

文章编号:1007-2780(2013)02-0188-06

利用多周期量子阱结构提高有机发光二极管的效率

朱海娜^{1,2}, 徐 征², 郑 宁¹

(1. 天津中德职业技术学院, 天津 300350, E-mail: zhn71@126.com;
2. 北京交通大学 光电子技术研究所 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

摘 要: 研究了几种具有不同周期数的量子阱结构和不同势垒层厚度的有机电致发光器件的特性。器件中的量子阱结构是由 tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃) 和 2,9-dimethyl-4,7 -diphenyl-1,10-phenanthroline(BCP)两种材料制备的。其中 Alq₃ 层作为电子的势阱层,BCP 层作为电子的势垒层。实验结果表明,两个周期的阱结构器件的电流效率最高,为 3.46 cd/A,大约是传统三层结构器件的 1.6 倍。器件电流效率的提高是由于当阱结构周期数增加时,阱结构对载流子的限制作用会增强,这使得势阱层(发光层)中激子的形成几率增大,因此器件效率提高。但是当量子阱周期数太大时,电流效率反而会降低。在实验过程中,还研究了不同势垒层厚度对器件特性的影响。实验结果表明,选用适当的阱结构周期数和适当的势垒层厚度,可以提高有机电致发光器件的性能。

关 键 词: 有机量子阱结构;电致发光;亮度;电流效率

中图分类号: O482.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3788/YJYXS20132802.0188

Enhancing Efficiency of Organic Light Emitting Diodes by Using Multi-Period Quantum Well Stucture

ZHU Hai-na^{1,2}, XU Zheng², ZHENG Ning¹

(1. Tianjin Sino-German Vocational Technical College, Tianjin 300350, China, E-mail: zhn71@126.com;
2. Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: Several organic electroluminescent devices with different cycle of quantum well structure and different barrier thickness have been demonstrated. The quantum well structures were composed by tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃) and 2,9-dimethyl-4,7 -diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP). The Alq₃ layer is the potential well of electrons and BCP layer is the potential barrier of electrons. The twice well structure device exhibits the highest current efficiency of 3.46 cd/A, which is about 1.6 times of the conventional three-layers organic light emitting devices. The current efficiency improved owing to carrier confinement and higher exciton formation probability in the well layer (light-emitting layer) when the quantum well period increasing, then the current efficiency would enhanced. But when the quantum well period is too large, the current efficiency will decreased. The devices with different barrier thickness have also been studied in our research, the influence of barrier thickness on current efficiency have been compared. Results illustrated that proper well number and barrier layer thickness can improve the current efficiency of organic light emitting devices.

Key words: organic quantum well structure; electroluminescence; brightness; current efficiency

1 引言

有机发光器件(OLED)由于具有广阔的应用前景,包括驱动电压低、功耗低、高对比度等优点而被广泛研究^[1-5]。在目前的研究中,量子阱及超晶格结构都被用于提高 OLEDs 的效率^[6-10]。有机量子阱结构器件的研究开始于 1989 年, So 和 Forrest 等人的研究^[11-22]首先报道了有机多重量子阱结构器件,器件中使用 3、4、9、10 perylene-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) 和 3、4、7、8 naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTCDA) 两种材料构成量子阱结构,研究中得到类似于无机半导体量子阱的激子限制效应。因此研究学者认为有机多层量子阱结构可以提高有机电致发光器件的性能^[13-22]。邱勇等人的研究中,利用有机多层量子阱结构作为器件的空穴传输层,从而降低空穴传输速率,提高器件性能^[23-24]。Yang 等人^[25]的研究报导了一种类似于量子阱结构的器件,并得到结论:这种量子阱结构可以提高载流子的俘获和再复合的几率,从而降低器件的电流密度,提高器件亮度。

为了研究有机多层量子阱结构作为器件的发光层和电子传输层时对器件性能的影响,本文制备了不同周期量子阱结构的有机电致发光器件。阱结构是由 Alq₃ 和 BCP 两种有机材料交替沉积制得的。与传统的三层结构器件相比,阱结构可以提高器件的效率。在我们的实验条件下,具有两个周期的量子阱结构和 7.5 nm 势垒层厚度的器件得到了最佳的效率,结果表明适当的阱结构周期数和势垒层厚度可以提高器件的性能。

