

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

超薄层在白色有机电致发光器件中的应用

邓召儒 杨盛谊* 孟令川 娄志东

(北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

摘要: 以 DCJT B 为掺杂剂, 以 BCP 为空穴阻挡层, 研究了两种结构的有机电致发光器件 ITO/NPB/BCP/Alq₃:DCJT B/Alq₃/Al(结构 A)和 ITO/NPB/BCP/Alq₃/Alq₃:DCJT B/Alq₃/Al(结构 B)的电致发光光谱. 实验结果显示, 在结构 A 器件的电致发光光谱中, 绿光的相对发光强度较弱, 增加 Alq₃ 层的厚度对绿光的相对发光强度的影响也很小; 而在结构 B 器件的电致发光光谱中, BCP 层与掺杂层(Alq₃:DCJT B)之间的 Alq₃ 薄层对绿光的相对发光强度影响显著, 用很薄的 Alq₃ 层就可以得到强的绿光发射. 进一步改变器件结构, 利用有机超薄层就可以得到稳定的白光器件 ITO/NPB(50 nm)/BCP(3 nm)/Alq₃(3 nm)/Alq₃:DCJT B(1%(w))(5 nm)/Alq₃(7 nm)/Al. 随着电压的增加(14–18 V), 该器件的色坐标基本保持在(0.33, 0.37)处不动; 在 432 mA·cm⁻² 的电流密度下, 该器件的发光亮度可达 11521 cd·m⁻².

关键词: 白色有机电致发光器件; 超薄层; 空穴阻挡层

中图分类号: O644; O482.31

Application of Ultrathin Layer in White Organic Electroluminescent Devices

DENG Zhao-Ru YANG Sheng-Yi* MENG Ling-Chuan LOU Zhi-Dong

(Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, P. R. China)

Abstract: Based on 4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran (DCJT B) acting as dopant and 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) acting as hole-blocking layer, the EL spectra of two kinds of organic light-emitting diodes (OLEDs) ITO/NPB/BCP/Alq₃:DCJT B/Alq₃/Al (structure A) and ITO/NPB/BCP/Alq₃/Alq₃:DCJT B/Alq₃/Al (structure B) were investigated. Our experimental data showed that the relative emission intensity of green light was low in the EL spectra of devices with structure A, and it was hard to enhance the relative emission intensity of green light by only increasing the thickness of Alq₃ layer. On the other hand, the thin layer of Alq₃ inserted between BCP layer and dopant layer (Alq₃:DCJT B) had a tremendous impact on the relative emission intensity of green light for devices with structure B, and a strong green light emission could be obtained by inserting an ultrathin layer of Alq₃. Further, by optimizing the device structure, a stable white OLED ITO/NPB(50 nm)/BCP(3 nm)/Alq₃(3 nm)/Alq₃:DCJT B(1%(w))(5 nm)/Alq₃(7 nm)/Al was obtained with ultrathin organic layers of BCP, Alq₃ and Alq₃:DCJT B. The CIE of the device almost kept at (0.33, 0.37) with increasing the applied voltages (14–18 V), and its luminance reached 11521 cd·m⁻² at the current density of 432 mA·cm⁻².

Key Words: White organic electroluminescent devices; Ultrathin layer; Hole-blocking layer

自从 Tang 等人^[1,2]第一次报道了有机电致发光器件以来, 由于其具有驱动电压低、亮度和效率高、

Received: September 4, 2007; Revised: January 26, 2008; Published on Web: March 5, 2008.

*Corresponding author. Email: syyang@bjtu.edu.cn; Tel: +8610-51683414.

