

利用 DPVBi 插层提高蓝色荧光有机电致发光器件的效率*

汪津¹⁾²⁾ 赵毅¹⁾ 谢文法¹⁾ 段羽¹⁾ 陈平¹⁾ 刘式墉^{1)†}

1) (集成光电子学国家重点联合实验室吉林大学实验区, 吉林大学电子科学与工程学院, 长春 130012)

2) (吉林师范大学信息技术学院, 四平 136000)

(2010年12月30日收到; 2011年1月15日收到修改稿)

将 DPVBi 薄层插入结构为 ITO/2T-NATA/NPB/DPVBi: DSA-ph/Alq₃/LiF/Al 有机电致发光器件的发光层中, 通过控制 DPVBi 插层的层数和位置, 制备了高效率的蓝光器件. DPVBi 薄层的引入增强了器件的电子注入, 平衡了载流子在发光区的分布, 同时 DPVBi 薄层的空穴阻挡作用, 增大了发光层中激子的形成区域. 当发光层中插入 2 层 DPVBi 薄层时, 器件性能最佳, 最大亮度为 22790 cd/m², 最大效率为 6.77 cd/A. 与不含插层的器件相比效率提高了 67.6%. 该器件在亮度为 1000 cd/m² 时效率为 6.49 cd/A, 对应色坐标为 (0.179, 0.317).

关键词: 有机电致发光, 荧光, 蓝光, 载流子平衡

PACS: 72.80.Le, 78.60.Fi

1. 引言

自从 Tang 及其合作者报道高效率、双层结构有机电致发光器件 (OLEDs) 以来^[1], 因其具有主动发光、低功耗、视角宽、响应时间短等优点, 在平板显示和固态照明光源等领域有广阔的应用前景, 引起了人们广泛的关注, 对 OLEDs 的研究也成为近 20 年比较活跃的研究领域^[2-8]. 有机电致发光实现彩色平板显示的方法主要有采用红、绿和蓝三基色 (RGB) 像素点平面分布、垂直堆叠 RGB 单元、多发光层和蓝光滤光膜等方法. 近年来, 人们对有机电致发光单色器件进行了大量的研究, 以铱系或钌系等过渡金属配合物为发光染料的绿色和红色磷光发光器件的性能已接近或达到实用化指标^[9-11], 而蓝光器件在效率、稳定性等方面还存在不足. 蓝色不仅是实现彩色显示必备的三基色之一, 而且在白光固态照明领域也有极其重要的应用. 因此实现高效率且性能稳定的蓝光器件尤为关键^[12]. 目前, 利用磷光染料制备的蓝光器件效率较高, 但其寿命和稳定性较差等问题一直没有得到较好的解决. 相比

之下利用荧光染料制备蓝光器件的寿命、稳定性等特性优于磷光器件. 虽然荧光器件的效率较磷光器件低, 但可以通过优化器件结构, 有效的利用荧光染料的三线态能量提高器件的效率^[7]. 由于在相同电场作用下多数 OLEDs 中空穴在有机层中的迁移率远大于电子的迁移率, 使得载流子注入出现不平衡, 导致发光区靠近阴极一侧, 容易引起发光的猝灭, 降低了器件的发光效率. 为了解决这一问题, 研究人员提出了诸如电极修饰、有机材料的能级匹配、引入缓冲层、阻挡层、改进传输层的结构以及采用双发光层或多发光层结构等^[13-16]方法平衡载流子的注入, 增加发光区中空穴和电子复合形成激子的概率, 提高 OLEDs 的发光效率.

DPVBi 是联苯乙烯类衍生物, 蒸镀形成的薄膜光滑、平整且无针孔^[17], 其薄膜的荧光量子效率为 45%^[18]. 以 DPVBi 为独立发光层的蓝光器件发光效率为 1.78 cd/A^[19]. DPVBi 的电子迁移率约为 Alq₃ 的 1/3^[20], 空穴迁移率远小于 NPB 的空穴迁移率^[21], 其厚度和位置对器件的光电性能影响较大^[19, 22]. 本文通过在蓝色荧光器件的发光层中引入 DPVBi 插层, 制备了高效率、高亮度且色坐标稳定的