2 实验

实验过程中,共制备了 5 种有机发光器件,它们的结构为:

- A: ITO/NPB (40 nm)/Alq₃ (30 nm)/BCP (15 nm)/Al
- B: ITO/NPB (40 nm)/[Alq₃ (15 nm)/BCP (7.5 nm)]₂/Al
- C: ITO/NPB (40 nm)/[Alq₃ (10 nm)/BCP (5 nm)]₃/Al
- D: ITO/NPB (40 nm)/[Alq₃ (15 nm)/BCP (5 nm)]₂/Al
- E: ITO/NPB (40 nm)/[Alq₃ (15 nm)/BCP

(9 nm)]₂/Al

在这 5 种有机发光器件中,有机材料 N, N'-diphenyl-N, N'-bis (1-naphthyl)-, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine (NPB) 被作为空穴传输层, Alq₃ 充当发光层和阱结构的势阱层, BCP 作为空穴阻挡层、电子传输层和阱结构的势垒层。工作中所使用的有机材料分子的化学结构如图 1 所示。图 2 所示为几种器件的能级结构。

实验中共制备了 5 种有机电致发光器件,包括一个周期的量子阱结构器件 A, 即传统结构的有机发光器件, 两个周期量子阱结构器件 B, 3 个周期的阱结构器件 C, 以及不同势垒层厚度的两个周期的阱结构器件 D 和 E。所有的器件都是制备在涂有一层 ITO (60 Ω/□) 的玻璃衬底上的。衬底依次在丙酮、无水乙醇和去离子水放入超声仪中进行处理, 然后用氮气吹干。有机层在真空腔中利用热蒸发的方法制备, 真空腔的大气压强为 5×10⁻⁵ Pa。粉末状的 NPB, Alq₃ 和 BCP 放在石英舟中蒸发, 蒸发速率约 0.03~0.06 nm/s。Al 阴极在另一个真空腔中制备, 这个腔的大气压强为 8×10⁻⁴ Pa, Al 的蒸发速率为 1 nm/s, Al 阴极的厚度大约为 100 nm, 有效面积为 9 mm²。当

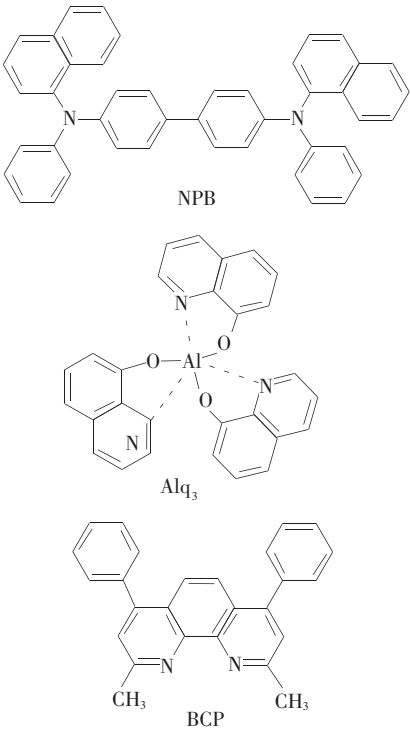


图 1 所用有机材料的分子结构

Fig. 1 Chemical structures of the organic materials: NPB, Alq₃ and BCP.

