

利用超薄空穴阻挡层获得稳定白光器件

郝金刚 邓振波*

(北京交通大学发光与光信息科学教育部重点实验室, 北京 100044. * 联系人, E-mail: zbdeng@center.njtu.edu.cn)

摘要 将3 nm的2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BCP)插入到聚乙烯咔唑掺杂4-二氰亚甲基-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久咯呢定基-9-烯基)-4H-吡喃(PVK:DCJTB)的发光层和电子传输层八羟基喹啉铝(Alq_3)之间, 器件结构为ITO/PVK:DCJTB/BCP(3 nm)/ Alq_3 (8 nm)/Al, 其中BCP既能利用空穴阻挡的作用将更多的激子限制在掺杂发光层中, 又能利用BCP层的不完全隔离调节在PVK, Alq_3 和DCJTB之间Forster能量传递的程度, 实现蓝、绿、红三种颜色发光. 当DCJTB掺杂浓度为0.25%(质量分数)时器件的色坐标为(0.32, 0.32), 而且色坐标几乎不随电压变化. 在18 V下器件达到最大亮度为270 cd/m^2 , 电流效率为0.166 cd/A .

关键词 白光 能量传递 超薄层 有机电致发光

有机电致发光器件具有亮度高、无视角问题、驱动电压低、响应速度快和重量轻等优点, 被认为是下一代最有潜力的显示器, 并即将实现产业化, 而产业化中全彩显示一直是要克服的重点问题. 实现彩色显示通常的方法有: (i) 每个发光点阵由红、绿、蓝三种颜色的像素点组成, 通过调节三个像素点的发光强度比例实现全彩显示, 但这种方法需要很复杂的驱动电路和器件制作工艺; (ii) 相比之下更为简单的方法为: 用白光光源加上不同滤光片来调节发光颜色, 实现彩色化. 因此白光的获得一直是有机发光二极管产业化中研究的热点.

为获得白光, 一种办法是将具有不同发光颜色的材料用作不同发光层, 通过调节每层发光强度实现白光. 另外一种方法是把荧光量子效率很高的染料分子掺杂在母体材料中, 利用掺杂体系的不完全能量传递^[1~3]控制母体与客体材料的发光强度, 通过各自的发光组合成白光. 能量传递的机理主要分为Forster能量传递和Dexter能量传递两种: Dexter能量传递是近程能量传递, 只有当掺杂浓度较高时作用才明显; Forster能量传递源于远程相互作用, 其有效作用距离为3~5 nm. 两种能量传递都要求母体的发射光谱和客体的吸收光谱有很好的重叠. 母体-中介-客体(donor-bridge-acceptor)^[4]结构适合光谱重叠不是很充分的掺杂体系, 即用一种与母体和客体光谱均重叠较好的物质作为能量传递中介, 它接受母体的能量再传递给客体, 使能量传递效率大大提高.

Lee等人^[5]制作了双层器件, 蓝光部分是4,4'-二(2,2-二苯乙烯基)-1,1'-联苯(4,4'-bis(2,2'-diphenyl-

biny)-1,1'-biphenyl, DPVBI)层, 黄光部分是八羟基喹啉铝[tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum, Alq_3]掺杂红荧烯(rubrene)层, 中间用一薄层N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine(α -NPD)作为载流子阻挡层, 但是器件色纯度随电压变化, 因此不适合用作液晶的背景光和照明用途. 本文介绍了一种双发射层的器件, 中间用超薄的空穴阻挡层隔开. 激子在聚乙烯咔唑(poly-vinylcarbazole, PVK)层中形成, 并穿过2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, BCP)层把能量传递给 Alq_3 , Alq_3 既作为发光层, 又可以把能量通过BCP层传递给4-二氰亚甲基-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久咯呢定基-9-烯基)-4H-吡喃[4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran, DCJTB], 因此器件可以同时具有蓝、绿、红发光, 通过调节掺杂浓度可以实现稳定的白光.

