

文章编号:1007-2780(2010)03-0370-05

多层掺杂白光有机电致发光器件的光谱稳定性

陆君福, 张方辉, 刘丁菡, 蒋 谦

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021, E-mail: tigerlang@163.com)

摘 要: 分析了分别以 Al/LiF 为复合阴极和以 Ca:Al 合金为阴极的两种掺杂型白光有机电致发光器件在不同驱动电流下的 EL 光谱以及色坐标的变化。器件结构分别为: Al/LiF/Alq₃:C545T/Alq₃:DCJTB/ADN:TBP/NPB/2T-NATA/ITO/Glass; Ca:Al/Alq₃:C545T/Alq₃:DCJTB/AND:TBP/NPB/2T-NATA/ITO/Glass。并利用直接载流子俘获(DCT)过程和能量传递(ET)过程对器件的发光机理进行了讨论。结果发现:两种白光器件的 EL 光谱波峰位置几乎是相同的,且不随电流的改变而变化;在相同驱动电流下,以 Al/LiF 为复合阴极的器件的绝对光谱较强;随着驱动电流的变化,对于 Ca:Al 合金为阴极的白光器件,其相对光谱及色坐标的变化相对较小,并且在较低的驱动电流下色坐标就能达到比较稳定的状态。说明以 Ca:Al 合金为阴极有利于提高 OLEDs 的 EL 光谱的稳定性。

关 键 词: 白光有机电致发光器件;掺杂;相对光谱;稳定性

中图分类号: TN383⁺.1 **文献标识码:** A

Electroluminescent Spectral Stability of Multilayer Doping White Organic Light-Emitting Diodes

LU Jun-fu, ZHANG Fang-hui, LIU Ding-han, JIANG Qian

(College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China, E-mail: tigerlang@163.com)

Abstract: The electroluminescent spectra and CIE coordinate variation of doping-type white organic light-emitting devices with Al/ LiF, Ca:Al as cathode are analyzed under different driving current. The devices are respectively fabricated with the structure of ITO/2T-NATA/NPB/ADN:TBP/Alq₃:DCJTB/Alq₃:C545T/LiF/Al and ITO/2T-NATA/NPB/ADN:TBP/Alq₃:DCJTB/Alq₃:C545T/Ca:Al. Additionally, the light emitting process was discussed according to the Direct Carrier Trapping (DCT) and Energy Transfer (ET) theory. The results indicated that two different devices have similar peaks position and they have no shift as the driving current increasing. But absolute spectra of device with Al/LiF as cathode is much more intensive under the same driving current; the device with Ca:Al as cathode has much slighter variation of relative spectra and CIE coordinate when the driving current changed and can reach stable state under low driving current. It indicated that Ca:Al cathode contribute much to the electroluminescent stability of organic light-emitting device.

Key words: white organic light emitting diodes; doping; relative spectra; stability

引 言

白光有机电致发光器件 (White organic light emitting diodes, WOLEDs) 在显示和照明领域有着广阔的应用前景, 受到人们的广泛关注。目前实现电致白光的方法主要有小分子掺杂、多层器件、激基复合物和缔合物发光以及单分子白光等。2002 年, Y. S. Huang^[1] 报道采用多层掺杂结构制备的白光器件效率可达 5 lm/W, 色度为 (0.30, 0.36); 而 S. R. Forrest^[2] 小组对红、黄、蓝三基色均采用磷光染料获得, 大幅提高了白光器件的效率和色度 (0.37, 0.40)。此后, 掺杂方法成为有机电致发光器件 (Organic light emitting diodes, OLEDs) 制备工艺中一种重要的工艺手段^[3]。其中, 把高效的荧光染料掺入其他有机电致发光材料中, 是提高 OLEDs 性能的有效方法之一。然而掺杂的手段虽然已经被广泛地应用在器件的制备和基本理论的研究中^[4-6], 但是关于掺杂体系内部的机理还存在很多需要讨论的方面, 尤其是电压、电流的改变对于掺杂器件色度稳定性的影响^[7-14]。