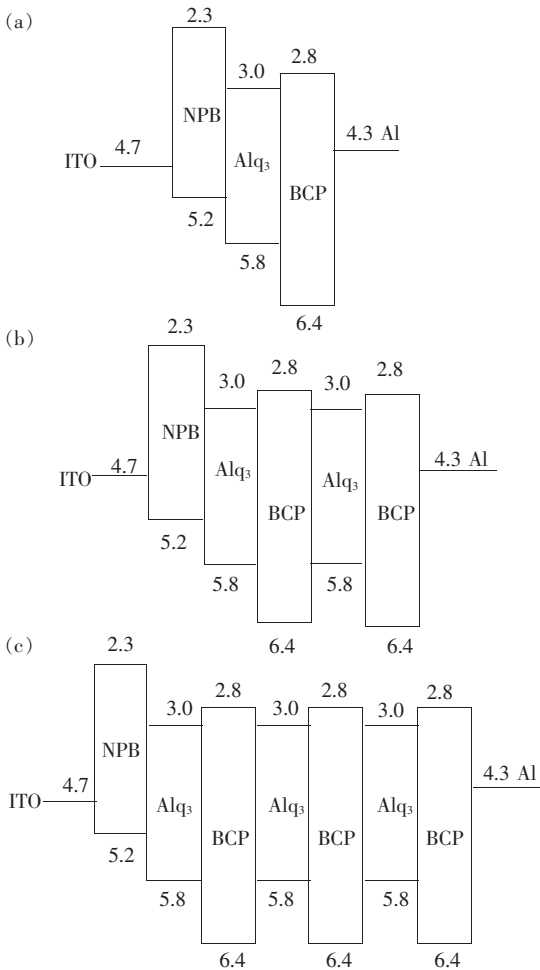


图 2 器件 A(a)、B,D,E(b),和 C(c)的能级结构。
Fig. 2 Energy diagram of device A(a); device B,D and E (b); device C(c).

器件从有机蒸发腔中被传送到无机腔过程中真空环境不被破坏。器件制备过程中采用石英晶体振荡测厚仪来监测材料的厚度和蒸发速率。

电流-电压特性曲线使用 Keithley(2410 型)电源进行测量的。电致发光光谱用 CCD 测量。所有的测量是在室温和空气环境下进行的。

3 结果与讨论

实验中为了研究量子阱结构的周期数对有机电致发光器件电流密度、亮度和电流效率的影响,制备了器件 A,B 和 C,它们分别是一个,两个,三个周期的量子阱结构器件。为了保证器件中电场分布不改变,器件中每种材料的总厚度保持不变。图 3 所示为这 3 个器件的电流密度-电压特性曲线。从图 3 中可以看出,在相同电压的情况下,电流密度随着阱结构周期数的增大而降低。这是因

为根据图 2 中的能级结构图可知,Alq₃ 的 HOMO 和 LUMO 分别为 5.8 eV 和 3.0 eV,而 BCP 的 HOMO 和 LUMO 分别为 6.4 eV 和 2.8 eV,这两种有机材料的能级结构类似于无机半导体的 I 型量子阱结构,当器件工作的时候,器件中的电子和空穴将被限制在势阱层 Alq₃ (发光层)中,并且当阱结构周期数增加时,这种限制效应会增强。因此在相同电压下,器件电流密度的大小随着阱结构周期数的增加而减小。图 3(b)所示为这 3 个器件的亮度-电流密度特性曲线。从图中可以看出,所有器件的亮度都几乎随着器件电流密度的增加而呈线性升高。然而具有两个周期的阱结构器件 B 亮度最大,其最大亮度为 3 354 cd/m²。从图 4 所示为所有器件的电流密度-电流效率特性曲线,从该图中可以看出器件 B 的效率也是最高的,最高效率是 3.46 cd/A,该值大约为传统结构的有机发光器件 A(2.16 cd/A)的 1.6 倍。实验结果说明了适当周期数的阱结构可以有效地将电子和空穴限制在势阱层(发光层)中,并提高发光层中的激子形成几率。由于发光层中激子形成几率提高了,所以器件的亮度也会提高;另一方面,NPB 中的空穴迁移率比 Alq₃ 中的电子迁移率要高很多,这使得发光层中的电子和空穴数量不平衡。而在阱结构器件中,当器件工作的时候,大量的空穴将被限制在 Alq₃ 和 BCP 层界面处,因此,在 Alq₃ 和 BCP 界面处将会形成一个内部电场,根据 Poole-Frenkel 关系^[26]:

$$\mu = \mu_0 \times \exp(SE^{1/2})$$

式中 μ 为载流子(电子)的迁移率, μ_0 为电场强度 0 时载流子的迁移率, S 是系数, E 是电场强度,当电场强度增大时,载流子(电子)的迁移率会增强。也就是说 Alq₃ 和 BCP 界面处电场的存在将会提高器件中电子的迁移率,因此向发光层中注入的电子数量增多,由于量子阱结构可以增加电子的注入,使得发光层中的电子和空穴趋于平衡,因此器件的亮度和电流效率被提高了。但是当阱结构的周期数增加到 3 时,相比两个周期的阱结构器件,3 个周期器件的亮度和效率反而会降低。这个实验结果表明:阱结构的周期数并不是越大越好,最佳的阱结构周期数是有限的。当周期数太大时,对于载流子的传输来说,阱结构的限制效应也会过大,所以 2 个周期的阱结构器件具有最大的亮度和效率。当阱结构的周期数超过 2 时,

