

· 光电子学工程与应用 ·

ADN掺杂的高效率红光有机电致发光器件的制备

于军胜^{1,2}, 李璐^{1,2}, 季兴桥, 黎威志, 王涛^{1,2}, 李伟^{1,2}

(1. 电子科技大学光电信息学院 成都 610054; 2. 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室 成都 610054)

【摘要】针对目前红光有机电致发光器件普遍存在效率低的缺点,以9,10-di-beta-naphthylanthracene(AND)为主体材料,利用真空蒸镀双掺杂的方法,制备了基于AND的结构为ITO/N,N'-Di-[(1-naphthalenyl)-N,N'-diphenyl]-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine NPB/ADN:AIQ(20%):DCJTB(2%)/AIQ/Mg:Ag/Al的红光掺杂器件。测试结果表明该器件亮度可以达到3 000 cd/m², EL光谱的峰值为598 nm,色纯度CIE坐标为(0.59,0.41),最大流明效率为2.54 lm/W,比AIQ为单一主体材料的红光掺杂器件性能有很大的提高。

关键词 AND; 掺杂; 流明效率; 有机电致发光; 红色发光
中图分类号 TN383⁺¹ **文献标识码** A

High Efficient Doped Red Organic Light-Emitting Diodes Based on 9,10-di-beta-Naphthylanthracene

YU Jun-sheng^{1,2}, LI Lu^{1,2}, JI Xin-qiao, LI Wei-zhi, WANG Tao^{1,2}, and LI Wei^{1,2}

(1. School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054;

2. State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

Abstract Due to the common problems such as low efficiency of red organic electroluminescence (EL) devices, considerable improvement in devices performance has been achieved by optimizing doped emitting materials. High efficient doped red organic light-emitting diodes (OLEDs) were investigated by 9,10-di-beta-naphthylanthracene (AND) via thermal vacuum deposition method. Red organic EL devices with the structure of ITO/NPB /ADN: AIQ (20%): DCJTB(2%) /AIQ /Mg: Ag /Al had red light-emission with CIE coordinates of (0.59, 0.41), Maximum luminance of 3 000 cd/m², and maximum luminance efficiency of 2.54 lm/W. The peak of EL spectrum of the device locates at 598 nm.

Key words AND; doping; luminance efficiency; organic light-emitting diodes; red light emission

自从文献[1]报道了在小分子有机半导体电致发光研究上的突破性进展以来,经过近20年的研究,有机电致发光器件(OLEDs)及其工艺已经取得了长足的进步^[2-5]。目前,该领域的研究已经逐渐表现出两个鲜明的特点,一方面是继续从有机电致发光器件的基本原理出发加以探索,以期进一步提高器件的效率和寿命^[6-7];另一方面是由高亮度单色、多色显示研究向彩色以及柔性显示转变^[8-9]。随着OLEDs日益凸现的巨大优势和广阔的应用前景,作为未来平板信息显示器的有力竞争者,OLEDs以其宽视角、响应速度快、能耗低、结构简单、驱动电压低等诸多优点得到业界的广泛关注^[10-11]。实现RGB三色的高亮度、高色纯度,再由三基色组成彩色发光单元,

是实现彩色显示的途径之一。但是目前实现高亮度、高色纯度的红光仍然很困难,尤其是通过掺杂,采用单一的主体材料加入其他发光剂发光的方法。因此,本文从器件制备的工艺角度,对以AND为主体的掺杂的高效红色有机电致发光器件进行了探讨。

1 实验

由于ITO(深圳南玻公司)表面洁净度等对于器件性能的影响很大,故须采用严格的清洗步骤清洁基片。本文采用如下清洗步骤,可以得到较为满意的ITO清洁效果:依次用丙酮、洗涤剂、乙醇、NaOH及去离子水超声清洗。每一步时间约10 min,最后一步可以重复三次以上。洁净后置于洁净工作台用

收稿日期: 2006-12-31; 修回日期: 2007-04-10

基金项目: 部级预研基金

作者简介: 于军胜(1970-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事有机光电子器件及技术方面的研究。

