

# 一种用于堆叠结构有机发光二极管的新的电荷生成层\*

陈平<sup>†</sup> 赵理 段羽 程刚 赵毅 刘式墉<sup>‡</sup>

(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)

(2011年4月12日收到; 2011年5月3日收到修改稿)

本文报道了一种用于堆叠结构有机电致发光器件的新的电荷生成层:  $\text{LiF}/\text{Al}/\text{V}_2\text{O}_5$ , 采用这种电荷生成层的堆叠器件的两个发光单元互相独立, 不受影响. 说明在外加电场下, 这种电荷生成层具有向邻近的发光单元注入电子空穴的能力. 而堆叠了两个相同发光单元的器件的电流效率在相同的电流密度下约为普通单层结构的 1.7 倍. 同时这种电荷生成层避免了溅射 indium tin oxide (ITO) 和金属、有机物共掺, 只需要热蒸发, 生长工艺简单.

**关键词:** 堆叠结构, 有机电致发光器件, 电荷生成层

**PACS:** 72.80.Le, 78.60.Fi

## 1. 引言

有机电致发光器件, 尤其白色有机发光器件由于具有在全色显示, 液晶的背光源和固态照明应用方面的潜在优势近年来在国内外掀起了一股研究热潮<sup>[1-6]</sup>. 虽然由于采用内量子效率可以达到 100% 的磷光材料使得白色有机电致磷光器件的效率近年来有了很大的提高, 但是器件的最大效率往往是在亮度较低的情况下得到. 而对全色显示和白光照明实际应用而言, 一般需要较高的亮度, 尤其是白光照明, 亮度一般需要高于  $800 \text{ cd}/\text{m}^2$ <sup>[6]</sup>. 但是有机电致发光器件当发光亮度较高时, 器件的效率较低, 同时当电流较大时器件的寿命急剧下降. 人们发现采用堆叠结构的有机发光器件<sup>[6-27]</sup> 和有机光伏器件<sup>[28, 29]</sup> 的性能和单层器件相比, 得到了很大的改善. 而叠层有机电致发光器件可以在较低的电流密度下得到较高的亮度和效率, 近年来引起了人们的广泛的注意. Kido 等人提出在 OLED 中采用堆叠结构来获得高的亮度和效率. 他们采用电荷生成

层将几个发光单元串接起来, 发现各个发光单元的发光不但相互独立, 不受影响, 而且堆叠器件的电流效率和亮度几乎与所堆叠的相同的发光单元的个数成线性关系, 并且在低的电流密度下就可以获得高的效率和亮度, 所以器件的寿命也会得到提高. 电荷生成层在外加电场作用下生成电子空穴对的能力就直接影响了叠层器件的性能, 选择有效的电荷生成层可以得到高性能的叠层器件. 迄今为止, 人们报道了很多不同结构的电荷生成层. 总体来说, 电荷生成层主要有两种: n 型掺杂有机层/p 型掺杂有机层 (有机掺杂层/有机掺杂层); n 型掺杂有机层/金属氧化物 (有机掺杂层/金属氧化物). 其中有机掺杂层/有机掺杂层的电荷生成层主要有: Cs: BPhen/ $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ : NPB,  $\text{Alq}_3$ : Li/NPB:  $\text{FeCl}_3$  或者 TPBi: Li/NPB:  $\text{FeCl}_3$ <sup>[7]</sup>,  $\text{Alq}_3$ : Mg/ $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ : m-MTDATA<sup>[14]</sup>, copper hexadeca-fluorophthalocyanine (F16CuPc)/copper phthalocyanine (CuPc)<sup>[16]</sup>. 采用有机掺杂层/金属氧化物的结构为: Cs: 2, 9-dimethyl-4, -7-diphenyl-1, 10-phenanthroline (BCP)/indium tin oxide (ITO)<sup>[5, 11]</sup>, Li: BCP/ $\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>[5]</sup>,

