文章编号：1000-7032(2009)05-0585-05

不同主体材料对红色磷光 OLED 器件性能的影响

李红燕，张玉祥，张宏科，何海晓，窦琪超，朱　晓
（西安瑞联电子材料有限责任公司，陕西 西安　710065）

摘要： 制作了结构为 ITO/2T-NATA (20 nm)/NPB(60 nm)/$Zn(BTZ)_2$: $Ir(DBQ)_2(acac)$ (80 nm)/Alq_3(70 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)的红光器件，其中 2T-NATA 是 4,4′,4″-tris(N-(2-naphthyl)-N-phenyl-amino)-triphenylamine，NPB 是 N,N′-di(naphthalen-1-yl)-N,N′-diphenyl-benzidine，$Zn(BTZ)_2$ 是 Bis-(2-(2-hydroxyphenyl) benzothiazole)zinc，$Ir(DBQ)_2(acac)$ 是 iridium complex，Alq_3 是 tris(8-hydroxyquinolato)aluminum。基于 $Ir(DBQ)_2(acac)$ 掺杂的 $Zn(BTZ)_2$ 体系的器件给出最高电致发光(EL)性能。结果显示：10% $Ir(DBQ)_2(acac)$ 掺杂 $Zn(BTZ)_2$ 器件的亮度和效率分别为 25 000 cd/m^2 和 12 cd/A，其相应的 EL 峰位于 620 nm，色坐标($x=0.63$，$y=0.37$)。由于未使用激子阻挡层，所以，比通常磷光器件的制作工艺简单并且操作过程容易控制。

关　键　词： OLED；$Zn(BTZ)_2$；掺杂；发光效率
中图分类号： TN837.3；TN383.1　　**PACS：** 78.60.Fi　　**PACC：** 7860F　　**文献标识码：** A

1　引　　言

自 1987 年柯达公司 C. W. Tang 发明有机薄膜电致发光器件以来，因其在平板显示技术中的巨大应用前景而受到人们的广泛关注，成为当前研究的热点[1~3]。

OLED 研究的目标是发展全色显示终端最终实现产业化。红、绿和蓝三基色是实现全色显示的重要方案之一，日本先锋公司用这种方案实现了全色显示[4]。目前红色、绿色和蓝色器件都基本达到了实用化要求，但是红光器件的发光效率和色纯度还有些差强人意，因此红光器件一直是研究的重点和难点。从早期直到现在报道的红色荧光有机电致发光器件都是以 Alq_3 为主体材料，分别掺杂 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethyla-minostyryl)-4H-pyran (DCM)、4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6-(1, 1, 7, 7-tetramethyljulolidyl)-4H-pyran (DCJTB)、4-(dicyano-methylene)-2-methyl-6-(1,1,7,7-tetrametHyljulolidyl-9-eny l)-4H-pyran (DCJT)、tetraphenylnaphthacene(rubrene)：DCJTB 等[5~13]获得红光。DCM[5]是最早的红色发光掺杂剂，其发射峰位于 590 nm，但浓度猝灭现象严重，亮度、效率和色纯度都不好，不是理想的红色发光掺杂剂。在此基础上又有新的掺杂剂 DCJTB[6~8]（发光峰值 610 nm），浓度猝灭现象得到明显改善，但是发光效率仍然不理想，效率 <2 cd/A。1999 年以来，Hamada 等应用两步能量转移的方法改善红光器件特性，即利用 Alq_3: rubrene: DCJTB 三源共蒸制作红光器件[9~12]，效率可以达到 4 cd/A。但是该工艺较复杂，两种材料同时掺杂，掺杂比例很难控制。因此，人们开始寻求红色磷光方面的突破，以 4,4′-bis-(carbazol-9-yl)biphenyl(CBP)、bis(2-methyl-8-quinolinolato-N1, O8)-(1, 1′-biphenyl-4-olato)aluminum(BAlq)为主体材料掺杂 $Ir(piq)_2(acac)$ 等磷光掺杂材料[14,16]，工艺操作简单，但是效率的提高有限，对于实际应用要求还有一定距离。本文是通过与常规的磷光基质材料 CBP 和 BAlq 比较后发现，利用 $Zn(BTZ)_2$ 作为红光发光层的主体材料，调整掺杂浓度后制作成红色器件，其效率可达到 12 cd/A，对比其它 CBP 和 BAlq 为主体材料的器件 EL 性能，如色效率、亮度和纯度都有明显的优势，可操作性强。

