

doi:10.3788/gzxb20134207.0772

DPVBi 为激子阻挡层的亚单层有机发光器件的 制备与光电性能研究

杨惠山, 吴丽双, 潘玉灼

(泉州师范学院 物理与信息工程学院, 福建 泉州 362000)

摘 要:结合亚单层的有机发光技术, 制备了一种多层有机电致发光器件, 其结构为 ITO/ m-MTDATA (50 nm) / C545T (0.05nm) /DPVBi (d nm)/DCM2(0.05nm)/ Alq (60nm) /LiF (1nm) /Al. 荧光材料 C545T 和 DCM2 以亚单层的方式插入 DPVBi 前后, 通过改变 DPVBi 的厚度, 观察器件性能的变化, 当 DPVBi 为 4 nm 时, 器件在 4V 电压下最大发光效率是 4.19 cd/A, 在 13 V 电压下最大亮度是 17050 cd/m². 分析对比了四种不同厚度器件的电流密度-电压曲线、亮度-电压曲线、电致发光光谱图和色坐标, 发现选择合适厚度的激子阻挡层, 可以得到效率较高的器件. 激子阻挡层一般选择载流子传输能力较差, HOMO 能级较低的材料. 所得结果对有机发光器件尤其是采用亚单层有机白光器件的设计和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; 亮度; 效率

中图分类号: TN383

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2013)07-0772-5

Combined with DPVBi Excton Block-layer to Fabricate and Study on Optical and Electronic Performance of the Sub-monolayer OLED

YANG Hui-shan, WU Li-shuang, PAN Yu-zhuo

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

Abstract: A multiple organic light emitting device was fabricated with sub-monolayer technique, of which the structure is ITO/ m-MTDATA(50 nm)/C545T(0.05 nm)/DPVBi (d nm)/DCM2 (0.05 nm)/Alq (60 nm)/LiF(1 nm)/Al. C545T and DCM2 sub-monolayer were inserted both the DPVBi sides. Effect of the thickness variation of DPVBi on the device performance was studied. As the thickness of DPVBi is 4 nm, the current efficiency is 4.19 cd/A at 4 V and the luminance is 17050 cd/ m² at 13 V. Experimental results show that the current density-voltage, luminance-voltage, electroluminescence (EL) spectra and the commission internationale de l'Eclairage coordinates varying voltage, etc. The current efficiency can improved when select the proper thickness of material acting as excton block-layer, which is the lower cavvier mobility and largely negative HOMO position. The results obtained will be helpful for the optimal design and operation of organic light emitting devices, especially for white organic light emitting device using sub-monolayer emitter.

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

0 引言

有机电致发光器件(Organic Light Emitting Device, OLED)具有结构简单、驱动电压低、功耗

低、亮度高、效率高、视角宽、响应快、柔韧性、价格低等特点,具有广泛的应用领域且已成为当今显示器件研究的热点^[1-8]. 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

基金项目:福建省自然科学基金(No. 2011J01359)、福建省教育厅 JK 类科研项目(No. JK2011043)和泉州市科技局基金项目(No. 2011G16)资助

第一作者:杨惠山(1964-),男,教授,博士,主要研究方向为有机发光器件. Email: yanghuishan1697@163.com

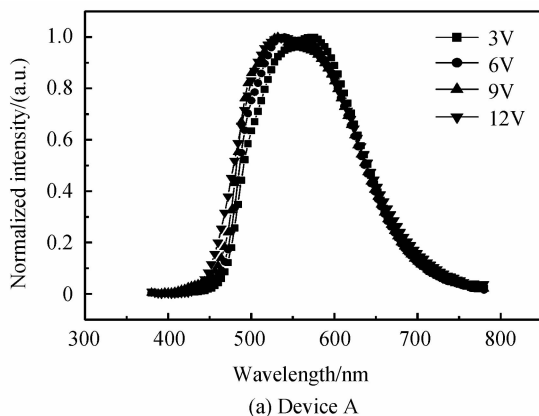
收稿日期:2013-01-06;录用日期:2013-03-19

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. 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,在荧光材料的 OLED 中广泛使用的掺杂剂有 Coumarin、5, 6, 11, 12-tetraphenyl-naphthalene (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要求很低,采取共蒸工艺,低掺杂浓度配比是很难控制的. Matsumura and Furukawa^[10]等采用了将亚单层(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的方法. 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,采用该方法获得的结果比使用掺杂方法制作的器件要好. 这为器件的制备提供了一种新的方法,尤其对于需要多个发光层的白光有机发光器件. 文献[11-13]的研究表明亚单层发光层的使用可以简化器件制作工艺,便于调节或稳定白光有机发光器件的色坐标(Commission Internationale de l'Eclairage coordinates, CIE),其中激子的产生和分配对于亚单层白光有机发光器件的性能(如 CIE)影响很大.

