

文章编号 1000-5013(2002)03-0240-06

# 利用有源层掺杂提高有机发光器件的电流效率

杨特宁<sup>①</sup> 郭亨群<sup>①</sup> 高文宝<sup>②</sup>

(① 华侨大学信息科学与工程学院, 泉州 362011; ② 吉林大学集成光电子学国家重点联合实验室, 长春 130023)

**摘要** 通过对电子传输层和空穴传输层的共同掺杂, 达到提高有机发光二极管(OLED) 电流效率的目的. 与常规的在电子传输层中掺杂有机染料的掺杂器件相比, 本实验是在 Alq(电子传输层材料) 与 NPB(空穴传输层材料) 形成的均匀互掺有源层中, 再掺杂染料 Rubrene. 此种结构, 其有源层能有效地限载流子而增加电子和空穴载流子相遇的几率, 进而提高复合效率, 使电流效率明显提高. 同时, 有源层的连续生长避免了有机层间界面的形成, 改善了器件的稳定性. 比较此结构器件与常规掺杂器件的特性, 并对其发射机理进行讨论.

**关键词** 有机发光二极管, 有源层, 电致发光, 掺杂

**中图分类号** TN 383+.1 TN 304.5 TN 305.3

**文献标识码** A

自从 Tang 和 Van-Slyke 制造出高效有机发光二极管(OLED) 以来<sup>[1]</sup>, 由于有机/聚合物发光器件具有高的光电导率、电致发光效率和非线性光学效应等性质而倍受关注. 有机/聚合物发光是目前显示领域比较活跃的课题. 以有机/聚合物材料作为源层制造出来的电致发光(EL) 器件具有驱动电压低, 发光面积大, 发光波长覆盖整个可见光区. 同时, 更由于其具有液晶(LCD) 显示无法比拟的全固态、宽视角、快响应、可实现低压直流驱动等特性, 而在实现全色大面积显示领域具有很大的优势. 近来的文献资料表明, 除了寻找新材料外, 掺杂是得到目前性能最好的 OLED 的最佳途径<sup>[2]</sup>. 在有源区掺入适当的染料, 通过适当的结构设计, 可以改变发光的颜色, 提高亮度和流明效率<sup>[3]</sup>, 增强器件的工作稳定性<sup>[4]</sup>. 本文在 OLED 的电子传输层(ETL) 与空穴传输层(HTL) 之间, 插入由这两种材料和一种荧光效率较高的染料组成的互掺杂层, 研究电流-电压、亮度-电压、电流效率-电压、电致发光(EL) 发射谱的特性, 观察到器件性能有明显提高, 并对发射机理进行评述.

## 1 器件结构及实验

我们以金属 Al 作阴极, 氟化锂(LiF) 作电子注入缓冲层, 8-羟基喹啉铝(Alq) 作电子传输层, 芳香族二胺类衍生物 NPB 作空穴传输层, Alq, NPB 和 Rubrene(黄色染料红荧烯) 掺杂层

作为发光层(即有源层), 酞菁铜(CuPc)作为空穴注入缓冲层, 导电玻璃ITO作阳极. 材料的分子结构和器件的结构图, 如图1所示.

