

文章编号:1007-2780(2010)03-0375-04

基于 TBP 掺杂的蓝光有机电致发光器件

姚 毅,张方辉,靳宝安,蒋 谦,刘丁涵,阎洪刚
(陕西科技大学 电气与信息工程学院,陕西 西安 710021,E-mail: yaoyi1228@yahoo.com.cn)

摘 要:采用真空蒸镀法,制备了结构为 ITO/2T-NATA(15 nm)/NPB(25 nm)/ADN:TBP(30 nm,X)/Alq₃(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)的蓝光器件,X 为 TBP 的掺杂浓度(质量分数),分别取 0%,1%,2%,3%,4%,5%。实验结果表明:采用 2T-NATA 作为空穴注入层和掺杂 TBP 能够改善器件的发光亮度和发光效率,当 TBP 掺杂浓度为 3%时,器件的效果最好,可获得稳定的蓝光器件,亮度最高达到 5 840 cd/m²,比不掺杂 TBP 的亮度提高约 0.7 倍;7 V 时器件的最大电流效率为 5.29 cd/A,流明效率为 21 lm/W,色坐标为 (0.152 9,0.225 4)。

关 键 词: TBP;掺杂;蓝光;2T-NATA;OLED

中图分类号: TN383+.1 **文献标识码:** A

Blue Organic Light-Emitting Device Based on Dopant TBP

YAO Yi, ZHANG Fang-hui, JIN Bao-an, JIANG Qian, LIU Ding-han, YAN Hong-gang
(Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China, E-mail: yaoyi1228@yahoo.com.cn)

Abstract: A kind of blue OLED device with structure of ITO/2T-NATA(15 nm)/NPB(25 nm)/ADN:TBP(30 nm, X%) /Alq₃(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm) was prepared via vacuum deposition process, here X varied from 0% to 5% with a step of 1%. The results showed that 2T-NATA function as the hole injection layer and dopant TBP can improve the luminance and efficiency, the 3% doped device exhibits a best performance including a maximum luminance of 5 840 cd/m² that was about 0.7 times than that of device without TBP; a maximum current efficiency of 5.29 cd/A, a luminance efficiency is 2 lm/W and CIE coordinates reach (0.152 9, 0.225 4) at 7 V.

Key words: dopant; TBP; blue light; 2T-NATA; OLED

1 引 言

有机电致发光器件(Organic Light-emitting Devices, OLED)具有重量轻、厚度薄、驱动电压低、耗电量小、寿命长、发光效率高等一系列优点^[1]。近年来, OLED 在材料和器件性能等方面均取得了很大进展,但是蓝光 OLED 在亮度、效率和稳定性等方面还有待改善,这在一定程度上

制约了全彩色显示的发展。因此,研究人员纷纷展开了对蓝光 OLED 的材料、器件结构等方面的研究来提高器件的色纯度、效率和稳定性^[2-5]。掺杂是一种改良材料和器件特性的重要手段。2002 年, J. Shi 和 C. W. Tang 在 tetra(t-butyl)perylene (TBP)中掺杂 9,10-di-(2-naphthyl) anthracene (ADN)制得了色坐标为(0.154,0.232)的蓝光器件^[6]。通过掺杂可以改变器件的发光颜色、提高

器件的发光效率、增强器件的稳定性^[6,7],因此掺杂型 OLED 一直是人们研究的热点。

本文采用 4,4'-Tris (N-(2-naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamine (2T-NATA)作为空穴注入层,在 ADN 中掺杂 TBP 作为发光层,并通过改变 TBP 掺杂浓度制备了一种高效蓝光 OLED 器件,讨论了在 ADN 中掺杂 TBP 对器件的影响,分析了不同掺杂浓度和空穴注入层 2T-NATA 对器件的影响。

2 实 验

实验中所制备的蓝光 OLED 器件结构为:ITO/2T-NATA(15 nm)/NPB(25 nm)/ADN:TBP(30 nm, X)/Alq₃ (30 nm)/LiF(1nm)/Al(100 nm)。TBP 掺杂采用双源共蒸,TBP 的掺杂浓度 X(质量分数)为 0%,1%,2%,3%,4%,5%。

