

文章编号:1004-4213(2010)10-1734-4

亚单层黄色有机发光器件制备与光电性能研究*

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:采用掺杂薄层作为亚单层有机发光技术,利用沉积在有机发光器件发光层中的亚单层分子 [2-methyl-6-[2-(2, 3, 6, 7-tetrahydro-1H, 5H-benzo[*ij*] quinolizin-9-yl) ethenyl]-4H-pyran-4-ylidene] propane-dinitrile (DCM₂)作为探针,同时改变 DCM₂ 层的位置,制备了四种亚单层结构的有机发光器件,对有机发光器件中激子的形成与扩散进行了研究,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 *N,N'*-bis-(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl-1,1'-biph-enyl-4,4'-diamine(NPB)/(8-hydroxyquinoline) aluminium(Alq) 异质结界面处引入亚单层 DCM₂ 可以使 DCM₂ 分子获得的激子数量最多,获得了高效率的黄色有机发光器件.从其中总结规律,对有机发光器件制作有一定的指导作用.

关键词:有机电致发光器件;亚单层;激子

中图分类号: TN383

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20103910.1734

0 引言

由于有机电致发光器件(Organic Light Emitting Deice, OLED)具有驱动电压低、功耗低、亮度高、视角宽、效率高、响应速度快和价格低等优点,因而已成为当今显示器件研究的热点^[1-6].黄光电致发光器件的制备对于单色黄光显示和白光电致发光器件的研制都有重要的意义.为了提高器件的性能,除了在材料合成方面优化选择外,还在器件结构设计上采用载流子传输层和限制层,以及用掺杂发光层或载流子传输层的方法改善载流子的注入和传输特性.对于 OLED,激子在 Alq₃ 层的形成与扩散情况一直是人们关注的问题,P. E. Burrow^[7-8]等人的研究表明,激子形成是在距离异质结界面 37 nm 以内的电子传输层中.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,目前,制作黄光 OLED 一般采用客体红光荧光染料掺杂绿光有机电致发光材料的方法.在 OLED 中广泛使用的掺杂剂有如 Coumarin、5, 6, 11, 12-tetraphenyl-naphthacene (rubrene)、Quinacridone (QAD)、[2-methyl-6-[2-(2, 3, 6, 7-tetrahydro-1H, 5H-benzo[*ij*] quinolizin-9-yl) ethenyl]-4H-

pyran-4-ylidene] propane-dinitrile (DCM₂)^[9]等,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,而采取共蒸工艺,低的掺杂浓度配比是很难控制的.为此,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制备器件,并对 OLED 的激子形成和复合位置进行了研究,Matsumura and Furukawa^[10-11]等将亚单层(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.众所周知, 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.本文采用薄掺杂层作为亚单层有机发光技术,将亚单层 DCM₂ 分子沉积在 OLED 的发光层中,用它作为探针层,同时改变 DCM₂ 层的位置,得到性能较好的黄光有机发光器件,并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

实验中,用 ITO 导电玻璃为衬底和阳极,制作器件前依次用甲苯,丙酮,乙醇,去离子水对其反复擦洗,并进行超声处理.然后把衬底放到真空室.有

* 泉州市优秀人才培养专项经费项目(08A23)、福建省科技计划项目省属高校项目(2008F5054)和泉州市科技局基金(2007G8)资助

Tel:0595-22230697 Email:Yanghuishan1697@163.com

收稿日期:2010-04-03

修回日期:2010-06-24

机薄膜的生长是在有机分子气相沉积系统中进行。将所用的材料分别放在温度可以单独控制的不同蒸发源(石英坩埚)中,按设计的结构生长不同的有机材料。在制备的过程中系统的真空度维持在 4×10^{-4} Pa 左右。材料的生长厚度和速率由美国产的 IL-400 膜厚控制仪控制,蒸发的速率控制在 $0.1 \sim 0.3$ nm/S,亮度-电流-电压曲线由美国产 PR655 光谱测量仪和 Keithley-2400 组成的系统测量,所有的测试都是在室温,大气中进行的。

2 结果和分析

图 1 给出了实验中器件的结构。4,4',4''-tris {N,-(3-methylphenyl)-N-phenylamin} triphenylamine (*m*-MTDATA)、NPB、Alq、DCM₂ 分别作为空穴注入层(HIL),空穴传输层(HTL),电子传输层(ETL)和发光层(EML),探针层 DCM₂ 的位于 NPB/Alq 界面的 $x=0,5,10$ 和 15 nm 处,分别制备了四种器件:

ITO/*m*-MTDATA (50 nm)/NPB (10 nm)/DCM₂ (0.05 nm)/Alq (60 nm)/LiF (1 nm)/Al, ITO/*m*-MTDATA (50 nm)/NPB(10 nm)/Alq(5 nm)/DCM₂ (0.05 nm)/Alq (55 nm)/LiF (1 nm)/Al, ITO/*m*-MTDATA (50 nm)/NPB(10 nm)/Alq(10 nm)/DCM₂ (0.05 nm)/Alq (50 nm)/LiF(1 nm)/Al 和

Al(200 nm)
LiF(1 nm)
Alq(60-x/nm)
DCM ₂ (0.05 nm)
Alq(x/nm)
NPB (10 nm)
<i>m</i> -MTDATA (50 nm)
ITO

图 1 有机发光多层器件的结构

Fig. 1 Configuration of multilayer structure of the organic light-emitting device

ITO/*m*-MTDATA (50 nm)/NPB (10 nm)/Alq (15 nm)/DCM₂ (0.05 nm)/Alq (45 nm)/LiF (1 nm)/Al, 分别称为器件 A、B、C 和 D。

图 2 为有机发光器件 A-D 在不同电压下的电致发光光谱,从图中可以看出,驱动电压在 3 V 至 12 V 时,器件 A、B 的电致发光光谱的发射峰值主要位于 590 nm 的 DCM₂ 发光,伴有较弱的 520 nm 的 Alq 发光,是较好色度的黄光发射;器件 C 主要是 Alq 发光和 DCM₂ 发光的混合,而器件 D 主要是 Alq 发光,伴有弱的 DCM₂ 发光,这说明激子的形成在 NPB/Alq 的界面的 15 nm 的电子传输层中。从图中还可以看出,当驱动电压较低时,器件显示黄光发射,主要是由于当激子数量较少时,这归于 DCM₂ 的特性,DCM₂ 是一种荧光量子效率高的材料,依靠母体材料俘获空穴和电子之后形成激子,再通过