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2010CB327701)、国家自然科学基金重点项目 (批准号: 60937001)、国家自然科学基金 (批准号: 60977024, 11074096) 和吉林省自然科学基金 (批准号: 20101512) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: syliu@jlu.edu.cn

有机器件. 器件的发光层采用主客体掺杂体系, 以高荧光量子效率的蓝色荧光染料 DSA-ph 作为掺杂剂, DPVBi 作为主体材料. 研究了 DPVBi 插层数量和位置的不同对器件光电性能的影响. 1 层插层的引入有效增强了器件的载流子注入, 最大效率提高了 15.9%. 随着插层数量和位置的调整, 平衡了载流子的注入, 调节了载流子在发光区内的分布, 增大了发光层中激子的形成区域, 减少了发光淬灭的概率, 最大效率提高 67.6%. 由于器件中仅有 DSA-ph 发光, 器件的色度也比较稳定. 本文提供的一种平衡载流子注入、减少发光淬灭的方案, 制备工艺简单、实用, 为进一步研制高性能的有机白光器件奠定了基础.

2. 实验

实验中将蓝色荧光染料 DSA-ph 掺杂在 DPVBi 主体中作为发光层 (EML), 制备了结构为 ITO/2T-NATA/NPB/DPVBi: 3wt. % DSA-ph/Alq₃/LiF/Al 的蓝光器件, 对应为器件 A. 将 EML 的厚度保持在 30 nm 不变, 在其中分别均匀插入 1 层、2 层和 3 层厚度为 6 nm 的 DPVBi, 制备了器件 B, C 和 D, 同时制备了以 DPVBi 为发光层的参考器件 E. 2T-NATA, NPB 分别作为空穴缓冲层和空穴传输层, Alq₃ 作为电子传输层, LiF/Al 作复合阴极, 器件 A—E 的结构如图 1 所示.

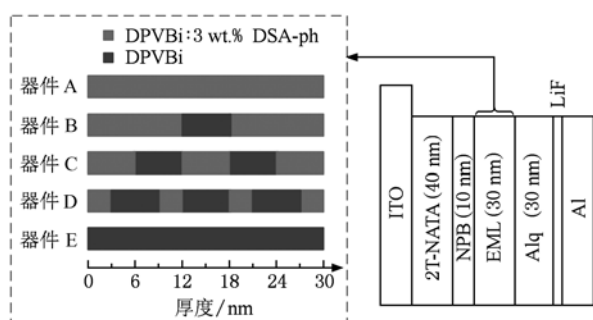


图 1 器件结构示意图

ITO 导电玻璃 (20 Ω/sq) 经过丙酮、乙醇、去离子水反复超声清洗、干燥等步骤处理之后, 置于多源有机分子气相沉积系统的腔室内, 腔室真空度保持在 4×10^{-4} Pa 左右. 将各有机功能层依次沉积于 ITO 玻璃之上, 蒸镀速率控制在 0.1—0.2 nm/s, 之后蒸镀 LiF 层, 蒸镀速率约为 0.01 nm/s, 最后在 5×10^{-3} Pa 的真空度下覆盖阴极 Al. 蒸镀过程中采

用 FTM-V 型石英晶体膜厚监测仪对有机功能层和 LiF 的厚度进行在线监测. 器件的发光面积为 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 器件的偏压由 Keithley 2400 电源提供, 通过由计算机控制的 Keithley 2400 和光谱扫描光度计 PR655 所构成的测试系统对器件的亮度-电流-电压、电致发光光谱、色度进行测量. 所有的测量均在室温条件下大气环境中进行.

3. 结果与讨论

图 2 为器件 A—E 的归一化电致发光光谱. 器件 A—D 的光谱均呈现出分别位于 468 和 500 nm 处两个主要发射峰, 536 nm 处有一个较弱的发射峰, 半峰宽为 60 nm, 该光谱来自于 DSA-ph 辐射发光^[23, 24]. 器件 E 的电致发光光谱发射峰位于 448 nm 处, 来自于 DPVBi 辐射发光. 图 3 为 DPVBi 的归一化光致发光光谱和 DSA-ph 的归一化吸收光谱, 可以看出 DPVBi 的光致发光光谱和 DSA-ph 的吸收光谱之间有部分重叠, 表明在 DPVBi: DSA-ph 掺杂体系中, 主体染料 DPVBi 可以将激发的能量通过 Förster 能量转移传递给客体染料 DSA-ph. 从器件 A—D 的发光光谱可以观察到作为掺杂层主体和插层的 DPVBi 均未发光, 仅有 DSA-ph 的蓝光发射. 说明一方面从主体染料 DPVBi 到 DSA-ph 的能量转移比较充分. 另一方面由于 Förster 能量转移的有效半径大约为 3—5 nm, 器件 B—D 中 DPVBi 插层的厚度仅为 6 nm, 在 DPVBi 插层上形成的激子可以将能量有效的传递给两侧相邻掺杂层中的客体 DSA-ph 形成激子辐射发光.