\* 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号:2010CB327701), 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(批准号:2011AA03A110), 国家自然科学基金(批准号:60907013, 60906021, 60977024, 60876032, 60706018)和吉林省自然科学基金(批准号:20090136)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: pingchen@jlu.edu.cn

<sup>‡</sup> 通讯联系人. E-mail: syliu@edu.cn

$\text{Cs}_2\text{CO}_3:\text{Alq}_3/\text{MoO}_3^{[11, 12]}$ ,  $\text{Li}:\text{BPhen}/\text{MoO}_3^{[18]}$ . 以上两种电荷生成层中,有机掺杂层/有机掺杂层构成的电荷生成层光的透过率非常高,有机掺杂层/金属氧化物构成的电荷生成层制备简单,各有各的优点. 我们设计了一种新型的电荷生成层:  $\text{LiF}/\text{Al}/\text{V}_2\text{O}_5$ , 该电荷生成层仅需要热蒸发就可以制备. 采用该电荷生成层制备了堆叠蓝光发光单元  $\text{NPB}/\text{DPVBi}/\text{Alq}_3$  和红光发光单元  $\text{NPB}/\text{Alq}_3:\text{DCJTb}/\text{Alq}_3$  的叠层器件,发现两个发光单元的发光相互独立,而仅仅将两个发光单元堆叠起来的器件,只有靠近阴极的发光单元发光. 用这种电荷生成层将两个相同的发光单元串接起来制作的堆叠器件,在相同的电流密度下,堆叠器件的电流效率是普通结构器件的 1.7 倍,说明该电荷生成层具有较好的性能.

## 2. 实验

我们选用 20 nm  $N,N'$ -bis-(1-naphthyl)- $N,N'$ -diphenyl-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine (NPB) 作为空穴传输层; 4, 4', 48-bis(2, 28-diphenylvinyl)-1, 18-biphenyl (DPVBi) 作为蓝色荧光发光材料; 4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6-(1, 1, 7, 7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran (DCJTb) 掺入 tri-8-hydroxyquinoline aluminum ( $\text{Alq}_3$ ) 作为红光发光层;  $\text{Alq}_3$  作为电子传输层; 0.5 nm 的 LiF 作为缓冲层以利于电子注入, 100 nm Al 用作器件的阴极.

