

文章编号: 1000-7032(2016)02-0213-06

## 紫外有机发光器件的激子形成区域优化与掺杂调控

莫炳杰<sup>1,2</sup>, 刘黎明<sup>3</sup>, 王红航<sup>3</sup>, 游凤姣<sup>1,2</sup>, 魏 斌<sup>4</sup>, 张小文<sup>1,2\*</sup>

(1. 桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室, 广西 桂林 541004;

2. 广西信息科学实验中心, 广西 桂林 541004;

3. 电子科技大学中山学院 电子薄膜与集成器件国家重点实验室中山分室, 广东 中山 528402;

4. 上海大学 新型显示技术及应用集成教育部重点实验室, 上海 200072)

**摘要:** 采用空穴传输兼发光层 CBP 和电子传输兼发光层 TAZ 构建了紫外有机电致发光器件(UVOLED), 通过调控功能层厚度可以优化激子形成区域, 进而改善器件性能。实验结果表明: CBP 厚度的变化对器件性能影响甚微, 而 TAZ 厚度变化则有显著影响。当 CBP 和 TAZ 厚度分别为 50 nm 和 30 nm 时, 获得了最大辐照度为 4.4 mW/cm<sup>2</sup>@270 mA/cm<sup>2</sup>、外量子效率(EQE)为 0.94% @12.5 mA/cm<sup>2</sup>, 发光来自于 CBP 主发光峰~410 nm 以及 TAZ 肩峰~380 nm 的 UVOLED 器件。在此基础上, 通过在 CBP/TAZ 界面引入超薄[CBP:TAZ]掺杂层可以加速激子复合, 降低器件驱动电压, 同时还有利于改善载流子平衡性, 提高发光效率(最大 EQE 达到了 0.97% @20 mA/cm<sup>2</sup>)而不影响光谱特性。

**关 键 词:** 紫外有机电致发光器件; 载流子调控; 激子; 掺杂

中图分类号: TN383+.1 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20163702.0213

## Optimization of Excimer Forming Zone and Doping Engineering in Ultraviolet Organic Light-emitting Device

MO Bing-jie<sup>1,2</sup>, LIU Li-ming<sup>3</sup>, WANG Hong-hang<sup>3</sup>, YOU Feng-jiao<sup>1,2</sup>, WEI Bin<sup>4</sup>, ZHANG Xiao-wen<sup>1,2\*</sup>

(1. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;

2. Guangxi Experiment Center of Information Science, Guilin 541004, China;

3. Zhongshan Branch of State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Zhongshan Institute, Zhongshan 528402, China;

4. Key Laboratory of Advanced Display and System Applications, Ministry of Education, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

\* Corresponding Author, E-mail: xwzhang@guet.edu.cn

**Abstract:** Ultraviolet organic light-emitting devices (UVOLEDs) were constructed by using hole-transport-emitting layer of 4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl (CBP) and electron-transport-emitting layer of 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-tert-butylphenyl-1,2,4-triazole (TAZ). The excimer forming zone was optimized by adjusting the functional layer thickness, which contributed to device performance improvement. Our results indicate that the thickness variation of CBP has negligible effect on device performance while that of TAZ shows considerable effect. The maximum radiance of 4.4 mW/cm<sup>2</sup>@270 mA/cm<sup>2</sup> and external quantum efficiency (EQE) of 0.94% @12.5 mA/cm<sup>2</sup> are achieved in UVOLED with optimal thickness of 50 nm CBP and 30 nm TAZ. The electroluminescence peak of ~410 nm and shoulder of ~380 nm, resulted from CBP and TAZ, respectively, are observed. Moreover, an ultrathin layer of [CBP:TAZ] inserted between CBP and TAZ accelerates

收稿日期: 2015-10-27; 修订日期: 2015-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(61275041, 61565003); 广西教育厅重点项目(KY2015ZD046); 中山市科技计划(2014A2FC305, 2014A2FC306)资助项目

excimer recombination rate and reduces driving voltage. Meanwhile, the carrier balance is improved and thus device efficiency is slightly promoted (the maximum EQE reaches 0.97% @ 20 mA/cm<sup>2</sup>) without altering spectrum characteristics.

