

doi: 10.3788/gzxb20134201.0024

# 发光层掺杂对红光 OLED 性能影响研究

安涛, 夏艳峰, 南晶彪, 高勇

(西安理工大学, 西安 710048)

**摘要:** 制备高效率、高亮度的红光有机发光二极管是显示器实现全彩色的关键, 对高性能的红光有机发光二极管器件研究具有十分重要的意义. 本文主要研究了掺杂剂(DCJTb)浓度对红光有机发光二极管性能影响. 实验采用真空热蒸镀的方法, 选取结构为 ITO/2-TNATA (20 nm)/NPB (30 nm)/AlQ(50 nm):(X%)DCJTb/AlQ(30 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm) 的红光器件, 在高准确度膜厚控制仪的监控下, 实现了有机薄膜功能材料的精确蒸镀. 研究表明: 红光掺杂剂掺杂浓度为(2.5~3.0)%时, 在 12 V 电压下, 可以得到发光亮度最高达到 8 900 cd/m<sup>2</sup>, 发光效率大于 2.8 cd/A, 且发光光谱波长为 610~618 nm 较为理想的红光有机发光二极管器件.

**关键词:** 红光有机发光二极管; 空穴注入层; 2-TNATA; 发光亮度

中图分类号: TN383.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2013)01-0024-5

## Hole Injection Layer Effect on Red OLED Performance

AN Tao, NAN Jing-biao, XIA Yan-feng, GAO Yong

(Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** Preparation of high efficiency, high brightness red organic light emitting diode is the key to realize full color display, and high performance red organic light emitting diode device has a great significance for the study. This paper mainly studies the doping agent (DCJTb) concentration on red organic light emitting diode performance influence. In the experiment, using vacuum thermal evaporation method, the selection of structure for ITO/2-TNATA(20nm)/NPB (30 nm)/AlQ(50 nm) : (X%)DCJTb/AlQ(30 nm)/LiF (0.8 nm)/Al(100 nm) red device, the organic thin film function material precise evaporation is realized, in high accuracy film thickness control instrument monitoring. Research shows that: red dopant doping concentration is 2.5%~3.0%, the 12 V voltage can be obtained under luminous intensity to a maximum of 8 900 cd/m<sup>2</sup>, luminous efficiency is more than 2.8 cd/A, and luminous spectral wavelength for 610~618 nm ideal red organic light emitting diode device.

**Key words:** Red OLED; Hole injection layer; 2-TNATA; Brightness

## 0 引言

近年来, 由于全球能源危机的影响, 白光 OLED 的研究越来越受相关研究人员的广泛重视, 而红光作为三基色之一<sup>[1-4]</sup>, 是制备高效白光 OLED 的关键.

最初 Kodak 公司用 AlQ 作为主体材料, 掺杂 DCM 作为发光层制备红光 OLED, 由于它的 PL 峰值为 596 nm, 即发射光谱事实上低于 600 nm, 因此

色度饱和和比较差<sup>[5-7]</sup>.

为了克服上面提到的问题, 在有机分子结构的设计中, 引入了一些基团, 得到了 DCJ, 由它作为红光掺杂制成红光 OLED, 虽然可以使光峰移至 630 nm 的红光区域, 但是发光颜色却会随浓度的变化而改变, 掺杂浓度越高, 发光的颜色越深, 可是器件的电致发光效率也会相应地降低<sup>[8-9]</sup>.

Kodak 公司又在原有的基础上成功合成了 DCJT, 由于这些刚性的立体阻碍有效地减少了分子

第一作者: 安涛(1964—), 男, 副教授, 主要研究方向为新型功率半导体器件、新型半导体 OLED 平板显示技术与照明. Email: antao@xaut.edu.cn

通讯作者: 夏艳峰(1985—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为新型半导体 OLED 平板显示技术与照明. Email: xiayanfeng\_8@163.com

收稿日期: 2012-05-18; 录用日期: 2012-09-03

间的堆垛,进而能降低在高浓度下掺杂分子的相互作用,因此抵消了 DCJT 掺入 AlQ 时所遭遇的浓度淬熄问题,但合成高纯度的 DCJT 基本没办法实现<sup>[10]</sup>.