2　实　　验

2.1　设备及仪器

1）显微镜：上海永亨光电仪器制造有限公

收稿日期： 2008-11-19；**修订日期：** 2008-12-04
作者简介： 李红燕(1978－)，女，陕西大荔人，主要从事有机电致发光器件(OLED)的研究。
E-mail：lhy426@tom.com，Tel：(029)68669084

司;2)有机电致发光薄膜沉积系统:沈阳市超高真空应用技术研究所;3)HB-17300SL3A 直流稳定电源:中国鸿宝股份;4)超声波清洗机(K8):奥联科技;5)CPT-2000 光谱辐射计:北京奥博迪光电技术有限公司;6)Optical Power Meter 1830-C:Newport;7)SourceMeter-Keithly2400。

2.2 红色 OLED 器件制作

实验一:基片选用 20 Ω/□的 ITO 导电玻璃,设计阳极图案、刻蚀阳极、清洗基片及 O_2 plasma 预处理;器件制备在多源有机分子沉积系统中进行,制备过程中系统的真空度 $<4\times10^{-4}$ Pa,依次蒸镀空穴注入层 2T-NATA 20 nm、空穴传输层 NPB 80 nm、发光层 CBP: 8% $Ir(DBQ)_2(acac)$ 80 nm、电子传输层 Alq_3 70 nm、电子注入层 LiF 1 nm 和金属电极 Al 200 nm,此过程不破坏真空度,然后封装测试。

实验二:操作流程同实验一,仅将发光层中主体材料更换为 BAlq 掺杂 8% $Ir(DBQ)_2(acac)$[14]。

实验三:操作流程同实验一,仅将发光层中主体材料更换为 $Zn(BTZ)_2$ 掺杂 10% $Ir(DBQ)_2(acac)$。

其中的蒸镀速率及浓度是用石英晶振控制的,器件中所用有机材料 2T-NATA、NPB、$Zn(BTZ)_2$、Alq_3、CBP、BAlq 和 $Ir(DBQ)_2(acac)$ 均是西安瑞联近代电子材料有限责任公司生产。

3 结果与讨论

3.1 实验结果

3.1.1 电压-电流密度特性

从图 1 中可以看出器件发光层是 $Zn(BTZ)_2$: $Ir(DBQ)_2(acac)$ 的电流密度较高,这主要是由于 $Zn(BTZ)_2$: $Ir(DBQ)_2(acac)$ 体系中各个功能层都是欧姆接触,而另外两个体系中功能层之间的势垒较大可以参看图 7;器件注入电流的提高,使器件的高亮度得到了保障,这在图 2 和图 3 中有很好的体现。

