

# 沉积亚单层荧光染料提高有机发光器件的发光效率\*

肖步文<sup>1,2</sup> 李传南<sup>1</sup> 李新红<sup>1</sup> 马春生<sup>1</sup> 刘式墉<sup>1\*\*</sup>

(1 吉林省长春市吉林大学集成光电子学国家重点实验室, 长春 130012)

(2 吉林省吉林市吉林华微电子股份有限公司, 吉林 132023)

**摘 要** 结合掺杂薄层作为发光探针层的方法和亚单层(sub-monolayer)有机发光技术,利用沉积在有机发光器件发光层中的亚单层奎丫啉酮(Quinacridone, QAD)分子作为探针,同时改变 QAD 层的位置,对有机发光器件中激子的形成与扩散进行了研究,器件结构为 ITO/NPB(60 nm)/Alq<sub>3</sub>(*x* nm)/QAD(0.05 nm)/Alq<sub>3</sub>[(60-*x*) nm]/LiF/Al(其中 *x*=0, 2.5, 5, 7.5 nm). 通过对各器件不同条件下的电致发光谱、发光强度和发光效率的对比研究,得到在 *x*=5 nm 处引入亚单层 QAD 可以使 QAD 分子通过能量转移而获得的激子数量最多,进而可以实现高效率的发光.

**关键词** 有机发光器件;亚单层;奎丫啉酮;激子;能量转移

**中图分类号** TN383.1      **文献标识码** A

## 0 引言

有机电致发光器件(Organic Light-emitting Device, OLED)具有大视角、可制作成能卷曲的柔性器件等优点,在平板显示器方面的应用前景良好,近年来已成为科研界和产业界的热点之一<sup>[1~4]</sup>. 最典型的 OLED 是由正负电极夹着有机材料异质结构成的三明治结构,其中的异质结通常采用 N, N'-bis-(1-naphthyl)-diphenyl-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine(NPB)和 tris(8-quinolinolato) aluminum(Alq<sub>3</sub>)两种材料, NPB 用作空穴传输层(Hole Transporting Layer, HTL),另一种有机材料 Alq<sub>3</sub> 作为电子传输层(Electron transporting layer, ETL),同时 Alq<sub>3</sub> 也作为发光层,整个有机层的厚度不会超过 200 nm,空穴和电子分别从正负电极注入之后到达异质结界面附近,并形成电子-空穴对(激子),激子复合之后发光,由于 NPB/Alq<sub>3</sub> 界面对空穴具有较小的势垒,并且 NPB 的电子迁移率远小于 Alq<sub>3</sub> 的空穴迁移率,使得空穴可以比较容易地从 NPB 层进入到 Alq<sub>3</sub> 层中并在 Alq<sub>3</sub> 层中移动,而电子要从 Alq<sub>3</sub> 层中进入到 NPB 层则比较困难,即异质结阻挡了电子进入空穴传输层 NPB 中,正是这一阻挡作用增强了激子在界面处的形成和复合几率,从而提高了发光效率<sup>[5~7]</sup>. OLED 中激子在 Alq<sub>3</sub> 层的形成与扩散情况一直是人们关注的问题, P. E. Burrow<sup>[8]</sup> 等人的研究表明,激子形成是在距离异质结界面 37 nm 以内的 ETL 中, Hiroyuki Suzuki<sup>[9]</sup> 等也用他们的器件结构得到了大约 100 nm 这么一

个较宽的激子复合区域. 掺杂的方法被认为是提高 OLED 的发光亮度和效率最有效的方法之一,在 OLED 中广泛使用的掺杂剂有如 Coumarin<sup>[5]</sup> 5, 6, 11, 12-tetraphenyl naphthalene (rubrene)<sup>[10]</sup>、Quinacridone (QAD)<sup>[11]</sup> 等,在掺杂有机发光器件的基础上,人们利用很薄的掺杂层作为探针层,对 OLED 的激子形成和复合位置进行了研究<sup>[5,9]</sup>. 然而,高效率的发光材料具有很强的浓度淬灭效应,为得到性能优良的器件,通常发光材料的掺杂浓度都要求很低,采取共蒸工艺,低的掺杂浓度配比是很难控制的. 最近, Matsumura and Furukawa<sup>[12,13]</sup> 等采用了一种新的方法,将亚单层(sub-monolayer)的 rubrene 分子沉积在有机双层异质结器件的空穴传输层和电子传输层之间的界面处,获得了的结果比使用掺杂方法制作的器件还要好,这为器件的设计提供了一种新的思路. 我们知道, rubrene 分子本身具有直接俘获空穴和电子的能力,并且激子可在 rubrene 分子直接形成并发光,而很多掺杂剂如 QAD 不同于 rubrene,不具备直接俘获空穴和电子的能力,只能依靠母体材料俘获空穴和电子之后形成激子,再通过 Förster 能量转移,实现自身发光<sup>[14,15]</sup>. 本文中,结合了薄掺杂层作为发光探针层的方法和亚单层有机发光技术,将亚单层 QAD 分子沉积在双层 OLED 的发光层中,用它作为探针层,同时改变 QAD 层的位置,对有机电致发光器件中激子的形成与扩散进行了研究.