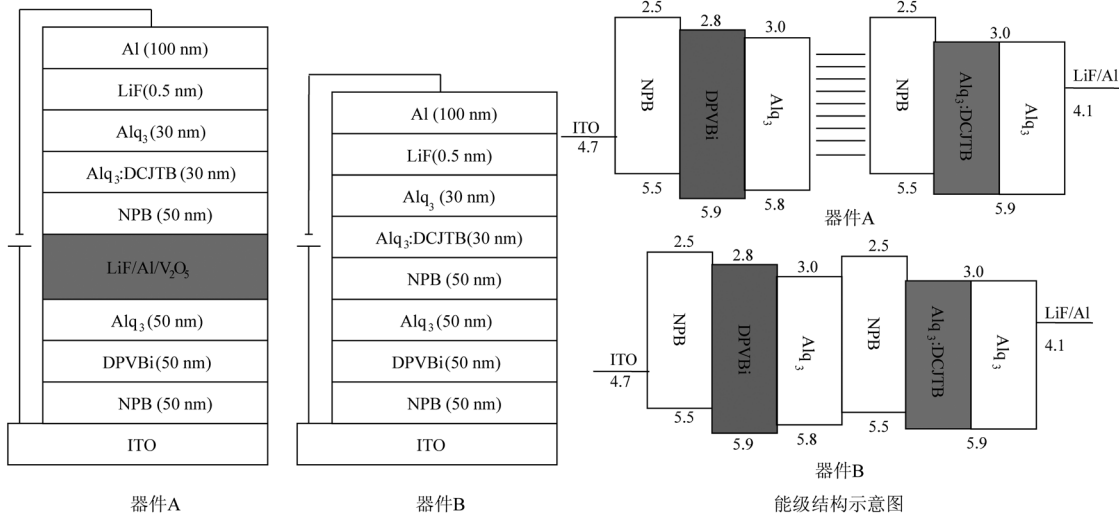


图 1 器件 A, B 的结构及能级结构示意图

图 2 为器件 A, B 归一化的电致发光光谱. 从图中可以看出,堆叠器件 A 的光谱包括两个发光峰,

实验中的衬底材料选用 ITO 导电玻璃. 首先将 ITO 玻璃衬底用丙酮、乙醇反复擦洗,然后将擦洗干净的 ITO 基片放入干净的烧杯中依次用丙酮、乙醇、去离子水依次超声 10 min,再放在烘箱中烘干. 最后将干燥清洁的 ITO 玻璃衬底进行紫外处理. 有机薄膜的生长在我们课题组自行研制的多源有机分子气相沉积系统中进行. 系统的真空度可以达到  $10^{-5}$  Pa,在薄膜生长的过程中系统的真空度维持在  $3 \times 10^{-4}$  Pa 左右. 材料生长的厚度和生长速率由美国 IL-400 型膜厚控制仪进行控制,生长速率控制在  $1-2 \text{ \AA}/\text{s}$ . 金属铝电极通过北京科学仪器厂 DM-300B 型真空镀膜机进行蒸镀. 器件的电致发光光谱、亮度以及电流电压特性由美国 PR650、美国 Keithley-2400 组成的测试系统同步测量. 所有的测试都是在室温大气中完成.

## 3. 结果与讨论

为了说明电荷生成层  $\text{LiF}/\text{Al}/\text{V}_2\text{O}_5$  在堆叠结构有机发光二极管中的作用,制作了两个器件 A, B, 如图 1 所示. 器件 A 用电荷生成层  $\text{LiF}(1\text{nm})/\text{Al}(2\text{nm})/\text{V}_2\text{O}_5(20\text{nm})$  将蓝光发光单元  $\text{NPB}/\text{DPVBi}/\text{Alq}_3$  和红光发光单元  $\text{NPB}/\text{Alq}_3:\text{DCJTb}/\text{Alq}_3$  垂直堆叠起来,而器件 B 与器件 A 相比没有电荷生成层.

分别位于 440 nm 和 614 nm,前者来自靠近阳极的发光单元中 DPVBi 的发射,后者来自靠近阴极的

光单元中 DCJTb 发射,这说明采用了电荷生成层的器件 A 的两个发光单元都能发光. 然而器件 B 的光谱只有一个位于 604 nm 的发光峰,它来自于靠近阴极的发光单元中 DCJTb 的发射. 器件 B 其实更类似于一个传统器件,电子和空穴分别从阴极和阳极注入,由于 NPB/Alq<sub>3</sub>:DCJTb 界面的势垒为 0.5 eV (如图 1 中的能级结构示意图所示),电子被限制在 Alq<sub>3</sub>:DCJTb 层,而来自阳极的空穴可以到达 Alq<sub>3</sub>:DCJTb 发光层,与被限制在 Alq<sub>3</sub>:DCJTb 层中的电子复合形成激子,经过能量转移使 DCJTb 发光. 而对于器件 A,在外加电场作用下,电荷生成层中产生的电子向阳极移动,与从阳极注入的空穴在蓝光材料 DPVBi 中复合,导致 DPVBi 的蓝光发射,同时,电荷生成层中产生的空穴在电场作用下向阴极移动,与从阴极注入的电子在 Alq<sub>3</sub>:DCJTb 层中复合,从而导致 DCJTb 的红光发射. 与器件 B 相比,增加了电荷生成层的器件 A 的两个发光单元都能发光,互相独立不受影响,说明了这种电荷生成层有很好的向邻近的发光单元注入电子和空穴的能力.