本文采取 AlQ 作为主体材料,掺杂 DCJT 作为红光 OLED 器件,利用高真空度 OLED 镀膜仪进行镀膜,其发光亮度、色效率和纯度都有明显的优势.

## 1 实验

本文采用真空热蒸镀的方法,在高准确度膜厚控制仪的监控下,采用有机薄膜功能材料的精确蒸镀,实现了 OLED 器件制备.为了研究掺杂剂 DCJT 浓度对红光 OLED 性能影响,实验中采用典型 ITO/2-TNATA(20 nm)/NPB(30 nm)/AlQ(50 nm):(X%)DCJT/AlQ(30 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm)的多层红光 OLED 器件结构.实验对不同发光层红色掺杂浓度的 DCJT 器件进行了制备以及发光性能测试及分析研究.

### 1.1 基片清洗与处理

实验采用样品面积为 20 mm×20 mm,方块电阻为 25 Ω/口平整的 ITO 玻璃作为阳极基片.为了保证真空蒸镀的有机膜品质,首先用丙酮将 ITO 玻璃表面进行清洗;进行掩膜、ITO 图形刻蚀;然后对 ITO 玻璃依次进行去离子水、无水乙醇、丙酮超声清洗 10~20 min;最后进行高温烘干备用,真空蒸镀装片前用高纯 N<sub>2</sub> 对 ITO 玻璃进行吹洗.

### 1.2 器件的制备

在 OLED 器件样品实验制备过程中,基板与蒸发源垂直距离为 24 cm,基片温度为 50 ℃,束源炉蒸发孔径为 Φ1.0~2.0 mm,蒸镀腔体真空度为 5×10<sup>-4</sup> Pa 以下进行各有机层的蒸镀.有机层的蒸镀采用多源束源炉蒸镀方法,依次以 230℃、135℃、140℃、140℃、110℃、800℃、660℃ 分别蒸镀 2-TNATA(20 nm)、NPB(30 nm)、AlQ(50 nm):(X%)DCJT、AlQ(30 nm)、LiF(0.8 nm)各有机层,以及 Al(100 nm)电极层的蒸镀.并依据各有机层材料的特性通过不同调整基板与蒸发源垂直距离、基片温度、束源炉温度、样品温度和转速等工艺参量控制其蒸镀速率,实现均匀度与致密度各有机层精确厚度的蒸镀.对于发光层 AlQ:DCJT 各有机层的蒸镀,本实验采用多源束源炉分别对 AlQ 和 DCJT 两种材料进行同时蒸镀方法.通过各源束源炉温度分别控制 AlQ 和 DCJT 两种材料蒸镀速率得到发光层 AlQ 层中不同红色掺杂 DCJT 的浓度.其器件结构如图 1 所示.

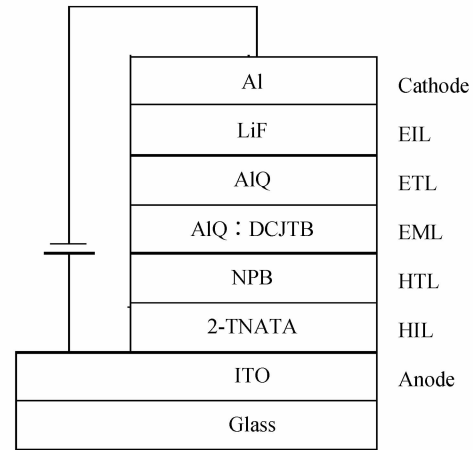


图 1 红光 OLED 器件结构

Fig. 1 Red OLED device structure

### 1.3 发光层掺杂

实验采用了 8-羟基喹啉铝 (AlQ) 为主体材料发光层,掺入深红色粉状 DCJT 掺杂剂方式,制备红色 OLED 器件发光层.电子和空穴分别从阴极和阳极注入,在电场的作用下,分别经电子传输和空穴传输的输运,在发光层中相遇并复合,使得主体材料分子激发并产生激子,激子再通过能量传递使客体材料分子激发并产生激子,客体材料分子所形成的激子跃迁辐射发光.实验采用主体材料和掺杂材料双源共蒸的方法实现红色染料的掺杂,通过改变束源炉孔径和温度控制材料的蒸镀速率,得到所需要的掺杂浓度.由于红色掺杂剂的掺杂浓度较低,要求其材料与主体发光材料共蒸时的蒸镀速率要小,因此,设置红色掺杂剂 DCJT 的束源炉孔径为 Φ1.5 mm,实验得到该材料在不同温度下的蒸镀速率如图 2 所示.