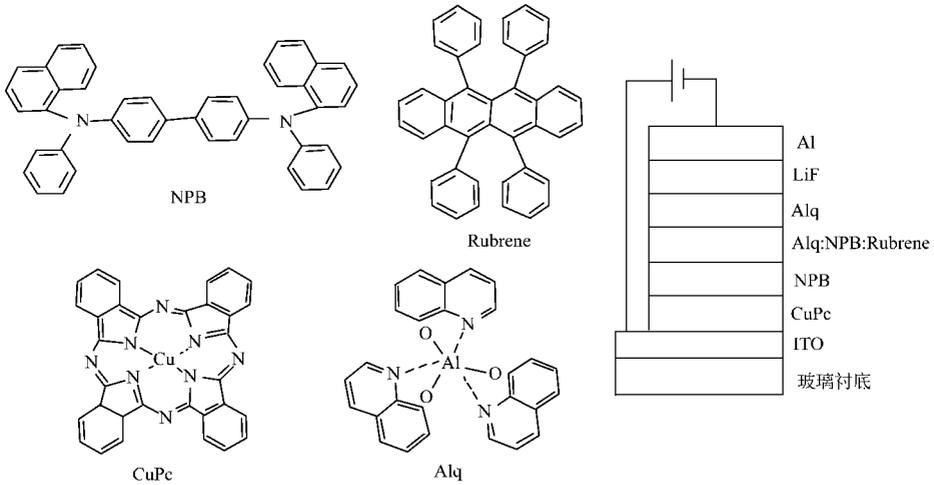


图1 有机小分子材料的分子结构和器件结构

在制作器件前, ITO 玻璃衬底依次用丙酮, 乙醇和去离子水超声清洗, 以除去表面的油污和灰尘. 器件的制作在多源有机气相沉积系统中进行, Alq, NPB 等有机物放在不同的蒸发源(石英坩埚)中, 蒸发源温度可以单独控制. 系统真空度保持在  $200 \mu\text{Pa}$  左右, 将有机分层蒸镀在 ITO 玻璃衬底上, 用膜厚仪监控速率和膜厚. 本实验中, 制作出 3 种掺杂层厚度的双极性传输兼发射层(BTEL)结构的器件 1, 2, 3, 而器件 4 是用以比较采用 BTEL 结构后器件性能的改善情况. 表 1 列出了本实验制作出 4 种器件的结构. 表中 “/” 表示分层, “:” 表示共掺, 括号内数值为层厚度.

表 1 4 种器件结构

编号	器件层结构及层厚/nm
1	ITO/CuPc(15)/NPB(45)/Alq NPB Rubrene(8)/Alq(40)/LiF(0.5)/Al
2	ITO/CuPc(15)/NPB(45)/Alq NPB Rubrene(11)/Alq(40)/LiF(0.5)/Al
3	ITO/CuPc(15)/NPB(45)/Alq NPB Rubrene(15)/Alq(40)/LiF(0.5)/Al
4	ITO/CuPc(15)/NPB(45)/Alq Rubrene(15)/Alq(40)/LiF(0.5)/Al

器件 1, 2, 3 的中间掺杂层, 是由 Alq, NPB 和 Rubrene 构成. Alq NPB 是 1:1 均匀互掺, Rubrene 相对于 Alq 的掺杂浓度(质量分数)约为 0.05. 掺杂浓度靠膜增长率来控制. 掺杂层 Alq 和 NPB 的膜增长率为  $0.1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ , Rubrene 的膜增长率为  $0.01 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ . 器件 4 的中间掺杂层只由 Alq 和 Rubrene 构成, Rubrene 的掺杂(质量分数)为 0.05.

用光谱扫描仪 PR650 对 4 组样品进行 EL 测试, 分别得出电流-电压( $I-U$ )、亮度-电压( $L-U$ )曲线和电致发光谱线. 所有测量均在室温和大气中进行, 发光面积为  $6 \text{ mm}^2$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 Alq 与 NPB 互掺提高器材性能

图 2~4 分别是这 4 种结构的器件的电流-电压曲线、亮度-电压曲线、电流效率-电压曲

线. 图 5 是能级结构示意图. 在通常采用的 ITO/CuPc/NPB/Alq/LiF/Al 的结构中, 或者是本文的器件 4(ITO/CuPc/NPB/Alq/Rubrene/Alq/LiF/Al) 结构中, 不可避免将在 NPB 和