**Key words:** ultraviolet organic light-emitting device; carrier engineering; excimer; doping

## 1 引 言

紫外有机发光器件(UVOLED)融合了机械柔性和大面积、低成本制造特点,在高密度信息存储和激发光源等领域展现出独特的应用前景,成为当前有机发光的新型研究方向之一。在现有为数不多的UVOLED报道中,重点围绕新型发光材料合成<sup>[1]</sup>、器件结构优化<sup>[2-3]</sup>、载流子调控<sup>[4-5]</sup>等方面开展了一系列研究,然而UVOLED在效率、寿命等方面比可见光波段器件的性能仍相差甚远。制约UVOLED性能的瓶颈主要是紫外发光材料的最高占据分子轨道(HOMO)能级与透明导电阳极(如ITO)的功函数不匹配导致界面空穴注入势垒过高,发光层中载流子不平衡,限制了发光效率的提高<sup>[5-7]</sup>。另一方面,由于缺乏HOMO能级更高的激子阻挡层,在发光层两侧的界面容易形成激基复合物发光,导致UVOLED的电致发光(EL)光谱涵盖部分蓝光波段,光谱特性不理想<sup>[6-8]</sup>。性能优异的UVOLED取决于载流子高效地注入到发光层中并实现均衡分布,因此各有机功能层的选择及其厚度优化对载流子/激子调控起着至关重要的作用。

CBP和TAZ具有良好的成膜性、较高的迁移率、双极性传输以及近紫外发光等特征,通常用作紫外发光材料或载流子传输材料<sup>[4,9]</sup>。Yu等<sup>[8]</sup>报道了Ce掺杂的CBP具有380 nm的紫外光发射,辐照度为0.013 mW/cm<sup>2</sup>。Shinar等报道了以CBP为发光层的UVOLED,辐照度为1.2 mW/cm<sup>2</sup>,外量子效率(EQE)为1.25%<sup>[7]</sup>。在我们前期的研究工作中,通过构筑梯度结构空穴注入传输层可以将CBP基UVOLED的辐照度提高到2.2 mW/cm<sup>2</sup>,EQE为0.72%<sup>[2]</sup>。Castellano等<sup>[10]</sup>通过嘌呤分子掺杂获得了350~450 nm波长可调的紫外-蓝光发射。最近,Shinar课题组<sup>[11]</sup>通过微腔效应调控CBP的发光特性,获得了发光峰为385 nm的紫外光发射,该课题组随后又采用PVK掺杂的CBP作发光层通过微腔调控获得了373~

469 nm波长可调的紫外-蓝光OLED器件<sup>[12]</sup>。

本文尝试将CBP和TAZ组合作为双层发光兼载流子传输功能,通过优化薄膜厚度调控CBP/TAZ发光层中的载流子/激子分布特征并改善发光效率,获得了最大辐照度为4.4 mW/cm<sup>2</sup>@270 mA/cm<sup>2</sup>、EQE为0.94% @ 12.5 mA/cm<sup>2</sup>的UVOLED器件。在此基础上,进一步通过在CBP/TAZ界面引入过渡掺杂层[CBP:TAZ]调控激子形成与移动区域,最大EQE可以达到0.97% @ 20 mA/cm<sup>2</sup>。

## 2 实验过程

UVOLED的基本结构为ITO/MoO<sub>3</sub>/CBP/TAZ/BPhen/LiF/Al,在真空度高于4 × 10<sup>-4</sup> Pa条件下采用热蒸镀工艺制备。5 nm厚的MoO<sub>3</sub>作为空穴注入层提升从ITO阳极到有机功能层的空穴注入,CBP作为空穴传输层兼发光层,TAZ作为电子传输层兼发光层,BPhen作为电子传输层,0.8 nm厚的LiF为电子注入层,Al为反射阴极(厚度大于100 nm)。器件结构示意图和有机材料的分子结构如图1所示。各薄膜层的沉积速率和

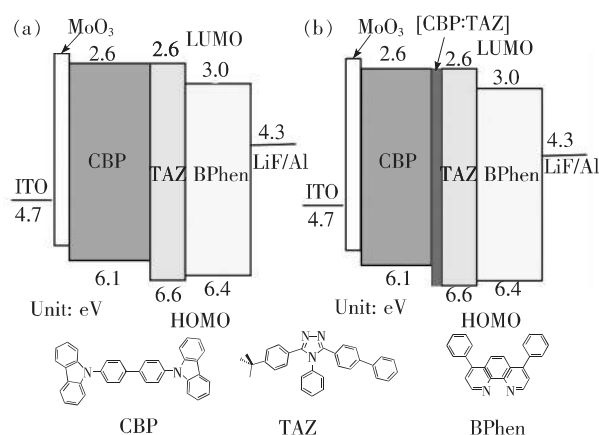


图1 器件结构示意图和有机材料的分子结构。(a)没有[CBP:TAZ]过渡层;(b)有[CBP:TAZ]过渡层。

Fig. 1 Schematic energy level of device structure and the molecular structures of some organic materials used. (a) Without [CBP:TAZ] interlayer. (b) With [CBP:TAZ] interlayer.