阱结构对电子和空穴的限制作用将会过大,使得器件的电流效率降低,此外,还存在一些其他的原因导致器件效率的降低,比如随着阱结构周期数的增加,器件中的界面总数会增加,这会增加器件中的缺陷和无辐射复合中心,界面数增加也会使得界面质量降低。因此,当阱结构周期数大于 2 时,器件的效率反而会下降。

综上所述,在我们的实验条件下,最佳的阱结构周期数是 2 个。为了进一步证明上述结论,测量了这几种器件的电致发光光谱,如图 5 所示。

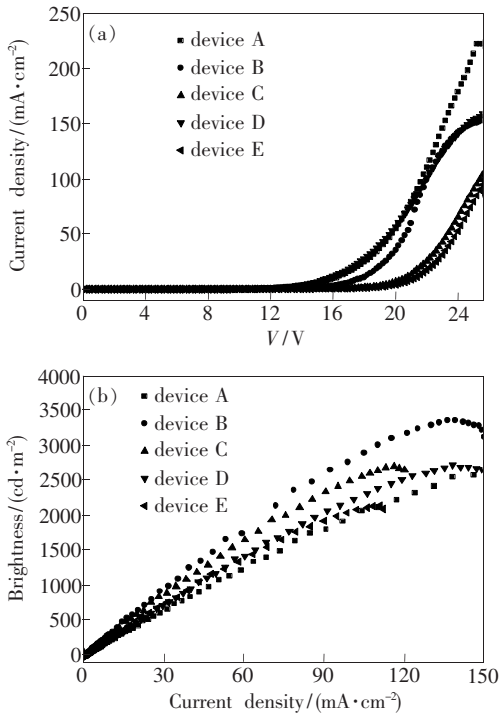


图 3 (a)5 种器件的电流密度-电压特性曲线,(b)5 种器件的亮度-电流密度特性曲线。

Fig. 3 Current density-voltage(a)and brightness-current density(b)properties of five devices

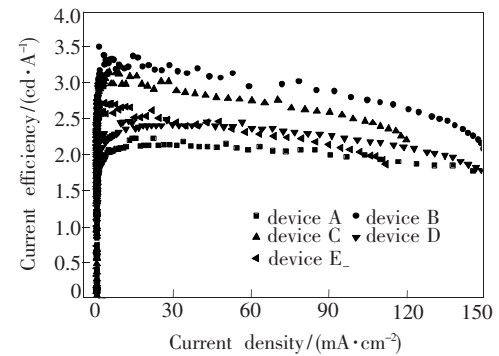


图 4 5 种器件的电流效率-电流密度特性曲线
Fig. 4 Current efficiency-current density properties of these five devices

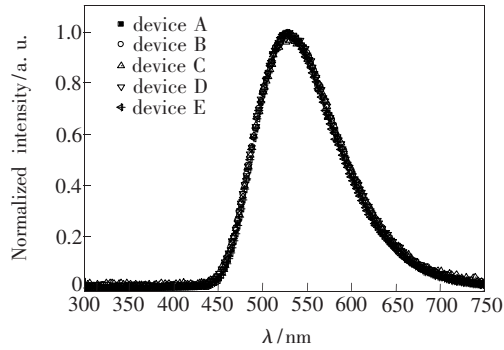


图 5 12 V 电压下 5 种器件的归一化的电致发光光谱
Fig. 5 Normalized electroluminescent intensity of these five devices under 12 V driving voltage.

3 种器件的电致发光光谱的峰值都在 520 nm,没有其他材料的发射峰被测量到。因此当器件结构改变时,只得到了 Alq₃ 的发光,没有其他材料的发光产生,比如 NPB 的发光。这进一步证明了器件亮度的提高是由于器件结构的改变,并不是增加了其他材料的发光造成的。