色度的稳定性是白光器件的一个重要指标, 因此进一步提高掺杂器件的重复性和稳定性就显得非常重要。对此除了需要进一步探讨掺杂剂的作用及其机理外, 还可以从另外一些方面进行探讨, 例如研究不同阴极材料对多层掺杂型 WOLEDs 电致发光 (EL) 光谱稳定性的影响。本文研究了分别以 Al/LiF 和 Ca:Al 合金为阴极的 2 种 WOLEDs 在不同驱动电流下的 EL 光谱的变化, 并对此从理论上进行了分析。

Al(100 nm)/LiF(0.5 nm) 或 Ca:Al(100 nm)
Alq ₃ :C545T(10 nm)
Alq ₃ :DCJTb(7.5 nm)
ADN:TBP(7.5 nm)
NPB(25 nm)
2T-NATA(15 nm)
ITO

图 1 器件结构
Fig. 1 Structure of devices

2 实 验

采用真空蒸镀的方法制作了分别以 Al/LiF

和 Ca:Al 合金为阴极的两种白光器件, 所用实验仪器为 OLED-V 型有机多功能真空成膜设备。器件结构如图 1 所示, 从上到下依次为器件阴极、绿光发光层、红光发光层、蓝光发光层、空穴传输层、空穴注入层、器件阳极。钙铝合金含钙量为 10% (质量分数), 各发光层的掺杂比例为 2% (按蒸镀时的蒸发点数, 器件各功能层厚度一般按 10 点为 1 nm 算)。器件测试在室温和大气环境下进行, 亮度使用 ST-900B 光度计测量; 测试器件的 EL 光谱特性使用杭州远方光电信息有限公司的 PMS-80 光谱分析系统。

3 结果与讨论

测试结果发现以 Al/LiF 为阴极的 WOLED 最高亮度达到 10 550 cd/m² 而以 Ca:Al 合金为阴极的器件最高亮度为 8 200 cd/m²。

图 2(a) 所示为以 Al/LiF 为复合阴极的器件在不同驱动电流下的 EL 绝对光谱, 电流值分别为 0.03, 0.05, 0.10, 0.15, 0.16, 0.17, 0.18 A。从图中可以看出: 随着电流的增大, 器件的整体发光强度增加。虽然主波峰在蓝光区域 460 nm 左右, 其他波峰在蓝绿光区域 490 nm 左右和红光区域 610 nm 左右都几乎没有变化, 然而各部分强度增加的大小却有所不同, 造成红、绿、蓝三色的相对光谱强度发生了变化, 色坐标发生了偏移。从图 2(b) 和 (c) 中可以发现: 当电流从 0.03 A 增加到 0.16 A 时, 蓝绿光强度比红光强度增加的相对较多, 造成红光比例有所下降, 色坐标明显向蓝偏移, 说明随着电流的增加各发光层形成激子的数目虽然都在增加, 但红光发光层中激子所占的比例却有所下降; 当电流从 0.16 A 增加到 0.18 A 时, 红光比例反而有所增加, 色坐标稍有红移, 说明在此电流变化过程中红光发光层中激子所占的比例稍有上升, 然而这时的变化是很小的, 说明器件的 EL 光谱已基本稳定。从图中还可以看出器件在不同电流下的 EL 光谱的红光比例的变化是非线性的。

图 3 所示为以 Ca:Al 合金为阴极的器件在不同驱动电流下的光谱以及色坐标的变化, 电流大小分别 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.17, 0.19 A。从图 3(a) 中可以看出, 该器件的 EL 绝对光谱随着电流的增大也在整体增强, 各波峰的位置与以 Al/LiF 为阴极的器件基本相同且随电流的改变也