2.1 器件制备

选取基板厚度为 1.1 mm,方块电阻为 15~20 Ω/□的 ITO 玻璃作为衬底,然后依次用洗洁精、丙酮、酒精超声清洗,等离子轰击后放入主真空室进行真空蒸镀。将真空室真空度抽到 6×10⁻⁴ Pa 左右,然后依次蒸镀 2T-NATA、N,N'-di-[(1-naphthalenyl)-N, N'-diphenyl]-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB)、ADN:TBP、tris (8-quinolinolato) aluminium complex (Alq₃)、LiF、Al,蒸镀速率用 SI-TM206 型六通道膜厚监测仪监测,主体材料和掺杂材料采用双源共蒸,各有机层的沉积速率控制在 0.2 nm/s,TBP 掺杂浓度通过控制蒸发速率来控制,阴极 Al 的沉积速率为 1 nm/s。

2.2 器件测试

器件测试在室温和大气环境下进行,电流-电压特性由 Keithley22400 型直流电源及 MOD-EL1830-C 光功率计测量;器件的亮度使用 ST-900B 光度计测量;器件的电致发光(EL)光谱通过 OPT2000 亮度光谱仪、PMS-50 紫外-可见-近红外光谱分析系统测量。

3 实验结果及分析

图 1 为 TBP 掺杂浓度不同时器件的电流-电压特性。从图 1 可知,TBP 掺杂对器件的电流影响并不大,在相同电压的情况下,掺杂浓度(质量分数)为 3%和 4%时器件的电流稍微变大。电压

低于 4 V 时,器件没有电流。这是因为电子和空穴在有机层输运需要克服势垒消耗能量,激发到激发态也需要消耗能量,电压低于 4 V 时,电子和空穴获得的能量不够,因而没有电流。随后电流随驱动电压的增加而增加,呈非线性增加状态。电流-电压特性曲线表明,该器件具有二极管整流特性,在低电压区域,低迁移率的欧姆接触以及少量的热生载流子是主要的注入电荷,而在高于阈值电压区域,电子的有机迁移率明显提高,增大了注入电荷的密度,使得在发光区域注入电流与电压成高阶指数关系^[8]。

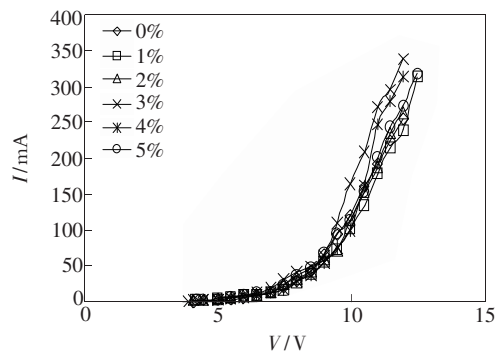


图 1 TBP 掺杂浓度不同时器件的电流-电压特性
Fig. 1 Current vs. voltage for devices with different concentrations of TBP

图 2 为 TBP 掺杂浓度不同时器件的亮度-电压特性。从图 2 可知,器件的启亮电压为 4 V 左右,器件的发光亮度随电压增加而变大。在没有掺杂 TBP 的情况下,器件的亮度-电压特性比较差,而掺杂 TBP 后器件的亮度-电压特性比较好,其中当掺杂浓度为 3%时,器件的亮度-电压特性最好,最高可以达到 5 840 cd/m²,最大电流效率为 5.29 cd/A,流明效率为 2 lm/W。可见,掺杂能明显提高器件的发光亮度。在掺杂浓度较低时,器件的亮度将随发光层掺杂浓度的增大而增大,这是因为低掺杂浓度时,能量转移效率比较低,而且随着掺杂浓度的增加而增加^[9,10];当掺杂浓度(质量分数)为 3%时,效果最好;当掺杂浓度(质量分数)超过 3%时,随着掺杂浓度的增加,器件的发光亮度有所降低,这是因为 TBP 容易出现浓度猝灭现象^[11],导致发光效率下降。

图 3 为器件的电流密度-发光效率特性,在低电流密度时急剧上升,而在高电流密度时则缓慢下降。这是因为在 OLED 中,空穴与电子注入不

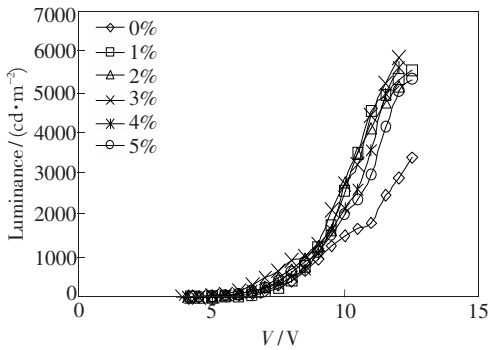


图 2 TBP 掺杂浓度不同时器件的亮度-电压特性
Fig.2 Brightness *vs.* voltage for devices with different concentrations of TBP

