

文章编号: 1000-7032(2015)11-1307-04

一种高电流密度下效率不降低的绿光有机电致发光器件

田苗苗^{1*}, 贺小光¹, 祁金刚¹, 王 宁²

(1. 长春师范大学 物理学院, 吉林 长春 130032;
2. 新加坡南洋理工大学 电气科学与电子工程学院, 新加坡 639798)

摘要: 为了提高有机电致发光器件(OLED)在高电流密度下的发光效率,在以 C545T 掺杂 Alq₃ 为发光层的有机小分子绿光器件中的发光层与电子传输层之间插入超薄 LiF 绝缘层。结果表明,器件的外量子效率随着电流密度的增加始终没有降低,直至 600 mA/cm² 时达到最大值 4.79%,是相同电流密度下的参考器件的外量子效率的 7 倍。

关键词: 有机电致发光器件; 外量子效率; 电流密度; 激子

中图分类号: TN383^{+.1} 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20153611.1307

High efficiency Green Organic Light-emitting Diode Without Roll-off Under High Current Density

TIAN Miao-miao^{1*}, HE Xiao-guang¹, QI Jin-gang¹, Wang Ning²

(1. *Physics College, Changchun Normal University, Changchun 130032, China;*
2. *Luminous Centre of Excellence for Semiconductor Lighting and Displays, School of Electrical and Electronic Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798*)

* Corresponding Author, E-mail: tmm8066@163.com

Abstract: In order to improve the efficiency of organic light emitting diodes (OLEDs) working at high current density, a LiF layer was inserted between emitting layer (EML) and electron transporting layer (ETL) of a C545T: Alq₃ based OLED. The external quantum efficiency (EQE) of the device increases with the increasing of the current density. When the current density is 600 mA/cm², the maximum value of EQE is the biggest of 4.79%, seven times of the reference OLED.

Key words: OLEDs; external quantum efficiency; current density; exciton

1 引 言

为促进有机电致发光器件(OLED)在平板显示及固态照明等方面的应用,提高 OLED 的发光效率是一个关键问题^[1-2]。目前已有许多关于提高 OLED 发光效率的方法,如合成新的有机发光材料、选择较合理的主客体掺杂发光体系、降低电

荷注入势垒、提高电子及空穴注入平衡水平、调节载流子复合区间位置、采用 PIN 器件结构及叠层器件结构等^[3-6]。尽管如此,由于高电流密度下器件的各种猝灭机制逐渐加剧,导致高的发光效率大多只能在较低电流密度下获得,而随着电流密度的增加,器件的发光效率大幅下降^[7-11]。这不仅制约了 OLED 的实用化,同时也是阻碍有机

收稿日期: 2015-08-18; 修订日期: 2015-09-20

基金项目: 国家自然科学基金(61404010); 吉林省教育厅项目(2013-257,2014-261); 长春师范大学自然科学基金(2013-002)资助项目

电泵浦激光器实现的瓶颈问题之一^[12-14]。为此,本文在器件中的发光层与电子传输层之间插入超薄 LiF 绝缘层,研制了以 C545T 掺杂 Alq₃ 为发光层的在高电流密度下具有较高外量子效率的 OLED。与没有 LiF 插入层的参考器件相比,该器件的外量子效率随着电流密度的增加不仅不降低,反而持续增加,说明其高电流密度下的猝灭机制受到了抑制。当器件达到最大工作电流密度 600 mA/cm² 时,其外量子效率达到最大值 4.79%,是相同电流密度下的参考器件的外量子效率的 7 倍。实验结果表明,该方法可以有效地抑制 OLED 在高电流密度下的损耗,提高了器件的发光性能。