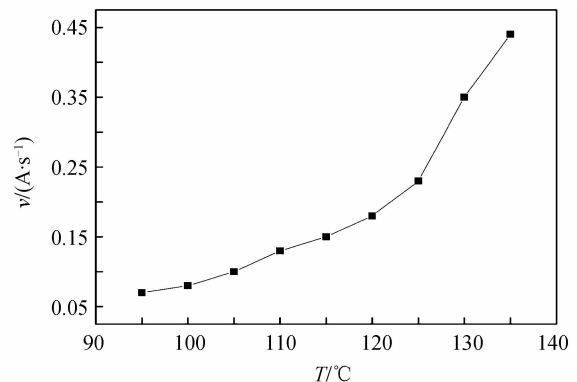


图 2 掺杂材料 DCJT 的蒸镀速率随温度变化

Fig. 2 The doped material DCJT deposition rate varies with temperature

从图 2 可以看出,客体掺杂材料 DCJT 的蒸镀速率随着蒸发温度的增加而增大,温度由 95℃ 到 135℃ 时,其蒸镀速率从 0.0038 Å/s 增加到 0.0334 Å/s.在温度为 95℃ 到 120℃ 较低部分,蒸镀速率随温度变化较小,其变化率仅为从 0.0038 Å/s,而温度为

120℃到135℃较高部分,其变化率为从0.27Å/s. 由于发光层制备采取双源共蒸的方法,发光层成膜速率主要有主体材料AlQ蒸发速率决定,而客体掺杂材料蒸镀速率只是决定发光层的浓度,对发光层成膜速率影响不大. 由于发光层客体掺杂浓度较低,客体掺杂材料蒸镀温度一般采用95℃到120℃低温区. 这样不仅可以满足客体掺杂的低蒸发速率,而且随温度漂移掺杂浓度改变保证掺杂浓度. 此外,如果客体掺杂材料蒸发速率增加,主体材料的蒸发速率也要相应增大,随着蒸发速率增大过大将会影响成膜的质量. 因此,DCJTb的束源炉温度在100℃~120℃区域选取,蒸发速率比较合适.

## 2 实验结果与讨论

在室温(300 K)下,将实验制备的发光面积为20 mm×20 mm器件样品,采用亮度仪、光谱仪等测量仪器,对器件的发光亮度-电压( $L-V$ )特性、电流-电压( $I-V$ )特性曲线、器件发光效率、电致发光(EL)光谱等光电特性进行了测量. 并分析了其器件特性随着发光层掺杂变化.

### 2.1 器件的发光亮度-电压( $L-V$ )特性

随着发光层掺杂浓度的增加,器件发光亮度会随之发生变化,其变化曲线如图3所示.

从图3可知,其发光亮度随掺杂浓度增大而增大,当掺杂浓度增大到一定时候,发光亮度则会随掺杂浓度的增大而减小,也就是说器件发光亮度随着掺杂浓度的增加呈现抛物线的趋势. 在低浓度时,能量转移效率比较低,随着掺杂浓度增加,能量转移会

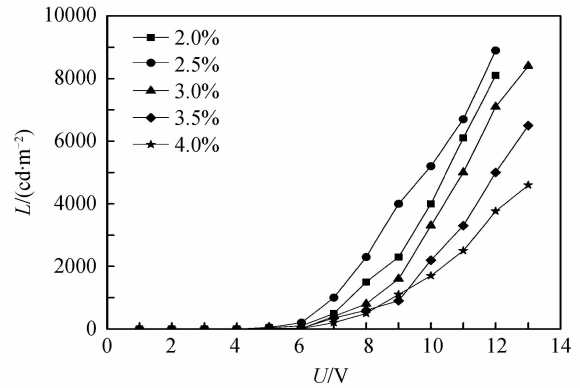


图3 不同掺杂浓度下器件发光亮度随电压变化  
Fig. 3 The device luminance-voltage characteristic at each doping concentration