实验过程中制备了器件 D 和 E,用于研究阱结构中势垒层厚度对器件性能的影响。与器件 B 中的 BCP 厚度为 7.5 nm 相比较,器件 D 的 BCP 势垒层厚度(5 nm)比较薄,而器件 E 的 BCP 势垒层厚度(9 nm)比较厚。比较了器件 B,D 和 E 的电流密度、亮度和电流效率特性曲线。如图 3 (a)所示,在电压不变的情况下,3 种器件的电流随着阱结构中势垒层的厚度的增加而降低。这主要是因为:随着势垒层厚度的增加,阱结构对载流子的限制效应会随之增强。与器件 B 相比,器件 D 和 E 的亮度和电流效率并没有提高,它们的亮度-电流密度和电流效率-电流密度特性曲线如图 3(b)和图 4 所示。因此,势垒层厚度不同,器件的电流效率也将不同,适当势垒层厚度的阱结构可以提高有机电致发光器件的效率,在我们的实验中最优的势垒层厚度是器件 B 的 7.5 nm。

4 结 论

实验过程中,利用 Alq₃ 和 BCP 层交替沉积制备了多层有机电致发光器件来提高器件的电流效率。两个周期的阱结构器件具有最高效率 3.46 cd/A。其值大约是传统有机发光器件的 1.6 倍。实验结果表明:适当的阱结构周期数和适当的势垒层厚度可以提高有机电致发光器件的性能。

参 考 文 献:

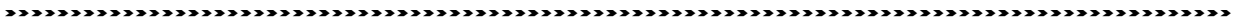
- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12):913-915.
- [2] 史高飞,牛红林,鲁文武,等. MoO_3 作空穴注入层的绿光有机电致发光器件制备及其性能研究[J]. *液晶与显示*, 2012, 27(2):177-181.
- [3] 王振,陈双文,周翔. 高效率有机蓝光和白光电致发光器件 [J]. *发光学报*, 2011, 32(7):715-719.
- [4] 高永慧,姜文龙,丁桂英,等. 基于 NPBX 掺杂 CzHQZn 的黄色有机电致发光器件[J]. *液晶与显示*, 2011, 26(1):44-48.
- [5] 王俊西,李宏建,熊志勇,等. Li F 修饰阴极的双层有机电致发光器件的延时效应 [J]. *发光学报*, 2010, 31(1):17-24.
- [6] Imanishi Y, Hattori S, Kakuta A, *et al.* Direct observation of an organic superlattice structure [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, 71(13):2098-2101.
- [7] So F F, Forrest S R. Evidence for exciton confinement in crystalline organic multiple quantum wells [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 66(20):2649-2652.
- [8] Huang J S, Yang K X, Liu S Y, *et al.* High-brightness organic double-quantum-well electroluminescent devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(12):1750-1752.
- [9] Ohmori Y, Fujii A, Yoshida M, *et al.* Novel characteristics of electroluminescent diode with organic multiple-quantum-well structure [J]. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 1995, 34:3790-3793.
- [10] Qian L, Teng F, Yang S Y. Luminescent properties and excitation mechanism of organic-inorganic single quantum well containing organic heterojunction [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, 417(4-6):441-444.
- [11] So F F, Forrest S R, Shi Y Q, *et al.* Quasi-epitaxial growth of organic multiple quantum well structures by organic molecular beam deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 56(7):674-676.
- [12] So F F, Forrest S R. Evidence for exciton confinement in crystalline organic multiple quantum wells [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 66(20):2649-2652.
- [13] Fujita S, Nakazawa T, Asano M. Comparative study of photoluminescence dynamics of Tris(8-hydroxyquinoline) aluminum-based organic multilayer structures with different types of energy lineups [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, 39(9A):5301-5309.
- [14] Ohmori Y, Fujii A, Uchida M, *et al.* Observation of spectral narrowing and emission energy shift in organic electroluminescent diode utilizing 8-hydroxyquinoline aluminum/aromatic diamine multilayer structure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63 (14):1871-1873.
- [15] Ohmori Y, Fujii A, Uchida M, *et al.* Fabrication and characteristics of 8-hydroxyquinoline aluminum/aromatic diamine organic multiple quantum well and its use for electroluminescent diode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 62 (25):3250-3252.
- [16] An H Y, Chen B J, Hou J Y, *et al.* Exciton confinement in organic multiple quantum well structures [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1998, 31(10):1144-1148.
- [17] An H Y, Hou J Y, Chen B J, *et al.* Fabrication and characterization of high quality organic multiple quantum well structures [J]. *Thin Solid Films*, 1998, 326(1-2):201-204.
- [18] Xie Z Y, Huang J S, Li C N, *et al.* White light emission induced by confinement in organic multiheterostructures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74(5):641-643.
- [19] Huang J S, Yang K X, Liu S Y, *et al.* High-brightness organic double-quantum-well electroluminescent devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(12):1750-1752.
- [20] Zhao D W, Song S F, Zhang F J, *et al.* The effect of multilayer quantum well structure on the characteristics of OLEDs [J]. *Displays*, 2007, 28(2):81-84.
- [21] Zhao D W, Song S F, Zhao S L, *et al.* Use of multiple layers to adjust energy transfer for raising intensity of photoluminescence [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, 40(7):1915-1918.
- [22] Yang Y K, Gao W B, Liu H Y, *et al.* An organic quantum-well electroluminescent device with enhanced performance [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2001, 18(12):1658-1659.
- [23] Qiu Y, Gao Y D, Wei P, *et al.* Organic light-emitting diodes with improved hole-electron balance by using copper

