

文章编号: 1007-2780(2010)03-0386-05

掺杂浓度和厚度对有机白光器件性能的影响

王立忠, 姜文龙*, 王广德, 张 刚, 丛 林, 孟昭晖, 高永慧

(吉林师范大学 信息技术学院, 吉林 四平 136000)

摘 要: 介绍了结构为 ITO/2T(20 nm)/NPBX(15 nm)/DPVBi(15 nm)/Alq₃:Rubrene(10, x) nm/Alq₃(40 nm)/LiF(0.5 nm)/Al 的掺杂方法制备的白光器件。其中掺杂浓度 x 分别为 1%、2%、3%、4% 和 5% (质量分数)。这种结构充分利用了 Rubrene 在有机电致发光器件中的良好的掺杂特性, 从而使器件发射出性能较好的白光。首先讨论了 Rubrene 的掺杂浓度对器件性能的影响。当 Rubrene 掺杂浓度是 3% (质量分数) 时, 色度最好(0.32, 0.32) 且色坐标稳定。在此基础上, 讨论了掺杂层厚度对器件性能的影响。掺杂层的厚度 Y 分别为 10, 15, 20, 25, 30 nm 变化时, 制作了 5 个器件。随着掺杂层厚度的增加, 器件发出的蓝光和黄光相对平衡, 色度较好。其中掺杂层厚度为 20 nm 时, 器件的效率和亮度均最高, 分别达到 5.10 cd/A 和 17 130 cd/m²。

关 键 词: 有机电致发光; 白光; 掺杂; 厚度

中图分类号: TN383⁺.1 **文献标识码:** A

Effect of Doping Concentration and Thickness on Properties of White OLED

WANG Li-zhong, JIANG Wen-long, WANG Guang-de,

ZHANG Gang, CONG Lin, MENG Zhao-hui, GAO Yong-hui

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

Abstract: White organic light-emitting diodes with the structure of ITO/2T-NATA (20 nm)/NPBX(15 nm)/DPVBi(15 nm)/Alq₃:rubrene(10, x) nm/Alq₃(40 nm)/LiF(0.5 nm)/Al were demonstrated. The doping concentrations were 1%, 2%, 3%, 4% and 5% (mass fraction), respectively. In this structure, because the doping character of rubrene was full used, the characters of WOLEDs were better. The effect of the doping concentration on the EL color was firstly discussed, it was found that 3% doping offers the Commission International de L'Eclairage coordinates (0.32, 0.32) and high color stability. On this condition, the thickness of doping layer(Y) was studied, the thickness is 10, 15, 20, 25, 30 nm, respectively. With the increasing of the thickness, the yellow and blue emissions balanced for forming white EL color. When the thickness was 20 nm, the efficiency and brightness were optima, they are 5.10 cd/A and 17 130 cd/m², respectively.

Key words: OLED; white light; doping; layer thickness

收稿日期: 2009-10-20; 修订日期: 2009-11-06

基金项目: 吉林省科技发展计划项目(No. 20080528); 四平科技局计划项目(四科合字第 2006008 号)

作者简介: 王立忠(1970—), 男, 吉林公主岭人, 硕士研究生, 副教授, 主要从事有机电致发光器件研究。

* 通讯联系人, E-mail: jiang_wl@163.com

1 引言

白色有机发光器件因其可用作平面照明光源,同时可与彩色滤色膜结合实现全彩色显示而具有广阔的应用前景,成为近几年来热点课题^[1-4]。单层器件虽然制作简单,但同时也存在明显缺点,由于不平衡的载流子的注入和传输,通常使复合发光区靠近金属电极,造成金属电极对激子的猝灭,使器件的电致发光效率降低。而多层结构的器件则可通过选择各层之间的能级位置来调控载流子的复合区域,从而控制发光颜色。