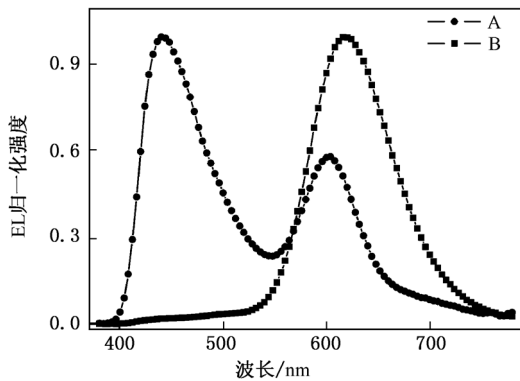


图 2 器件 A, B 归一化的电致发光光谱

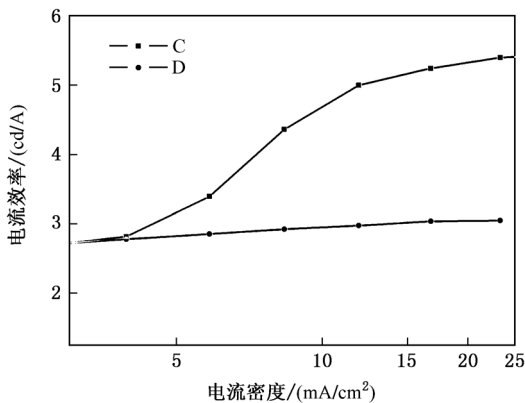


图 3 器件 C, D 的电流密度与电流效率曲线

为了证明堆叠器件的电流效率和亮度几乎与所堆叠的相同的发光单元的个数成线性关系,我们制备了以下两个器件. 器件 C 用电荷生成层 LiF/Al/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 将两个相同的发光单元堆叠起来,对比器件 D 为普通的单层结构: 器件 C 为 ITO/NPB (50 nm)/Alq<sub>3</sub> (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (2 nm)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (20 nm)/NPB (50 nm)/Alq<sub>3</sub> (60 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm); 器件 D 为 ITO/NPB (50 nm)/Alq<sub>3</sub> (60 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm).

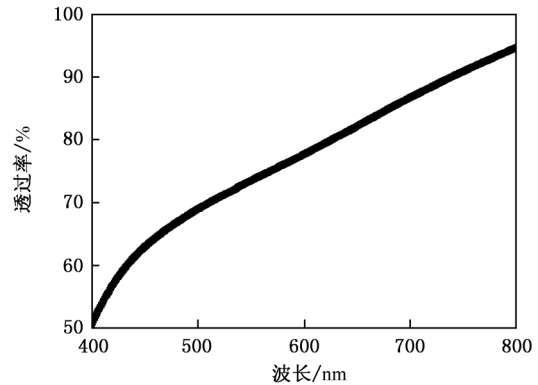


图 4 电荷生成层的透过率曲线

图 3 为器件 C, D 的电流效率与电流密度曲线. 从图中可以看出,在相同的电流密度下,堆叠器件 C 的电流效率约为普通器件 D 的 1.7 倍,不到理论上的 2 倍. 原因可能是电荷生成层在可见光范围内的透过率约为 70%,导致了出射光的减弱,从而使堆叠器件的电流效率减小. 图 4 为 LiF/Al/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的透过率与波长关系的曲线.

#### 4. 结 论

我们提出了一种新的电荷生成层 LiF/Al/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,采用其制作的堆叠器件中的两个发光单元相互独立,而与堆叠器件相比仅仅没有电荷生成层的器件只能观察到靠近阴极的发光单元发光,说明这种电荷生成层具有很好的向邻近的发光单元注入电子空穴的能力. 用这种电荷生成层将两个相同的发光单元串接起来的堆叠器件的电流效率,是普通器件在相同的电流密度下的电流效率的 1.7 倍,我们认为没有达到理论上 2 倍的原因是电荷生成层在可见光范围内的透过率约为 70%,导致了出射光的减弱,从而使堆叠器件的电流效率减小. 我们相信,通过优化电荷生成层厚度,堆叠器件的性能会进一

步得到提高. 此外这种电荷生成层避免了溅射 ITO 和金属有机物共掺, 只需要热蒸发, 工艺简单.

