

文章编号: 1000-7032(2013)05-0595-05

氧化石墨烯作为共蒸镀掺杂材料在 OLED 中的应用

郭 颂^{1,2}, 杜晓刚^{1,2}, 刘晓云^{1,2}, 刘慧慧^{1,2},
王 华^{1,2}, 郝玉英^{1,3}, 许并社^{1,2}, 赵建国⁴, 郭鹏鹏^{1,2*}

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学 新材料工程技术研究中心, 山西 太原 030024;

3. 太原理工大学 物理与光电工程学院, 山西 太原 030024; 4. 山西大同大学 碳材料研究所, 山西 大同 037009)

摘要: 通过共蒸镀掺杂的方法, 分别用氧化石墨烯和 NPB 掺杂作为空穴传输层以及氧化石墨烯和 Alq₃ 掺杂作为电子传输层和发光层, 制备了两种不同的有机电致发光器件。器件性能测试结果表明: 相对于未掺杂的参比器件, 氧化石墨烯与 NPB 共蒸镀掺杂的器件性能降低, 与 Alq₃ 共蒸镀掺杂的器件性能提高。其中, 氧化石墨烯掺杂量为 Alq₃ 的 10% 时, 器件发光亮度为掺杂前的 1.2 倍, 电流效率为掺杂前的 2 倍。这一工作为进一步提高 OLED 性能提供了新的途径。

关键词: 氧化石墨烯; NPB; 喹啉铝; 共蒸镀掺杂; OLED

中图分类号: TN383+.1 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20133405.0595

Graphene Oxide as Doping Material for Assembling OLEDs via Thermal Co-evaporation with NPB and Alq₃

GUO Song^{1,2}, DU Xiao-gang^{1,2}, LIU Xiao-yun^{1,2}, LIU Hui-hui^{1,2}, WANG Hua^{1,2},
HAO Yu-ying^{1,3}, XU Bing-she^{1,2}, ZHAO Jian-guo⁴, GUO Kun-peng^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Research Center of Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

3. College of physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

4. Institute of Carbon Materials, Shanxi Datong University, Datong 037009, China)

* Corresponding Author, E-mail: guokunpeng@tyut.edu.cn

Abstract: Graphene oxide was explored as doping material that doped into hole transporting layer (NPB) and electron transporting layer (Alq₃) via thermal co-evaporation respectively to fabricate two types of OLED devices. The experimental results indicated that thermal co-evaporation of graphene oxide with Alq₃ act as electron transporting layer can improve the device performance while with NPB as hole transporting layer decrease the performance. And it turns out that device doped 10% graphene oxide in Alq₃ layer exhibited 1.2 fold higher of luminance and 2 fold higher of current efficiency than that of undoped one.

Key words: graphene oxide; NPB; Alq₃; co-evaporation doped; OLED

收稿日期: 2013-01-08; 修订日期: 2013-04-01

基金项目: 教育部长江学者与创新团队发展项目 (IRT0972); 国家国际科技合作专项 (2012DFR50460); 国家自然科学基金 (21071108, 21101111, 61274056, 61205179, 51072105); 山西省自然科学基金 (2010021023-2, 2011021022-2); 山西省科技攻关项目 (20120321019); 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-11-1033) 资助项目