## 1 实验

器件的结构示意图和所用有机材料的分子结构见图 1, ITO 玻璃衬底做阳极, N, N'-bis-(1-naphthyl)-diphenyl-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine

\* 国家自然科学基金(60207003)基金项目

\*\* Tel: 0431-5168270 Email: syliu@mail.jlu.edu.cn

收稿日期: 2005-01-27

(NPB) 做为空穴传输层, tris (8-quinolinolato) aluminum ( $\text{Alq}_3$ ) 做为电子传输层和发光层, 亚单层 Quinacridone (QAD) 的平均厚度为 0.05 nm,  $\text{LiF}$  (0.4 nm) /  $\text{Al}$  (180 nm) 做阴极. 器件的制作过程如下: 首先用丙酮和乙醇分别擦洗 ITO 衬底, 并进行在有机溶剂中超声清洗, 然后采用真空蒸镀的方法制备器件, 器件结构为  $\text{ITO}/\text{NPB}(60 \text{ nm})/\text{Alq}_3(x \text{ nm})/\text{QAD}(0.05 \text{ nm})/\text{Alq}_3[(60-x) \text{ nm}]/\text{LiF}/\text{Al}$ , 改变  $x$  的值 ( $x=0, 2.5, 5, 7.5 \text{ nm}$ ), 获得不同的器件, 器件的有机层和  $\text{LiF}/\text{Al}$  电极层都是在同一个多源有机沉积系统中制备的, 制备过程中系统真空保持在  $1 \times 10^{-6}$  Torr 以下, 蒸发速率控制在  $0.1 \sim 0.2 \text{ nm/s}$  左右, 沉积的厚度和速率由美国产 IL-400 型膜厚监控仪测量. 光谱及色度由 PR650 光谱仪测量, 亮度-电流密度-电压特性利用 Keithley 2400 型可编程电流-电压源与光谱、色度同步测量. 所有的测试都是在室温、大气中进行的.

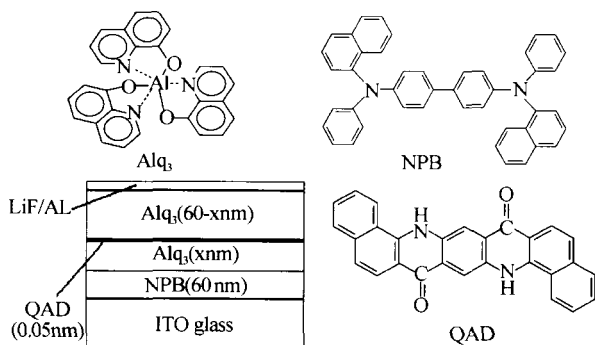


图1 有机材料分子结构和器件结构示意图

Fig. 1 Chemical structure of the organic materials and configuration of the OLEDs

## 2 结果与讨论

由于 QAD 的吸收光谱和  $\text{Alq}_3$  光谱的重叠面积很大<sup>[12]</sup>, 因此  $\text{Alq}_3$  和 QAD 之间的能量转移效率较高. 将亚单层 QAD 沉积在  $\text{Alq}_3$  层中的不同位置作为探针层,  $x$  为 QAD 层距离 NPB/ $\text{Alq}_3$  界面处

的距离, 分别取  $x=0, 2.5, 5, 7.5 \text{ nm}$ , 得到四种器件. 在发光器件中, 首先电子和空穴分别从阴极和阳极注入, 沿着载流子传输层向相反的电极方向移动, 最终在 NPB/ $\text{Alq}_3$  界面附近  $\text{Alq}_3$  一侧形成激子, 并向阴极方向扩散, 当激子到达 QAD 层所在的位置时, 发生能量转移, QAD 分子发光, 如果能量转移不够充分, 则也会观测到  $\text{Alq}_3$  分子发光, QAD 和  $\text{Alq}_3$  的发光峰值分别为 550 nm 和 525 nm.