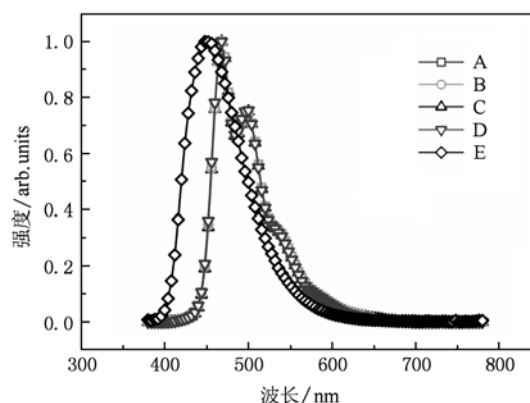


图 2 器件 A—E 的归一化电致发光光谱

图 4 为器件 A—E 的电流密度随电压变化曲线. 在相同驱动电压下, 器件 E 的电流密度最小, 器

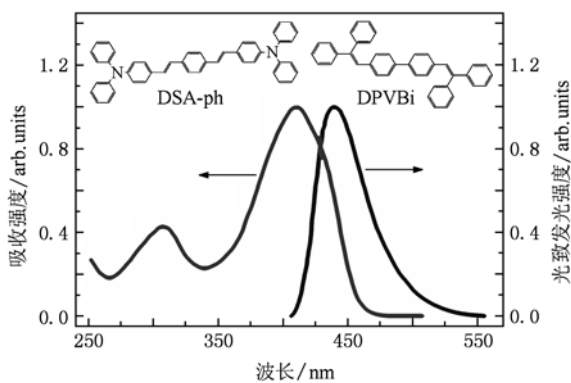


图3 DPVBi的归一化光致发光光谱和 DSA-ph 的归一化吸收光谱

件 B—D 的电流密度较大、且变化趋势一致,器件 A 的电流密度介于器件 E 和器件 B—D 之间. 说明相同驱动电压下采用掺杂体系 DPVBi: DSA-ph 作发光层的器件 A 的载流子注入能力明显高于以 DPVBi 为发光层的器件 E, 而引入 DPVBi 插层的器件 B—D 的载流子的注入能力较器件 A 又有较大程度的提高.

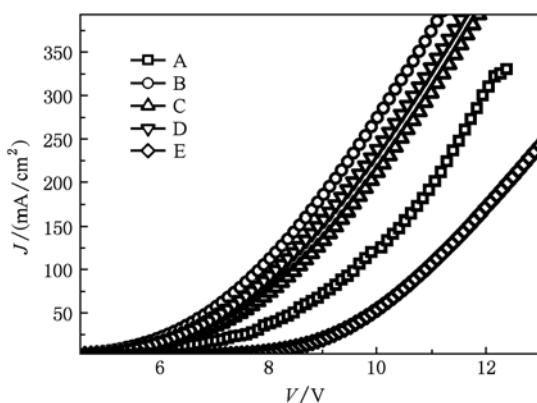


图4 器件 A—E 的电流密度-电压曲线

根据有机材料能级关系可以得出(如图 5 所示),在器件 E 中空穴从 NPB 注入到 DPVBi 需要克服 0.4 eV 的势垒, DPVBi 阻挡了空穴的注入,而在器件 A 中 DSA-ph 与 NPB 的 HOMO 能级差为 -0.1 eV, DSA-ph 成为空穴陷阱,由于客体染料 DSA-ph 的掺杂浓度较大,从 NPB 注入的空穴可以直接在 DSA-ph 中跳跃传输. 器件 A 中空穴注入的过程是从 NPB 到 DSA-ph,再由 DSA-ph 到 DPVBi,而器件 E 中空穴是由 NPB 直接注入到 DPVBi. 另外, DSA-ph 为苯乙烯胺类型有机染料,其空穴迁移率约为 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ [25], 远大于 DPVBi 的空穴迁移率,为空穴

