

# 以 Liq : Rubrene 为发光层的白色有机电致 发光器件的研制\*

吴有余<sup>1</sup> 土克旭<sup>1</sup> 李海蓉<sup>1</sup> 欧谷平<sup>1,2</sup> 张福甲<sup>1,†</sup> 杨爱国<sup>1</sup>

(1 兰州大学物理学院, 兰州 730000)

(2 湖南科技大学物理学院, 湘潭 411201)

**摘要:** 以蓝色发光材料 Liq 为主体, 以一定的比例掺入黄光染料 Rubrene, 研制了新型白色有机电致发光器件. 调节 Rubrene 的掺杂比为 1.1% 时得到近白光器件, 色坐标为 (0.308, 0.347), 器件的启亮电压为 8V, 当外加电压达到 25V 时, 器件发光亮度达 3120cd/m<sup>2</sup>.

**关键词:** 白色有机电致发光器件; 色坐标; 亮度

**PACC:** 7860F **EEACC:** 4260

**中图分类号:** TN383.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2007)10-1603-04

## 1 引言

自从 1987 年 Tang 等人<sup>[1]</sup> 获得了高效率、高亮度的有机薄膜电致发光器件(OELD)以来, OELD 的研究发展很快. OLED 因具有驱动电压低、视角宽、响应速度快、制作工艺简单等优点<sup>[2]</sup>, 得到了广泛的应用, 成为继 CRT、液晶后的第三代平板显示技术. 近几年来, 有机薄膜电致发光领域的研究主要集中在开发和研究高 EL 效率、物理性质稳定的有机发光材料和载流子输运层材料, 探索新的制膜工艺, 改进器件结构等方面<sup>[3~5]</sup>.

白色有机电致发光器件可作为液晶显示器的背照明光源、平面的电视荧光屏、个人电脑显示器等<sup>[6]</sup>, 尤其是用于开发彩色平板显示具有非常重要的意义. 目前制备有机白光电致发光器件的方法主要有以下几种: 多层结构<sup>[7,8]</sup>、染料共掺杂<sup>[9]</sup>、量子阱结构<sup>[10]</sup>、激基复合物发光<sup>[11,12]</sup>等. 将有机小分子染料掺杂到聚合物中而获得不同颜色的发光, 因其在材料设计上的灵活性及简单的成膜工艺而倍受重视. 但目前白色 OLED 距实用化还有一定难度.

作者用高效荧光染料红荧烯[5, 6, 11, 12-四苯基四苯并(Rubrene)]掺杂 8-羟基喹啉锂(Liq), 研制了结构为 ITO/PVK : TPD/Liq : Rubrene/Alq<sub>3</sub>/Al 的单发光层白色有机电致发光器件, 与一般的掺杂器件相比, 其工艺简单、成本低廉、色度稳定性好, 并对其光学及电学特性进行了研究.

## 2 实验

将镀有 ITO 透明导电膜的玻璃作为衬底, 先后在丙酮、乙醇溶液中超声清洗并用大量的热、冷去离子水冲洗后, 在红外灯下烘干. 由于 TPD 的玻璃化温度较低, 在蒸发沉积过程中容易发生晶化<sup>[13]</sup>, 因此我们将 PVK 和 TPD 按重量比 1 : 1 共溶在有机溶剂二氯乙烷中(浓度为 10mg/mL) 然后进行旋涂成膜; 将 Liq 和 Rubrene 溶解于共溶剂四氢呋喃溶液, 然后以一定浓度配制成混合溶液, 再进行旋涂成膜; 电子传输材料 Alq<sub>3</sub> 和阴极材料 Al, 则采用传统的真空蒸发镀膜, 真空度优于 3.3mPa.

器件结构为 ITO/PVK : TPD/Liq : Rubrene/Alq<sub>3</sub>/Al, 如图 1 所示. 其中 ITO 膜厚约为 100nm, 薄层方块电阻为 60Ω/□; PVK : TPD 作为空穴传输层 HTL, 膜厚约为 40nm; Liq : Rubrene 作为发光层, 厚度约为 50nm; Alq<sub>3</sub> 作为电子传输层 ETL, 膜厚约为 30nm; Al 阴极膜厚约为 250nm. 器件的有效发光面积为 1cm × 1cm.