平衡,从而在有机层中形成空间电荷,空间电荷形成与外加电场方向相反的内建电场,空穴在界面的积累数量增加导致界面的内建电场增加,使得空穴漂移速度降低,内建电场的存在影响了载流子的复合效率^[12,13],从而影响了发光效率。有报道指出,ADN 薄膜在长时间工作电场下或升温 95 ℃ 下退火处理后,薄膜表面结构易发生形变,不稳定且易结晶,导致发光性能劣化^[14]。因此,我们认为:当电压升高,电流密度增大时,发光产生的能量导致局部温度升高,影响了 ADN 薄膜表面结构,因而降低了器件的发光效率。

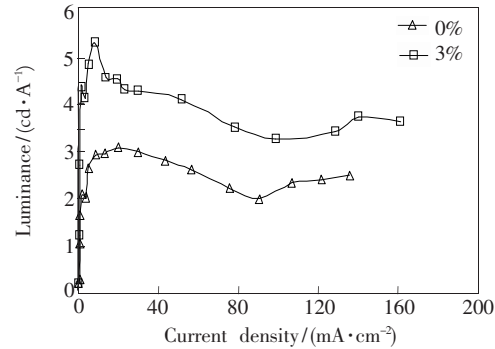


图 3 器件的电流效率-电流密度特性
Fig.3 Efficiency *vs.* current density of OLED

从图 4 器件的能级结构图可知,TBP 的 HOMO 能级高于 ADN 的 HOMO 能级 0.5 eV,一部分空穴直接注入到 TBP 中,剩下一部分注入到 ADN 的 HOMO 能级,然而 TBP 的 LUMO 能级高于 ADN 的 LUMO 能级,电子注入到 ADN 的势垒更小,电子很难注入到 TBP 中。因此,载流子在 TBP 中形成激子,复合发光的几率比较小,激子主要在 ADN 中生成,并通过 Förster 能量转

移机制传递给 TBP,ADN : TBP 掺杂层具有较高的荧光量子效率。所以,发光层中掺杂 TBP 提高了器件的发光效率。

从图 5 可知,未掺杂 TBP 器件的 EL 光谱主波峰值为 465 nm,肩峰出现在 550 nm 附近,并且 EL 光谱半高宽比较大,光谱的范围比较广。其主要原因是:发光层 ADN 的 HOMO 能级和 Alq₃ 的 HOMO 能级相差不大,空穴的传输速度比较快,导致空穴很容易穿过 ADN 发光层,进入 Alq₃ 层与电子复合发光,而 Alq₃ 的光谱范围比较宽,所以未掺杂器件的光谱范围比较宽,色坐标为(0.231 2,0.292 4),色纯度不够理想,器件的 EL 发光颜色蓝里泛白。

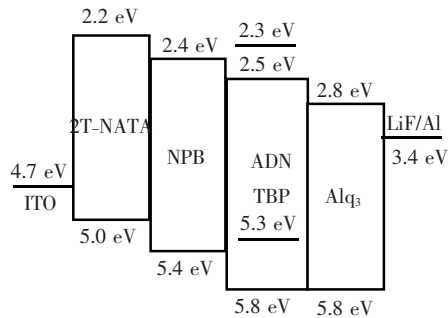


图 4 器件的能级结构
Fig.4 Schematic of energy level of devices

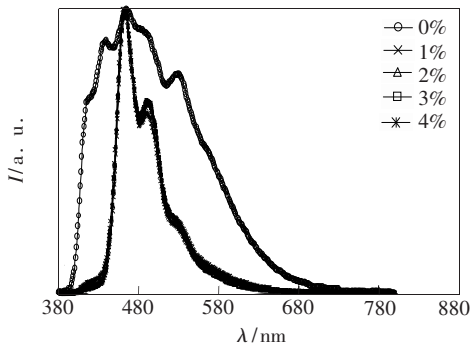


图 5 7 V 时 TBP 不同浓度器件的归一化电致光谱
Fig.5 Electroluminescence spectra for devices with different concentrations at 7 V

掺杂 TBP 后,器件的 EL 光谱发生很大的变化,光谱范围更集中了,主波峰峰值为 465 nm,肩峰出现在 500 nm 左右,显示了两层间发生了很好的能量转移。掺杂以后,电子和空穴在 ADN 发光层中复合较未掺杂时充分,减少了空穴穿过 ADN 层的几率,从而减少空穴与电子在 Alq₃ 层的复合。掺杂浓度(质量分数)为 3% 时,器件的