提高器件发光效率的一种有效方法是把发光的有机染料掺杂到适当的有机分子母体中。这种染料掺杂的方法不仅可以提高器件的效率和亮度,而且还可选择所需要的发光颜色^[5-16]。1994年,Kido等在聚乙烯吡唑(PVK)中掺入蓝、绿、红光染料,其中蓝光染料为1,1,4,4-tetraphenyl-1,3-butadiene(TPB),绿光染料为 coumarin6,红光染料为 DCM1,以 Alq₃、TAZ 作电子传输材料,得到了白光器件,在驱动电压为 14 V 时,亮度为 3 400 cd/m²,最高效率为 0.83 lm/W^[17]。2006年,汪津等制作了掺杂 Rubrene 双发光区有机黄光器件,Alq₃ 中 Rubrene 的掺杂浓度为 1.4 % (质量分数),器件的最大亮度为 13 400 cd/m² (驱动电压为 19 V),对应的色坐标为(0.49,0.49),最大效率为 4.8 cd/A (驱动电压为 7 V)^[18]。在此基础上,考虑到 Alq₃ 的发射谱与 Rubrene 的吸

收谱之间存在着很大的重叠区域,所以它们之间具有很好的能量转移,说明 Alq₃ 适合作为 Ru-brene 的母体。另外,根据色度学原理,由两种光混合所生成的光的色坐标落在这两种光源的色坐标连线上。在 CIE 色度图上有一个白光等能区,色坐标在这一区域内的光都属于白光,颜色互补的两种光组合在一起就可以实现白光发射^[19-23]。为了进一步提高器件的色度、亮度和效率,本文在采用双发光层并通过改变发光层(黄光)的厚度及掺杂浓度,来调节不同发光峰值之间的平衡,通过荧光染料掺杂以及器件结构的合理设计对激子的调控作用,获得了性能较好的白色发光器件,为进一步的白光照明研究奠定了基础。

2 实验

实验中所用的有机材料有 4,4',4''-{N, -(2-naphthyl)-N-pheny lamino}-triphenylamine (2T-NATA); N'-bis-(1-naphthyl)-N, N'-diphenyl-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine (NPBX); 5, 6, 11, 12-tetraphenyl-naph thacene (Rubrene); 4, 4'-bis (2, 2' diphenylvinyl)-1, 1' biphenyl (DPVBi); aluminum tris (8-hydroxyquinoline) (Alq₃)。采用的器件结构为 ITO/2T/NPBX/DPVBi/Alq₃ : Rubrene/Alq₃/LiF/Al。其中,2T 和 NPBX 分别作为空穴注入层和传输层;选用较好的蓝光材料 DPVBi 作蓝光发射层, Alq₃ 主体材料中掺杂 Rubrene作黄光发射层,二者混合形成白光发射层;