- [1] 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]
- [2] 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]
- [3] Sun Y R, Giebink N C, Kanno H, Ma B W, Thompson M E, Forrest S R 2006 *Nature* **440** 908
- [4] 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]
- [5] Matsumoto T, Nakada T, Endo J, Mori K, Kavamura N, Yokoi A, Kido J 2003 *SID Int. Symp. Digest Tech.* **34** 979
- [6] Kido J, Nakada T, Endo J, Kawamura N, Mori K, Yokoi A, Mastsumoto T 2002 *Universiteit Gent, Belgium* 2002 p539
- [7] 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]
- [8] 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]
- [9] Liao L S, Klubek K P, Tang C W 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 167
- [10] Guo F, Ma D 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 173510
- [11] Chen C W, Lu Y J, Wu C C, Wu E H E, Chu C W, Yang Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 241121
- [12] Kanno H, Holmes R J, Sun Y, Cohen S K, Forrest S R 2006 *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **18** 339
- [13] Cho T Y, Lin C L, Wu C C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 111106
- [14] Law C W, Lau K W, Fung M K, Chan M Y, Wong F L, Lee C S, Lee S T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 133511
- [15] Tsutsui T, Terai M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 083502
- [16] Lai S L, Chan M Y, Fung M K, Lee C S, Lee S T 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 014509
- [17] Kanno H, Hamada Y, Nishimura K, Okumoto K, Saito N, Ishida H, Takahashi H, Shibata K, MAameno K 2006 *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** 9219
- [18] Kanno H, Giebink N C, Sun Y, Forrest S R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 023503
- [19] Chen C H, Meng H F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 201101
- [20] Terai M, Fujita K, Tsutsui T 2005 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **44** L1059
- [21] Zhang H M, Dai Y F, Ma D G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 123504
- [22] Liao L S, Slusarek W K, Hatwar T K, Ricks M L, Comfort D L 2008 *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **20** 324
- [23] Sun J X, Zhu X L, Peng H J, Wong M, Kwok H S 2007 *Organic Electronics* **8** 305
- [24] Kröger M, Hamwi S, Meyer J, Dobbertin T, Riedl T, Kowalsky W, Johannes H H 2007 *Physical Review B* **75** 235321
- [25] Chan M Y, Lai S L, Lau K M, Fung M K, Lee C S, Lee S T 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 2509
- [26] Chang C C, Hwang S W, Chen C H, Chen J F 2004 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **43** 6418
- [27] Sun J X, Zhu X L, Peng H J, Wong M, Kwok H S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 093504
- [28] Sista S, Hong Z R, Park M H, Xu Z, Yang Y 2010 *Adv. Mater.* **22** E77
- [29] Sista S, Hong Z R, Chen L M, Yang Y 2010 *Energy & Environmental Science*, DOI:10.1039/d0ee00754d

## A novel charge generation layer for stacked organic light-emitting devices\*

Chen Ping<sup>†</sup> Zhao Li Duan Yu Cheng Gang Zhao Yi Liu Shi-Yong<sup>‡</sup>  
(State key Laboratory of Integrated Optoelectronics, Jilin University, Changchun 130012, China)  
(Received 12 April 2011; revised manuscript received 3 May 2011)

### Abstract

We report on a novel charge generation layer (CGL) of LiF/Al/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for a stacked organic light-emitting device (SOLELED). The two emitting units of SOLELED based on the CGL are independent as if they are individual devices. The CGL has an ability to inject electrons and holes into two adjacent emitting units. The luminance efficiency of the SOLELED based the CGL is 1.7 times of the control device at the same current density. Moreover, the novel CGL can be prepared only with thermal evaporation without sputtering TiO or co-evaporation of metal and organic material during device fabrication, thus making the device processing.

**Keywords:** stacked structure, organic light-emitting device, charge generation layer

**PACS:** 72.80.Le, 78.60.Fi

---

\* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2010CB327701), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2011AA03A110), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60907013, 60906021, 60977024, 60876032, 60706018), and the National Natural Science Foundation of Jilin Province, China (Grant No. 20090136).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: pingchen@jlu.edu.cn

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: syliu@jlu.edu.cn