红外灯烘烤,待基片烘干后移入真空蒸发台。

把清洗过的基片放入预处理腔中进行离子轰击,轰击条件为:预处理腔中充入氧气,气压为19 Pa,时间为15 min,电压为250 V,电流为1.6 mA。蒸镀之前,需要对基片进行等离子轰击,以进一步清除表面污渍,提高ITO表面的氧含量,达到增加功函数的目的^[12]。

对于制备一般的有机EL器件而言,真空度为 10^{-4} Pa数量级就足够,蒸镀时的真空度为 $2\sim 5\times 10^{-4}$ Pa。各有机物功能层的蒸发速率保持在0.1 nm/s,金属层为1~2 nm/s。

经过以上步骤,制备了如下三种结构器件(括号里为膜层厚度,单位为0.1 nm)。

器件I: ITO/NPB(400)/AIQ:DCJT(2%)(500)/IQ(100)/Mg:Ag(100)/Al(1000)

器件J: ITO/NPB(400)/ADN:DCJT(2%)(500)/AIQ(100)/Mg:Ag(100)/Al(1000)

器件K: ITO/NPB(400)/ADN:AIQ(20%):DCJT(2%)(500)/AIQ(100)/Mg:Ag(100)/Al(100)

以上器件在阴极外面覆盖Al是为了防止在测量时电极中Mg的氧化。在空气气氛和室温条件下,对以上未封装器件利用Keithley-4200和ST-86LA测试其电流密度-电压(J - V),亮度-电压(L - V)曲线特性,采用OPT-2000型光谱光度计表征器件电致发光(EL)光谱。所用有机材料NPB、AIQ、DCM、Rubrene均购于Sigma-Aldrich公司,器件结构示意图及所用材料分子式如图1所示。

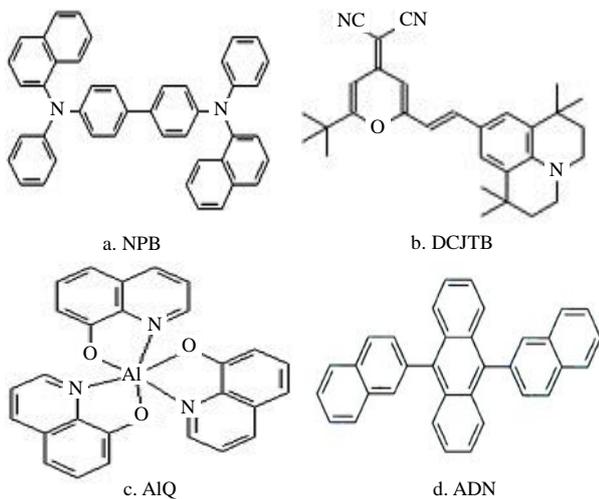


图1 有机材料的化学结构式

2 结果与讨论

图2为器件的电流密度-电压曲线,从图中可以看出,器件I、J和K中,J和K的电流密度几乎相同,并且大于器件I的电流密度。这说明不同的掺杂主体

对器件的电流机制有很大的影响:当ADN为主体材料时,载流子的注入量远大于AIQ为主体的材料。从图3的 L - V 曲线可以看出,三种器件的启亮电压均为4 V。最大亮度分别为2 100、94.6和3 000 cd/m^2 。显然,器件K发光亮度最高,具有最好的光电特性。在高的电场强度下,器件的亮度和电流密度与驱动电压成指数关系,表现了典型的二极管特性。