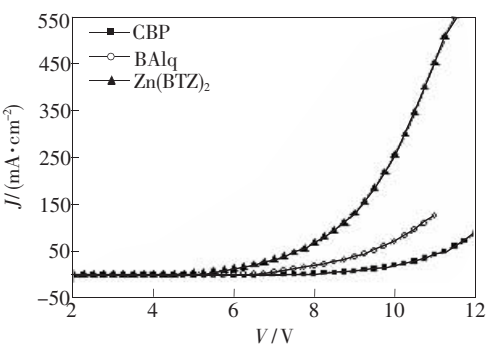

图 1 不同主体材料制成器件的电压-电流密度特性

Fig. 1 Current density-voltage characteristics of OLED with different host

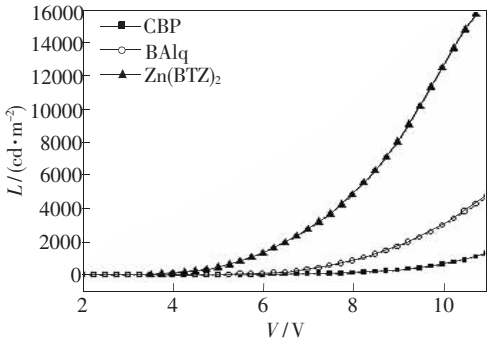

图 2 在不同电压下不同主体材料制成的器件亮度特性

Fig. 2 Voltage-luminance characteristics of OLED with different host

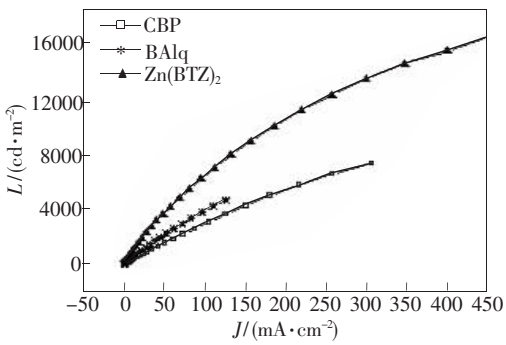

图 3 在不同电流密度下不同主体材料制成的器件亮度特性

Fig. 3 Current density-luminance characteristics of OLED with different host

3.1.2 发光效率、亮度特性

从图 2 ~ 图 5 中可以看出在 $Zn(BTZ)_2$: $Ir(DBQ)_2(acac)$ 器件中,主客发光体间能量的转

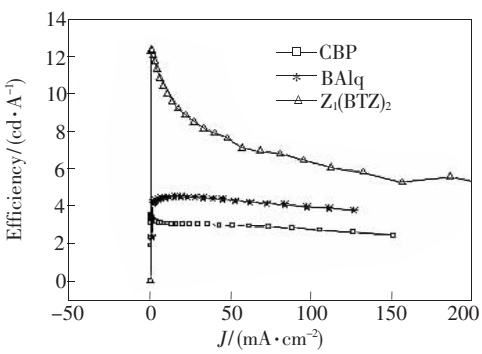

图 4 在不同电流密度下不同主体材料制成的器件效率比较

Fig. 4 Current density-efficiency characteristics of OLED with different host

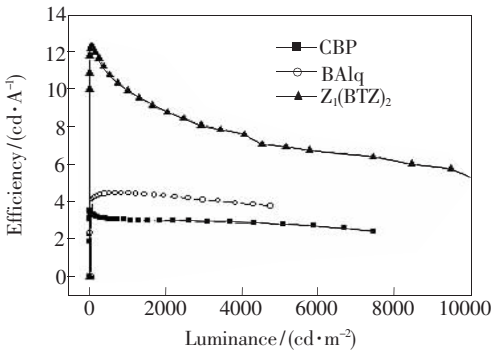

图 5　在不同亮度下不同主体材料制成的器件效率比较

Fig. 5　Luminance-efficiency characteristics of OLED with different host

移较完全，可以获得较高的亮度和发光效率，可以参看图 7 的器件能级图。

3.1.3　电致发光特性

从图 6 中可以看出发光层是 CBP: Ir(DBQ)$_2$(acac)和 BAlq: Ir(DBQ)$_2$(acac)的光谱图中在 520 nm 处有一个较小的肩峰，是 Alq_3 的发射峰，这表明了不论是从 CBP: Ir(DBQ)$_2$(acac)还是从 BAlq: Ir(DBQ)$_2$(acac)的能量转移都不是很充分，这不仅仅影响了器件的色纯度，而且对于器件的光电性能也有很大影响，这从图 2 和 3 中可以印证，但是 Zn(BTZ)$_2$: Ir(DBQ)$_2$(acac)的光谱图则整体红移，色纯度好，并且光电性能很好。

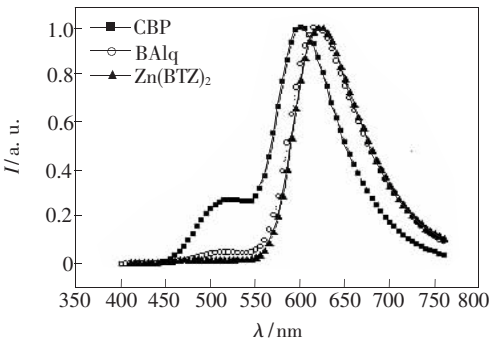

图 6　不同主体材料制成的器件光谱特性

Fig. 6　EL spectra of OLED with different host

3.1.4　EL 性能综合比较

三个实验的简单光电特性如表 1 所列；对于实验三中掺杂不同浓度比例的光电特性如表 2 所列。综合比较了各项性能后，选择了掺杂 10% 的器件与实验一、二进行比较。

表 1　不同发光层主体材料制成器件的特性

Table 1　Characteristics of OLED with different host

实验	最高亮度(cd/m^2)，电压(V)	最高效率(cd/A)，亮度(cd/m^2)	1 000 cd/m^2 时效率(cd/A)	8 V 下色坐标 CIE (x,y)	EL peak (nm)
实验一	8 400,17	3.5,17	3.04	0.61,0.39	612
实验二	8 230,18.5	4.48,673	4.47	0.62,0.39	615
实验三	25 400,17	12.3,152	9.97	0.63,0.37	620

