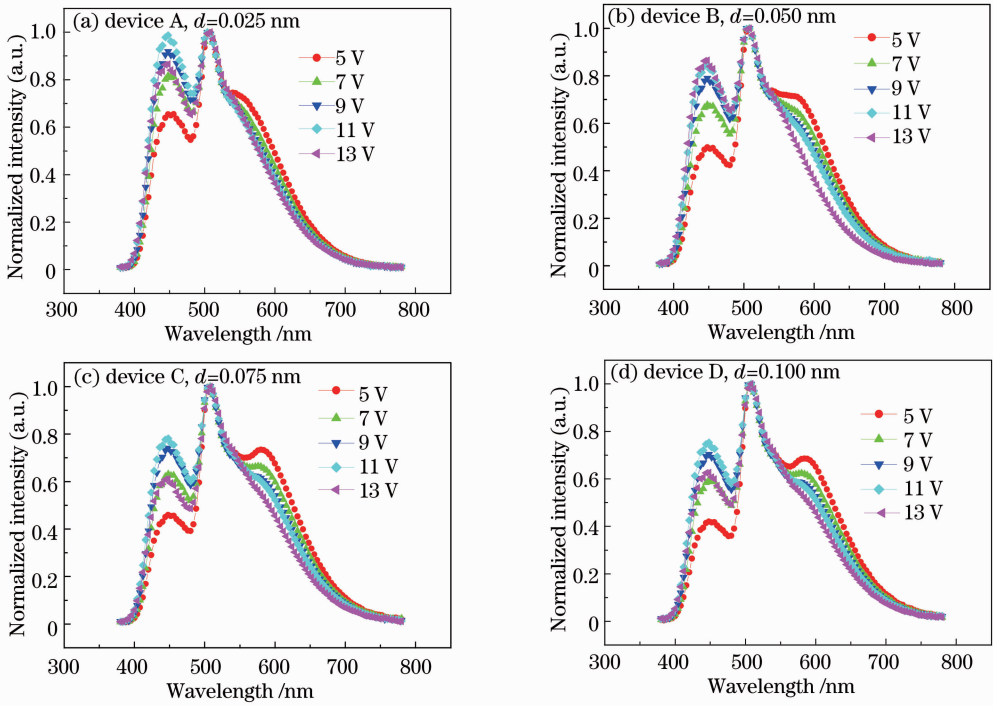


图 3 不同电压下有机发光器件的电致发光光谱

Fig. 3 Electroluminescence spectra of the OLED with difference voltages

的色坐标从 4 V 时的 (0.31, 0.41)、(0.34, 0.44)、(0.36, 0.45) 和 (0.36, 0.45) 变化到 8 V 时的 (0.26, 0.33)、(0.29, 0.36)、(0.30, 0.36) 和 (0.30, 0.36) 以及 12 V 时的 (0.25, 0.30)、(0.27, 0.33)、(0.28, 0.34) 和 (0.28, 0.34)。从色坐标上来看,这 4 个器件都在黄白区域内。

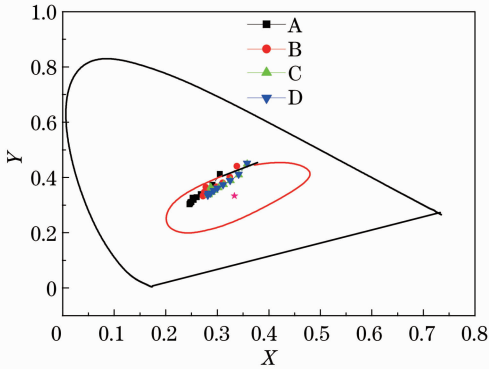


图 4 不同电压下器件 A~D 的色坐标

Fig. 4 CIE color coordinates of devices A~D with different voltage

图 5 和图 6 为器件的电流-电压,亮度-电压特性曲线,器件的开启电压大约为 3 V,器件 A~D 在驱动电压为 13 V 时亮度分别为 17390、15420、19560、17730  $\text{cd}/\text{m}^2$ ,在驱动电压为 5 V 时器件 A~D 的亮度分别为 143.4、123.3、141.5、147.5  $\text{cd}/\text{m}^2$ 。