国家自然科学基金(60406006, 60777025 和 10434030), 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-06-0077), 北京市自然科学基金(2062019)以及北京市科技新星计划(2006B20)资助

响应速度快、可弯曲和重量轻等优点而成为了下一代显示器的研究热点^[3-8]. 而白色发光又一直是有机电致发光研究中的焦点, 因为白光不但可以用来照明, 而且只要加上不同的滤光片就可以调节发光的颜色, 实现全彩显示. 目前, 根据红、绿、蓝三色合成法(R+G+B), 利用三种基本颜色的发光材料, 通过控制各种颜色的发光强度, 合理叠加获得白光; 以及利用互补的两种颜色(蓝光和黄光或者红光和蓝绿色光)混合得到白光, 是实现白光的两种主要方法^[9-15]. 近来, 利用一些常用有机材料的超薄层来改善器件的发光性能也多有报道, 如 Cheng 等人^[16]在 4,4'-bis [*N*-(1-naphthyl)-*N*-phenylamino]biphenyl (α -NPB) 层中插入很薄的 Alq₃:DCJTb 掺杂层来研究 Alq₃:DCJTb 薄层对白光多层结构器件色坐标的影响, 并最终得到了白光器件; Choukri 等人^[17]把超薄的 Rubrene (5,6,11,12-tetraphenyl-naphthalene) 层分别插入到 α -NPB/DPVBi 界面两侧的任一有机层中, 研究了不同的插入位置对器件发光性能的影响, 可通过调节超薄层的位置移动来实现白光器件色坐标的精确调节. 另外, 根据 Förster 与 Dexter 能量传递理论, 薄层材料更有利于能量的传递与分配^[18]. 因此, 研究有机超薄层在白色电致发光器件中的应用具有深远的现实意义和实用价值.

根据白光的合成原理, 设计了结构为 ITO/NPB/BCP/Alq₃:DCJTb/Alq₃/Al(结构 A)的器件, 通过增加 Alq₃ 层的厚度, 研究了电压的改变对器件电致发光(EL)光谱的影响. 另一方面, 在保持 Alq₃ 总厚度不变的情况下, 在结构 A 器件的基础上, 在 BCP 层和掺杂层(Alq₃:DCJTb)之间引入 Alq₃ 超薄层, 制备了结构为 ITO/NPB/BCP/Alq₃/Alq₃:DCJTb/Alq₃/Al(结构 B)的器件, 研究了此超薄层厚度的改变对绿光相对发光强度的影响; 同时, 也进一步研究了 Al 电极与掺杂层(Alq₃:DCJTb)之间的 Alq₃ 层厚度对结构 B 器件中绿光的相对发光强度的影响. 此外还研究了 BCP 薄层的厚度对结构 B 器件电致发光特性的影响.

1 实验

首先, 将 ITO 玻璃衬底分别经过乙醇、丙酮和去离子水超声清洗处理, 并分别重复三遍; 然后, 用氮气吹干以备; 将处理后的 ITO 玻璃放入约 10⁻² Pa 的真空室内, 蒸镀 NPB 层、BCP 层、Alq₃:DCJTb 层以及 Alq₃ 层, 同时用测厚仪(IL-400)监测薄膜厚度; 最后真空蒸镀金属 Al 电极. 掺杂发光层(Alq₃:DCJTb)采

用混合蒸镀的方法. 器件的 EL 光谱和光致发光(PL)光谱都是用 SPEX 公司的 Fluorolog-3 荧光分光光度计测量的; 光功率是用 Newport 1830-C 测量的; 电流-电压特性是用 Keithley 2410 进行测量的. 所有的测量均在室温大气条件下完成.

2 结果与讨论

首先, 以 A 结构为基础, 通过改变 NPB 的厚度制备了一系列的器件. 图 1 给出了结构为 ITO/NPB(*x*)/BCP(3 nm)/Alq₃:DCJTb(0.5% (*w*))(5 nm)/Alq₃(50 nm)/Al(其中 *x*=30, 50, 60 nm)的三种器件在 10 V 正向电压下的归一化 EL 光谱. 可见, 在 BCP 薄层厚度不变时, 通过改变 NPB 的厚度能很好地调节器件中蓝光的相对强度; 要得到相对较强的蓝光, NPB 的厚度不能太薄. 对于上面的器件, NPB 的厚度为 50 nm 左右时能够得到相对均衡的光谱分布.