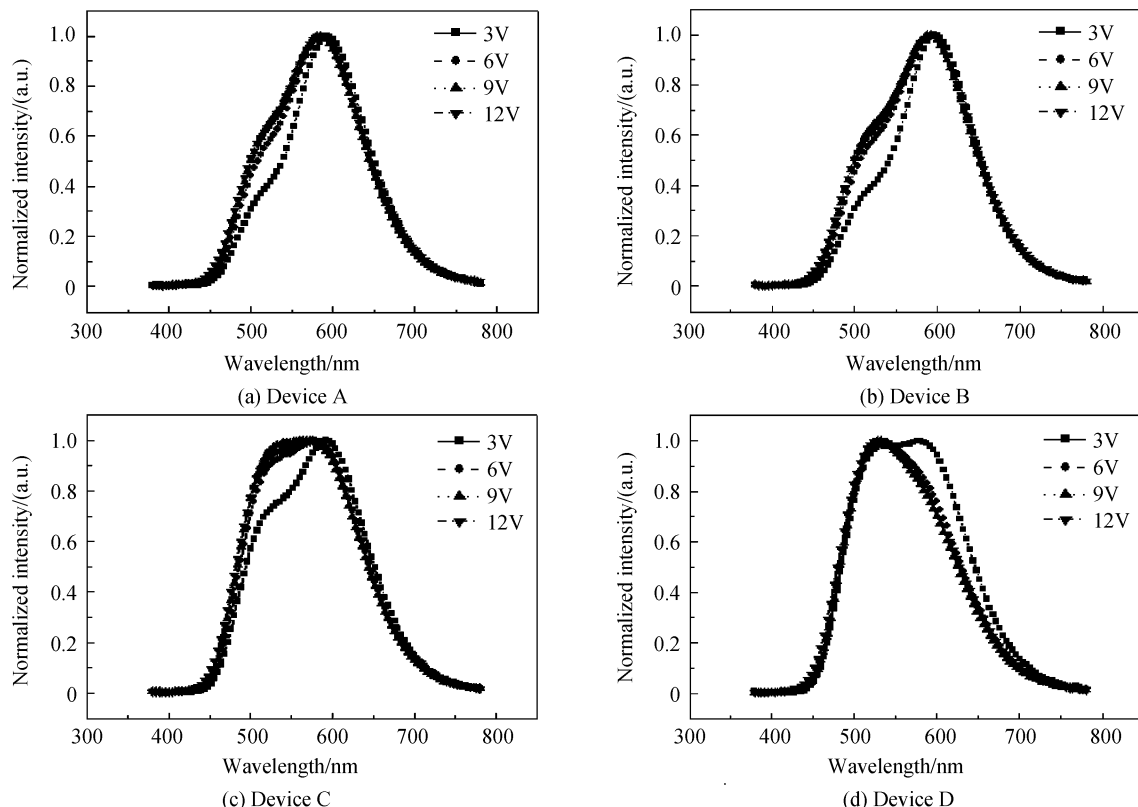


图 2 器件 A-D 在不同电压时的电致发光光谱

Fig. 2 Electroluminescence spectra of the OLED at difference voltages for devices A-D

Förster 能量转移,实现自身发光.当驱动电压较高时,器件中形成的激子数量增多,并比较靠近 NPB/Alq 界面.

图 3 和图 4 分别给出亮度-电压曲线和电流密度-电压曲线.由图可见随着驱动电压的增加时,器件的亮度随之递增,当驱动电压为 12 V 时,器件 A-D 的亮度分别为 $31\ 240\ \text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $27\ 660\ \text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $18\ 860\ \text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $24\ 180\ \text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$;在驱动电压在 6 V 至 12 V,从器件 A、B 比较看出,器件 A 具有较高的亮度和电流密度,而器件 C 由于是黄绿光器件反而亮度和电流密度降低;器件 D 是绿光器件,DCM2 发光较弱.对于器件电流密度随电压的变化过程,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.

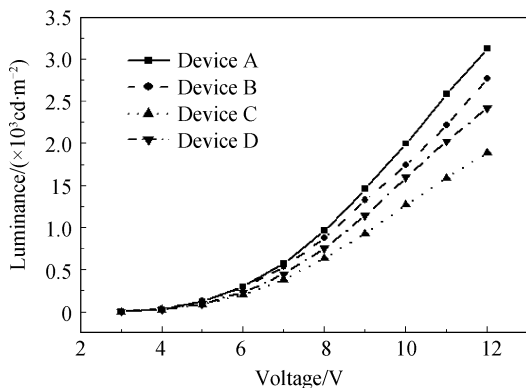


图 3 器件的亮度-电压曲线
Fig. 3 Brightness-voltage characteristics of the devices

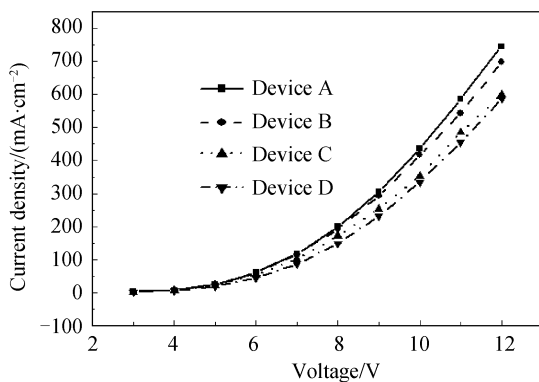


图 4 器件的电流密度-电压曲线
Fig. 4 Current density-voltage characteristics of the devices

器件的效率曲线从图 5 可以看出,随着驱动电压的增加,器件的电流效率随之减小,器件 A-D 的最大电流效率分别为 $4.94\ \text{cd}/\text{A}$ (驱动电压为 $5.0\ \text{V}$)、 $4.78\ \text{cd}/\text{A}$ (驱动电压为 $5.0\ \text{V}$)、 $3.79\ \text{cd}/\text{A}$ (驱动电压为 $6.0\ \text{V}$)和 $5.17\ \text{cd}/\text{A}$ (驱动电压为 $6.0\ \text{V}$),器

件 A 具有的效率较好的黄光发射,说明把亚单层置于 NPB/Alq 异质结界面处,荧光材料能充分依靠母体材料俘获空穴和电子之后形成激子,再通过 Förster 能量转移而发光.