2 实 验

图 1 为所制备的发光区插入 LiF 层的器件 A 的能级结构图,为进行对比分析,我们还制备了发光区无插入层的参考器件 B。两个器件均采用热蒸发镀膜的工艺,制备过程中控制腔体真空度高于 5×10^{-4} Pa,镀膜速率由频率计连接石英晶振片监测。器件各功能层依次为阳极 (ITO)、阳极缓冲层 (MoO_x, 1 nm)、空穴传输层 (NPB, 74 nm)、发光层 (Alq₃ 作为主体材料,荧光染料 C545T 的掺杂质量分数约为 1%, 33 nm)、发光区超薄插入层 (LiF, 0.3 nm)、电子传输层 (Alq₃, 45 nm)、阴极缓冲层 (LiF)、阴极 (Al)。电致发光光谱 (EL)、电流-电压特性曲线 (*I-V*) 等采用 Photo-Research 公司的产品 PR705 结合 Keithley2400 精密数字源表进行测试。薄膜厚度由 Ambios 公司 XP-1 型台阶仪进行测量校准。

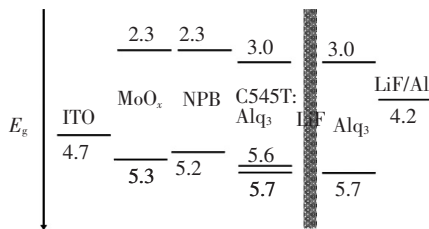


图 1 器件 A 的能级结构示意图

Fig. 1 Energy level diagram of device A

3 结果与讨论

图 2 对比了器件 A 及器件 B 的电致发光亮度及外量子效率。由图可知,由于器件 A 的发光

区插入了超薄 LiF 绝缘层,使得器件 A 的亮度及外量子效率均得到了大幅提升。当电流密度高于 100 mA/cm² 时,器件 A、B 的亮度分别为 11 950 cd/m² 及 7 980 cd/m²,器件 A 是器件 B 的 1.50 倍;当电流密度达到 300 mA/cm² 时,器件 A、B 的亮度分别为 43 640 cd/m² 及 15 680 cd/m²,器件 A 是器件 B 的 2.78 倍;当电流密度高达 600 mA/cm² 时,器件 A、B 的亮度分别为 100 500 cd/m² 及 14 071 cd/m²,器件 A 是器件 B 的 7.14 倍。而对比两个器件的外量子效率随电流密度的变化趋势,可以看出,在 100, 300, 600 mA/cm² 时,器件 A 的外量子效率分别为 3.46%、4.14% 及 4.79%,是相同电流密度下 B 器件的 1.47、3.45 及 7.06 倍。参考器件 B 的外量子效率随着电流密度的增加逐渐降低,而此时器件 A 的外量子效率却随着电流密度的增加而增大,直至 600 mA/cm² 时达到最大值 4.79%,此时器件 B 的外量子效率值已降为 0.678%。虽然此前已有基于 C545T 作为发光材料的 OLED 器件获得较高外量子效率的报道,但是,该报道所获得的高效率是当器件工作在较低电流密度 (20 mA/cm²) 下获得的。而大量研究表明, OLED 要进一步实现大规模产业化,必须提高其高电流密度下的效率。通常情况下,由于器件的各种激子猝灭过程 (如单重态-单重态猝灭、单重态-极化子猝灭以及过剩载流子产生的吸收损耗等) 会随着工作电流密度的增大而增加,使器件性能随电流密度的增大而降低^[7-11]。器件性能对比结果表明,发光区插入超薄 LiF 绝缘层可显著改善器件在高电流密度下的性能。

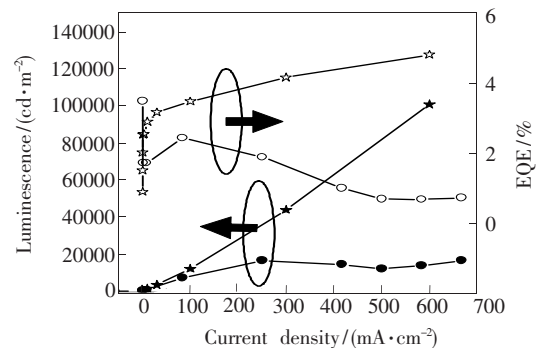


图 2 器件 A (星形) 及参考器件 B (圆形) 在不同电流密度下的外量子效率及亮度

Fig. 2 Luminescence and external quantum efficiency as a function of current density for device A (star) and B (circle)