其次, 通过改变 Alq₃ 层的厚度又制备了一系列 A 结构的器件. 实验结果显示, 仅通过增加器件中 Alq₃ 层的厚度, 器件 EL 光谱中绿光的相对发光强度几乎得不到什么提高, 因此, 此 Alq₃ 层主要起传输电子的作用. 作为一个例子, 图 2 给出了 Alq₃ 层厚度达 70 nm 的 A 结构器件 ITO/NPB(30 nm)/BCP(3 nm)/Alq₃:DCJTb(0.25% (*w*))(5 nm)/Alq₃(70 nm)/Al 的归一化 EL 光谱, 该器件的启亮电压约为 3.7 V, 其最大效率能达到 2.7 lm·W⁻¹. 显然, 该器件的 EL 光谱中 DCJTb 的红光最强, 特别是在低电压下红光占据了绝对的主导地位, 而来自 Alq₃ 的绿光强

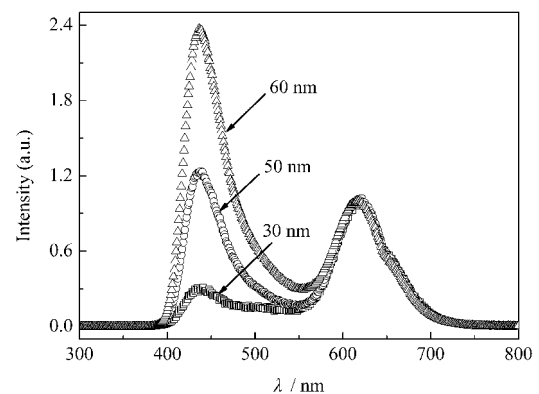


图 1 在 10 V 正向偏压下, 器件 ITO/NPB(*x*)/BCP(3 nm)/Alq₃:DCJTb(0.5% (*w*))(5 nm)/Alq₃(50 nm)/Al (*x*=30, 50, 60 nm) 的归一化 EL 光谱

Fig.1 Normalized EL spectra of device ITO/NPB(*x*)/BCP(3 nm)/Alq₃:DCJTb(0.5% (*w*))(5 nm)/Alq₃(50 nm)/Al (*x*=30, 50, 60 nm) at 10 V

度以及 NPB 的蓝光强度相对较弱, 而且器件的光谱随着电压的升高变化较大(其他坐标一直在变化). 对于上述现象, 可以从器件的能级结构进行分析, 如图 3 所示, 在界面 NPB/BCP 处有一个 1.4 eV 的高势垒, 此势垒的存在使得部分的空穴被阻挡在了 NPB 层, 从而使得电子和空穴有机会在 NPB 中复合, 得到蓝光发射. 在相同电压下, NPB 越厚, 则 NPB 层中相应的空穴总数目也会因为有机分子总数目的增加而增加, 从而导致有更多的空穴和电子有机会在 NPB 层中复合发光, 表现在 EL 光谱上就是蓝光相对强度的提高, 如图 1 所示. 另外, 由于此势垒的存在, 随着电压的升高, 注入的载流子大量增加, 则会在 NPB 的一侧形成载流子的积累^[9], 载流子的复合区域也会随之向 NPB 层转移, 相应的表现到 EL 光谱上就是, 在低电压下, DCJT B 的红光为主导, 随着电压的升高, NPB 蓝光的相对强度会变得越来越强, 如图 2 所示. 因此, 利用结构 A 制备的器件很难实现稳定的白光发射.

众所周知, 多层有机电致发光器件的发光主要来源于有机异质结界面处很薄的一层复合区域^[18]. 如图 3 所示, 当空穴穿过 BCP 层后进入到掺杂层 ($\text{Alq}_3\text{:DCJT B}$), 而 DCJT B 不但可以和 Alq_3 实现很好的能量传递, 而且其本身的荧光效率又非常高. 因此大部分载流子的复合都会在 DCJT B 中发生, 很难再穿过掺杂层到达 Alq_3 层复合发光, 也就导致了绿光相对强度难以提高. 据此, 我们在 BCP 层之后再蒸镀一层 Alq_3 薄膜而制得 B 结构器件, 期望 EL 光谱中的绿光成分有所加强. 那么, 在结构 B 器件中