达到饱和;当掺杂浓度继续增加,发光亮度则会降低,这是由于固体中分子靠的很近,杂质分子之间的分子作用会加强,容易产生电荷转移或形成激基复合物,从而导致荧光淬灭现象,使器件的发光亮度降低. 因此,严格控制红光掺杂剂的浓度成为制备高性能红光 OLED 器件的关键工艺. 从实验结果可以得知,当DCJTb的掺杂浓度为2.5%时,器件发光亮度为8,900 cd/m<sup>2</sup>达到最大. 所以,发光层红色掺杂剂DCJTb的掺杂浓度为2.0~3.0%较为理想.

### 2.2 器件的电致发光光谱

器件红色掺杂剂DCJTb的掺杂浓度的大小不仅对器件的发光亮度有影响,而且对器件的发光光谱有影响,随着发光层掺杂浓度的变化,器件发光光谱也会随着发生改变,不同掺杂浓度器件的发光光谱不同. 器件发光光谱随红色掺杂剂DCJTb掺杂浓度变化如图4所示.

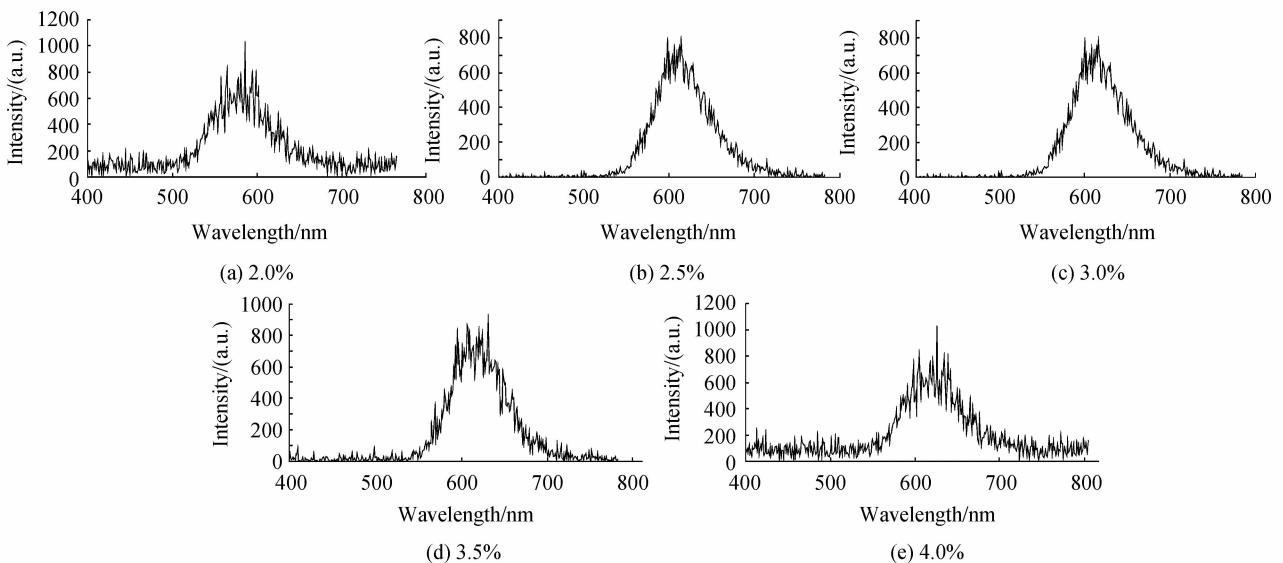


图4 器件发光光谱随掺杂浓度变化  
Fig. 4 The luminescent spectrum at each doping concentration

从光谱图4可以看出,在12V的驱动电压下,随着DCJTb的掺杂浓度从2.0%增加到4.0%,光

谱的峰值分别为598 nm、610 nm、618 nm、624 nm和629 nm. 器件的发光颜色从橘红色随之转变成红

色.这是由于相对于主体材料 AlQ,红光掺杂剂 DCJTB 的 LUMO 能级高,且 HOMO 能级低.因此,注入到主体材料 AlQ 中的电子与空穴来不及复合便被掺杂剂 DCJTB 的能级俘获,同时也将能量有效地传递给 DCJTB 分子并使其形成激子,激子以发光的方式衰减,得到红色荧光.当红光掺杂剂 DCJTB 浓度过低时,由于掺杂剂的缺少,会出现能量传递不充分的问题,此时,传输到发光层的载流子只有一部分被 DCJTB 的能级俘获并发射红光,剩余部分直接复合使 AlQ 分子形成激子并发射绿光,因而出现了低掺杂浓度下器件发出橘红色光的现象,导致器件发光色度偏绿.当随着掺杂浓度增加时,传输到发光层的载流子大部分被 DCJTB 的能级俘获并发射红光,得到红色荧光器件色度坐标 CIE 会向饱和红光靠近,但由于固体中分子靠的很近,杂质分子之间的分子作用会加强,容易产生电荷转移或形成激基复合物,从而导致荧光淬灭现象,使器件的发光亮度降低.因此,发光层的 DCJTB 掺杂浓度不宜过高以免影响器件亮度.从实验结果可以得知,当 DCJTB 的掺杂浓度为 2.5% 时,器件发光亮度为  $8,900 \text{ cd/m}^2$  最大,但器件色度坐标 CIE 较 3.0% 便向橘红色,掺杂浓度为 3.0% 时,虽然发光亮度有所降低,但色度坐标 CIE 明显向红色移动.当掺杂浓度再增加将对发光亮度有较大的影响,所以,经折衷考虑发光层 DCJTB 的掺杂浓度为 2.5~3.0% 较为理想.

### 2.3 器件的发光效率

发光器件施加 12 V 固定电压下,发光层不同掺杂浓度下器件的发光效率变化趋势如图 5 所示.