表 2　不同掺杂浓度制成器件的特性

Table 2　Characteristics of OLED with different doping concentration

浓度	最高亮度(cd/m^2)，电压(V)	最高效率(cd/A)，亮度(cd/m^2)	8 V 下 CIE 色坐标 (x,y)	EL peak(nm)
5%	15 100,12	12.86,136	0.58,0.39	606
8%	21 530,18	14.6,124	0.60,0.38	612
10%	25 400,17	12.3,152	0.63,0.37	620
12%	19 199,11.5	8.26,254	0.63,0.38	624

3.2　结果与讨论

一般认为在磷光掺杂型有机电致发光器件中，客体分子激发有两种机制，一种是能量传递机制[18,19]，另一种是载流子陷阱俘获机制[20]。在磷光器件中，由于 HOMO 与 LUMO 能级被包含在主体分子的 HOMO/LUMO 能级内，一般注入的空穴和电子先进入主体 HOMO 能级，经由该能级再被客体发光中心俘获载流子并形成激子。从图 7 可以看出，对比 Ir(DBQ)$_2$(acac): CBP 和 BAlq 体系器件相比，Ir(DBQ)$_2$(acac)掺杂 的 Zn(BTZ)体系器件更有利于载流子平衡地复合，器件效率会得到提高，因为在后两者中发光掺杂剂的 HOMO

能级与空穴传输材料的 HOMO 能级相近,有可能注入的空穴直接进入掺杂分子 HOMO 能级,导致不平衡的复合,使得效率下降。更详细的 EL 增强机制正在深入研究中。

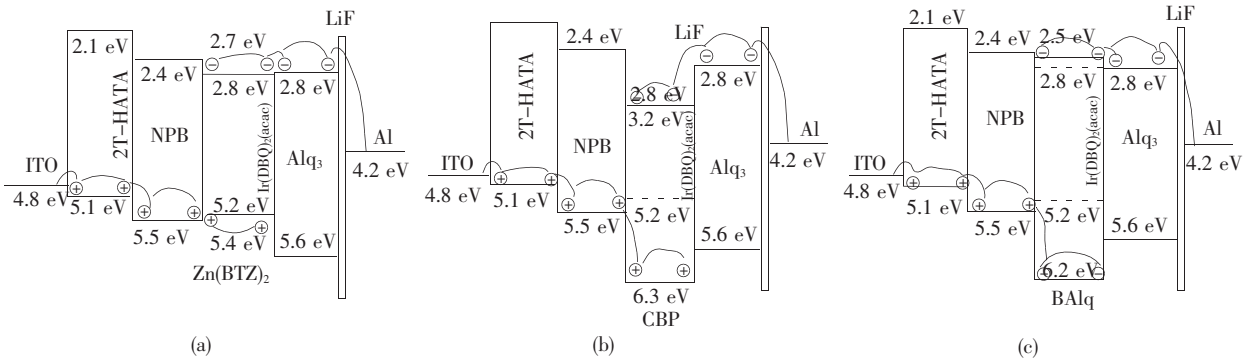

图7 $Ir(DBQ)_2(acac)$掺杂在 $Zn(BTZ)_2$(a)、CBP(b)和 BAlq(c)器件的能级图

Fig. 7 Diagram of energy levels for OLED by $Ir(DBQ)_2(acac)$ doped in $Zn(BTZ)_2$(a), CBP(b), and BAlq(c).

4 结 论

制作了结构为 ITO/2T-NATA (20 nm)/NPB (60 nm)/$Zn(BTZ)_2$: $Ir(DBQ)_2(acac)$ (80 nm)/Alq_3(70 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)的红光器件。由表1中可以看出,本实验工艺可以获得更高亮度、更高效率和更好的色纯度。在未加空穴阻挡层的情况下,基于将 $Ir(DBQ)_2(acac)$掺杂到 $Zn(BTZ)_2$ 体系的 EL 器件可以获得最高 EL 性能。从而制作工艺简单,操作过程易于控制。

参 考 文 献:

[1] Tang C W, Vanslyke S A A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12):913-915.

[2] Li Hongyan, Zhang Yuxiang, Zhang Hongke, *et al.* Preparation of double luminescent layer white OLEDs [J]. *Chin. J. Liquid Crystal and Display* (液晶与显示), 2007, **22**(1):69-73 (in Chinese).

[3] Li Zhixian, Zhang Fanghui, Wang Xiufeng, *et al.* Effect of LiF as electron injection layer on OLEDs [J]. *Chin. J. Liquid Crystal and Display* (液晶与显示), 2008, **23**(1):52-57 (in Chinese).