注入到 DSA-ph 提供了一个更为有效的途径. 上述两方面因素,导致器件 A 的空穴注入能力较强,电流密度较大. 器件 B—D 在发光层中插入了不同层数、相同厚度的 DPVBi 薄层. DPVBi 的空穴迁移率远低于 DSA-ph 的空穴迁移率, DPVBi 的电子迁移率也仅为 Alq_3 的 1/3. DPVBi 薄层的引入使一部分空穴积累在掺杂层和 DPVBi 薄层的界面处,增大了发光层中的电场强度. Matsumura 等研究表明电子迁移率强烈依赖电场的大小,积累在有机层/有机层的空穴可以有效地增强电子的注入[26]. 因此,器件 B—D 电流密度的增加是电子注入增强导致的结果. 由于 DSA-ph 的 LUMO 能级比 DPVBi 的 LUMO 能级高 0.1 eV,在器件 A—E 中,电子主要是在 DPVBi 分子上跳跃传输.

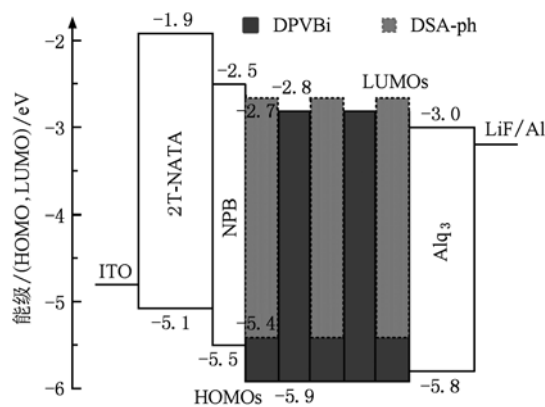


图5 器件 C 的能级示意图

图 6 为器件 A—D 的电流效率-电流密度关系曲线. 器件 A—D 的电流效率最大值分别为 4.04 cd/A, 4.65 cd/A, 6.77 cd/A 和 5.81 cd/A, 对应的电流密度为 12.1 mA/cm^2 , 22.9 mA/cm^2 , 6.84 mA/cm^2 , 3.85 mA/cm^2 . 器件 A—D 的电流效率均是在低电流密度下达到最大值,表明导致 DSA-ph 发光的机理除了主客体的能量转移之外,还包括 DSA-ph 直接俘获载流子自复合辐射发光.

在相同电流密度下,器件 A 到器件 C 的电流效率逐渐增大,器件 D 的电流效率有所减弱,表明通过改变 DPVBi 插层的层数和位置,不同程度的增加了器件的效率. 对于器件 A, DSA-ph 的掺杂增大了空穴在发光层内的迁移率,使器件的发光区靠近电子传输层一侧较窄的区域,导致载流子注入的不平衡,引起发光猝灭[27],降低了器件效率. 对于器件 B—D,发光层中插入的 DPVBi 薄层阻挡空穴注入的同时增强了电子的注入,平衡了载流子在发光层内

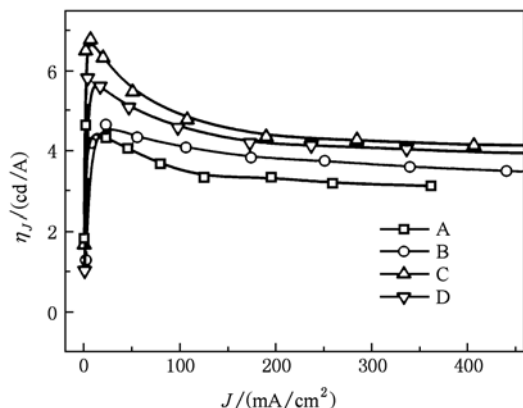


图6 器件A—D的电流效率-电流密度曲线

的分布,使发光区的位置向阳极一侧移动.另外,在掺杂层和DPVBi薄层界面处也成为了激子形成区域,使器件的发光区域变宽.载流子注入平衡和发光区域变宽调整了激子在发光层内的分布,减少了发光淬灭,提高了器件的效率.与器件A相对比,器件B—D的最大电流效率分别增加了15.9%, 67.6%, 43.8%.与器件C相比器件D的发光效率有所下降,这是由于器件D中发光层被DPVBi薄层分割成4个相同厚度的掺杂层,每层的厚度仅为3 nm,较窄的发光区导致其内部的激子浓度变大,猝灭了部分发光.