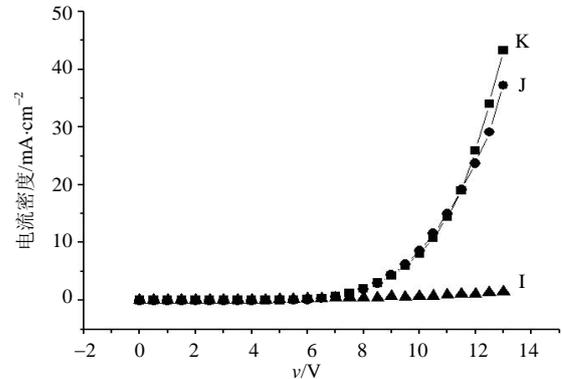


图2 器件I、J和K的 J - V 曲线

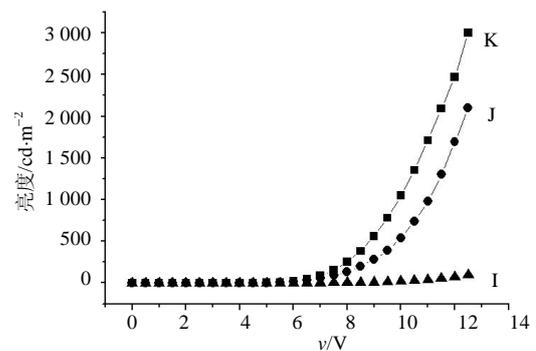


图3 器件I、J和K的 L - V 曲线

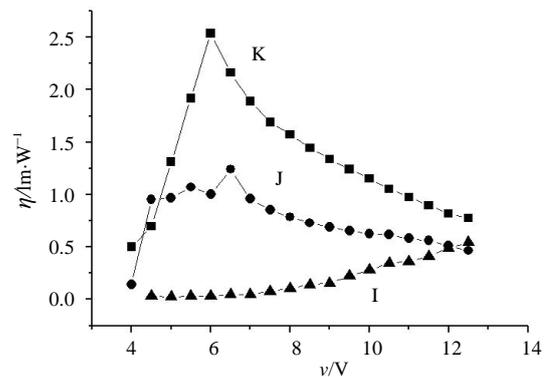


图4 器件I、J和K的 η - V 曲线

由于器件中的载流子数目随电压的增加(成指数关系增加)弥补了复合率的降低,使得复合的载流子数目呈上升的趋势。经过计算,各器件的流明效率与电压的变化关系如图4所示。从图4的 η - V 曲线可以看出,在初始阶段,三种器件的流明效率都随着电压的增高而增加,各器件的最大流明效率为0.54、1.2、2.54 lm/W 。这说明,在高于6 V(含6 V)驱动电压的情况下,流明效率表现最出色的是器件K。

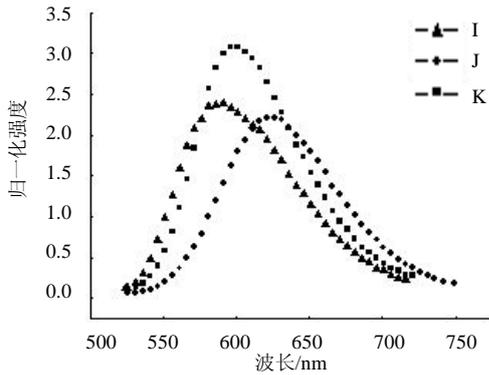


图5 器件I、J和K的EL光谱

表1 器件的光电性能比较

器件	最大流明效率/lm·W ⁻¹	发光谱峰/nm	色纯度(x,y)
I	0.54	628	(0.62,0.37)
J	1.20	591	(0.55,0.44)
K	2.54	598	(0.59,0.41)

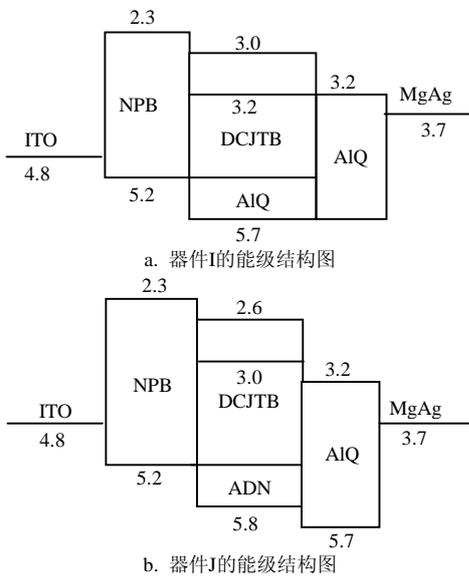


图6 器件I和J的能级结构图

图5给出了三个器件的EL光谱图, I、J、K器件的谱峰值分别位于628、591、598 nm处, 可见只有器件I为单纯的DCJTJB发光。这表明该器件中, 主体材料到客体材料的能量转移最为彻底; 当主体材料为ADN时, 由于DCJTJB的发光较弱, 所以谱峰向短波长方向偏移较多, 位于591 nm处; 当在主体材料中掺杂一定比例的AIQ时, 器件的EL谱峰有部分红移, 位于598 nm处, 这可以认为是AIQ的加入增大了能量从主体到客体的能量传递。另外, 从表1器件的光电性能比较可以看出, 器件I的红色色纯度最好, CIE坐标为(0.62,0.37)。