本文结合亚单层的有机发光技术,制备了一种多层有机电致发光器件. 荧光材料 C545T 和 DCM2 以亚单层的方式插入 DPVBi 前后,通过改变激子阻挡层 DPVBi 的厚度,研究了器件中激子的形成和分配,观察器件性能的变化. 当 DPVBi 为 4 nm 时,器件在 4V 的电压下最大发光效率是 4.19 cd/A,在 13 V 的电压下最大的亮度是 17 050 cd · m⁻².

1 实验

用 ITO 玻璃为衬底,在制备器件之前,依次用



甲苯、丙酮、乙醇、去离子水反复擦洗,并进行超声处理. 然后,把衬底放到真空室. 有机薄膜的生长是在有机分子气相沉积系统中进行. 将所有不同的材料,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塞恩斯科科技产的 Si-TM216A 石英晶体膜厚检测仪控制控制,蒸发的速率控制在 0.1~0.3 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 为实验器件结构, m-MTDATA、Alq、LiF、DPVBi、C545T 和 DCM2 分别作为空穴注入层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层、绿光和红光发光层,分别制备了四种器件,器件结构分别如下:

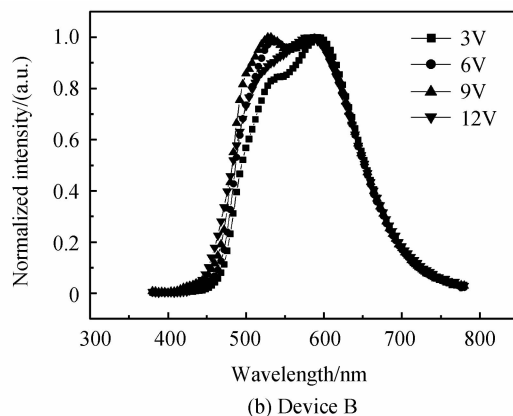
| |
|---------------------|
| Al(200nm) |
| LiF(1nm) |
| Alq(60nm) |
| DCM2(0.05nm) |
| DPVBi(<i>d</i> nm) |
| C545T(0.05nm) |
| m-MTDATA(50nm) |
| ITO |

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)/C545T (0.05 nm)/DPVBi (*d* nm)/DCM2 (0.05 nm)/Alq (60 nm)/LiF (1 nm)/Al, *d* = 0, 4, 8, 12 分别称为器件 A、B、C 和 D.

从电致发光光谱(如图 2,其中:纵坐标为相对发光强度,横坐标 λ 为波长)可以看出,驱动电压在 3 V 至 12 V 时,器件 A~D 的电致发光光谱的发射峰值主要位于 580 nm 的 DCM2 发光和 532 nm 的