作者简介: 郭颂 (1988 -), 男, 安徽亳州人, 主要从事有机电致发光材料的制备与性能的研究。

E-mail: 529801643@qq.com

1 引 言

有机电致发光器件 (OLED) 因其高效、驱动电压低、响应时间短、可制成大尺寸柔性面板等优点,被认为是未来重要的平板显示和固体照明技术之一^[1-5]。经典的 OLED 器件是由 C. W. Tang 等^[6]设计发展的具有注入电极、空穴传输层、发光层的三明治夹层结构。通常情况下,由于空穴材料的空穴迁移率较电子传输材料的电子迁移率高两个数量级以上,导致有机发光层中相遇并复合的空穴和电子对(激子)数量减少,以及在发光层/传输层界面附近出现激子猝灭中心等负效应,大大减少了激子的有效利用,从而使 OLED 发光效率不高^[7-8]。为解决这一问题,材料学家们通过在器件结构中掺杂来阻挡空穴传输或提高电子注入、传输速率,进而达到改善发光层内电荷平衡的目的。目前,研究较多的是碱金属盐共蒸镀掺杂电子传输层。例如, Franky 等^[9]利用共蒸镀的方法在 8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 层中掺入 LiF, 达到了提高电子传输和电子注入的目的。李传南等^[10]也通过 Li_3N 掺杂 Alq_3 达到了提高电子注入和传输的能力。可见,在电子传输层或空穴传输层进行掺杂,是提高 OLED 器件性能较为简单的方法之一。

氧化石墨烯 (Graphene oxide, GO) 作为溶液法大规模制备石墨烯的重要前驱体^[11-13],除了与石墨烯具有相似的二维结构外,其外围及面上存在的羧基、羟基、环氧基等官能团又赋予了它很多内在的性质,使得氧化石墨烯在表面活性剂、光伏电池、化学传感器等方面表现出潜在的应用价值^[14-17]。石墨烯作为透明电极在 OLED 器件上的应用已经有了大量的研究工作^[18-19],然而,利用

GO 对电子传输层或空穴传输层进行掺杂来研究 OLED 器件性能方面的工作尚未看到相关报道。本文尝试将 GO 与空穴传输材料 NPB 以及 GO 与电子传输材料 Alq_3 通过共蒸镀的方法,制备不同的 OLED 器件并研究其性能变化。测试结果表明,相对于未掺杂的参比器件,GO 与空穴传输材料 NPB 共蒸镀掺杂制备的 OLED 器件的性能下降,而 GO 与电子传输材料 Alq_3 共蒸镀制备的 OLED 器件,发光亮度和电流效率随 GO 掺杂量的增大均有提高。

2 实 验

2.1 仪器与试剂

若未加特殊说明,本文中所有试剂均为市售,未进一步纯化。氧化石墨烯 (GO) 按改进的 Hummers 法合成^[20-21]。

使用 PR655 光谱辐射仪和 Keithley 2400 数字源表测试器件的各项性能,所有测试均在室温大气环境下进行。

2.2 OLED 器件制备

实验中 Indium Tin Oxide (ITO) 作为 OLED 阳极, N, N'-bis-(1-naphthyl)-N, N'-biphenyl-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine (NPB) 作为空穴传输材料, Alq_3 作为电子传输材料和发光层, LiF 作为电子注入材料, Al 作为阴极材料。

将 ITO 玻璃衬底用玻璃清洁剂、丙酮、乙醇和去离子水反复冲洗,超声后紫外灯下照射干燥。器件制备在多源有机分子气相沉积系统中进行。所用材料分别放在不同的蒸发源石英坩埚中,蒸发源的温度可以单独控制。

为了研究 GO 与电子传输材料和空穴传输材料共蒸镀掺杂后对 OLED 器件性能的影响,本文

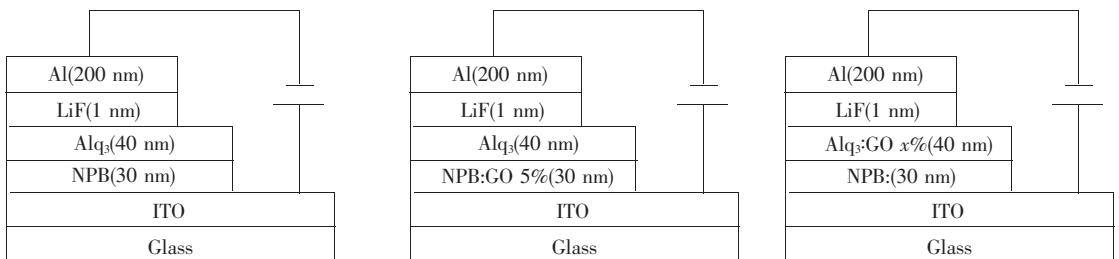


图 1 OLED 器件结构示意图。(a) 参比器件 a; (b) GO(5%) 与空穴传输材料 NPB 共蒸镀掺杂器件 b; (c) GO($x=5\%$, 10%) 与电子传输材料 Alq_3 共蒸镀掺杂器件 c。