图 2 是分别在 5 V, 10 V, 15 V 电压下不同器件 EL 谱的比较, 从图中看到, 将亚单层 QAD 分子沉积在 NPB 层与  $\text{Alq}_3$  层之间的界面处, 即  $x=0 \text{ nm}$  的器件的 EL 谱强度始终最弱, 而且它的 EL 谱的主峰是在 525 nm, 这说明器件发光的主要贡献来自于  $\text{Alq}_3$  分子,  $\text{Alq}_3$  分子的激发态能量向 QAD 分子转移的最不充分, 其它三个器件, 可以看到都有非常强的 550 nm QAD 发光峰, 说明都发生了较强的能量转移. 在本实验中,  $x=2.5 \text{ nm}$  的器件在 5 V 下测得的 EL 谱相对强度最大, 在 10 V 下, 它的相对强度退居次席, 在 15 V 电压下, 它的光强比  $x=7.5 \text{ nm}$  的器件还要弱一些, 而在 10 V 和 15 V 时,  $x=5 \text{ nm}$  的器件表现出相对最大的发光强度. 我们认为这种发光强度的变化, 是与到达 QAD 层所在位置并发生能量转移的激子数量相对应的, 在较低电压下 (如 5 v), 注入的载流子数量较少, 从而形成的激子数量和扩散到  $\text{Alq}_3$  层远处的激子也相应较少, 此时,  $x=2.5 \text{ nm}$  的器件 EL 谱相对强度最大, 随着电压的增加 (10 ~ 15 V), 注入增强, 激子向  $\text{Alq}_3$  层内部扩散数量增多, 使得在距离异质结界面较远处转移到 QAD 分子上的激子数量增多, 所以  $x=5 \text{ nm}$  的器件的发光强度逐渐增强, 但是受激子在电子传输层内的扩散长度以及非辐射复合的限制, 激子并不是随着电压的升高而无限制的向阴极方向延伸,  $x=7.5 \text{ nm}$  的器件在 15 V 下的 EL 谱强度小于  $x=5 \text{ nm}$  的器件, 就证明了这一点.