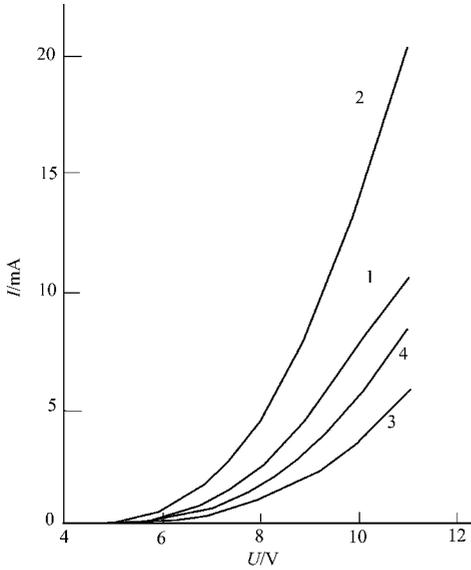


图 2 电流-电压曲线

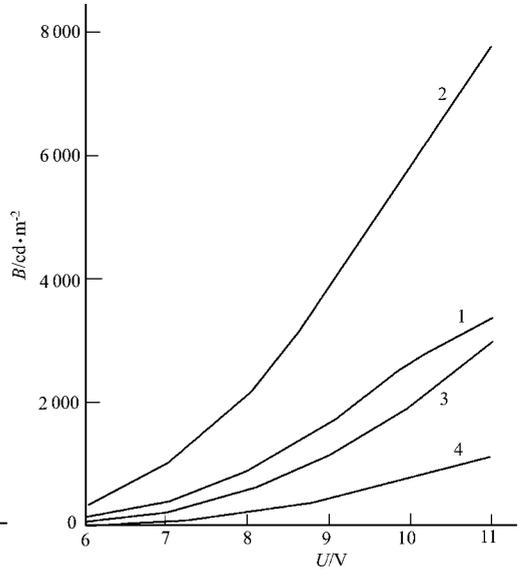


图 3 亮度-电压曲线

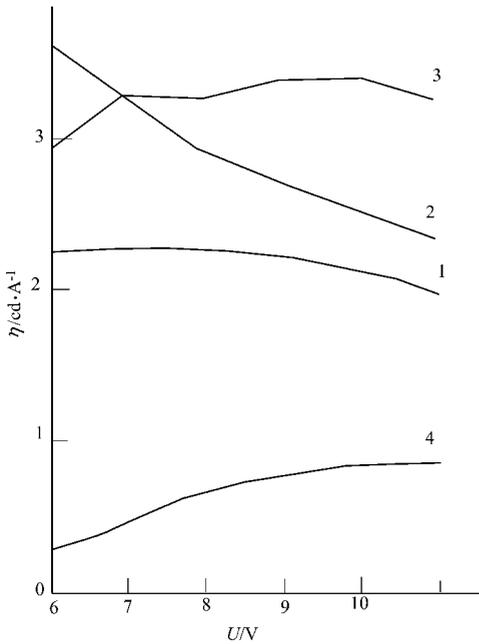


图 4 电流效率-电压曲线

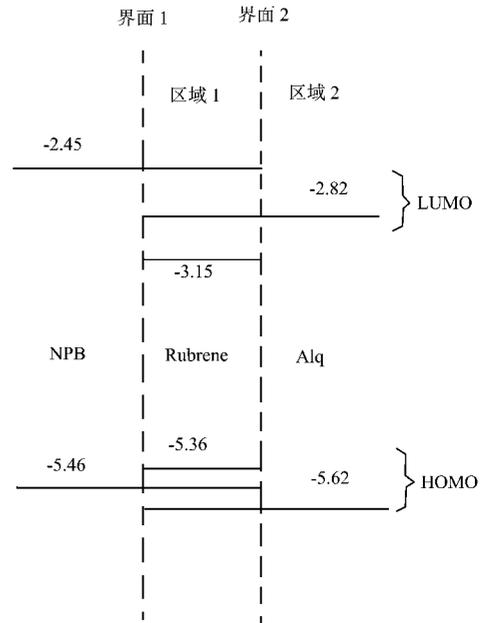


图 5 能级结构示意图

Alq 界面处同时形成电子和空穴壁垒, 阻碍了电子和空穴的相遇. 而在 Alq 和 NPB 间插入由 Alq, NPB, Rubrene 的构成的掺杂层的器件中(器件 1, 2, 3), 电子和空穴都可以在同时含有 NPB 和 Alq 的掺杂层内传输. 在这样的掺杂层中, Rubrene 的含量少, 对电子和空穴的传递起的作用很小, 大部分电子仍在 Alq 的最低未占据分子轨道(LUMO)上传递, 空穴仍在 NPB