Fig. 1 Structures of different OLED devices. (a) Reference OLED device a. (b) OLED device b based on thermal co-evaporation of GO (5%) and NPB. (c) OLED devices c based on thermal co-evaporation of GO (5%, 10%) and Alq_3 .

制作了如图 1 所示的 3 种不同的器件:

器件 a: ITO/NPB(30 nm)/Alq₃(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm);

器件 b: ITO/NPB:GO 5% (30 nm)/Alq₃(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm);

器件 c: ITO/NPB/Alq₃:GO x% (40 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)。

在共蒸镀时,抽真空至 5.0×10^{-4} Pa,通过保持 NPB 和 Alq₃ 蒸镀速率不变,改变 GO 的蒸镀速率来控制掺杂比例。所有器件制备中的掺杂比例均是指体积比,其准确度靠蒸发源上方独立的石英膜厚探头控制。其中,GO 与 NPB 共蒸镀时的掺杂浓度为 5%;GO 与 Alq₃ 共蒸镀时的掺杂浓度分别为 5% 和 10%。本实验所有测试均在常温常压下完成。OLED 器件的有效发光面积为 3 mm × 4 mm。

3 结果与讨论

3.1 器件性能测试分析

图 2 给出了 3 种 OLED 器件 a、b、c 的亮度-电压曲线和电流效率-电流密度曲线,相关数据列

于表 1 中。通过比较不难看出,在同样的制备和测试条件下,GO 与 NPB 共蒸镀掺杂制备的器件 b 较参比器件 a 性能降低;GO 与 Alq₃ 共蒸镀掺杂制备的器件 c 较参比器件 a 性能提高。

随后,我们重点研究了在电子传输材料 Alq₃ 中 GO 掺杂量增加对器件性能的影响,发现器件 c 的性能随 GO 掺杂量的增加而提高。在 GO 掺杂质量分数为 10% 时,器件性能最优。该器件启亮电压与参比器件 a 相同均为 3 V,发光亮度在驱动电压为 7 V 时达到最大 13 033 cd/m²,为参比器件 a 在驱动电压为 10 V 时的最大发光亮度的 1.2 倍。此外,该器件在电流密度为 137 mA/cm² 时的最大电流效率为 3.2 cd/A,为参比器件 a 的最大电流效率的 2 倍。

表 1 OLED 器件性能参数

Table 1 The related OLED parameters of devices a, b and c

器件	起亮电压/ V	最大亮度/ (cd · m ⁻²)	最大电流效率/ (cd · A ⁻¹)
a	3	10 022	1.6
b	5.5	7 755	1.3
c (5% GO)	3	13 033	2.5
c (10% GO)	3	12 726	3.2

* 所有器件均在室温无封装下测试

根据实验结果我们不难推测,GO 存在的缺电子性使其具有一定的电子传输性,因此,GO 与 Alq₃ 共蒸镀掺杂作为电子传输层可使发光层中的电子传输性提升,在一定程度上增加了电子与空穴的复合,起到了 n 型掺杂的作用,从而提升了 OLED 器件性能。