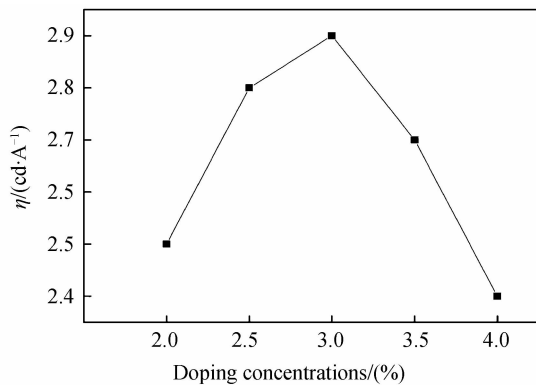


图 5 电压为 12 V 时器件发光效率

Fig. 5 The device luminescence efficiencies at 12 V

从图 5 可以看出,随着 DCJTB 的掺杂浓度从 2.0% 增加到 4.0% 时,器件发光效率随之增加而最大.当浓度增加到 3.0% 时发光效率达到  $2.9 \text{ cd/A}$  最大,然后效率随之减小.综合考虑器件发光光谱、 $I-V$  以及发光效率等特性,最终确定发光层红光掺杂剂 DCJTB 的理想掺杂浓度为 2.5~3.0%. 红光

器件的最终结构为:ITO/2-TNATA(20 nm)/NPB(30 nm)/AlQ(50 nm); 2.5~3.0% DCJTB/AlQ(30 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm),该器件启亮电压为 6 V,最大工作电压为 13 V,发出波长为 610~618 nm 的红光.

### 3 结论

本文采用真空热蒸镀的方法,在高准确度膜厚控制仪的监控下,实现有机薄膜功能材料的精确蒸镀.对结构为 ITO/2-TNATA(20nm)/NPB(30 nm)/AlQ(50 nm);(X%)DCJTB/AlQ(30 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm) 红光器件的发光层掺杂剂 DCJTB 掺杂浓度和蒸镀工艺、以及其对 OLED 器件发光性能的影响进行了研究.研究表明:在发光层制备采取双源共蒸的方法,蒸发源与基板的垂直距离为 24 cm,基板温度保持在  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,DCJTB 束源炉口径为  $\Phi 1.5 \text{ mm}$ ,时,一般采用  $100\sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$  区域低温区,满足客体掺杂的低蒸发速率,降低主体材料的蒸发速率保证成膜质量.通过实验得到 DCJTB 的蒸发温度选取  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ,速率为  $0.13 \text{ \AA/s}$  作为蒸发温度比较合适,这样不仅得到高质量发光层,而且通过控制发光层主体材料蒸发温度,得到不同掺杂浓度的器件发光层;红光掺杂剂掺杂浓度为 2.5~3.0% 时,在 12 V 电压下,可以得到发光亮度最高达到  $8,900 \text{ cd/m}^2$ ,发光效率大于  $2.8 \text{ cd/A}$ ,发光光谱波长为 610~618nm 较为理想的红光 OLED 器件.此时,器件的启亮电压与最大工作电压分别为 6 V 和 13 V.