[4] Miyagychi S, Ishizuka S, Wakimoto T, *et al.* Organic LED full color passive-matrix display [A]. Extended Abstracts. 9th International Workshop on Inorganic and Organic EL [C]. Bend, Oregon, 1998, 137-139.

[5] Tang C W, Vanslyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin film [J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**(9):3610-3616.

[6] Zhang Zhilin, Jiang Xueyin, Zhang Buxin, *et al.* Color organic thin film electroluminescence and passive matrix didplay [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2002, **23**(1):1-6 (in Chinese).

[7] Jiu Yong, Deng Zhenbo, Yiao Jing, *et al.* The effect of PBD as electron-transporting layer in Alq_3: DCJTB organic light emitting devices [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1):23-26 (in English).

[8] Teng Feng, Tang Aiwei. Emission properties of DCJTB doped poly(N-ringlcarbazole) [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):957-961 (in Chinese).

[9] 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.

[10] Hu Zhong, Xu Hongguang, Zhong Youlei, *et al.* Preparation of red doping organic light emitting diodes by double host material [J]. *Chin. J. Liquid Cryst. Displ.* (液晶与显示), 2007, **22**(1):65-68 (in Chinese).

[11] Li Xinbei, Zhang Fanghui, Zhang Maili. Red organic electroluminescent devices of doping [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, **27**(5):689-694 (in Chinese).

[12] Chen Jinxin, Huang Xiaowen. *Organic Electroluminescent Material and Devices* [M]. Beijing: Publication of Tsinghua University, 2007, 83-91 (in Chinese).

[13] Xu Maoliang, Li Wenlian, Li Mingtao, *et al.* A new Iridium complex with trifluoromethy-substituted 2-benzo[b]thiophene-2-yl-pyridine ligand and its application in OLEDs [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(3):433-436 (in Chinese).

[14] Shen Lin, Xu Hao, Ye Danqin, *et al.* High efficiency and high color purify red organic electrophosphrescent devices using BAlq as host material [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1):51-55 (in Chinese).

[15] Yu Gui, Yin Shiwei, Liu Yunqi, *et al.* Structures, electronic states, and electro-luminescent properties of a zinc(Ⅱ) 2-(2-hydroxy-phenyl) benzothiazolate complex [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**(48):14816-14824.

[16] Lim J T, Lee N H. White-light-emitting devices based on organic multilayer structure [J]. *Current Appl. Phys.*, 2002, (2):295-298.

[17] Pope M, Swenberg C E. *Electronic Processes on Organic Crystals* [M]. Claren, Oxford, 1982.

[18] Deshpande R S, Bulovic V, Forrest S R. White-light-emitting organic electro-luminescent devices based on interlayer sequential energy transfer [J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, **75**(7):888-890.

[19] Littman J, Martic P. Efficient organic electroluminescent device using a single bipolar carrier transport layer [J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**(5):1957-1961.

[20] Aziz H, Popovic Z D, Hu N X, *et al.* Degradation mechanism of small molecule-based organic light-emitting devices [J]. *Science*, 1999, **283**(5409):1900-1999.

Effect of A Series of Host Material on Optoelectronic Performance of Red Phosphorescent OLED

LI Hong-yan, ZHANG Yu-xiang, ZHANG Hong-ke, HE Hai-xiao, DOU Qi-chao, ZHU Xiao

(*Xi'an Ruilian Modern Electronic Chemicals Co. Ltd.*, *Xi'an* 710065, *China*)

Abstract: Full color display is the goal of organic light-emitting diodes (OLED), but the fabrication of stable red devices is the great barrier in the mass production of OLED. In order to use organic light-emitting diodes in displays, it is very important to obtain red light emitting with high efficiency. In this paper, a red phosphorescent material is doped into different host materials by a structure of ITO /CuPc(20 nm)/NPB(60 nm)/ $Zn(BTZ)_2$: $Ir(DBQ)_2(acac)$ (80 nm)/Alq_3(70 nm)/LiF(1 nm)/Al (200 nm). It was found that the device can achieve a brightness of 25 000 cd/m^2, a current efficiency of 12 cd/A and the colour coordinates of ($x=0.63$, $y=0.37$). Because there is no hole blocking layer, the device producing process would be simple.

Key words: OLED; $Zn(BTZ)_2$; doping; luminescent efficiency

CLC number: TN837.3; TN383.1　　**PACS**: 78.60.Fi　　**PACC**: 7860F　　**Document code**: A

Received date: 2008-11-19