图 7 和图 8 分别为器件的电流效率-电压和功

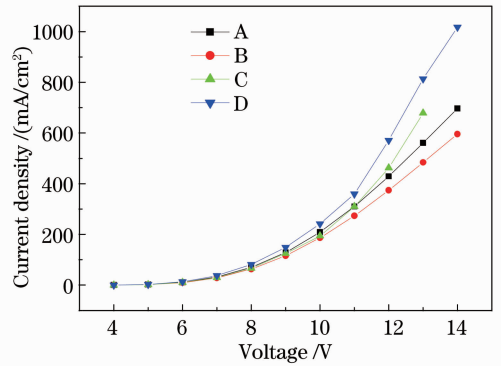


图 5 器件的电流-电压特性曲线

Fig. 5 Current density-voltage characteristic curves of the device

率效率-电压特性曲线,器件 A~D 的电流效率最大值分别为 7.12  $\text{cd}/\text{A}$  (5V)、7.60  $\text{cd}/\text{A}$  (4V)、7.28  $\text{cd}/\text{A}$  (5V) 和 7.30  $\text{cd}/\text{A}$  (4V)。对于白光器件,不仅要有来自于各种单色光的发射谱,而且从提高效率的角度看,亚单层厚度太大会引起浓度猝灭,降低器件的效率,因而亚单层的厚度适当,可以得到效率较高的器件。在所设计的器件中,当 DCM2 为 0.05 nm 时,具有较高的效率。

由于 DCM2 的三线态能级低于 Irppy,这将导致 Irppy 中的三线态激子通过 Dexter 能量传递到不能发光的 DCM2 三线态,从而降低器件效率。为了进一步提高器件的效率,选择在器件 B 的基础

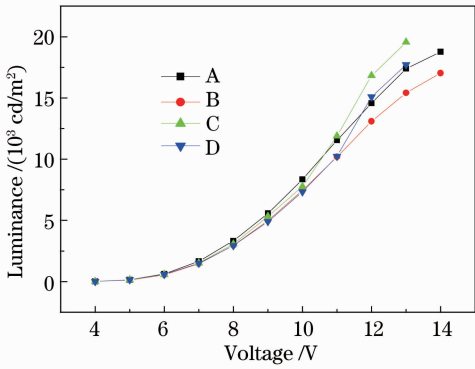


图 6 器件的亮度-电压特性曲线

Fig. 6 Luminance-voltage characteristic curves of the devices

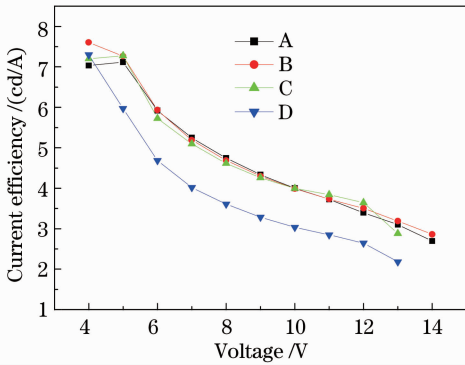


图 7 器件的电流效率-电压曲线

Fig. 7 Current efficiency-voltage characteristic curves of the devices

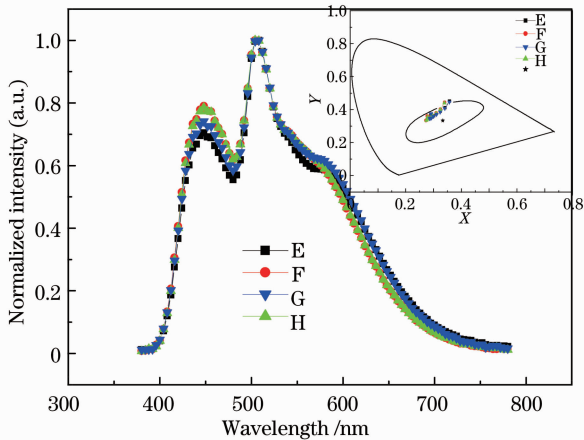


图 8 器件驱动电压为 7 V 时的电致发光光谱和不同电压下的色坐标

Fig. 8 Electroluminescence spectra of the devices at 7 V and CIE color coordinates of devices E~H with different voltage

上,在红光和绿光发光层之间插入激子阻挡层 BPhen,其厚度为 3、5、8、10 nm 时,分别称为器件 E、F、G 和 H。其光谱图和色坐标如图 8 所示,亮

度-电压和电流密度-电压变化关系及效率-电压关系如图 9 所示。从图 8 和图 9 可看出,加入器件激子阻挡层 BPhen 后,器件的光谱和色坐标仍相对稳定,不同厚度激子阻挡层影响了器件的电流密度、亮度和效率,器件的优化结果是当阻挡层 BPhen 为 5 nm,电流效率达到 10.56 cd/A,亮度在 13 V 时达到 25960 cd/m<sup>2</sup>。当电压从 4 V 变化到 12 V 时,色坐标从(0.34, 0.44)变化到(0.28, 0.36)。