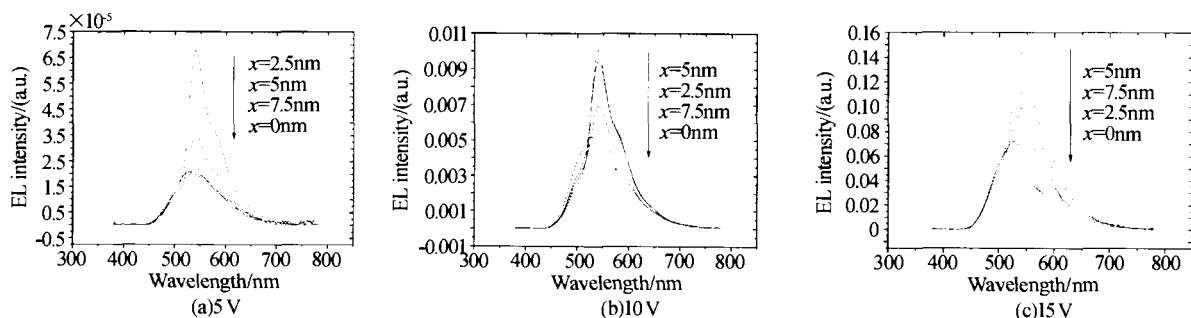


图2 不同电压下分别测得的四种器件的 EL 谱

Fig. 2 The EL spectra of these four devices at different operating voltage

进一步的结论可以从图 3 的结果中得到. 图 3 是  $x=2.5 \text{ nm}$  和  $x=7.5 \text{ nm}$  的器件分别在不同工

作电压下的归一化 EL 光谱, 从图 3(a) 中, 对于  $x=2.5 \text{ nm}$  的器件, 随着电压的增加, 注入增大, 它的

EL 谱中,代表  $\text{Alq}_3$  分子发光的肩峰就越明显,这时由于探针层的位置远小于激子扩散长度,激子扩散向靠近阴极的一侧深入,电压升高后  $\text{Alq}_3$  的肩峰主要来源于 QAD 探针层以外靠近阴极一侧激子的贡献;相反,在  $x=7.5 \text{ nm}$  的器件 EL 谱中,5 V 下的  $\text{Alq}_3$  峰要比 10 V 下的  $\text{Alq}_3$  峰大,这说明在低电压下, $\text{Alq}_3$  的肩峰主要来源于 QAD 探针层以内靠近异质结一侧的激子的贡献,电压升高以后,更多的激子扩散至  $x=7.5 \text{ nm}$  处的 QAD 探针层, $\text{Alq}_3$  和 QAD 之间的能量转移会变得更充分,从而使  $\text{Alq}_3$  肩峰相对变小.

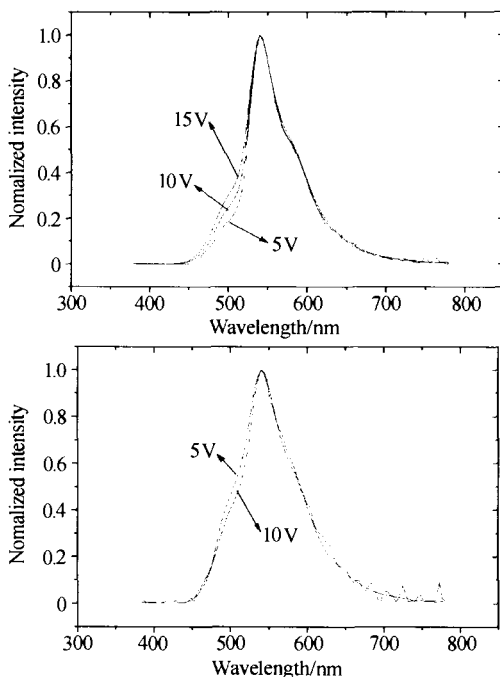


图 3  $x=2.5 \text{ nm}$  器件(图 a)以及  $x=7.5 \text{ nm}$  器件(图 b)在不同电压下归一化 EL 谱

Fig. 3 The normalized EL spectra at different voltage of devices(Fig. a for  $x=2.5 \text{ nm}$  and Fig. b for  $x=7.5 \text{ nm}$ )

图 4 是四种器件的电流密度和效率关系曲线,可以看出  $x=0 \text{ nm}$  的器件效率最低, $x=5 \text{ nm}$  的器件发光效率最高,结合器件的 EL 谱,在  $x=5 \text{ nm}$  处引

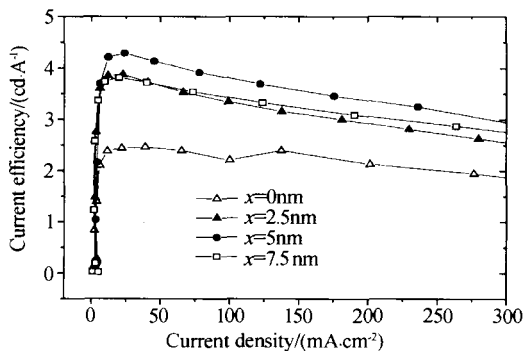


图 4 器件的电流效率-电流密度关系曲线

Fig. 4 Current efficiency-Current density characteristics of these four devices

入亚单层 QAD,可以使 QAD 分子通过能量转移而获得的激子数量最多,进而可以实现高效率的发光.

## 4 结论

采用沉积亚单层 QAD 作为探针层,通过改变探针层的位置制备不同的有机发光器件,研究了有机双层 EL 器件的激子形成和扩散过程,在本文的器件结构中,距离异质结界面  $5 \text{ nm}$  的 QAD 层能够获得数量更多的激子,进而可以实现高效率发光.