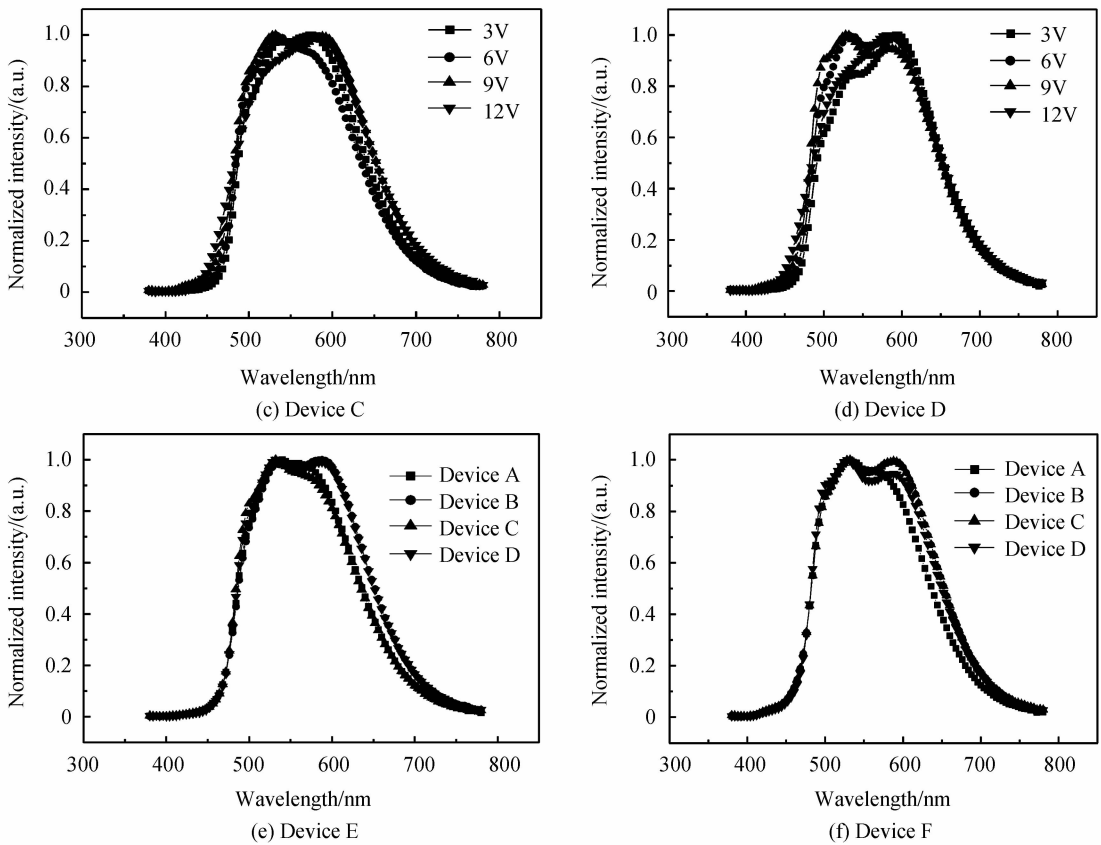


图2 器件A~D在不同电压时的电致发光光谱
 Fig. 2 Electroluminescence spectra of the OLED at difference voltages

发光峰,是较好色度的黄光发射. 532 nm 新发射峰是激基复合物发光,激基复合物是激发态的电子转移复合物,它是一种分子的激发态与另一种分子的基态的相互作用. m-MTDATA 的 HOMO 与 C545T 的 HOMO 能级存在着较大的势垒 (≈ 0.6 eV)^[14],这一势垒使得 m-MTDATA 的 HOMO 能级上的空穴难以到达 C545T,而是在界面形成堆积,从而促进了与 C545T 的 LUMO 能级上的电子的间接复合.

在制作有机发光器件中,采用多层膜器件结构是常见的.尤其在空穴传输及电子传输层中间加入仅对一种载流子具有阻挡作用的阻挡层,来控制复合区发生在两种或三种不同的发光层中.这些做法在改善器件性能方面都取得了非常好的结果.在相同电场下,注入空穴的数量比电子大得多.因此,通过减少空穴数量或增加电子数量达到电子-空穴的平衡是直接提高器件效率的方法.由于载流子在 Alq 中的迁移率是 DPVBi 的 3.4 倍^[15].并且 DPVBi 的 HOMO 能级为 -5.9 eV,较 C545T 的 HOMO 能级低,加入适当厚度的 DPVBi,可以有效地阻止部分空穴,因此空穴被限制在 DPVBi 旁边的 m-MTDATA\C545T 层.

实验中通过引入激子阻挡层来限制激子的形成

区^[16]. DPVBi 激子阻挡层处于两个发光层间,通过改变阻挡层的厚度来达到改变激子在发光区形成的数量.不同厚度激子阻挡层阻止部分激子扩散到 DCM2,从图 2 器件在 6V 和 9V 的光谱图可以看出,当 DPVBi 增大时,DCM2 发光强度相对降低.

图 3 和图 4 分别给出电流密度-电压曲线和亮度-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 13 V 时,器件 A~D 的亮度分别为 $13\ 000\ \text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $17\ 050\ \text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $17\ 290\ \text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $14\ 250\ \text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$;在驱动电压在 3 V 至 12 V,器件 C 具有较高的亮度和电流密度.