的最高占据分子轨道(HOMO)上传递. 电子在界面1处(图5), 才受到NPB的明显阻挡, 在界面1右侧形成电子积累. 同样, 空穴在界面2处受到Alq的阻挡, 在界面2左侧形成空穴积累, 这样掺杂层就将原本一处的电子和空穴壁垒沿着有利于两种载流子相遇的方向分开了. 由于电子和空穴在界面1和2间的区域聚集, 相遇的机会明显增多. 因此, 有NPB掺杂的器件(器件1, 2, 3)的亮度-电压曲线都在没有掺杂NPB的器件4的曲线上方. 由图3可以看出, 相同的掺杂层厚度(15 nm), 相同的Rubrene掺杂浓度, 有掺杂NPB的器件3比没有掺杂NPB的器件4, 在11 V的电压下, 亮度由 $1110 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ 提高到 $2992 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ . 由NPB和Alq制成的常规OLED中, 电子受到NPB的壁垒比空穴受到Alq的壁垒大. 电子由Alq传输到NPB界面时, 将难于穿过NPB. 同时, NPB层空穴迁移率(约 $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ )高于Alq中电子迁移率两个数量级, 电子是少数载流子. 众所周知, 在OLED中少数载流子与多数载流子的平衡度很大程度上决定了器件的性能. 为了提高器件的效率, 就必须提高电子的浓度, 使得使电子和空穴载流子平衡, 并且增加电子和空穴相遇复合发光的机会. 在器件1, 2, 3中由于在有源区将NPB和Alq互掺, 电子和空穴都可以在掺杂层内传输, 少数载流子(电子)在到达界面1(图5)处受到NPB阻碍前, 有充分的机会和空穴相遇复合发光. 同时, 掺杂层阻挡了电子和空穴通过, 因而减少了穿过有源区而没有复合的电子和空穴数. 由于上述原因, 可以看到在图4中, 器件1, 2, 3的电流效率远高于没有NPB掺杂的器件4. 其中有掺杂NPB的器件3与没掺杂NPB其它结构类似的器件4相比, 在11 V电压下, 电流效率由 $0.8 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 提高到 $3.19 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ . 由此可见, 较长距离的Alq和NPB互掺, 能有效减少界面影响, 对载流子有较好的限制作用, 不仅和短距离互掺<sup>6)</sup>一样能提高器件的电流和亮度特性, 而且还能提高器件的效率<sup>6)</sup>. 同时制作器件时, 空穴传输层、电子传输层和掺杂过渡层的连续生长能有效地消除界面, 可提高器件的稳定性和寿命.

## 2.2 器件发射机理研究

图6为器件1, 2, 3在9 V的正向电压下的EL谱线. 为了比较Rubrene相对Alq发射的强度, 以Alq发射峰值波长(520 nm)处的强度进行归一化处理. 图中纵坐标是电致发光强度, 采用相对值度量, 因而没有画出纵轴. 图中可以看到强烈的Rubrene发射(560 nm). 在常规的OLED器件中, Rubrene荧光染料掺质量分数到达0.05时, 一般是看不到Alq发射<sup>7)</sup>. 在本实验采用的结构器件的EL谱线中, 始终有Alq发射. 所以, 我们认为可能存在两个区域发射的发射机制.