phthalocyanine/aromatic diamine multiple quantum wells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80(15):2628-2630.

[24] Qiu Y, Gao Y D, Wang L D, *et al.* High-efficiency organic light-emitting diodes with tunable light emission by using aromatic diamine/5,6,11,12-tetraphenylanthracene multiple quantum wells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(19): 3540-3542.

[25] Yang S H, Hong B C, Huang S F. Luminescence enhancement and emission color adjustment of white organic light-emitting diodes with quantum-well-like structures [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, 105(11):113105(1-3).

[26] Chellappan V, Bavani B, Chun H, *et al.* A study of charge mobility characteristics in a series of biphenyl substituted PPV derivatives [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 414(4-6):393-397.



科技参考文献著录的规则

根据中华人民共和国国家标准“文后参考文献著录规则”(GB/T7714-2005),《液晶与显示》编辑部希望广大作者在向本刊投稿时注意参考文献的著录。

1. 文后参考文献书写格式

期刊:[序号]作者. 文献题名[文献类型标志]. 连续出版物题名:其他题名信息,年份,卷号(期号):起止页码[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[1]凌志华. STN-LCD 技术的发展[J]. 液晶与显示,2002,17(4):233-242.

例:[2]李晓东,张庆红,叶瑾琳. 气候学研究的若干理论问题[J]. 北京大学学报:自然科学版,1999,35(1):101-106.

例:[3]邵喜斌,王丽娟,李梅. a-Si:H TFT 亚阈值区 SPICE 模型的研究[J/OL]. 液晶与显示,2005,20(4):267-272. [2005-10-18]. http://www.wanfangdata.com.cn/src/szhqk/wf_szhqk_browser.Asp.

专著:[序号]作者. 题名[文献类型标志]. 析出文献其他责任者//专著主要责任者. 专著题名:其他题名信息. 版本项(第 1 版略). 出版地:出版者,出版年:析出文献的页码[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[4]周其凤,王新久. 液晶高分子[M]. 北京:科学出版社,1994:27-38.

例:[5]日本学术振兴会第 142 委员会. 液晶器件手册[M]. 黄锡珉,黄辉光,李之熔,译. 北京:航空工业出版社,1992.

例:[6]母国光. 白光光学信息处理及期彩色摄影术[M]//陈星旦. 光学与光学工程,北京:科学出版社,2005:62-72.

例:[7]赵耀东. 新时代的工业工程师[M/OL]. 台北:天下文化出版社,1998[1998-09-26]. <http://www.ie.nthu.edu.tw/inf/ie.newie.htm>(Big5).

例:[8]陈兵,徐寿颐. 新型烷基环己基炔类液晶的合成与性质[C]//2002 年中国平板显示会议论文集. 深圳:深圳天马微电子股份有限公司,2002:167-168.

例:[9]闫石. 液晶光控取向膜材料的研究[D]. 长春:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,2001.

例:[10]全国文献工作标准化技术委员会第七分委员会. GB/T5795-1986 中国标准书号[S]. 北京:中国标准出版社,1986.

专利:[序号]专利所有者. 专利题名:专利国别,专利号[文献类型标志]. 公告日期或公开日期[引用日期]. 获取和访问路径.

例:[11]吕永积,王群伟,邵佑军,等. 平板真空摄像器件:中国,ZL95241185. 7[P]. 1997-08-09.