3.2 电致发光特性

为了比较 GO 共蒸镀掺杂前后对 OLED 器件

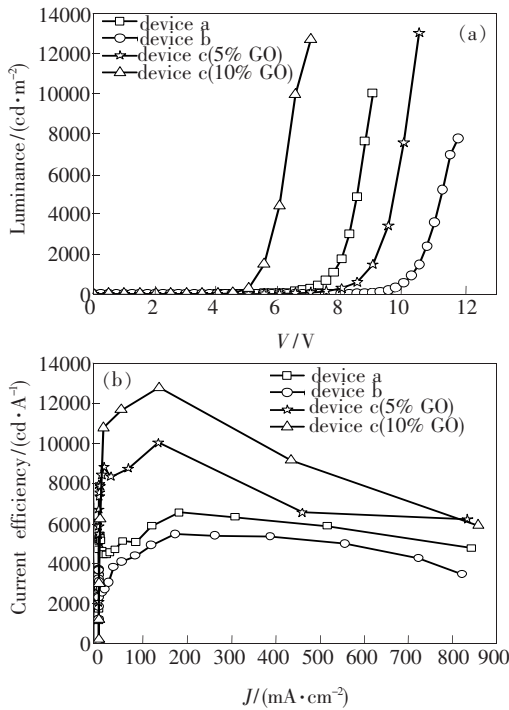


图 2 (a) 器件 a、b、c 的亮度-电压曲线;(b) 器件 a、b、c 的电流效率-电流密度曲线。

Fig. 2 (a) Luminance-Voltage curves of devices a, b and c. (b) Current efficiency-Current density curves of devices a, b and c.

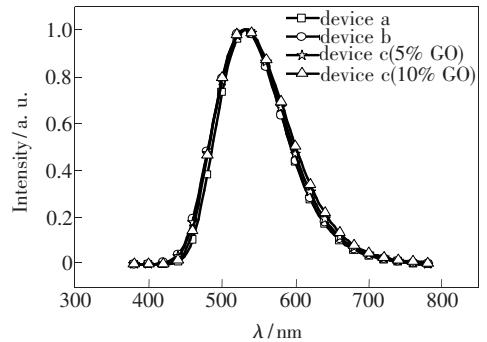


图 3 器件 a、b、c 的电致发光光谱。
Fig. 3 Electroluminescence spectra of devices a, b and c.

电致发光特性的影响,我们对上述 a、b、c 3 个器件通入直流电,测得了其电致光发光谱,如图 3 所示。掺杂前后最大发射峰均在 532 nm,表明 GO 共蒸镀掺杂后并未改变掺杂主体的能级,从而对器件发光颜色没有影响。

4 结 论

采用 GO 与空穴传输材料 NPB 以及 GO 与电子传输材料 Alq₃ 共蒸镀掺杂的方式制备了不同的 OLED 器件。实验结果表明,GO 共蒸镀掺杂后

起到了 n 型掺杂作用,且对器件发光颜色没有影响。其中,GO 与 Alq₃ 共蒸镀掺杂制备的器件性能提高可归因于 GO 共蒸镀掺杂后对该层的电子传输层性能的提高,从而改善了电子和空穴的传输平衡所致。我们相信,经过相关的机理探索和工艺改进摸索后,GO 对 OLED 性能的改进还会有所提高。在本文中,我们提供了一条非碱金属盐掺杂电子传输材料来提高 OLED 器件性能的新途径。

参 考 文 献:

- [1] Kido J, Kimura M, Nagai K. Multilayer white light-emitting organic electroluminescent device [J]. *Science*, 2005, 267 (5202):1332-1334.
- [2] Xie X D, Hao Y Y, Zhang R G, *et al.* Lithium-doped tris(8-hydroxyquinoline) aluminum studied by density functional theory [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2012, 61(12):127201-1-7 (in Chinese).
- [3] Zhao Y B, Chen J S, Ma D G. Realization of high efficiency orange and white organic light emitting diodes by introducing an ultra-thin undoped orange emitting layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(16):163303-1-3.
- [4] Zhang S M, Chen Y, Wang X H, *et al.* White organic light-emitting diodes with high color rendering index using phosphorescent sensitizer and blue fluorescent emitter [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(1):97-101 (in Chinese).
- [5] Kamtekar K T, Monkman A P, Bryce M R. Recent advances in white organic light-emitting materials and devices (WOLEDs) [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(5):572-582.
- [6] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12):913-915.
- [7] Tang C W, Vanslyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin film [J]. *Appl. Phys.*, 1989, 65(9):3610-3616.
- [8] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, *et al.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. *Nature*, 1998, 395(6698):151-154.
- [9] Choudhury K R, Yoon J H, So F. LiF as an n-dopant in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum thin films [J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20(8):1456-1461.
- [10] Zhang R, Li C N, Li T, *et al.* Fabrication of inverted bottom organic light-emitting device with Li₃N n-type doping electron injecting layer [J]. *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 2011, 40(2):199-203 (in Chinese).
- [11] Li D, Kaner R B. Graphene-based materials [J]. *Science*, 2008, 320(5880):1170-1171.
- [12] Park S, Ruoff R S. Chemical methods for the production of graphenes [J]. *Nature Nanotechnol.*, 2009, 4(4):217-224.
- [13] Compton O C, Nguyen S T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: Versatile building blocks for carbon-based materials [J]. *Small*, 2010, 6(6):711-723.
- [14] Kim J, Cote L J, Kim F, *et al.* Graphene oxide sheets at interfaces [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(23):8180-8186.
- [15] Kim J, Cote L J, Kim F, *et al.* Visualizing graphene based sheets by fluorescence quenching microscopy [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(1):260-267.
- [16] Cote L J, Kim J, Zhang Z, *et al.* Tunable assembly of graphene oxide surfactant sheets: Wrinkles, overlaps and impacts on thin film properties [J]. *Soft Matter*, 2010, 6(24):6096-6101.
- [17] Tung V C, Kim J, Cote L J, *et al.* Sticky interconnect for solution-processed tandem solar cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(24):9262-9265.
- [18] Kim K S, Zhao Y, Jang H, *et al.* Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes [J]. *Nature*, 2009, 457(7230):706-710.

- [19] Wu J B, Agrawal M, Becerril H A, *et al.* Organic light-emitting diodes on solution-processed graphene transparent electrodes [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(1):43-48.
- [20] Liu Z F, Liu Q, Huang Y, *et al.* Organic photovoltaic devices based on a novel acceptor material: Graphene [J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20(20):3924-3930.
- [21] Daniela C M, Dmitry V K, Jacob M B, *et al.* Improved synthesis of graphene oxide [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8):4806-4814.

《发光学报》入选“2012 年中国国际影响力优秀学术期刊”

近日,中国科学文献计量评价研究中心在北京国际会议中心召开新闻发布会,发布了“中国学术期刊国际影响力评价报告”。《发光学报》入选“2012 中国国际影响力优秀学术期刊”。发布会上,中宣部、新闻出版总署、科技部、教育部等有关领导为入选期刊授牌。

首届“中国最具国际影响力学术期刊”、“中国国际影响力优秀学术期刊”是依据《中国学术期刊国际引证报告(2012 版)》(简称《CAJ-IJCR》),按 2011 年度中国学术期刊被 SCI 期刊、SSCI 期刊的总被引频次和影响因子排序,经综合计算,最终遴选出的 TOP 5% 期刊和 TOP 5% ~ 10% 期刊。其中,科技期刊备选期刊为 3533 种,由上述方法选出 175 种“2012 中国最具国际影响力学术期刊”;人文社科类备选期刊为 680 种,选出 34 种“2012 中国最具国际影响力学术期刊”。同样,选出科技类“2012 中国国际影响力优秀学术期刊”175 种,人文社科类“2012 中国国际影响力优秀学术期刊”34 种,共计 209 种。这些期刊的主要指标可堪与 SCI、SSCI 期刊相比,标志着我国学术期刊“走出去”已经取得了令人鼓舞的显著成效。同时,在上榜的 418 个期刊中,中文期刊达 312 个,已成为具有相当影响力的国际化期刊。