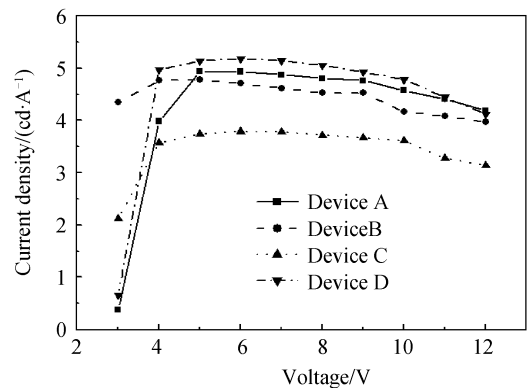


图 5 器件的电流效率-电压曲线
Fig. 5 Current efficiency - voltage characteristics of the devices

3 结论

实验中制备了四种亚单层结构的有机发光器件,通过调节亚单层 DCM₂ 的位置,获得了高亮度的黄色有机发光器件.从实验结果分析可知:黄色有机发光器件的电流-电压特性曲线,亮度-电压曲线,电流效率-电压曲线和光谱等光电性能随着 DCM₂ 的插入位置不同而随之改变.探究了有机双层 EL 器件的激子形成和扩散过程,在本文的器件结构中,异质结界面处 DCM₂ 层能够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,进而可以实现高效率黄色发光.

参考文献

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 1987, **51**(12): 913-915.
- [2] ADACHI C, TSUTSUI T, SATIO S. Organic electroluminescent device have a hole conductor as a emitting layer[J]. *Appl Phys Lett*, 1989, **55**(15): 1489-1491.
- [3] KUNDU S, FUJIHARA K, OKADA T, et al. Excitation migration from photo excited Tri (8hydroxyquinolino) aluminium to Quinacridonein co-deposited thin films[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2000, **39**(9A): 5297-5300.
- [4] LI Hong-jian, YI Dan-qing, HUNG Bo-yun, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(12): 1446-1449.
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[J].光子学报,2003,**32**(12):1446-1449.
- [5] MA Feng-ying, ZHANG Chun-yu, LIU Xing-yuan, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(7): 835-837.
马凤英,张春玉,刘星元,等.有机微腔红光发射器件[J].光子学报,2004,**33**(7):835-837.
- [6] YANG Hui-shan, CHENG Jia-li, ZHAO Yi, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(11): 1364-1366.
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[J].光子学报,2004,**33**(11):1364-1366.
- [7] BURROWS P E, FORREST S R. Electroluminescence from trap limited current transport in vacuum deposited organic light emitting devices[J]. *Appl Phys Lett*, 1994, **64**(17): 2285-

- 2287.
- [8] TSUJI T, NAKA S, OKADA H, *et al.* Nondoped-type white organic electroluminescent devices utilizing complementary color and exciton diffusion[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **81** (18): 3329-3331.
- [9] HAMADA Y, SANO T, SHIBATA K, *et al.* Influence of the emission site on the running durability of organic electroluminescent devices[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1995, **34** (7A): 824-826.
- [10] MATUMURA M, FURUKAWA T. Efficient electroluminescence from a rubrene sub-monolayer inserted between electron and hole transport layers[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2001, **40**(5A): 3211-3214.
- [11] MATUMURA M, FURUKAWA T. Properties of organic light emitting devices with a rubrene sub-monolayer inserted between electron and hole transport layers[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2002, **41**(4B): 274214.

Optical and Electronic Performance of Highly Bright Yellow-Emitting OLED with Sub-Monolayer

YANG Hui-shan

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

Abstract: A [2-methyl-6-[2-(2, 3, 6, 7-tetrahydro-1H, 5H-benzo[*ij*] quinolizin-9-yl) ethenyl]-4H-pyran-4-ylidene] propane-dinitrile (DCM2) sub-monolayer was inserted in the electron transporting layer of organic light emitting devices (OLEDs). Based on the different position of deposited DCM2 sub-monolayer, the electroluminescence (EL) spectra, brightness intensity and current efficiency of these four devices show that DCM2 sub-monolayer located at the *N,N'*-bis-(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine (NPB)/(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq) hetero-junction interface obtained most excitons. The obtained results will be helpful for the optimal design and operation of OLEDs.

Key words: Organic light emitting devices; Sub-monolayer; Exciton



YANG Hui-shan was born in 1964. He received the Ph. D. degree from Department of National Laboratory of Integrated Optoelectronics, Jilin University in 2007. Now, he is a professor and his current research interests focus on organic light emitting devices, especially in the application of the organic/polymer light emitting diode to the display and lighting.