图 3 为器件 A 在不同电流密度下的电致发光光谱。由图可见,随着电流密度的增加,虽然器件发光强度不断增大,但是发光峰值位置没有变化,始终位于 522 nm 处,且其发光峰的半高全宽也没有变化。这说明在器件工作电流密度增加的过程中,器件的发光始终都是来源于荧光小分子材料 C545T 的荧光,没有非线性光学现象产生。器件的外量子效率可由下式^[15]给出:

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\gamma} \phi_f \chi \eta_{\text{ph}}, \quad (1)$$

其中: η_{γ} 是器件内电子和空穴的平衡因子,当从阴阳电极分别注入的电子和空穴完全平衡时,其值最大为 1。 ϕ_f 是 OLED 器件发光材料本身的荧光量子效率。 χ 是单线态激子在激子总数中的比例,有机电致发光器件内激子生成时有 25% 的单线态激子和 75% 的三线态激子同时产生,但是根据量子自旋理论,三线态向基态的跃迁是禁阻的,因此,对于荧光小分子 OLED, χ 值通常为 25%。 η_{ph} 是光耦合输出效率,通常对于 ITO 阳极基板,由 $\eta_{\text{ph}} = 1/2n^2$ 公式,我们认为耦合输出效率 $\eta_{\text{ph}} = 20\%$ 。本文中,由于 C545T 材料的荧光量子效率 ϕ_f 约为 80%, η_{ph} 取值 20%, χ 取值 25%,因此根据公式(1),即使 η_{γ} 取最大值 1,推测器件 A 的最大外量子效率在实际器件中应该小于 4%;然而,器件 A 的最大外量子效率达到了 4.79%,且此时器件工作电流密度较高,满足 OLED 器件实用化要求。因此可以说,本文所采用的方法是一个可以简单提高器件性能的办法。

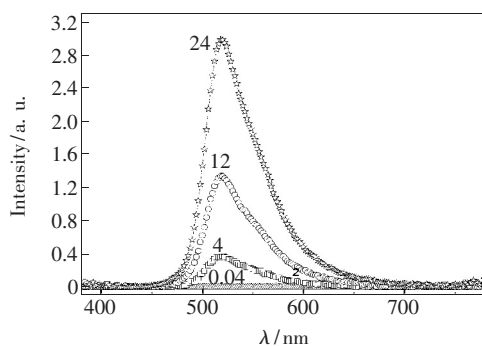


图 3 器件在不同电流密度下的发光光谱

Fig. 3 Electroluminescent spectra of device A under different current density

为研究器件 A 性能得到提升的内部物理机制,我们将两个器件的光电性能参数进行了逐一对比。图 4 给出了器件 A、B 的 $I-V$ 特性曲线及归一化的 EL 光谱对比。器件 A 与 B 在结构上的唯

一区别就是器件 A 的发光区插入了薄层 LiF,但从图 4 可见,两个器件的 $I-V$ 曲线是基本一致的,因此器件 A 性能的改善并不来源于注入平衡因子 η_{γ} 的改善。同时,可以看到两个器件的归一化 EL 光谱也几乎没有区别,峰值波长均位于 522 nm,来源于 C545T 的荧光。C545T 荧光量子效率约为 80%,对于器件 A、B 都是一样的,因此公式(1)中的 ϕ_f 也没有变化。两个器件的阳极均为 ITO,且均以玻璃为基板,因此耦合输出效率均为 20%, η_{ph} 也没有变化。根据以上分析,我们推测:在影响器件 A 外量子效率的因素中, $\eta_{\gamma} \phi_f \eta_{\text{ph}}$ 均未被改善,而是 χ 因子(即器件内单、三线态激子比例)由于超薄绝缘层 LiF 的插入而得到了提高。

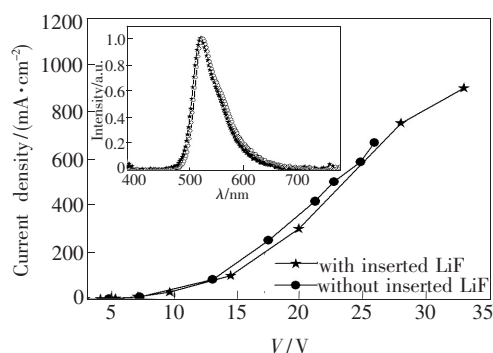


图 4 器件 A(星形)及参考器件 B(圆形)的电流-电压特性曲线。插图给出了两个器件的归一化发光光谱。

Fig. 4 Current density-voltage characteristics of device A (star) and device B (circle). Inset shows the normalization EL spectra of device A and B.