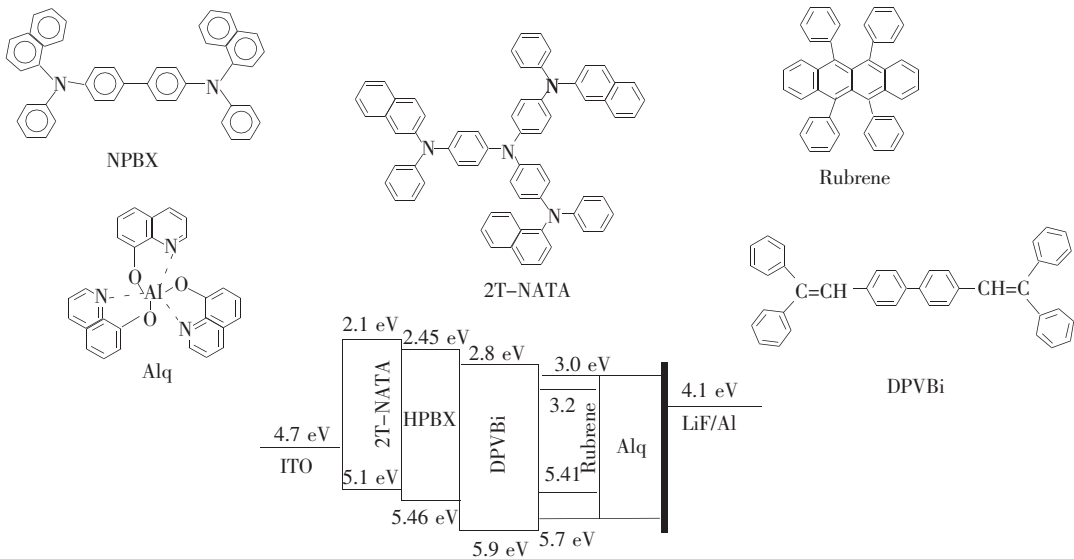


图 1 器件材料的化学结构式及能级图

Fig. 1 Chemical structure of materials used and the schematic energy diagrams of the device

LiF 薄层可以增加电子从阴极的注入能力,所以选用 LiF/Al 作为阴极;ITO 用作阳极。有机材料分子结构式及器件的能级图如图 1 所示。

实验中将 ITO 玻璃衬底用清洁剂、丙酮、乙醇、去离子水反复擦洗、超声、干燥。器件的制备在有源气相沉积系统中进行。将所用材料分别放在不同的蒸发源(石英坩埚)中,每个蒸发源的温度可以单独控制。按设计的结构分别生长不同的有机材料层,最后生长 LiF 和 Al 作为阴极,在生长的过程中系统的真空度维持在 2.4×10^{-4} Pa 左右。器件有效发光面积为 6 mm^2 。器件的亮度-电流-电压特性、色坐标及电致发光光谱由计算机控制的可编程的电流-电压源 Keithley Source 2400 和光谱扫描光度计 PR655 所构成的测试系统测量。有机膜的厚度由上海产的 FTM-V 型石英晶体膜厚监测仪监测。所有的数据都是在室温下大气中测得。

3 结果与讨论

3.1 掺杂浓度对器件的影响

Rubrene 是一种高荧光效率的黄光荧光染料,由于本身存在猝灭效应,所以通常作为掺杂剂使用^[13-15]。为得到适合的掺杂浓度,器件结构设计如下:ITO/2T(20 nm)/NPBX(15 nm)/DPVBi(15 nm)/Alq₃:Rubrene(10, x) nm /Alq₃(40 nm)/LiF(0.5 nm)/Al,并利用有源气相沉积系统制作了标号为 A、B、C、D、E 的 5 个器件, x 分别为 1%、2%、3%、4%、5%(质量分数)。图 2 为不同掺杂浓度下器件的光谱图。图中左右两个发光带分别对应于 DPVBi 的蓝色发光和掺杂剂 Rubrene 的黄色发光,其中 DPVBi 的发光主峰位于 456 nm。由图 2 可以看出,Rubrene 的掺杂浓度从 1%~5%(质量分数)时,随着掺杂浓度的增加,光谱中蓝色发光成分变化不明显,相应的黄色发光成分逐渐增强,当 Rubrene 的质量分数是 3%时,器件的色度最好(0.32,0.32),且色坐标稳定。器件效率随 Rubrene 质量分数变化的情况如表 1 所示。载流子捕获机率的提高,增加了 Rubrene 的发光效率,当掺杂浓度为 5%(质量分数)时,获得了色度坐标为(0.32,0.32)的白光,然而该白光器件的最大发光效率却仅有 2.77 cd/A。掺杂层载流子的复合几率和能量传递效率的变化与 Rubrene 分子本身所具有的电子捕获能力有

关,当复合区被限制在一个狭小的空间内时,该区域的载流子密度很大,因而传输到掺杂层的电子也可以被 Rubrene 分子捕获,捕获电子的 Rubrene 分子再和空穴复合而使 Rubrene 直接发光。白光器件的发光效率随着 Rubrene 质量分数的增加而减小,是由于当 Rubrene 质量分数超过一定值时,所产生的浓度猝灭也会降低器件的效率。所以当 Rubrene 掺杂浓度为 5%(质量分数)时,器件的效率明显降低,仅为 2.77 cd/A。下面选择驱动电压为 6 V 时,效率达到 3.92 cd/A 的 C 器件做进一步研究。