### 2.2.1 掺杂层内(区域1)的Rubrene发射

有两个过程将导致Rubrene发射. 一个过程是Rubrene自身发射. 在掺Rubrene掺杂层中, 由于Rubrene的最低未占据分子轨道(LUMO)位于Alq的下方, 且相差不大, 电子很容易由Alq的LUMO跳跃到Rubrene的LUMO中. NPB的最高占据分子轨道(HOMO)和Rubrene的HOMO相差也很小, 空穴也很容易跳跃到Rubrene的HOMO上. 电子和空穴一旦跳到Rubrene上就很难再跳到Alq或NPB分子上, 所以容易形成Rubrene发射. 第二个过程是Alq激子的Forster能量转移到Rubrene, 形成Rubrene发射. Rubrene对于Alq有很大的Forster能量转移半径, 因而Rubrene对Alq发射有强烈的抑制作用, 在掺杂层中几乎没有Alq发射.

### 2.2.2 Alq层内靠近界面2侧(区域2)的Alq分子发射

因为空穴是多数载流子, 在NPB Alq=1的掺杂层中, 没有与电子复合的过剩空穴可以穿过掺杂层进入Alq中. 同时, 由于

NPB 和 Alq 的 HOMO 只相差  $0.16 \text{ eV}$ <sup>[8]</sup>(Alq 和 NPB 的 LUMO 相差为  $0.4 \text{ eV}$ <sup>[8]</sup>), 空穴容易从 NPB 的 HOMO 跳跃到 Alq 的 HOMO 上, 并和 Alq 层中处于 LUMO 上的电子复合发光. 在器件 1, 2, 3 中始终存在的 Alq 发射就是来自这个区域的.

掺杂层中始终存在着电子和空穴载流子, 所以不管掺杂层厚度如何, 将始终存在着来自区域 1 的 Rubrene 发射. 同时, 掺杂层中的 NPB 分子可以把多数载流子(空穴)传递到 Alq 界面(图 5 中的界面 2), 所以也将始终存在着来自区域 2 的 Alq 发射. 另外, 由于 Alq 的发射谱和 Rubrene 的吸收谱重叠(图 7), 故区域 2 的 Alq 发射出的绿光通过掺杂层输出时, 将部分被

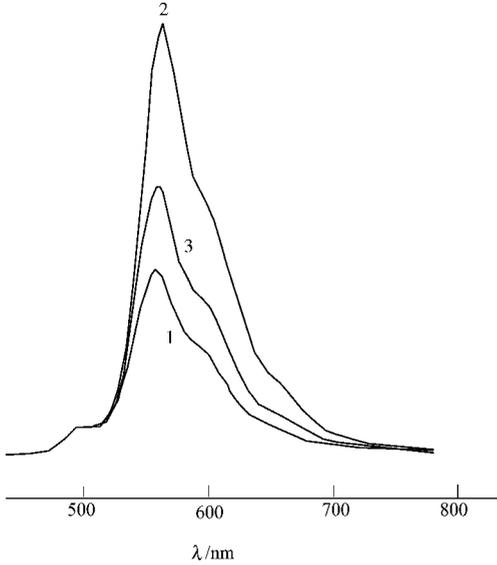


图 6 器件 1, 2, 3 在 9 V 电压下  
归一化 EL 谱线

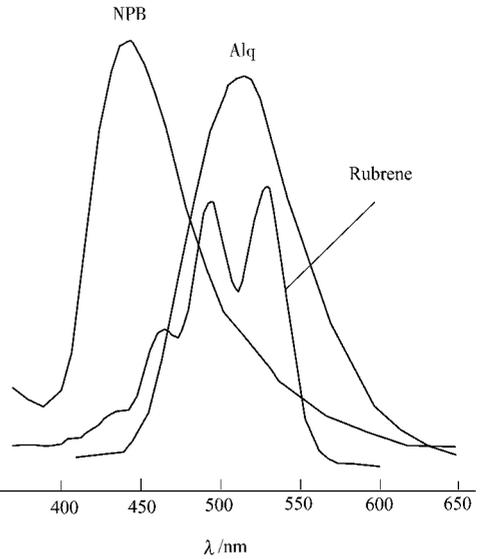


图 7 NPB, Alq 的发射谱和  
Rubrene 的吸收谱

Rubrene 分子吸收. 从而转换成 Rubrene 发射, 变成黄光输出. 同时, Rubrene 对于 Alq 有大于  $4 \text{ nm}$  的 Forster 半径<sup>[9]</sup>. 在 Alq 层形成的激子可通过 Forster 能量转移到掺杂层的 Rubrene 分子, 形成 Rubrene 发射. 因此, 本实验采用的器件结构, 都是 Rubrene 发射占主导.