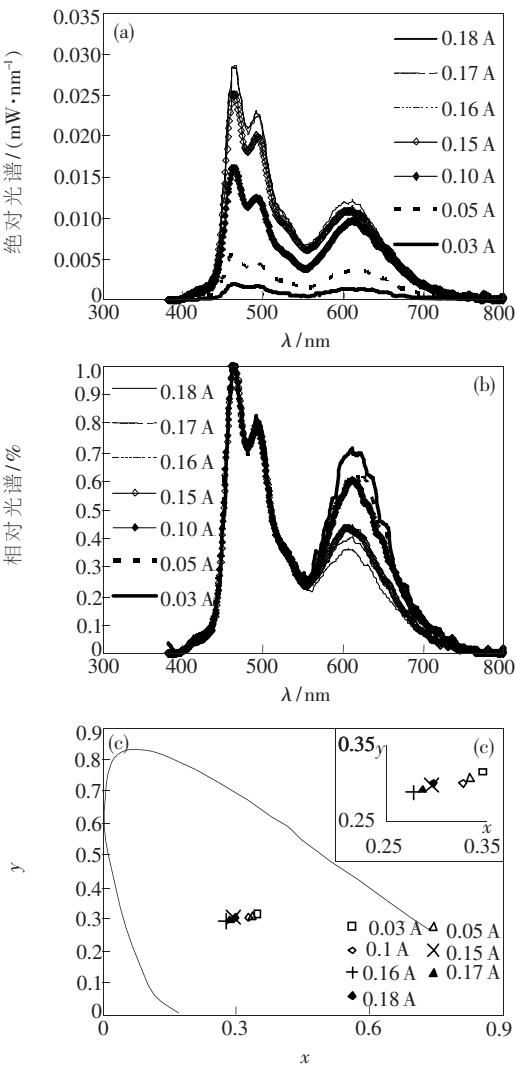


图 2 Al/LiF 合金为阴极的器件在不同驱动电流下的(a)绝对光谱、(b)相对光谱以及(c)色坐标。

Fig. 2 Absolute spectral (a), relative spectral (b) and color coordinate (c) of device with Al/LiF cathode at different driving current.

变也几乎没有变化,然而光谱强度却要小很多。从图 3(b)和(c)可以看出,当电流从 0.01 A 增加到 0.05 A 时,红光比例有所减少,色坐标蓝移;当电流从 0.05 A 增加到 0.19 A 时,红光比例稍许有点增加,色坐标稍微红移,但基本已经稳定,而且电流为 0.17 A 和 0.19 A 时的相对光谱曲线基本重合。该器件与以 Al/LiF 为复合阴极的器件相比,在不同驱动电流下的相对光谱强度以及色坐标有着相似的变化过程,但变化程度却要小很多且色坐标达到基本稳定时的电流也相对较低。这说明含 10%Ca 的 Ca:Al 合金阴极的电子注入

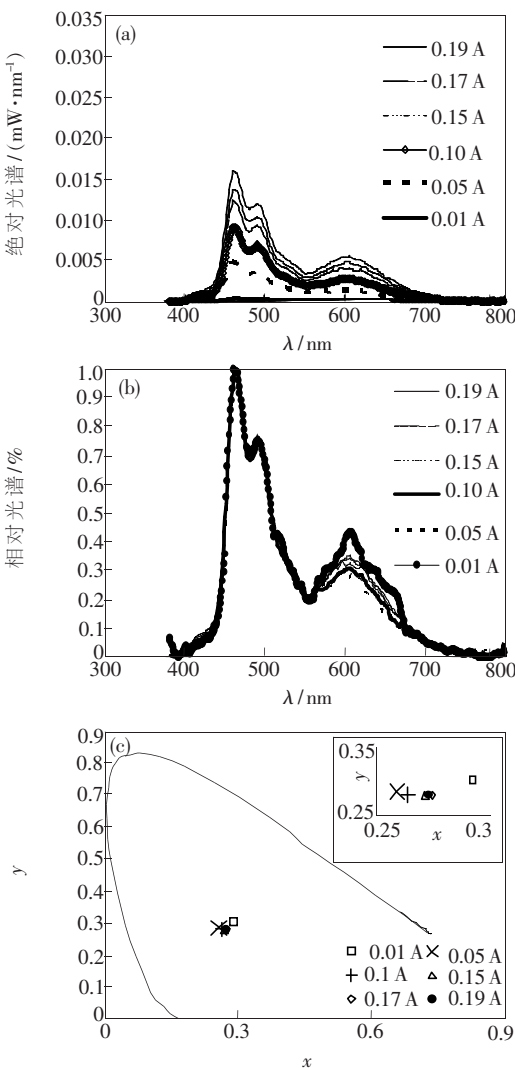


图 3 Ca:Al 合金为阴极的器件在不同驱动电流下的(a)绝对光谱、(b)相对光谱以及(c)色坐标。

Fig. 3 Absolute spectral (a), relative spectral (b) and color coordinate (c) of device with Ca:Al cathode applied different driving current.