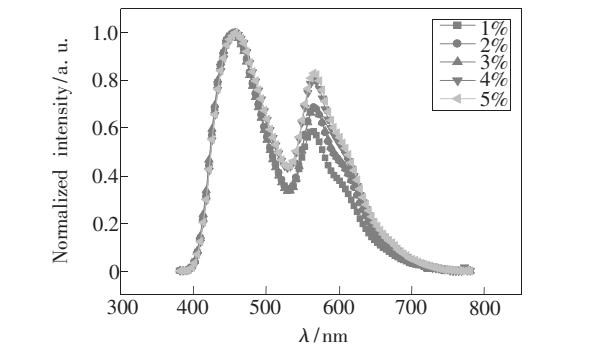


图 2 不同浓度下器件的归一化光谱图
Fig. 2 Normalized EL spectra of the WOLEDs at various concentrations

表 1 不同浓度下器件的色度及最大效率
Table 1 CIE(x , y) and efficiency of various doping concentration

Devices	Voltage (V)	Best efficiency (cd/A)	CIE (x , y)
A	7	2.90	0.25, 0.25
B	7	2.47	0.26, 0.25
C	6	3.92	0.28, 0.27
D	5	2.25	0.31, 0.31
E	5	2.77	0.32, 0.32

3.2 掺杂层厚度对器件性能的影响

实验中发现,不仅 Rubrene 的掺杂浓度影响器件的性能,掺杂层的厚度也可以改变器件的色度及效率。虽然调整 2 个参数在不同条件下同样会获得白光,但是白光的相对稳定性有很大差异。由上面的实验结果可知,Rubrene 掺杂浓度为 3%(质量分数)的器件效果最好,因此,将 Rubrene 的掺杂浓度确定为 3%(质量分数),在此基础上改变掺杂层的厚度,以实现稳定的白光发射。

所设计的器件结构为:ITO/2T(20 nm)/NPBX(15 nm)/DPVBi(15 nm)/Alq₃:Rubrene(Y,3%) nm/Alq₃(40 nm)/LiF/Al。掺杂层的厚度 Y 分别为 10,15,20,25,30 nm。图 3 为掺杂层厚度不同时的归一化光谱。从图 3 可以看出:随着掺杂层厚度的增加,器件经历了黄光弱到黄、蓝光平衡再到黄光强的变化过程,器件 G、H、I 中的蓝光和黄光相对平衡,色度较好。表 2 是不同掺杂层厚度时器件的性能对照,从表 2 可以发现:5 个器件的色坐标均位于白光区。其中,器件 F 色度偏蓝,器件 J 偏黄,且随电压的变化较明显。G 与 H 的色度最好,随电压变化不明显,接近白光等能点(0.33,0.33),器件 H 的效率和亮度均最高,分别达到 5.10 cd/A 和 17 130 cd/m²。

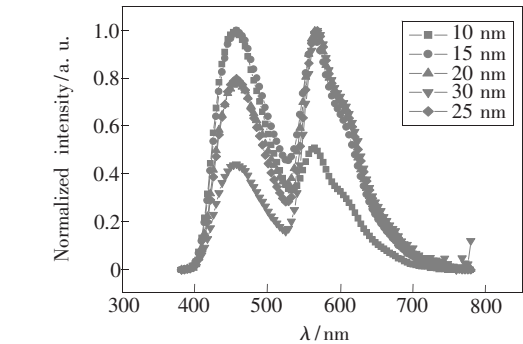


图 3 不同掺杂层厚度下器件归一化光谱
Fig. 3 Normalized EL spectra of the WOLEDs with various thicknesses

表 2 不同掺杂层厚度时器件的性能对照表
Table 2 Character of WOLEDs with various thickness of doping layer