厚度采用原位石英晶振膜厚仪监控,典型的沉积速率为 $0.1 \text{ nm/s}$ 。器件的电流-电压( $J$ - $V$ )和光谱特性采用 Keithley2400 和 71GF10 光谱扫描计测量。

### 3 结果与讨论

为了研究空穴在发光层中的分布特性,我们首先选择 40, 50, 60 nm 等不同厚度的 CBP 层构筑 UVOLED, 制备了具有如下结构的器件 A、B、C。

器件 A: ITO/MoO<sub>3</sub>/CBP(40 nm)/TAZ(20 nm)/BPhen(40 nm)/LiF/Al;

器件 B: ITO/MoO<sub>3</sub>/CBP(50 nm)/TAZ/BPhen/LiF/Al;

器件 C: ITO/MoO<sub>3</sub>/CBP(60 nm)/TAZ/BPhen/LiF/Al。

图 2 给出了器件 A、B、C 的辐照度、EQE、 $J$ - $V$  和 EL 光谱。从图 2(a)、(b)可知,3 个器件的辐照度和 EQE 并没有表现出太大的差别。相比之下,器件 B(CBP 50 nm) 略显优势,其最大辐照度为  $3.9 \text{ mW/cm}^2 @ 280 \text{ mA/cm}^2$ , 最大 EQE 为  $0.9\% @ 14.5 \text{ mA/cm}^2$ 。从图 2(c)中可以看出,3 个器件的  $J$ - $V$  特征没有太明显的差别。从 EL 光谱(图 2(d))可知,CBP 不但作为空穴传输层,其自身还作为主发光层发出波长在 410 nm 附近的近紫外光。