### 3 结束语

本文在常规的由 Alq 和 NPB 构成的 OLED 中, 插入由 Alq, NPB, Rubrene 构成掺杂过渡层. 由于掺杂层能同时传递电子和空穴, 这将电子和空穴的壁垒的物理位置分开. 掺杂层对电子和空穴有区域限制作用, 使得电子和空穴有更多的机会复合发光. 因此, 在  $11 \text{ V}$  的正向电压下, 器件 3 的电流效率由器件 4 的  $0.8 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$  提高到  $3.19 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ . 通过 EL 谱线分析, 提出了此结构中存在着两个区域发射的发射机制.

### 参 考 文 献

- 1 Tang C W, Van-Slyke S A. Organic electroluminescent diodes[J]. Appl. Phys. Lett., 1987, 51(12): 913 ~ 915
- 2 Zhou X, Pfeiffer M, Blochwitz J, et al. Very-low-operating-voltage organic light-emitting diodes using a

- p-doped amorphous hole injection layer[J]. Appl. Phys. Lett., 2001, 78(4): 410~412
- 3 Brown A R, Bradley D D C, Burroughes J H, et al. Poly (*p*-phenylenevinylene) light-emitting diodes Enhanced electroluminescent efficiency through charge carrier confinement[J]. Appl. Phys. Lett., 1992, 61(23): 2793~2795
  - 4 Shi J, Tang C W. Doped organic electroluminescent devices with improved stability[J]. Appl. Phys. Lett., 1997, 70(13): 1665~1667
  - 5 杨特宁, 郭亨群. 提高有机发光二极管的互掺过渡层[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2001, 22(3): 253~256
  - 6 Choong V E, Shi S, Curless J, et al. Organic light-emitting diodes with a bipolar transport layer[J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 75(2): 172~174
  - 7 Huang J S, Xie Z Y, et al. High brightness and efficiency yellow-emitting organic electroluminescent device[J]. Chin. Phys. Lett., 1999, 16(3): 226~228
  - 8 Hamada Y, Kanno H, Tsujioka T, et al. Red organic light-emitting diodes using an emitting assist dopant[J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 75(12): 1682~1684
  - 9 Deshpande R S, Bulovic V, Forrest S R. White-light-emitting organic electroluminescent devices based on interlayer sequential energy transfer[J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 75(7): 888~890

## Improving Current Efficiency of Organic Light-Emitting Device by Using the Doping of Active Layer

Yang Tening<sup>①</sup> Guo Hengqun<sup>①</sup> Gao Wenbao<sup>②</sup>

(<sup>①</sup> College of Info. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

(<sup>②</sup> State Lab. of Integrated Optoelectronics, Jilin Univ., 130023, Changchun)

**Abstract** By the joint doping of electron transport layer (ETL) and hole transport layer (HTL), the current efficiency of organic light-emitting diode can be improved. As compared with conventional doped device with organic dye as dopant in ETL, Rubrene as dopant in the present experiment is doped into an active layer which is formed by uniformly mutual doping of Alq as material of ETL and NPB as material of HTL. The active layer in this structure will effectively confine the carriers and increase the probability of the meeting of electron carriers and hole carriers and then improve the efficiency of their combination and thus distinctly improve the current efficiency. Moreover, the continuous growth of active layer will prevent organic layers from forming an interface between them and will thus improve the stability of the device. The characteristics of this structure is compared with that of conventional doped device, and the mechanism of its light emission is discussed.

**Keywords** organic light-emitting diode, active layer, electroluminescence, doping