Doping thickness (nm)	CIE(x,y)	Best efficiency (cd/A)	Best luminance (cd/m ²)
(F)10	(0.28,0.27)	3.92	15 204
(G)15	(0.32,0.32)	4.03	12 140
(H)20	(0.33,0.33)	5.10	17 130
(I)25	(0.35,0.33)	3.30	13 725
(J)30	(0.39,0.37)	4.32	13 710

3.3 白光器件的光电特性

综合前面的讨论,可以看出器件 H 的发光最接近白光等能点(0.33,0.33),且色度在电压变化过程中较稳定。图 4、图 5、图 6 分别是器件的电压-效率曲线、电压-亮度曲线和不同电压下的归一化光谱图。图 7 是色坐标随电压的变化情况,

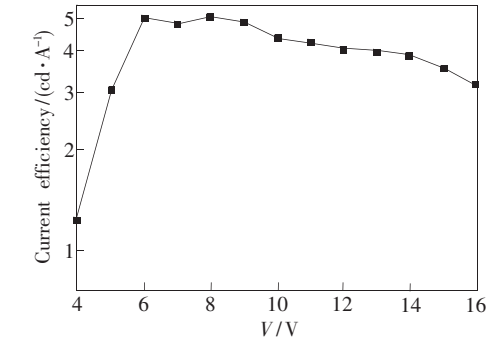


图 4 器件 H 的电压-效率曲线
Fig. 4 E-V characteristics of device H

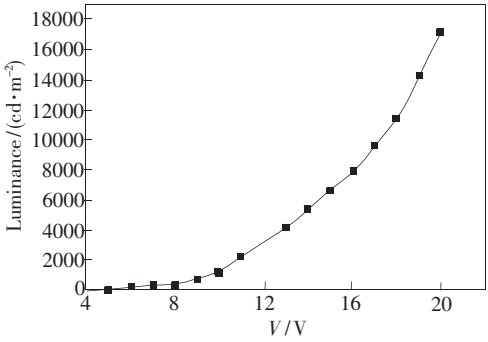


图 5 器件 H 的电压-亮度曲线
Fig. 5 V-L characteristics of device H

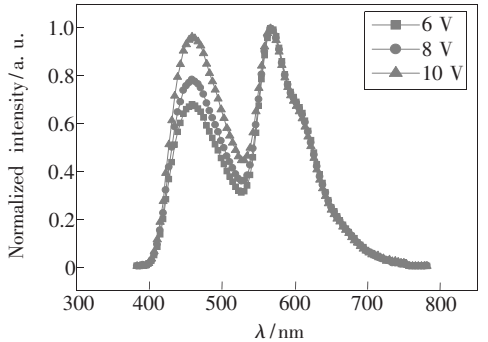


图 6 器件 H 不同电压下的归一化光谱图
Fig. 6 Normalized EL spectra at various voltages

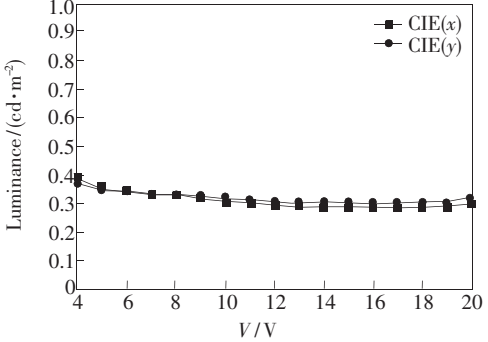


图 7 色坐标随电压变化情况
Fig. 7 CIE(x,y) characteristics of various voltages

可以看出:色坐标从 4 V 时的(0.38,0.37)变化到 18 V 的(0.30,0.32),相对稳定。

4 结 论

利用 Rubrene 的良好掺杂特性制作了性能较好的白光有机器件,研究了掺杂浓度及掺杂层

厚度对器件性能的影响。对于掺杂的器件而言,器件的性能不但要受到掺杂浓度的影响,同时也受到掺杂层厚度的影响。通过优化 Rubrene 的掺杂浓度并调整掺杂层的厚度,最终得到了色度稳定在(0.32,0.32),效率达到 5.10 cd/A,亮度达到 17 130 cd/m² 的性能优良的白光器件。