### 参考文献

- [1] MA Feng-ying, SU Jian-po, CHENG Dong-ming, *et al.* High efficiency high brightness red emission microcavity organic light-emitting diode [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(8): 1397-1399.  
马凤英,苏建坡,程东明,等.高效高亮度有机红光微腔发光二极管[J]. *光子学报*, 2007, **36**(8): 1397-1399.
- [2] ZHU Feng, ZHAO Ying, ZHANG Xiao-dan, *et al.* P-n-Si. H film materials and its application in microcrystalline silicon solar cells[J]. *Journal of Optoelectronics Laser*, 2004, **15**(04): 381-384.
- [3] SERVICE R F. Organic LEDs look forward to a bright, white future[J]. *Science*, 2005, **310**(5755): 1762-1763.
- [4] DUAN L, LIU Q, Li Y, *et al.* Thermally decomposable lithium nitride as an electron injection material for highly efficient and stable OLEDs [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, **113**(30): 13386-13390.
- [5] DING Huan-jun, GAO Yong-li. Evolution of the unoccupied states in Cs-doped copper phthalocyanine [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(5): 3309-3311.
- [6] ROCA ICBARROCAS P, FONTCUBERTA IMORRAL A, KALACHE B. Microcrystalline silicon thin films grown by pecvd growth mechanisms and grain size control [J]. *Solid State Phenomena*, 2003, **93**(10): 256-270.

- [7] CAO Jin, JIANG Xue-yin, ZHANG Zhi-lin, *et al.* MoO modified Ag anode for top-emitting organic light-emitting device [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **89**(25): 252108-1-4.
- [8] YOON K S, JEON S O, JOO C W, *et al.* Air stable and low temperature evaporable LiFN as n type dopant in organ light-emitting diodes [J]. *Synthetic Metals*, 2009, **159** (15-16): 1663-1666.
- [9] KIDO J, MATSUMOTO T. Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, **73**(20):2860-2868.
- [10] XIE G, MENG Y, WU F, *et al.* Very low turn-on voltage and high brightness tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum-based organic light-emitting diodes with a MoOX p-doping layer[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **92** (9): 3305-3307.

\*\*\*\*\*

· 下期预告 ·

## 一种超支化偶氮聚氨酯的合成及其光致变色性能

冯宗财<sup>1,2</sup>, 宋秀美<sup>1</sup>, 江淑仪<sup>1</sup>, 黄冠雄<sup>1</sup>

(1 湛江师范学院 化学科学与技术学院; 广东高校新材料工程技术开发中心, 广东 湛江 524048)

(2 高分子材料工程国家重点实验室(四川大学), 成都 610065)

**摘要:**以偶氮间苯二酚磺酸和 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯为原料,利用偶氮间苯二酚磺酸的羟基、磺酸基与 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯分子中的异氰酸酯基,通过 A<sub>2</sub>+B<sub>3</sub> 方法缩聚合成超支化偶氮聚氨酯,利用合成聚合物分子外围的羟基与丁二酸酐/偏苯三酸酐反应,改善超支化偶氮聚氨酯的溶解性.并通过 IR、TG 等对目标聚合物进行表征.采用 UV-Vis 光谱研究了合成偶氮聚合物的光致变色特性.结果表明:目标偶氮聚氨酯  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁最大吸收峰为 425 nm,偏苯三酸酐改性超支化偶氮聚氨酯与超支化偶氮聚氨酯  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁最大吸收峰基本一致,丁二酸酐改性超支化偶氮聚氨酯偶氮基团  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁最大吸收峰由 425 nm 红移至 501 nm.

**关键词:**超支化;偶氮聚氨酯;合成;光致变色