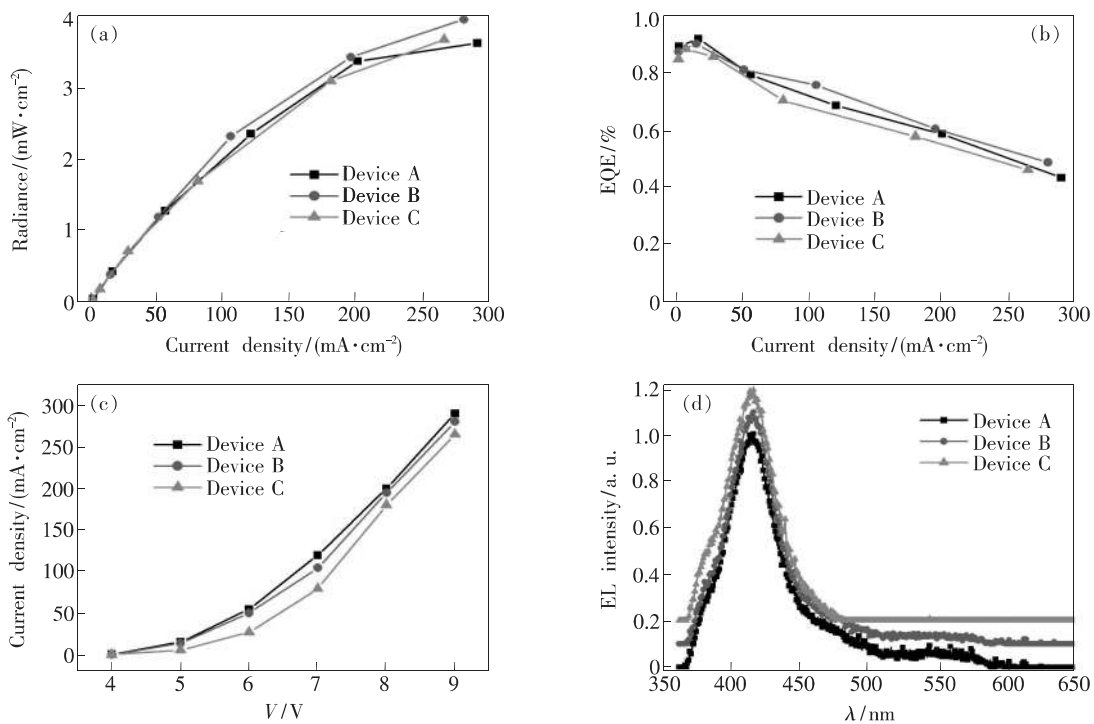


图 2 器件 A、B、C 的辐照度(a)、EQE(b)、 $J$ - $V$ (c)和 EL 光谱(d)。

Fig. 2 Radiance(a), EQE(b),  $J$ - $V$ (c), and EL spectra (d) of device A, B, C, respectively.

在 CBP 最佳厚度(50 nm)基础上,我们通过优化电子传输层 TAZ 的厚度进一步调控载流子在发光层中的分布状态从而提高 UVOLED 的性能,制备了具有如下结构的器件 D、E、F。

器件 D: ITO/MoO<sub>3</sub>/CBP(50 nm)/TAZ(10 nm)/BPhen/LiF/Al;

器件 E: ITO/MoO<sub>3</sub>/CBP(50 nm)/TAZ(30 nm)/BPhen/LiF/Al;

器件 F: ITO/MoO<sub>3</sub>/CBP(50 nm)/TAZ(40 nm)/BPhen/LiF/Al。

图 3 给出了器件 B、D、E、F 的辐照度、EQE、

$J$ - $V$  和 EL 光谱。由图 3(a)、(b)可以看出,当 TAZ 厚度为 30 nm 时(器件 E)具有最佳的性能。在电流密度为  $270 \text{ mA/cm}^2$  时,器件 E 的辐照度达到了  $4.4 \text{ mW/cm}^2$ ,比相同电流密度下器件 B 的辐照度( $3.9 \text{ mW/cm}^2$ )提高了很多。器件 E 的最大 EQE 也提高到了  $0.94\% @ 12.5 \text{ mA/cm}^2$ ,这主要归功于适当的 TAZ 厚度确保了电子有效地注入到 CBP 中,使尽可能多的空穴-电子在 CBP 层中复合发光。同时,TAZ 也收获了从 CBP 层传入的少量空穴并与电子复合形成激子,发出约 380 nm 的紫外光。而且随着 TAZ 厚度的增加,