1 实验

将光刻好的ITO分别经过丙酮、乙醇和去离子水超声处理三遍, 然后用氮气吹干并在紫外光下臭氧处理8 min以增加功函数. 实验中将配好的0.5 mg/ml的DCJTB溶液和10 mg/ml的PVK溶液以0.25%(质量分数)的混合比例配成溶液并在ITO上电成膜, 首先在转速为1200 r/min下电6 min, 在2000 r/min下20 s, 然后在 1×10^{-3} Pa的真空环境下蒸镀3 nm的空穴阻挡层BCP和8 nm的电子传输层 Alq_3 , 最后镀上Al作为阴极. 器件结构分别如图1(b).

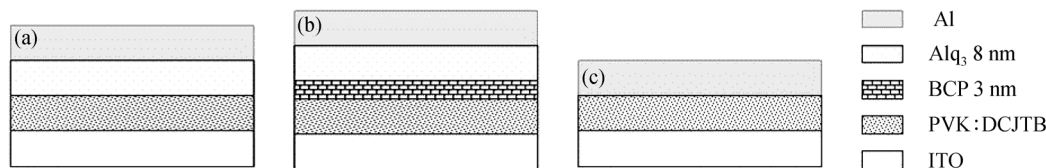


图 1 器件结构图

(a) 器件 A: ITO/PVK:DCJTb/Alq₃(8 nm)/Al; (b) 器件 B: ITO/PVK:DCJTb/BCP(3 nm)/Alq₃(8 nm)/Al; (c) 器件 C: ITO/PVK:DCJTb/Al

2 结果与讨论

由于 Forster 和 Dexter 能量传递都需要足够的光谱重叠, 所以我们选用的母体材料、能量传递中介材料和客体材料分别为 PVK, Alq₃ 和 DCJTb, 它们的吸收和发光(EL)光谱如图 2. PVK 的发光光谱和 DCJTb 的吸收光谱只有部分重叠, 能量传递效率有限, 而 Alq₃ 的发光光谱和吸收光谱分别与 DCJTb 的吸收光谱和 PVK 的发光光谱重叠都很充分, 因此在 Alq₃ 的协助下它们之间可以实现很好的渐进式能量传递.

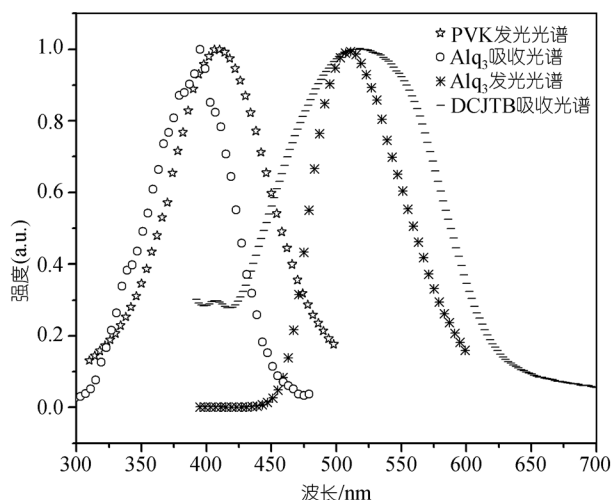
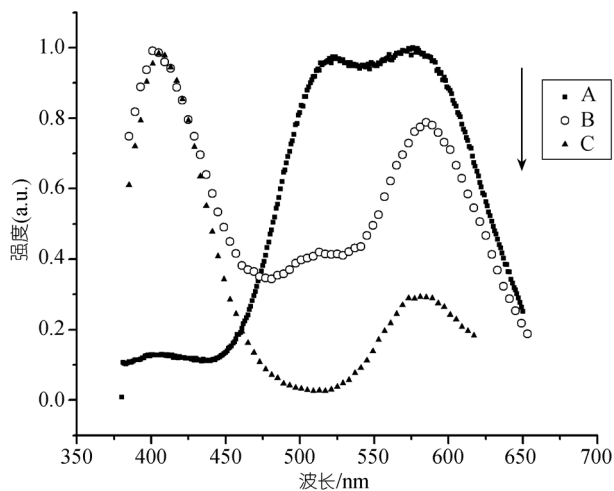