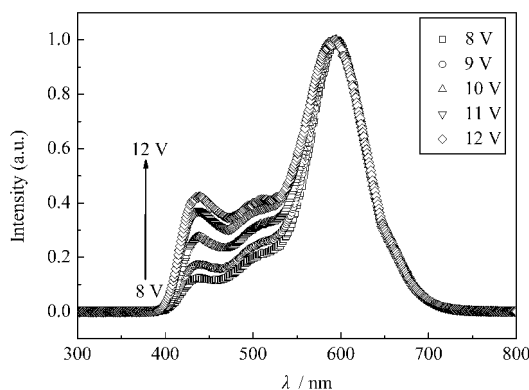


图 2 不同电压下, 器件 ITO/NPB(30 nm)/BCP(3 nm)/ $\text{Alq}_3\text{:DCJT B}(0.25\% (w))(5 \text{ nm})/\text{Alq}_3(70 \text{ nm})/\text{Al}$ 的归一化 EL 光谱

Fig.2 Normalized EL spectra of ITO/NPB(30 nm)/BCP(3 nm)/ $\text{Alq}_3\text{:DCJT B}(0.25\% (w))(5 \text{ nm})/\text{Alq}_3(70 \text{ nm})/\text{Al}$ at different applied voltages

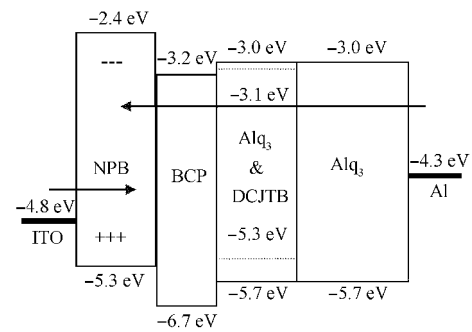


图 3 多层器件 ITO/NPB/BCP/ $\text{Alq}_3\text{:DCJT B}/\text{Alq}_3/\text{Al}$ 的能级结构图

Fig.3 The energy level diagram of multilayer device ITO/NPB/BCP/ $\text{Alq}_3\text{:DCJT B}/\text{Alq}_3/\text{Al}$

保持 Alq_3 层总厚度不变的情况下, 该器件的电致发光是如何的呢? 为此, 我们制备了一系列的器件 ITO/NPB (30 nm)/BCP (3 nm)/ $\text{Alq}_3(x)/\text{Alq}_3\text{:DCJT B}(1\% (w))(5 \text{ nm})/\text{Alq}_3(70-x)/\text{Al}$ (其中 $x=0, 5, 10 \text{ nm}$). 图 4 给出了这些器件在 10 V 正向电压下的归一化 EL 光谱(归一化在 DCJT B 发光峰(约 611 nm)处). 可见, 在 BCP/[$\text{Alq}_3\text{:DCJT B}$] 界面之间引入 Alq_3 超薄层能极大地增强绿光的发射, 而且该 Alq_3 薄层厚度的改变对整个器件 EL 光谱中绿光的相对发光强度有很大的影响, 如图 4 所示.

进一步的研究发现, 在 B 结构器件中减少靠近 Al 电极一侧的 Alq_3 层的厚度对绿光的相对发光强度影响不明显, 这是因为与结构 A 的器件一样(如图 2 所示), 这一 Alq_3 层主要起电子传输层的作用(图 4 也能很好地从侧面证明这一点), 对发光的贡献不大. 因此, 我们在制备器件时尽可能减小 Alq_3

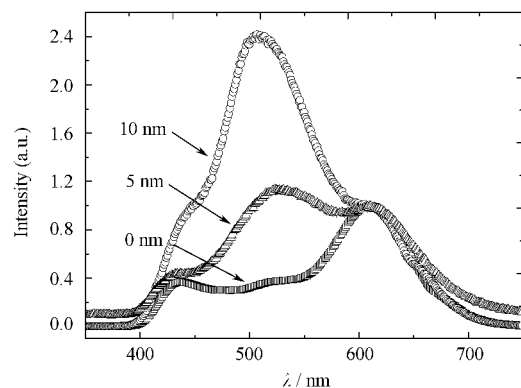


图 4 在 10 V 正向偏压驱动下, 器件 ITO/NPB(30 nm)/BCP(3 nm)/ $\text{Alq}_3(x)/\text{Alq}_3\text{:DCJT B}(1\% (w))(5 \text{ nm})/\text{Alq}_3(70-x)/\text{Al}$ ($x=0, 5, 10 \text{ nm}$) 的归一化 EL 光谱