EL 光谱的色纯度比较好,色坐标为(0.152 9, 0.225 4)。因为 TBP 的坚硬和平面结构使得它的红移较小^[13],所以 TBP 的掺杂浓度对器件的 EL 光谱并没有多大影响。

器件的 EL 光谱的色纯度和发光效率好于 J. Shi 和 C. W. Tang 的蓝光器件^[6]。这是因为,2T-NATA/NPB 之间界面势垒虽略大于 CuPc/NPB 界面势垒,避免了过多的空穴注入到有机发光层中,在平衡空穴与电子的数目方面效果更好,减少了空穴与电子在 Alq₃ 层复合的几率,降低了过剩电流密度,提高了激子的复合率^[15],从而提高器件的发光亮度和发光效率。

4 结 论

制备了结构为 ITO/2T-NATA(15 nm)/

NPB(25 nm)/ADN:TBP(30 nm,X%)/Alq₃(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)的蓝色有机电致发光器件。TBP 的最佳掺杂浓度(质量分数)为 3%,此时具有较好的色坐标、较高的亮度和较高的发光效率,比不掺杂 TBP 的器件的亮度提高约 0.7 倍。在 OLED 主体材料 ADN 中掺杂客体材料 TBP 作为发光层,对器件的电流-电压特性影响并不明显。采用 2-NTATA 作为空穴注入层能够提高 EL 效率和亮度。掺杂不仅改善了器件的发光亮度和色纯度,而且提高了器件的发光效率,掺杂浓度的合理选择对于提高器件的性能有重要作用。

参 考 文 献:

- [1] 邵作叶,郑喜凤,陈宇. 平板显示器中的 OLED [J]. 液晶与显示,2005,20(1):52-56.
- [2] 季兴桥,黎威志,钟志有,等. 双异质型蓝色 OLED 器件的研究 [J]. 液晶与显示,2005,20(3):235-239.
- [3] 许慧侠,陈柳青,陈简,等. 两种宽谱带蓝光发射材料的制备、表征及光学特性 [J]. 发光学报,2008,29(1):32-36.
- [4] 李恒,任天辉,钟庆华,等. 新型蓝光材料 9,10-二萘蒽衍生物的合成及表征 [J]. 液晶与显示,2008,23(5):540-544.
- [5] Oh Hyoung-Yun, Lee Changhee, Lee Seonghoon. Efficient blue organic light-emitting diodes using newly-developed pyrene-based electron transport materials [J]. *Organic Electronics*,2009,(10):163-169.
- [6] Shi J, Tang C W. Anthracene derivatives for stable blue-emitting organic electroluminescence devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*,2002, 80(17):3201-3203.
- [7] Wei Fuxiang,Zhang Xiaobo, Cao Jin, *et al.* Highly efficient styrylamine-doped blue white organic electroluminescent devices [J]. *Displays*,2007, 28(4-5):186-190.
- [8] 李新贝,张术鹏,李洪法,等. 基于 ADN:TBPe 发光层的蓝光 OLED 器件 [J]. 液晶与显示,2007,22(5):520-523.
- [9] Shi J,Tang C W. Doped organic electroluminescent devices with improved stability [J]. *Appl. Phys. Lett.*,1997,70(13):1665-1667.
- [10] 钟建,陈文彬,杨刚,等. 发光层掺杂蓝色 OLED 的光电性能研究 [J]. 光电子·激光,2007,18(4):432-435.
- [11] 陈金鑫,黄孝文. OLED 有机电致发光材料与器件 [M]. 北京:清华大学出版社,2007.
- [12] Staudigel J, Stoßel M, Steuber F, *et al.* A quantitative numerical model of multilayer vapor-deposited organic light emitting diodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, 86(7):3895-3910.
- [13] 郑代顺,张旭,钱可元. 空穴缓冲层 CuPc 对有机电致发光器件特性的影响 [J]. 半导体学报,2005,26(1):78-82.
- [14] Shen W J, Banumathy B, Chen H H, *et al.* Sterically hindered blue host emitters based on anthracene[C]//*Proceedings of the International Display Manufacturing Conference*, Taipei:SID,2003:741-743.
- [15] 牟强,王秀峰,张麦丽. 空穴缓冲层 2T-NATA 厚度对 OLED 器件性能的影响 [J]. 液晶与显示,2008,23(6):680-683.