掺杂器件的J-V-L特性可以利用如图6所示的能级图来解释。对于电流密度最小的器件I, 由于能级差较大势垒较高, 所以注入的载流子数量较少, 导致较低的电流密度; 对于亮度最大的器件K, 由于

能级差值较接近, 大量的载流子-空穴与电子相复合导致发光, 适当的浓度掺杂会使能量传递更有效, 而没有参与复合的少量的载流子在器件中形成的电流密度就低, 所以其发光亮度最高。由于器件K亮度最高, 而电流密度较低, 导致最高的流明效率。

3 结论

本文通过材料的对比与挑选, 利用真空蒸镀双掺杂的方法, 制备了基于ADN的结构为ITO/NPB/ADN:AIQ(20%):DCJTJB(2%)/AIQ/Mg:Ag/Al的器件, 亮度可以达到为3 000 cd/m², EL光谱为598 nm, 色纯度CIE坐标为(0.59,0.41), 最大流明效率为2.54 lm/W。结果证明, 通过ADN:AIQ:DCJTJB多重掺杂的方法, 可以实现器件内能量的多重有效转移, 从而可以使器件的发光亮度和效率得到提高。

参 考 文 献

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes[J]. Appl Phys Lett, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] YU J, CHEN Z, SONE M, et al. Red light-emitting organic electroluminescent devices with bisanil dye as emitter[J]. Jpn J Appl Phys (A), 2001, 40: 3201-3205.
- [3] GAO Z Q, LEE C S, BELLO I, et al. White light electroluminescence from a hole-transporting layer of mixed organic materials[J]. Synth Met, 2000, 111-112: 39-42.
- [4] YU J, LI W, JIANG Y, et al. Bright yellow organic electroluminescent devices using a novel silole derivative as emitter[J]. Jpn J Appl Phys, 2007, 46(2): L31-33.
- [5] TANG C W, VANSLYKE S A, CHEN C H. Electroluminescence of doped organic thin films[J]. J Appl Phys, 1989, 65(9): 3610-3616.
- [6] ZHANG F, WANG Y, YANG X, et al. Voltage-dependent recombination region movement in organic light-emitting diodes (OLEDs) based on a europium complex-doped polymer[J]. J Lumin, 2000, 87-89: 1149-1151.
- [7] CHEON K O, SHINAR J. Bright white small molecular organic light-emitting guest-host layer and blue-emitting 4,4-bis(2,2-diphenylvinyl)-1,1-biphenyl[J]. Appl Phys Lett, 2002, 81(9): 1738-1740.
- [8] KEPLER R G, BEESON P M, JACOBS S J, et al. Electron and hole mobility in tris (8-hydroxyquinolinolato-N1,O8) aluminum[J]. Appl Phys Lett, 1995, 66(26): 3618-3620.
- [9] HUANG Y S, JOU J H, KUO W, et al. High-efficiency white organic light-emitting devices with dual doped structure[J]. Appl Phys Lett, 2002, 80(15): 2782-2784.
- [10] HOSOKAWA C, TOKAILIN H, HIGASHI H, et al. Efficient electroluminescence of distyrylarylene with hole transporting ability[J]. Appl Phys Lett, 1995, 67: 3853-3855.
- [11] ISHII M, MORI T, FUJIKAWA H. Improvement of organic electroluminescent device performance by in situ plasma treatment of indium-tin-oxide surface[J]. J Lum, 2000, 87-89: 1165-1167.
- [12] LU D, WU Y, GUO J, et al. Surface treatment of indium tin oxide by oxygen-plasma for organic light-emitting diodes[J]. Mater Sci & Eng (B), 2003, 97: 141-144.