Fig.4 Normalized EL spectra of device ITO/NPB(30 nm)/BCP(3 nm)/ $\text{Alq}_3(x)/\text{Alq}_3\text{:DCJT B}(1\% (w))(5 \text{ nm})/\text{Alq}_3(70-x)/\text{Al}$ ($x=0, 5, 10 \text{ nm}$) at 10 V

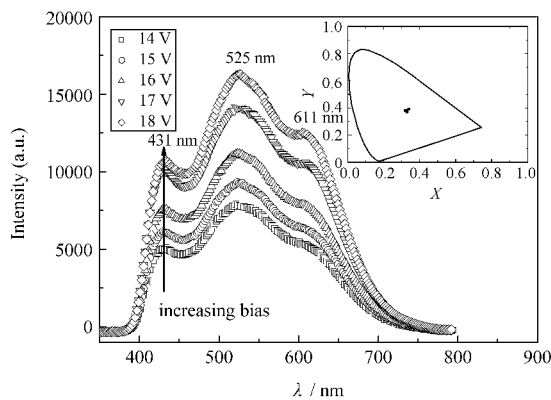


图5 不同电压下器件 ITO/NPB(50 nm)/BCP(3 nm)/Alq₃(3 nm)/Alq₃:DCJT(1% (w))(5 nm)/Alq₃(7 nm)/Al 的 EL 光谱

Fig.5 EL spectra of device ITO/NPB(50 nm)/BCP(3 nm)/Alq₃(3 nm)/Alq₃:DCJT(1% (w))(5 nm)/Alq₃(7 nm)/Al at different applied voltages

The inset shows its CIE chromaticity coordinates.

层的厚度. 图 5 给出了一种具有超薄层的 B 结构器件 ITO/NPB(50 nm)/BCP(3 nm)/Alq₃(3 nm)/Alq₃:DCJT(1% (w))(5 nm)/Alq₃(7 nm)/Al 的 EL 光谱图, 显然它有三个明显的发光峰: NPB 的蓝光(约 431 nm)、Alq₃ 的绿光(约 525 nm)和 DCJT 的红光(约 611 nm). 实验结果显示, 该器件的色坐标随电压变化基本保持在(0.33, 0.37)处不动, 已经非常接近(0.33, 0.33)白光等能点, 如图 5 中的插图所示. 图 6 给出了该器件的 $L-I-V$ 曲线图, 从图中可以看出, 该器件具有很好的二极管整流特性, 其光功率随电压的变化, 也表现出相同的曲线特征. 该器件的开启电压约

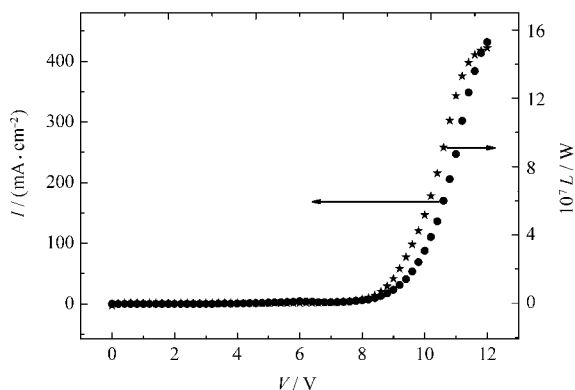


图6 器件 ITO/NPB(50 nm)/BCP(3 nm)/Alq₃(3 nm)/Alq₃:DCJT(1% (w))(5 nm)/Alq₃(7 nm)/Al 的 $L-I-V$ 曲线图

Fig.6 Luminance-current-voltage characteristics of device ITO/NPB(50 nm)/BCP(3 nm)/Alq₃(3 nm)/Alq₃:DCJT(1% (w))(5 nm)/Alq₃(7 nm)/Al

为 3.5 V, 在 $432 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 发光亮度能达到 $11521 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, 最大效率为 $0.7 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$, 相对于上面作为例子给出的结构 A 器件的性能参数来说, 开启电压基本没有什么变化, 但是效率却降低了很多, 这主要是因为超薄的有机层导致了漏电流的增大, 从而使器件的效率也相应地降低.