4 结 论

制备了基于 C545T: Alq₃ 为发光材料的绿光有机电致发光器件,在发光层与电子传输层间插入了超薄 LiF 绝缘层,抑制了器件的外量子效率随电流密度的增加而降低的缺点。在工作电流密度高达 600 mA/cm² 时,外量子效率达到最大值 4.79%,此时参考器件的外量子效率值已降为 0.678%,经调控后的器件的外量子效率是参考器件的 7 倍。通过对影响器件外量子效率的各因素的理论分析,我们推测这种优异的器件性能起因于器件内的单线态激子比例的调控。虽然根据量子自旋理论,通常情况下在有机半导体材料内的激子形成过程中,单线态和三线态激子的生成比例为 1:3, χ 值通常为 25%,但是,通过巧妙的器件结构设计,可以实现对 χ 的调控,从而简单有效

地提高有机电致发光器件的性能,使器件在较高 电流密度下保持较高的效率。

参 考 文 献:

- [1] Tang C W, Vanslyke S. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12):913-915.
- [2] Burroughes J, Bradley D, Brown A, *et al.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers [J]. *Nature*, 1990, 347: 539-541.
- [3] Amelung J, Toerker M, Tomita Y, *et al.* Integration of high-efficiency PIN organic light-emitting devices in lighting and optoelectronic application [J]. *SPIE*, 2007, 6486:64860C-1-11.
- [4] Parker I. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, 75: 1656-1666.
- [5] Tian M M, Liu X Y. High efficiency tandem organic light-emitting diode based on a new charge connecting layer [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(5):651-654 (in Chinese).
- [6] Tanaka S, Hosakawa C. Organic EL light emitting element with light emitting layers and intermediate conductive layer, US Patent: 6107734 [P]. 2000-08-22.
- [7] Luo Y, Aziz H, Popovic Z, *et al.* Electric-field-induced fluorescence quenching in dye-doped tris(8-hydroxyquinoline) aluminum layers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(10):103505-1-3.
- [8] Rothe C, King S, Monkman A. Electric-field-induced singlet and triplet exciton quenching in films of the conjugated polymer polyspirobifluorene [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 72(8):085220-1-5.
- [9] Lattante S, Romano F, Caricato A, *et al.* Low electrode induced optical losses in organic active single layer polyfluorene waveguides with two indium tin oxide electrodes deposited by pulsed laser deposition [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(3):031108-1-3.
- [10] Hertel D, Meerholz K. Triplet-polaron quenching in conjugated polymers [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111: 12075-12080.
- [11] Nakanotani H, Sasabe H, Adachia C. Singlet-singlet and singlet-heat annihilations in fluorescence-based organic light-emitting diodes under steady-state high current density [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(21):213506-1-3.
- [12] Schols S, Verlaak S, Heremans P. A novel organic light emitting device for use in electrically pumped lasers [J]. *SPIE*, 2006, 6333:63330U-1-9.
- [13] Riedl T, Rabe T, Johannes H, *et al.* Tunable organic thin-film laser pumped by an inorganic violet diode laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(24):241116-1-3.
- [14] Pflumm C, Karnutsch C, Boschert R, *et al.* Modelling of the laser dynamics of electrically pumped organic semiconductor laser diodes [J]. *SPIE*, 2005, 5937:59370X-1-13.
- [15] Forrest S, Bradley D, Thompson M. Measuring the efficiency of organic light-emitting devices [J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15:1043-1048.



田苗苗(1980-),女,吉林长春人,博士,副教授,2010年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事有机半导体光电器件及器件物理的研究。

E-mail: tmm8066@163.com