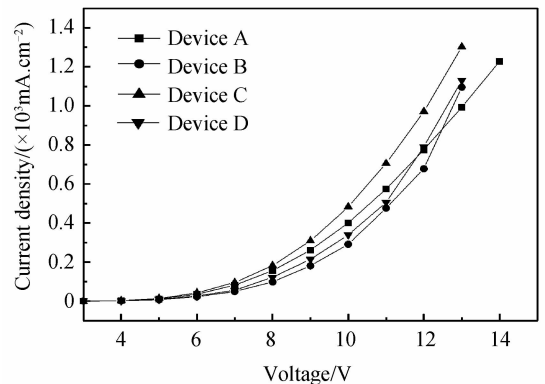


图3 器件的电流密度-电压曲线
 Fig. 3 The current density-voltage characteristics of the devices

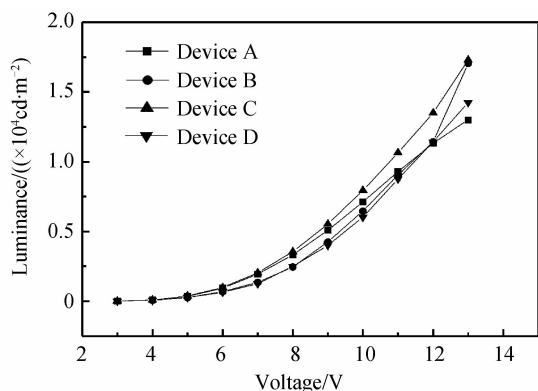


图4 器件的亮度-电压曲线

Fig. 4 The brightness-voltage characteristics of the devices

器件的效率曲线见图5。由图5可知,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3.81 cd/A(驱动电压为4.0 V)、4.19 cd/A(驱动电压为4.0 V)、3.31 cd/A(驱动电压为4.0 V)和3.24 cd/A(驱动电压为4.0 V),器件B具有较好的黄光发射效率,说明适当厚度的DPVBi,平衡载流子在发光层的结合而形成激子,从而辐射而发光。荧光材料C545T和DCM2能俘获空穴和电子之后形成激子而发光。

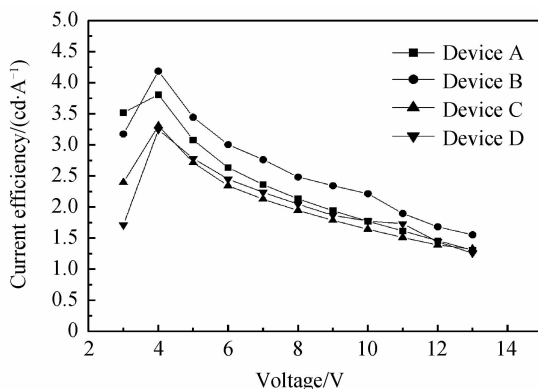


图5 器件的电流效率-电压曲线

Fig. 5 The current efficiency-voltage characteristics of the devices

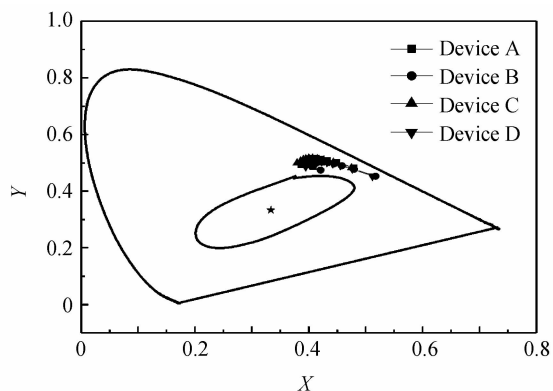


图6 器件A~D的色坐标随电压变化关系

Fig. 6 CIE coordinates of devices A~D at different voltage

3 结论

本文结合掺杂薄层作为亚单层有机发光技术,制备了一种多层有机电致发光器件,其结构为ITO/m-MTDATA(50 nm)/C545T(0.05nm)/DPVBi(d nm)/DCM2(0.05 nm)/Alq(60 nm)/LiF(1 nm)Al. 荧光材料C545T和DCM2以亚单层的方式插入DPVBi前后,通过改变DPVBi的厚度,观察器件性能的变化,当DPVBi为4 nm时,器件在4 V的电压下最大发光效率是4.19 cd/A,在13 V的电压下最大的亮度是17 050 $\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 。对比了四种不同厚度的器件的电流密度-电压曲线、亮度-电压曲线、电致发光光谱图和色坐标,发现当选择合适厚度的激子阻挡层,可以得到效率较高的器件。激子阻挡层一般选择载流子传输能力较差,HOMO能级较低的材料。从其中总结的规律,对有机发光器件制作尤其是采用亚单层的有机白光器件的设计和制作有一定的指导作用。