图 2 材料的吸收和 EL 光谱

为比较 Alq₃ 层对 PVK 掺杂层的影响, 我们分别制作了三个器件: ITO/PVK:DCJTb/Alq₃(8 nm)/Al (器件 A), ITO/PVK:DCJTb/BCP(3 nm)/Alq₃(8 nm)/Al (器件 B) 和 ITO/PVK:DCJTb/Al (器件 C). 8 nm 的 Alq₃ 既能防止电极淬灭又不会出现过多的 Alq₃ 发光. 三种器件的 EL 光谱如图 3. 对于器件 A, 由于 Alq₃ 层与 PVK 层直接接触, Alq₃ 能够起到很好的能量传递中介的作用, 并且载流子复合区域主要在 Alq₃ 层, 使 PVK 的发光几乎全部被抑制, 器件表现为 Alq₃ 和 DCJTb 的发光. 对于器件 C, 由于 PVK 的发光光谱

和 DCJTb 的吸收光谱之间的重叠不是很充分, 在没有 Alq₃ 辅助下从 PVK 到 DCJTb 的能量传递很有限, 因此主要是 PVK 的发光. 而器件 B 表现出很均匀的红、绿、蓝发光, 这是因为蓝色发光层 PVK 可以穿过 BCP 层把能量部分地传递给 Alq₃, 而 Alq₃ 也可以穿过 BCP 层把能量传回给 DCJTb, 这样 Alq₃ 起到部分能量传递中介的作用, 使三部分能量分布均匀.

图 3 Alq₃ 对器件 A, B 和 C 的性能比较

在器件 B 中, 引入的 3 nm 的 BCP 层可以从两方面调节发光光谱纯度. 首先利用 BCP 的空穴阻挡作用调节激子在各层中的分布, 由于空穴迁移率往往比电子迁移率高几个数量级^[6,7], 如果没有 BCP 层, 电子和空穴会在 Alq₃ 层中复合, 使 Alq₃ 的发光占主导. 当引入 BCP 层后可以控制大部分空穴停留在 PVK 层, 减少在 Alq₃ 中形成激子的数量, 进而调节两发光层的相对发光强度. 另一方面通过空间隔离 PVK 层与 Alq₃ 层, 控制能量传递的程度. 由于 Forster 能量传递的有效半径是 3 nm^[8], 如果 BCP 的厚度增加, 会使 Alq₃ 与 PVK 掺杂 DCJTb 层的距离超过 Forster 能量传递的有效距离起不到能量传递的桥梁作用; 如果 BCP 的厚度太薄, 会有过多的能量从 PVK 经由 Alq₃ 转移到 DCJTb, 使 PVK 的发

光得到抑制. 因此我们控制BCP的厚度在3 nm, 然后通过调节DCJTB的掺杂浓度来调节光谱.

图4为相同电压和相同BCP厚度的情况下, 器件EL光谱随着DCJTB浓度的变化关系. 图中可以看出当掺杂浓度为0.25%时器件的EL光谱最接近白光. 该结构的器件在11 V电压下CIE(Commission Internationale d'Eclairage)色坐标达到(0.32, 0.32), 如图5. 器件B亮度和电流随电压的变化曲线如图6, 在18 V下器件达到最大亮度270 cd/m², 效率为0.166 cd/A. 而且器件色坐标随电压变化不大, 当驱动电压从6 V增加到21 V时色坐标变化范围为从(0.32, 0.32)到(0.34, 0.34), 如图5插图所示. 色坐标随电压变化不大的原因请参考文献[8]. 如果改善器件制作条件, 增加辅助层并封装处理, 器件的性能会更好.