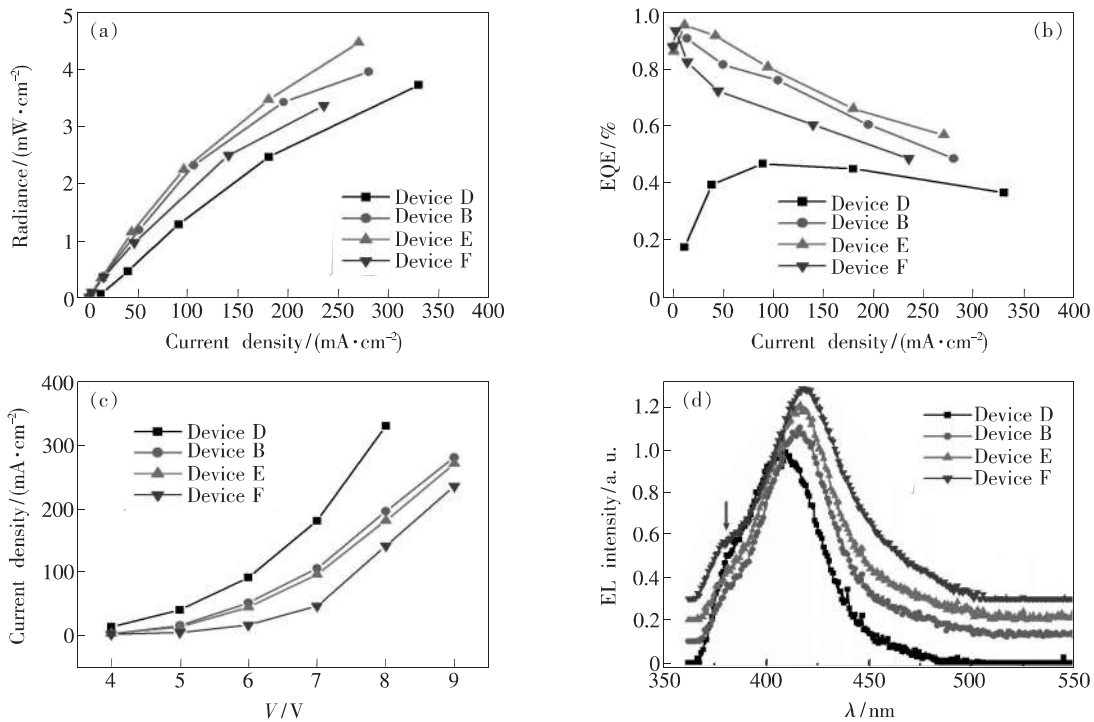


图 3 器件 B、D、E、F 的辐射度(a)、EQE(b)、 $J$ - $V$ (c)和 EL 光谱(d)。

Fig. 3 Radiance(a), EQE(b),  $J$ - $V$ (c), and EL spectra (d) of device B, D, E, F, respectively.

380 nm 附近的肩峰发射愈加明显。TAZ 层厚度为 40 nm 的器件 F 具有强烈的这种肩峰发射,如图 3(d)中的箭头所示。

在相同电流密度下,器件 B、D、E、F 的驱动电压随着 TAZ 层厚度的增加而显著增大(图 3(c)),即驱动电压增加的顺序为:器件 D(TAZ 10 nm) < 器件 B(TAZ 20 nm) < 器件 E(TAZ 30 nm) < 器件 F(TAZ 40 nm),这是由于 TAZ 厚度增加需要更高的电压才能将电子输运到 CBP 中。前面分析了 CBP 层(空穴传输兼发光功能)厚度的变化对器件的  $J$ - $V$  特性影响不是十分明显(图 2(c)),而 TAZ 层(电子传输兼发光功能)厚度变化却显著影响了器件的  $J$ - $V$  特性(图 3(c)),造成这两者差别的主要原因是由于有机材料空穴迁移率远远高于电子<sup>[13]</sup>,在实验范围内空穴传输层厚度的变化对空穴输运特性没有太大影响。此外,器件 D、B、E、F 的 EL 光谱波峰分别位于 410, 415, 416, 418 nm(图 3(d)),随着 TAZ 层厚度的增加,EL 光谱波峰产生了轻微的红移现象。在这些光谱中均出现了 410 nm 附近的主峰和 380 nm 附近的肩峰,其中 ~410 nm 的主峰主要来自于 CBP 层中空穴-电子的复合发光<sup>[2]</sup>;同时,空穴并没有在 CBP 层中完全得到复合,少量的空穴进入到 TAZ 层与

电子复合也形成激子,发出 380 nm 附近的紫外光<sup>[4]</sup>。

从前面分析可知,CBP 和 TAZ 兼具发光层的功能,因此在优化 CBP(50 nm)和 TAZ(30 nm)厚度调控激子复合区域的基础上,我们尝试在 CBP/TAZ 界面引入部分掺杂的 TAZ,即[CBP:TAZ],制备了不同掺杂比例具有如下结构的掺杂型器件 G、H、I。

器件 G: ITO/MoO<sub>3</sub>/CBP(50 nm)/[CBP:TAZ](1:1, 5 nm)/TAZ(25 nm)/BPhen/LiF/Al;

器件 H: ITO/MoO<sub>3</sub>/CBP(50 nm)/[CBP:TAZ](2:3, 5 nm)/TAZ(25 nm)/BPhen/LiF/Al;

器件 I: ITO/MoO<sub>3</sub>/CBP(50 nm)/[CBP:TAZ](1:3, 5 nm)/TAZ(25 nm)/BPhen/LiF/Al。

图 4 给出了器件 E、G、H、I 的辐射度、EQE、 $J$ - $V$ 和 EL 光谱。从图 4(a)中发现,掺杂比例为 CBP:TAZ = 2:3 的器件 H 的辐射度与未掺杂的最佳性能器件 E 基本相当甚至略低。在电流密度为 270 mA/cm<sup>2</sup> 时,器件 H 和 E 的辐射度分别为 4.2 mW/cm<sup>2</sup> 和 4.4 mW/cm<sup>2</sup>,而器件 G 和 I 的辐射度则明显下降。这是由于掺杂在一定程度上导致了较强烈的非发光辐射复合(荧光猝灭)。Shinar 课题组的研究表明,在紫外波段,掺杂剂(客发光