在以上两种结构(A 和 B)的器件中, BCP 层都起到了阻挡空穴以便获得蓝光以及调节能量在各发光层之间进行分配等关键作用. 在上面的实验中, BCP 层厚度选用 3 nm 是由文献[20]得到的启发, 所得到的实验规律也与文献[20]的结论相一致. 那么 BCP 层厚度的变化对结构 B 器件发光性能的影响又是怎样的呢? 为此, 在上面器件的基础上, 仅改变 BCP 层的厚度并保持其他各有机层厚度不变, 我们又制备了一系列 B 结构的多层结构器件 ITO/NPB(50 nm)/BCP(x)/Alq₃(3 nm)/Alq₃:DCJT(1% (w))(5 nm)/Alq₃(7 nm)/Al(其中 BCP 层厚度分别取 $x=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9 \text{ nm}$). 图 7 给出了不同 BCP 层厚度的器件在 12 V 正向偏压下在 525 nm 处的归一化 EL 光谱. 可见, 随着 BCP 厚度的增加, EL 光谱中的蓝光强度逐渐增强; 当 BCP 的厚度为 3 nm 时, 蓝、绿、红三色的发光峰的相对强度相差不大, 也就是说在这个厚度之下能够实现器件较理想的能量分配; 当 BCP 的厚度达到 6 nm 及以上时, 光谱的形状就基本不变了, 器件的色坐标基本稳定在($X=0.20, Y=0.16$)的蓝光点上, 说明此时 BCP 将绝大部分的空穴有效地阻挡在了 NPB 层. 表 1 给出了器件在 12 V 正向

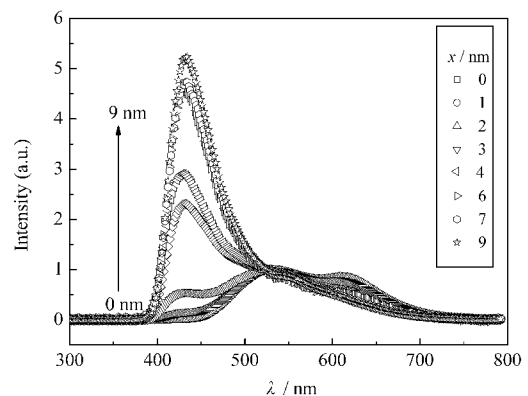


图7 不同 BCP 层厚度的器件 ITO/NPB(50 nm)/BCP(x)/Alq₃(3 nm)/Alq₃:DCJT(1% (w))(5 nm)/Alq₃(7 nm)/Al 在 12 V 正向偏压下的归一化 EL 光谱

Fig.7 Normalized EL spectra of devices ITO/NPB(50 nm)/BCP(x)/Alq₃(3 nm)/Alq₃:DCJT(1% (w))(5 nm)/Alq₃(7 nm)/Al with different BCP thicknesses at 12 V normalized at 525 nm

表 1 器件的性能参数(驱动电压 12 V)
Table 1 The performance parameters for the devices (at 12 V)

Thickness of BCP (nm)	Light power (mW)	Color coordinate (X, Y)
0	31.54	(0.38, 0.51)
1	36.15	(0.36, 0.52)
2	23.84	(0.39, 0.47)
3	19.51	(0.34, 0.39)
4	9.338	(0.24, 0.24)
5	7.710	(0.23, 0.21)
6	5.632	(0.21, 0.16)
7	4.558	(0.20, 0.16)
9	3.540	(0.20, 0.15)

偏压下的一些性能参数. 可见, 器件的光功率随着 BCP 厚度的增加一直是在下降的, 说明 BCP 对空穴的阻挡作用是随着厚度的增加而增强的.