效果虽然不及 Al/LiF 复合阴极,然而却缩短了器件的 EL 相对光谱以及色坐标达到基本稳定的过程。

以上两种多层掺杂型白光有机电致发光器件,除了阴极以外其他各功能层都是相同的,因此它们的发光机理应该是一样的。器件各发光层中所掺的 C545T、DCJTb、TBP 分别为绿、红、蓝荧光染料。对于掺杂荧光染料的 OLEDs,一般存在两种 EL 发光机理。一种是直接载流子俘获(Direct carrier trapping, DCT)过程,其机理是染料分子直接俘获从主体材料运输过来的载流子,然

后复合发光;另一种是能量转移(Energy transfer, ET)过程,其机理是染料分子接受来自于主体分子的激发能而形成激子,接着激子辐射发光。图 4 为红、绿、蓝 3 发光层的能级图,从图中可以看到掺杂剂 DCJTb 和 C545T 的 HOMO-LUMO 能隙在主体材料 Alq₃ 的能隙之间符合 DCT 型掺杂剂的要求,因此红、绿发光层可能主要以直接载流子俘获发光为主;然而 TBP 的 LUMO 能级高于 AND 的 LUMO 能级,电子注入到 AND 的势垒更小且电子是少数,因此不可能注入到 TBP 中,所以蓝发光层中激子主要在 AND 中生成,通过 Förster 能量传递机制传递给 TBP。此外,由于各发光层连续层叠在一起且之间没有隔离层存在,因此发光层之间的界面上可能存在 C545T→DCJTb 与 TBP→DCJTb 的能量转移。

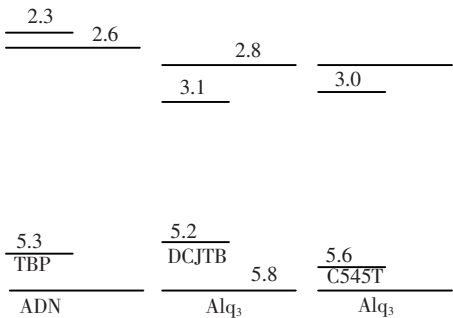


图 4 器件各发光层能级图

Fig. 4 Energy level diagram of light-emitting layers

基于以上光谱以及色坐标的变化可以得出这样的结论:当电流由小到大变化时,器件各发光层先以直接载流子俘获发光和各发光层本身的主体向客体的能量转移为主。随着电流的增加,器件内部的电场强度也在增大;而随着场强的增大,电子迁移率比空穴增加得更快,经电场加速进入到蓝发光层的电子比例就会增大。因此,随着电流的增加,各发光层形成激子的数目虽然都在增加,然而红光发光层中激子所占的比例却会有所下降,造成器件 EL 光谱的红光比例减少,色坐标蓝

移。但由于发光层之间的界面上存在着掺杂剂之间的能量转移,而且随着发光层中激子的增加也在增强,因此当电流增大到一定程度时,器件 EL 光谱的红光比例不再减少,色坐标不再蓝移(例如以 Al/LiF 为阴极的器件在电流增加到 0.16 A 时;以 Ca:Al 合金为阴极的器件在电流增加到 0.05 A 时)。随着电流的进一步增加,红光比例反而有稍许增加,色坐标稍有红移,但变化很小,说明器件 EL 光谱基本达到稳定。

比较两种器件的 EL 光谱可以发现,通过改变阴极可以改善有机电致发光器件的色度稳定性。本实验 Ca:Al 合金阴极的电子注入效果没有 Al/LiF 复合阴极好,这从两种器件的 EL 绝对光谱强度和最高亮度中可以看出,但以 Ca:Al 合金为阴极的器件的色度稳定性却明显比较好。对此,不妨假设从阴极注入的不同能量电子的比例分布会随驱动电流的改变而改变。当电流增加时,高能量电子的比例增加,经电场加速进入到蓝发光层的电子比例就会增大,造成器件 EL 光谱的红光比例减少。然而当电流增大到一定程度时,从阴极注入的不同能量电子的比例分布会趋于稳定,因而器件的 EL 光谱也趋于一定的稳定状态。两种阴极相比,Ca:Al 合金阴极注入的不同能量电子的比例分布随驱动电流的改变变化小且达到稳定状态时的电流也较低。因此,以 Ca:Al 合金为阴极的器件的色度稳定性较好。