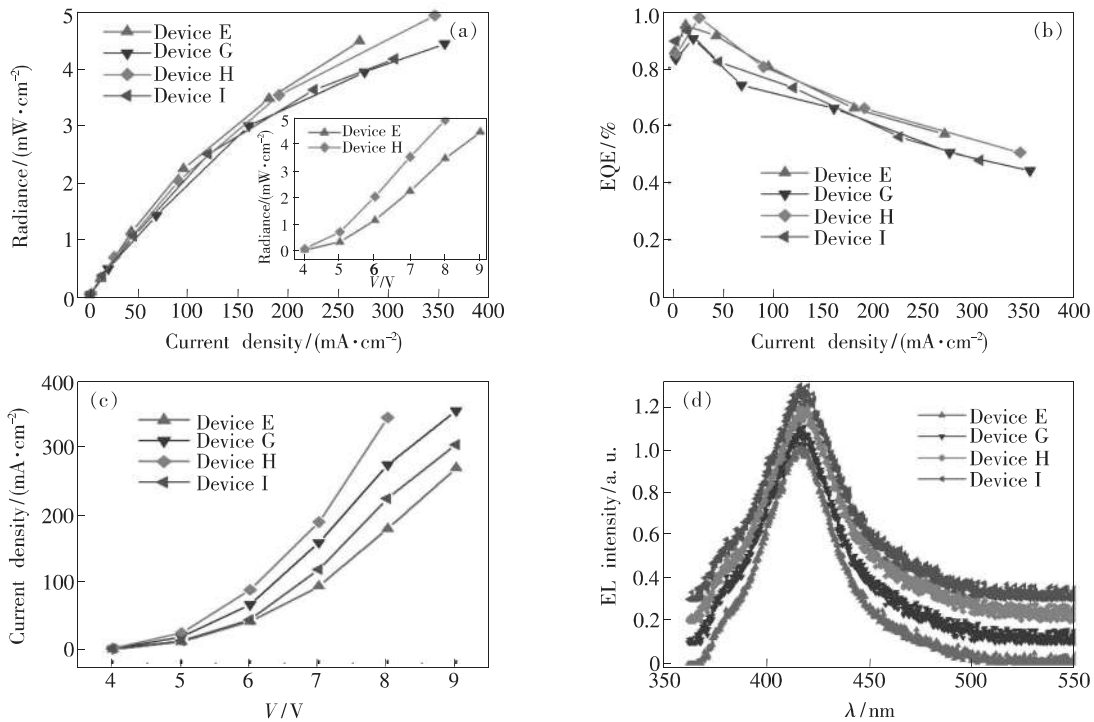


图4 器件E、G、H、I的辐照度(a)、EQE(b)、 $J$ - $V$ (c)和EL光谱(d)。

Fig. 4 Radiance(a), EQE(b),  $J$ - $V$ (c), and EL spectra (d) of device E, G, H, I, respectively.

体)的贡献甚微,其发光强度主要来自于主发光体CBP<sup>[11]</sup>。我们的实验也进一步说明了UV-OLED中采用掺杂的发光体系并不能显著改善器件性能,这是UVOLED器件不同于可见光波段OLED的一个重要特征。

从图4(c)中可以得出,在相同电流密度下,所有掺杂型器件(器件G、H、I)的驱动电压均低于未掺杂型器件E。这是由于掺杂提高了载流子浓度,加快了电子-空穴的传输与复合,从而有效降低了器件的驱动电压。图4(a)中的插图清楚地表示了达到相同辐照度时,器件H比器件E的驱动电压要降低约1 V。引入超薄掺杂层[CBP:TAZ]还有利于改善载流子平衡性,提高器件的发光效率,器件H(CBP:TAZ=2:3)的最大EQE达到了0.97% @ 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ,比未掺杂的最佳性能器件E(0.94% @ 12.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ )略有改善(图4(b))。

图4(d)给出了这4个器件的EL光谱。由图可以看出,这些器件的光谱极为相似,主发光峰是由CBP发出的约410 nm的近紫外光,并存在较微弱的肩峰发射( $\sim 380$  nm)。由于TAZ的最低未被

占据轨道(LUMO)能级与CBP齐平,而HOMO能级较CBP深(图1),所以即使在CBP/TAZ界面形成了激基复合物也不会产生额外的蓝光成分,这充分说明了在CBP/TAZ界面引入适当的掺杂层[CBP:TAZ]可以加速激子复合、降低驱动电压而不影响光谱特性。