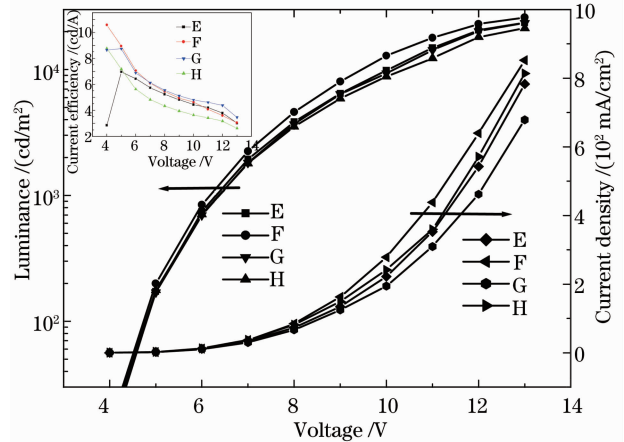


图 9 器件的亮度-电压,电流密度-电压和电流效率-电压曲线

Fig. 9 Luminance-voltage, current density-voltage and current efficiency-voltage characteristics of the devices

## 4 结 论

制备一种 WOLED,以 DPVBi 为蓝光发光层,将荧光材料 DCM2 以亚单层的方式插入 DPVBi 后作为红光发光层,将绿光 [Ir(ppy)<sub>3</sub>] 磷光染料掺入到母体 CBP 中作为绿光发光层,通过改变亚单层的厚度,得到了高效率的 WOLED,此器件的最大电流效率可达 7.60 cd/A。当电压为 13 V 时亮度达 15420 cd/m<sup>2</sup>,当电压从 4 V 变化到 12 V 时,色坐标从(0.34, 0.44)变化到(0.27, 0.33),处于白光区。加入器件激子阻挡层 BPhen 后,器件的光谱和色坐标仍相对稳定,当 BPhen 厚度为 5 nm 时,电流效率达到 10.56 cd/A,亮度在电压为 13 V 时达到 25960 cd/m<sup>2</sup>。当电压从 4 V 变化到 12 V 时,色坐标从(0.34, 0.44)变化到(0.28, 0.36)。

## 参 考 文 献

- 1 A. R. Duggal, J. J. Shiang, C. M. Heller *et al.*. Organic light-emitting devices for illumination quality white light [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(19): 3470~3472
- 2 Y. S. Huang, J. H. Jou, W. K. Weng *et al.*. High-efficiency

- white organic light-emitting devices with dual doped structure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(15): 2782~2784
- 3 T. Tsuji, S. Naka, H. Okada *et al.*. Nondoped-type white organic electroluminescent devices utilizing complementary color and exciton diffusion [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(15): 3329~3331
- 4 J. Feng, F. Li, W. B. Gao *et al.*. White light emission from exciplex using tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum as chromaticity-tuning layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(25): 3947~3949
- 5 M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson *et al.*. Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film [J]. *Phys. Rev. B*, 1999, **60**(20): 14422~14428
- 6 M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You *et al.*. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. *Nature*, 1998, **395**(6698): 151~154
- 7 Wenfa Xie, Yi Zhao, Chuannan Li *et al.*. High-efficiency electrophosphorescent white organic light-emitting devices with a double-doped emissive layer [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2005, **20**(3): 326~332
- 8 M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows *et al.*. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(1): 4~6
- 9 Zhang Chunyu, Xiao Liguang, Lu Jingbin *et al.*. Study on luminescence properties of red color microcavity organic light emitting device with different thicknesses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(6): 1788~1791  
张春玉, 肖力光, 陆景彬等. 不同厚度红色有机微腔电致发光器件性能研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(6): 1788~1791
- 10 Lian Jiarong, Zhou Xiang. Improved efficiency in organic light-emitting devices with LiF hole blocking and exciton confining layers [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(5): 1469~1472  
连加荣, 周翔. 利用 LiF 空穴阻挡/激子限制层提高有机电致发光器件效率[J]. *光学学报*, 2010, **30**(5): 1469~1472
- 11 Shen Su, Pu Donglin, Hu Jin *et al.*. Fabrication of microlens arrays based on spatial light modulator [J]. *Chinese J. Lasers*, 2012, **39**(3): 0316003  
申溯, 浦东林, 胡进等. 一种基于空间光调制器的微透镜阵列制备技术[J]. *中国激光*, 2012, **39**(3): 0316003
- 12 M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer [J]. *Nature*, 2000, **403**(6771): 750~753

栏目编辑: 韩峰