4 结 论

分别以 Al/LiF、Ca:Al 合金为阴极制备了两种多层掺杂型白光有机电致发光器件,除了阴极不同,器件的其他各功能层都相同。对两种器件在不同驱动电流下的 EL 光谱以及色坐标的变化进行了比较和分析。研究发现,以 Ca:Al 合金为阴极的白光器件的绝对光谱强度虽然不及以 Al/LiF 为阴极的器件,但其相对光谱以及色坐标的变化要小很多,并且在较低的驱动电流下器件的色坐标就能达到比较稳定的状态。

参 考 文 献:

[1] Huang Y S, Jou J H, Weng W K, et al. High-efficiency white organic light-emitting devices with dual doped structure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80(15): 2782-2784.
[2] D Andrade B W, Thompson M E, Forrest S R. white phosphorescent organic light emitting devices [J]. *Adv.*

Mater. , 2002,14:147-151.

[3] 王勇,赵谡玲,徐征,等. 利用多掺杂体系制备白色 OLED 的研究[J]. 光电子·激光, 2007, 18(11):1286-1288,1292.

[4] Tang C W, VanSlyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin film [J]. *Appl. Phys.* , 1989, 65(9):3610-3616.

[5] Hu W P, Matsumura M ,Wang M Z, *et al.* Red electroluminescence from an organic europium complex with a tri-phenylphosphine oxide ligand [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.* ,2000,39(11):6445-6449.

[6] Yu J S, Chen Z J, Sone M, *et al.* Red-light-emitting organic electroluminescent devices with bisanil dye as emitter [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 2001, 40(5A):3201-3205.

[7] 蒋雪茵,张志林,张步新,等. 稳定的光谱不随电流变化而改变的白色有机发光器件 [J]. 发光学报,2002,23(2): 165-170 .

[8] 李璐,于军胜,黎威志,等. 驱动电压和主体材料对染料掺杂机电致发光器件的影响 [J]. 发光学报,2007,28(6): 853-858.

[9] 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.

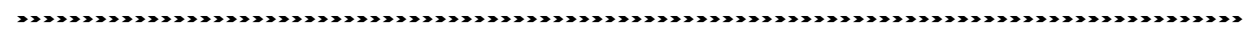
[10] 贾勇,邓振波,肖静,等. 电子传输层 PBD 对 Alq₃:DCJTB 电致发光器件的影响 [J]. 发光学报,2008,29(1): 23-26.

[11] 韩世良,袁永波,连加荣,等. ITO 阳极电阻对机电致发光器件性能的影响 [J]. 发光学报,2008,29(3):429-432.

[12] 马涛,于军胜,李璐,等. 基于 PVK:NPB 掺杂体系的机电致发光器件的性能 [J]. 发光学报,2008,29(6): 809-814.

[13] 张春玉,陆景彬,秦莉,等. 微腔机电致发白光器件设计及制作 [J]. 发光学报,2009,30(5):596-600.

[14] 杨少鹏,王利顺,邱晓丽,等. 基于 PVK 的高色纯度高稳定性机电致红光器件 [J]. 发光学报,2009,30(6): 728-733.



物理量量值表示法

物理量量值必须用阿拉伯数字表示。按规定,阿拉伯数字后的单位必须使用我国法定计量单位,在非普及性的科技书刊中,还应使用单位的国际符号。例如:1 m, 5 d,12 m²,4 A,2 000 m³/s,273 K,100~150 kg,30 多 V,400 余 t 等。

在非普及性的科技书刊中,非量值情况下也使用单位的国际符号。例如:“速度的单位为 m/s”,“每 mL 溶液……”等,只要不会引起误解,单位的国际符号可以用于一切使用单位的场合。

对于非物理量的量词前面的数字,一般也应使用阿拉伯数字,包括整数一至十。例如:1 支铅笔,2 台电视,3 组数据。