## 4 结 论

通过优化空穴传输兼发光层CBP和电子传输兼发光层TAZ的厚度调控激子形成区域,制备了一系列UVOLED器件。当CBP和TAZ厚度分别为50 nm和30 nm时,获得了最大辐照度为4.4  $\text{mW}/\text{cm}^2$  @ 270  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 、EQE为0.94% @ 12.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 、发光来自CBP主发光峰 $\sim 410$  nm以及TAZ肩峰 $\sim 380$  nm的UVOLED器件。在此基础上,在CBP/TAZ界面引入了超薄[CBP:TAZ]掺杂层。结果表明,超薄[CBP:TAZ]掺杂层可以进一步加速激子复合、降低驱动电压而EL光谱特性不受影响。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] LIAN J R, NIU F F, LIU Y W, *et al.*. Efficient near ultraviolet organic light-emitting devices based on star-configured carbazole emitters [J]. *Curr. Appl. Phys.*, 2011, 11(3):295-297.
- [ 2 ] ZHANG X W, MO B J, YOU F J, *et al.*. Electroluminescence enhancement in ultraviolet organic light-emitting diode with graded hole-injection and-transporting structure [J]. *Phys. Stat. Sol. Rapid Res. Lett.*, 2015, 9(6):353-357.
- [ 3 ] NG A M C, DJURIŠIĆ A B, TAM K H, *et al.*. 3, 4, 9, 10-Perylenetetra-carboxylic diimide as an interlayer for ultraviolet organic light emitting diodes [J]. *Opt. Commun.*, 2008, 281(9):2498-2503.
- [ 4 ] ZHANG Q, ZHANG H, ZHANG X W, *et al.*. Exciplex formation and electroluminescent absorption in ultraviolet organic light-emitting diodes [J]. *Chin. Phys. B*, 2015, 24(2):024222.
- [ 5 ] ZHANG Q, ZHANG X W, WEI B. Highly efficient ultraviolet organic light-emitting diodes and interface study using impedance spectroscopy [J]. *Optik*, 2015, 126(18):1595-1597.
- [ 6 ] ICHIKAWA M, KOBAYASHI K, KOYAMA T, *et al.*. Intense and efficient ultraviolet electroluminescence from organic light-emitting devices with fluorinated copper phthalocyanine as hole injection layer [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(7-8):3932-3935.
- [ 7 ] ZOU L, SAVVATE'EV V, BOOHER J, *et al.*. Combinatorial fabrication and studies of intense efficient ultraviolet-violet organic light-emitting device arrays [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(14):2282-2284.
- [ 8 ] YU T Z, SU W M, LI W L, *et al.*. Ultraviolet electroluminescence from organic light-emitting diode with cerium (III)-crown ether complex [J]. *Solid State Electron.*, 2007, 51(6):894-899.
- [ 9 ] DATT B M, BABA A, SAKURAI T, *et al.*. Electronic states at 4, 4'-N, N'-dicarbazol-biphenyl (CBP)-metal (Mg, Ag, and Au) interfaces: a joint experimental and theoretical study [J]. *Curr. Appl. Phys.*, 2011, 11(3):346-352.
- [ 10 ] YANG Y X, COHN P, EOM S H, *et al.*. Ultraviolet-violet electroluminescence from highly fluorescent purines [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(16):2867-2874.
- [ 11 ] MANNA E, FUNGURA F, BISWAS R, *et al.*. Tunable near UV microcavity OLED arrays: characterization and analytical applications [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25(8):1226-1232.
- [ 12 ] HELLERICH E S, MANNA E, HEISE R, *et al.*. Deep blue/ultraviolet microcavity OLEDs based on solution-processed PVK: CBP blends [J]. *Org. Electron.*, 2015, 24:246-253.
- [ 13 ] ZHANG X W, JIANG X Y, KHAN M A, *et al.*. Colour tunability of blue top-emitting organic light-emitting devices with single-mode resonance and improved performance by using C<sub>60</sub> capping layer and dual emission layer [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, 42(14):145106.



莫炳杰(1991 -),男,福建福州人,硕士研究生,2013年于福建工程学院获得学士学位,主要从事有机电致发光器件的研究。

E-mail: 1193077030@qq.com



张小文(1977 -),男,湖南邵阳人,博士,副教授,2010年于上海大学获得博士学位,主要从事有机光电材料与器件的研究。

E-mail: xwzhang@guet.edu.cn