图7为器件C的电流效率随亮度变化及色坐标随电压变化情况.当驱动电压为13 V时,器件的亮度达到最大值22790 cd/m²,对应色坐标为(0.170, 0.288).器件的亮度为1000 cd/m²时,其效率为6.49 cd/A,驱动电压为6.7 V,对应色坐标为(0.179, 0.317).驱动电压从5到13 V,器件的色坐标稳定在(0.17, 0.30)附近.该器件是色坐标稳定、高效率、高亮度的蓝光器件.

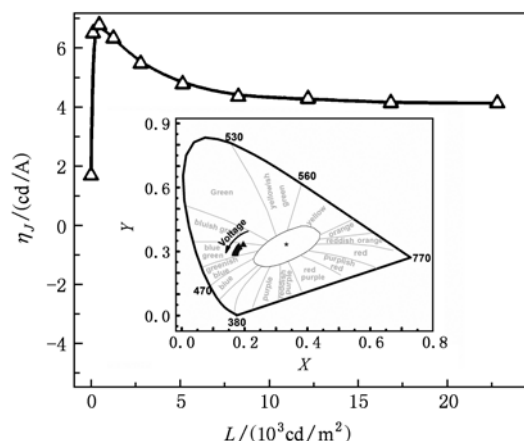


图7 器件C的电流效率-亮度变化曲线(内插图:色坐标随电压变化情况)

4. 结 论

在器件结构为ITO/2T-NATA/NPB/DPVBi:3wt.% DSA-ph/Alq₃/LiF/Al的发光层中插入6 nm厚的DPVBi薄层,通过控制插层的层数和位置,制备了高效率、高亮度的蓝色有机荧光器件.当发光层中插入2层DPVBi薄层时,器件的最大效率为6.77 cd/A.与不含插层的器件相比效率提高了67.6%.该器件的最大亮度为22790 cd/m²,色坐标稳定在(0.17, 0.30)左右.器件性能的提高包括以下两个方面因素:1)发光层中的DPVBi插层增强了有机发光器件的电子注入,进而平衡了载流子在发光层内分布,使发光区的位置向阳极一侧移动.2)由于DPVBi薄层的空穴阻挡作用,载流子在掺杂层和DPVBi薄层界面处形成激子,扩大了发光层内激子的形成区域.

[1] Tang C W, Vanslyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
 [2] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, Shoustikov A, Sibley S, Thompson M E, Forrest S R 1998 *Nature* **395** 151
 [3] D'Andrade B W, Forrest S R 2004 *Adv. Mater.* **16** 1585
 [4] Reineke S, Lindner F, Schwartz G, Seidler N, Walzer K, Lussem B, Leo K 2009 *Nature* **459** 234
 [5] Zhang X L, Yang S Y, Lou Z D, Hou Y B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1632 (in Chinese) [张秀龙、杨盛谊、娄志东、侯延冰 2007 物理学报 **56** 1632]
 [6] Wang J, Wei X Q, Rao H B, Cheng J B, Jiang Y D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1156 (in Chinese) [王 军、魏孝强、饶海波、成建波、蒋亚东 2007 物理学报 **56** 1156]
 [7] Sun Y R, Giebink N C, Kanno H, Ma B W, Thompson M E, Forrest S R 2006 *Nature* **440** 908
 [8] Wu X M, Hua Y L, Yin S G, Zhang G H, Hui J L, Zhang L J, Wang Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1150 (in Chinese) [吴晓明、华玉林、印寿根、张国辉、惠娟利、张丽娟、王 宇 2008 物理学报 **57** 1150]