参 考 文 献:

- [1] D'Andrade B W, Forrest S R. White organic light emitting devices for solid state lighting [J]. *Adv. Mater.*, 2004, 16(18):1585-1595.
- [2] Chuen C H, Tao Y T. Highly bright white organic light emitting diodes based on a single emission layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(24):4499-4501.
- [3] Tokito S, Lijim T. High efficiency white phosphorescent organic light emitting devices with greenish blue and red emitting layers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(12):2459-2461.
- [4] Kido J, Izum I Y. Fabrication of highly efficient organic electroluminescent devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(19): 2721-2723.
- [5] Jiang W L, Ding G Y, Wang J, *et al.* An organic light emitting devices of highly efficient white phosphor using an electron exciton blocker [J]. *Optoelectronics Letters*, 2008, 4(1):0026-0029.
- [6] Chen X Q, Wei W Y. Fabrication of a white organic light emitting device with single liq: Rubrene luminescent layer [J]. *Optoelectronics Lett.*, 2008, 4(2):126-129.
- [7] 丁桂英,汪津,王广德,等. 基于 Rubrene 掺杂剂的高亮度白色有机电致发光器件[J]. 液晶与显示, 2008, 23(1):1-6.
- [8] 丁桂英,姜文龙,汪津,等. 基于 CzHQZn 发光的白光有机电致发光器件[J]. 光电子·激光, 2009, 20(6):1-4.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 贾勇,邓振波,肖静,等. 电子传输层 PBD 对 Alq₃:DCJTB 电致发光器件的影响 [J]. 发光学报, 2008, 29(1):23-26.
- [13] 韩世良,袁永波,连加荣,等. ITO 阳极电阻对有机电致发光器件性能的影响 [J]. 发光学报, 2008, 29(3):429-432.
- [14] 马涛,于军胜,李璐,等. 基于 PVK:NPB 掺杂体系的有机电致发光器件的性能 [J]. 发光学报, 2008, 29(6):809-814.
- [15] 张春玉,陆景彬,秦莉,等. 微腔有机电致发光白光器件设计及制作 [J]. 发光学报, 2009, 30(5):596-600.
- [16] 杨少鹏,王利顺,邱晓丽,等. 基于 PVK 的高色纯度高稳定性有机电致红光器件 [J]. 发光学报, 2009, 30(6): 728-733.
- [17] Kido J, Hongawa K, Okuyama K, *et al.* White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly(N-vinylcarbazole)emitter layer doped with three fluorescent dyes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 64(7):815-817.
- [18] 汪津,姜文龙,王静,等. 掺杂 Rubrene 双发光区有机黄光器件的制作[J]. 液晶与显示, 2006, 21(6):630-635.
- [19] 周雪梅,马於光,吴英,等. 15,6,11,12-四苯基并掺杂 8-羟基喹啉铝体系的发光特性 [J]. 发光学报, 1998, 19(2): 1762178.
- [20] Gao W B, Sun J X, Yang K X, *et al.* Improved performances of the organic light-emitting devices by doping in the mixed layer[J]. *Optical and Quantum Electronics*, 2003, 35(13):1149-1155.
- [21] Li F, Cheng G, Zhao Y, *et al.* White Electrophosphorescence Devices based on Rhenium Complexes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(23):4716-4718.
- [22] Li G, Shinar J. Combinatorial fabrication and studies of bright white organic light-emitting devices based on emission from rubrene-doped 4,4-bis(2,2-diphenylvinyl)-1,1-biphenyl[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(23):4716-4718.
- [23] Masch S, Lisp E J, Ekstrom O. Efficient white light-emitting diodes realized with new process able blends of conjugated polymers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 71(20):2883-2885.