3 结论

根据白光的合成原理, 通过研究结构 A 和结构 B 两种有机电致发光器件的电致发光光谱随电压的变化情况, 研究了超薄层在白色有机电致发光器件中的应用. 实验结果表明, 由 A 结构制备的器件很难实现稳定高效的白光发射, 其色坐标会随着电压的变化而变化; 而在结构 B 器件中利用超薄层却很容易实现相对稳定的高效白光发射. 同时研究了 BCP 薄层的厚度对 B 结构器件电致发光光谱的影响, 实验结果表明, 厚度适中的 BCP 层才能实现器件较理想的能量分配, 从而得到色纯度较好的白光发射.

References

- Tang, C. W.; van Slyke, S. A. *J. Appl. Phys.*, **1987**, *51*: 913
- Tang, C. W.; van Slyke, S. A.; Chen, C. H. *J. Appl. Phys.*, **1989**, *65*: 3610
- Chuen, C. H.; Tao, Y. T. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *81*: 4499
- Yang, S. Y.; Xu, Z.; Wang, Z. J.; Chen, X. H.; Hou, Y. B.; Dong, J. F.; Xu, X. R. *Acta Phys. Sin.*, **2000**, *49*: 1627 [杨盛谊, 徐征, 王振家, 陈晓红, 候延冰, 董金凤, 徐叙塔. 物理学报, **2000**, *49*: 1627]
- Yang, S. Y.; Xu, Z.; Wang, Z. J.; Xu, X. R. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *79*: 2529
- Zhang, Z. L.; Jiang, X. Y.; Zhu, W. Q.; Zhang, B. X.; Xu, S. H. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2001**, *34*: 3083
- Jiang, X. Y.; Zhang, Z. L.; Zhang, B. X.; Zhu, W. Q.; Xu, S. H. *Synth. Met.*, **2002**, *129*: 9
- Hao, J. G.; Deng, Z. B.; Yang, S. Y. *Displays*, **2006**, *27*: 108
- Hamada, Y.; Sano, T.; Fujita, M.; Fujii, T.; Nishio, Y.; Shibata, K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1993**, *32*: 511
- Tokito, S.; Takata, J.; Taga, Y. *J. Appl. Phys.*, **1995**, *77*: 1985
- Kido, J.; Shionota, H.; Nagai, K. *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, *67*: 2281
- Baldo, M.; Sega, M. L. *Physica Status Solidi (a)*, **2004**, *201*: 1205
- Tasch, S.; List, E. J. W.; Ekström, O.; Graupner, W.; Leising, G.; Schlichting, P.; Rohr, U.; Geerts, Y.; Scherf, U.; Müllen, K. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, *71*: 2883
- Xu, Y. H.; Peng, J. B.; Cao, Y. *Progress in Chemistry*, **2006**, *18*: 389 [许运华, 彭俊彪, 曹 镛. 化学进展, **2006**, *18*: 389]
- Chen, J. S.; Ma, D. *J. Lumin.*, **2007**, *122-123*: 636
- Cheng, G.; Zhao, Y.; Li, F.; Xie, W. F.; Liu, S. Y. *Thin Solid Films*, **2004**, *467*: 231
- Choukri, H.; Fisher, A.; Forget, S.; Chenais, S.; Castex, M.; Ades, D.; Siove, A.; Geffroy, B. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89*: 183513
- Yang, S. Y.; Liu, D.; Teng, F.; Xu, Z.; Hou, Y. B.; Xu, X. R. *J. Lumin.*, **2007**, *122-123*: 614
- Xu, X. M.; Peng, J. C.; Li, H. J.; Zhai, S.; Zhao, C. J.; Luo, X. H. *Acta Phys. Sin.*, **2004**, *53*: 286 [许雪梅, 彭景翠, 李宏建, 瞿 述, 赵楚军, 罗小华. 物理学报, **2004**, *53*: 286]
- Deshpande, R. S.; Bulovic, V.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *75*: 888