- [9] Adachi C, Baldo M A, Forrest S R, Lamansky S, Thompson M E, Kwong R C 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1622
- [10] Adachi C, Baldo M A, Forrest S R 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 8049
- [11] Baek H I, Lee C 2008 *J Appl. Phys.* **103** 4510
- [12] Jianmin S, Eric F, David M, Dave C, Steve M B, Kenneth D, Bipin S, Neckers D C 2005 *SID Symposium Digest of Technical Papers* **36** 1760
- [13] Ran G Z, Wu Z L, Ma G L, Xu A G, Qiao Y P, Wu S K, Yang B R, Qin G G 2004 *Chem. Phys. Lett.* **400** 401
- [14] Kim S Y, Hong K, Choi H W, Kim K Y, Tak Y H, Lee J L 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** J57
- [15] Han K, Yi Y, Song W J, Cho S W, Jeon P E, Lee H, Whang CN, Jeong K 2008 *Org. Electron* **9** 30
- [16] Zou J H, Tao H, Wu H B, Peng J B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1224 (in Chinese) [邹建华、陶洪、吴宏滨、彭俊彪 2009 物理学报 **58** 1224]
- [17] Tokailin H, Higashi H, Hosokawa C, Kusumoto T 1993 *Proc. SPIE* **38** 1910
- [18] Cheon K O, Shinar J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1201
- [19] Xie W F, Hou J Y, Liu S Y 2003 *Semicond. Sci. Technol.* **18** L42
- [20] Haskal E I 1997 *Synth. Met.* **91** 187
- [21] Naka S, Okada H, Onnagawa H, Yamaguchi Y, Tsutsui T 2000 *Synth. Met.* **111-112** 331
- [22] Wang G D, Wang L, Jiang W L, Wang L Z, Wang J, Han Q, Ding G Y 2007 *Chin. J. Lumin.* **28** 189 (in Chinese) [王广德、王立、姜文龙、王立忠、汪津、韩强、丁桂英 2007 发光学报 **28** 189]
- [23] Lee M T, Chen H H, Liao C H, Tsai C H, Chen C H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3301
- [24] Zheng T, Choy W C H 2008 *J Phys. D: Appl. Phys.* **41** 5103
- [25] Hosokawa C, Tokailin H, Higashi H, Kusumoto T 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 1322
- [26] Matsumura M, Ito A, Miyamae Y 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1042
- [27] Hosokawa C, Higashi H, Nakamura H Kusumoto T 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 3853

High-efficiency blue fluorescence organic light-emitting diodes with DPVBi inserted in the doping emission layer*

Wang Jin¹⁾²⁾ Zhao Yi¹⁾ Xie Wen-Fa¹⁾ Duan Yu¹⁾ Chen Ping¹⁾ Liu Shi-Yong^{1)†}

1) (State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering,
Jilin University, Changchun 130012, China)

2) (College of Information Technology, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

(Received 30 December 2010; revised manuscript received 15 January 2011)

Abstract

We have fabricated high-efficiency blue fluorescence organic light-emitting diodes (OLEDs) with DPVBi inserted in the doping emission layer (EML). The OLEDs with a configuration of ITO/2T-NATA/NPB/DPVBi:DSA-ph (inserted with DPVBi thin layer)/Alq₃/LiF/Al are fabricated, using 2T-NATA as hole injection layer, NPB as hole transport layer, DPVBi:DSA-ph as emission layer and Alq₃ as electron transport layer, respectively. The DPVBi thin layer inserted in EML leads to an increase in device efficiency as a result of an improvement of the balanced carrier injection, which results in an efficient radiative recombination in the emission zone. In addition, DPVBi ability of hole blocking can also be another reason for the improvement on the luminous gain. Hence, high radiative recombination is expected to take place in DPVBi:DSA-ph emission layer. This high efficient recombination results in high brightness and enhanced efficiency in our OLEDs. By optimizing the location and the number of layers of DPVBi thin layer, a maximum current efficiency of 6.77 cd/A is achieved at a current density 6.84 mA/cm², which is nearly 67.6% more than that of non-inserted device. At a luminance of 1000 cd/m², the current efficiency of the optimizing device is 6.49 cd/A at 6.7 V with a CIE (0.179, 0.317).

Keywords: organic electroluminescence, fluorescence, blue light, charge balance

PACS: 72.80.Le, 78.60.Fi

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2010CB327701), the State Key Program of National Natural Science of China (Grant No. 60937001), the State Key Program of National Natural Science of China (Grant Nos. 60977024, 11074096), and the Natural Science Foundation of Jilin Province, China (Grant No. 20100512).

† Corresponding author. E-mail: sylu@jlu.edu.cn