## 参考文献

- 1 Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett*, 1987, **51**(12):913~915
- 2 Adachi C, Tsutsui T, Saito S. Organic electroluminescent device have a hole conductor as a emitting layer. *Appl Phys Lett*, 1989, **55**(15):1489~1491
- 3 杨惠山,程加力,赵毅,等.利用电子传输层掺杂改善有机电发光器件的效率.光子学报,2004, **33**(11):1364~1366  
Yang H S, Cheng J L, Zhao Y, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(11):1364~1366
- 4 马凤英,张春玉,刘星元,等.有机微腔红光发射器件.光子学报,2004, **33**(7):835~837  
Ma F Y, Zhang C Y, Liu X Y, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(7):835~837
- 5 Tang C W, VanSlyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin film. *J Appl Phys*, 1989, **65**(9):3610~3616
- 6 Adachi C, Tsutsui T, Saito S. Confinement of charge carriers and molecular excitons within  $5 \text{ nm}$ -thick emitter layer in organic electroluminescent devices with a double heterostructure. *Appl Phys Lett*, 1990, **57**(6):531~533
- 7 李宏建,易丹青,黄伯云,等.注入和输运对单层有机发光器件复合发光的影响.光子学报,2003, **32**(12):1446~1449  
Li H J, Yi D Q, Hung B Y, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(12):1446~1449
- 8 Burrows P E, Forrest S R. Electroluminescence from trap-limited current transport in vacuum deposited organic light-emitting devices. *Appl Phys Lett*, 1994, **64**(17):2285~2287
- 9 Miyata, Nalwa H S. Gordon and Breach, Organic Electroluminescent Materials and Devices, Amsterdam, 1997. 231
- 10 Shi J, Tang C W. Doped organic electroluminescent devices with improved stability. *Appl Phys Lett*, 1997, **70**(13):1665~1668
- 11 Hamada Y, Sano T, Shibata K, et al. Influence of the emission site on the running durability of organic electroluminescent devices. *Jpn J Appl Phys*, 1995, **34**(7A):824~826

- 12 Michio Matumura, Takumi Furukawa. Efficient electroluminescence from a rubrene sub-monolayer inserted between electron-and hole-transport layers. *Jpn J Appl Phys*, 2001, **40**(5A):3211~3214
- 13 Michio Matumura, Takumi Furukawa. Properties of organic light-emitting devices with a rubrene sub-monolayer inserted between electron-and hole transport layers. *Jpn J Appl Phys*, 2002, **41**(4B):2742
- 14 Berggren M, Dodabalapur A, Slusher R E. Stimulated emission and lasing in dye-doped organic thin films with Forster transfer. *Appl Phys Lett*, 1997, **71**:2230~2232
- 15 Kundu S, Fujihara K, Okada T, *et al.* Excitation migration from photoexcited Tri(8-hydroxyquinolino) aluminium to Quinacridone in co-deposited thin films. *Jpn J Appl Phys*, 2000, **39**(9A):5297~5300

## Improving the Efficiency of Organic Light-Emitting Devices with a Quinacridone Sub-Monolayer

Xiao Buwen<sup>1,2</sup>, Li Chuannan<sup>1</sup>, Li Xinhong<sup>1</sup>, Ma Chunsheng<sup>1</sup>, Liu Shiyong<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National Laboratory Of Integrated Optoelectronics, Jilin University, Changchun 130023

<sup>2</sup> Jilin Sino-Microelectronics Co., Ltd, Jilin city 132013

Received date:2005-01-27

**Abstract** A Quinacridone(QAD) sub-monolayer was inserted in the Electron transporting layer of Organic Light-emitting Devices(OLEDs), which was used as a probe for excitons' formation and diffusion. The devices configuration are ITO/NPB(60 nm)/Alq<sub>3</sub>(*x* nm)/QAD(0.05 nm)/Alq<sub>3</sub>[(60-*x*) nm]/LiF(0.4 nm)/Al(180 nm), of which *x*=0, 2.5, 5, 7.5 nm is the different position of deposited QAD sub-monolayer. The electroluminescence (EL) spectra and intensity of these four devices show that QAD sub-monolayer located at 5 nm apart from the NPB/Alq<sub>3</sub> heterojunction interface obtained excitons from Alq<sub>3</sub> at most through Förster energy transfer. The comparison of the efficiency-operating voltage characteristics of the devices also indicate this result.

**Keywords** Organic light-emitting devices; Sub-monolayer; Quinacridone; Exciton; Energy transfer



**Xiao Buwen** was born in 1972, Jilin Province. He received his master's degree from Department of Material Science & Engineering of Jilin University in 2000. After graduation he worked in Jilin Sino-Microelectronics Co., Ltd. Now he is a Ph. D. candidate in National Laboratory Of Integrated Optoelectronics of Jilin University, and his current research interest is organic light-emitting devices.