参考文献

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 1987, **51**(12): 913-915.
- [2] KUNDU S, FUJIHARA K, OKADA T, *et al.* Excitation migration from Excitation migration from photo excited Tri (8hydroxyquinolino) aluminium to quinaclidonein co-deposited thin films[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2000, **39**(9A): 5297-5300.
- [3] QIN Qing-jin, WU Xiao-ming, HUA Yu-lin, *et al.* White organic light emitting devices with a color conversion layer[J]. *Optoelectronics Letters*, 2010, **6**(4): 245-248.
- [4] FENG Jing, LIU Yu, WANG Yue, *et al.* White light emission from exciplex[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2002, **23**(1): 25-28.
冯晶,刘宇,王悦,等. 利用激基复合物发光的有机白光电致发光器件[J]. *发光学报*, 2002,**23**(1):25-28.
- [5] LIAO Ya-qin, GAN Zhi-hong, LIU Xing-yuan, *et al.* Improvement of OLED performance by using DPVBi as hole-blocking Layer[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2011, **32**(10): 1041-1045.
廖亚琴,甘至宏,刘星元,等. DPVBi空穴阻挡层对OLED性能的优化[J]. *发光学报*, 2011,**32**(10):1041-1045.
- [6] PIAO Xue-cheng, YIN Yong-ming, LIU Jian, *et al.* High-efficiency blue and white organic light-emitting devices by combining fluorescent and phosphorescent blue emitters[J]. *Organic Electronics*, 2012, **13**(11): 2412-2416.
- [7] WU Xiao-ming, HOU Qing-chuan, HUA Yu-lin, *et al.* White organic light emitting devices using organic/inorganic color conversion film[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(4): 596-599.
吴晓明,侯庆传,华玉林,等. 利用复合色彩转换膜实现白色有机电致发光[J]. *光子学报*, 2010,**39**(4):596-599.
- [8] LI Yong-tao, SONG Xiao-feng, CHEN Jian-long, *et al.* Encapsulation's thermal characteristics for organic electroluminescent devices[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(11): 1630-1635.

- 黎永涛,宋小锋,陈建龙,等. 有机电致发光器件的封装热特性研究[J]. 光子学报, 2011, **40**(11):1630-1635.
- [9] HAMADA Y, SANO T, SHIBATA K, *et al.* Influence of the emission site on the running durability of organic electroluminescent devices[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 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]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, **40**(5A): 3211-3214.
- [11] XIE Wen-fa, WU Zhi-jun, LIU Shi-yong, *et al.* Non-doped-type white organic light-emitting devices based on yellow-emitting ultrathin 5, 6, 11, 12-tetraphenyl-naphthalene and blue-emitting 4,4'-bis(2,2'-diphenyl vinyl)-1,1'-biphenyl[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2003, **36**(19): 2331-2334.
- [12] LI Lu, YU Jun-sheng, TANG Xiao-qing, *et al.* Efficient bright white organic light-emitting diode based on non-doped ultrathin 5, 6, 11, 12-tetraphenyl-naphthalene layer [J]. *Journal of Luminescence*, 2008, **128**(11): 1783 - 1786.
- [13] LIU Sheng-qiang, YU Jun-sheng, MA Zhu, *et al.* Highly efficient white organic light-emitting devices consisting of undoped ultrathin yellow phosphorescent layer[J]. *Journal of Luminescence*, 2013, **134**(2): 665 - 669.
- [14] LIU Ding-han, ZHANG Fang-hui, MA Ying, *et al.* Influence of C545T on green OLED with hole injecting materials 2TNATA [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2010, **31**(3): 356-362.
刘丁菡,张方辉,马颖,等. 掺杂 C545T 对 2TNATA 作为空穴注入层 OLED 性能的影响[J]. 半导体光电, 2010, **31**(3): 356- 362.
- [15] HASKAL E I. Characterization of blue-light-emitting organic electroluminescent devices[J]. *Synthetic Metals*, 1997, **91**(1-3): 187-190.
- [16] DESHPANDE R S, BULOVIC' V, FORREST S R. White-light-emitting organic electroluminescent devices based on interlayer sequential energy transfer[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, **75**(7): 888-890.