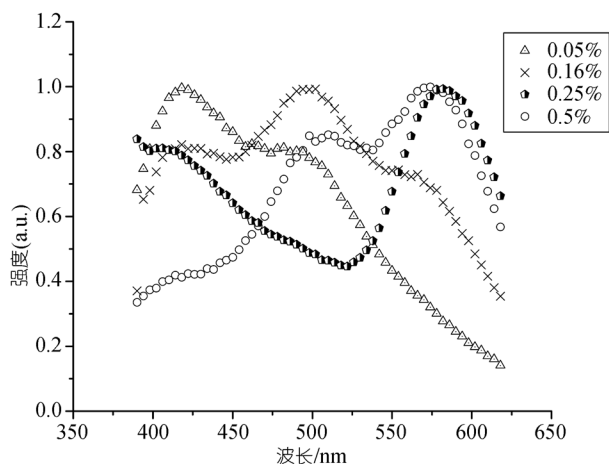


图4 不同DCJTB掺杂浓度的器件EL光谱比较

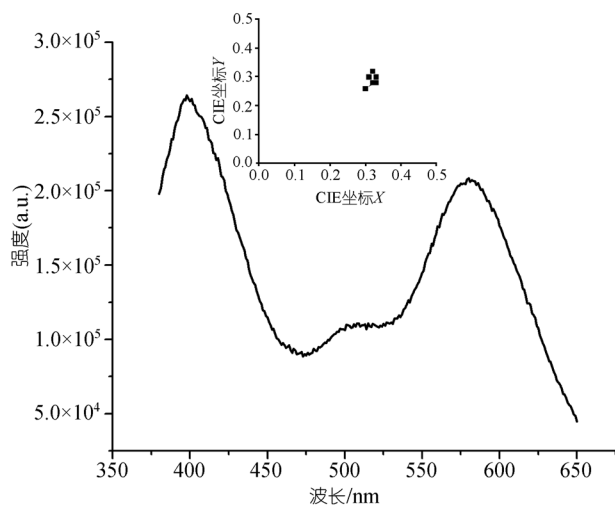


图5 器件B在电压为11 V下的EL谱
插图为色坐标随电压的变化关系

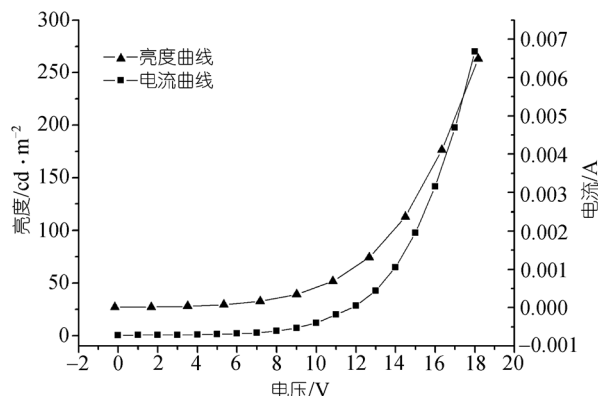


图6 器件B亮度和电流随电压的变化曲线

3 结论

通过在电子传输层Alq₃和PVK掺杂DCJTB发光层中插入3 nm的BCP薄层, 既有效地限制了激子复合区域, 又适当调节了从PVK到DCJTB的能量传递, 器件光谱不随电压变化. EL光谱中同时出现均衡的红、绿、蓝发光. 在电压为18 V时器件达到最大亮度为270 cd/m². 在11 V时色坐标为(0.32, 0.32), 几乎为白光, 而且色坐标不随电压变化.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 90201004)和北京市科委基金(批准号: H030430020410)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Tasch D S, List E J W, Ekstrom O, et al. Efficient white light-emitting diodes realized with new processable blends of conjugated polymers. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 2883—2885[DOI]
- 2 Christ T, Greiner A, Sander R, et al. Multicolored chromophore for white-light-emitting diodes. *Adv Mater*, 1997, 9: 219—222[DOI]
- 3 Kido J, Shionota H, Nagai K. Single-layer white light-emitting organic electroluminescent devices based on dye-dispersed poly(N-vinylcarbazole). *Appl Phys Lett*, 1995, 67: 2281—2283[DOI]
- 4 Kanno H, Hamada Y, Matsusue N, et al. Developments in OLEDs with co-dopant system for improved efficiency and stability. *Pro SPIE*, 2004, 5214: 31—39[DOI]
- 5 Lee S S, Song T J, Cho S M. Organic white-light-emitting devices based on balanced exciton-recombination-zone split using a carrier blocking layer. *Mater Sci Eng*, 2002, 95: 24—28
- 6 Burrows P E, Shen Z, Bulovic V, et al. Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices. *J Appl Phys*, 1996, 79: 7991—8006[DOI]
- 7 Shigeki N, Hiroyuki O, Hiroyoshi O, et al. Carrier transport properties of organic materials for EL device operation. *Synthetic Met*, 2000, 111: 331—333[DOI]
- 8 Deshpande R S, Bulovic V, Forrest S R. White-light-emitting organic electroluminescent devices based on interlayer sequential energy transfer. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 888—890[DOI]

(2006-01-05 收稿, 2006-08-18 接受)