## 3 结果与讨论

实验中, Rubrene 掺入到 Liq 中的不同摩尔比分别为 1.1%, 1.7%, 2.3%, 2.8% 和 4.3%. 不同掺杂浓度得到的电致发光谱也不同. 图 2 是在 18V 直流电压驱动下, Rubrene 掺杂浓度分别为 1.1%, 1.7%, 2.3% 和 2.8% 时各器件的 EL 谱.

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号:60676033)

† 通信作者. Email: prof\_zhangfj@sina.com

2007-03-28 收到, 2007-04-25 定稿

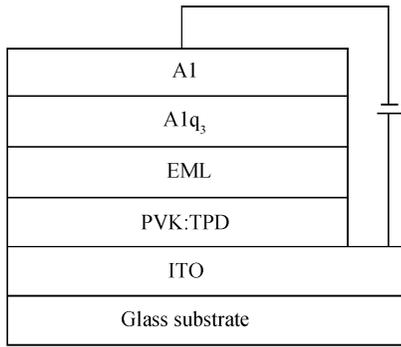


图 1 白色有机电致发光器件的结构  
Fig.1 Configuration of the WOLED

从图中可看出,对应掺杂比为 1.1%, 1.7%, 2.3% 的器件 EL 的两个发射峰值大概均位于 480 和 563nm 处,分别对应于 Liq 和 Rubrene 的特征发光,且 Rubrene 在 613nm 处出现一肩峰.随着 Rubrene 掺杂量由 2.3% 降至 1.1% 时,其 EL 谱中蓝光成分即 Liq 的发射逐渐增强.同时,从图中可以看出,当掺入 Rubrene 的含量为 2.8% 时,EL 谱中已经没有 Liq 的发光成分,完全是以 Rubrene 分子为主体的发光,其峰值波长处于 576nm 处,说明 Liq 和 Rubrene 之间存在完全的能量传递.

图 3 为掺杂比为 4.3% 时器件的电致发光光谱.图中可看出,光谱完全是由 Rubrene 发出,但发光强度与掺杂比为 2.8% 时比较反而有所降低.这是由于 Rubrene 为荧光较强的典型染料,在高浓度配比时会发生浓度猝灭,故在高浓度时反而会减少激子的形成,降低了发光亮度.

在染料掺杂型的电致发光中,一般都利用 Förster 能量传递,以实现高效的单色发光. Rubrene 具有俘获空穴和传输电子的能力, Rubrene 俘获的空穴带正电,与传输过来的电子复合成激子,于是 Rubrene 成了主发光体,而 Liq 变成了客发光体,出现了发光体互换现象.由色度学原理可知,在

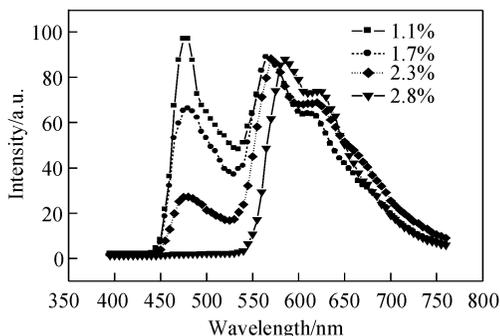


图 2 不同 Rubrene 掺杂浓度器件的 EL 谱  
Fig.2 EL spectra of devices with different Rubrene doping concentrations

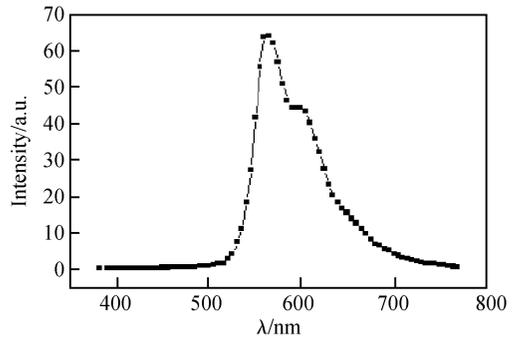


图 3 Rubrene 掺杂浓度为 4.3% 时器件的 EL 谱  
Fig.3 EL spectrum of the device with Rubrene doping concentration of 4.3%

Maxwell 色度三角形中,穿过中间 W 的任一条直线,连接三角形上的两个点,该两点所代表的颜色相加都可得到白色,所以只要控制好掺杂浓度,可以将 Liq 所发的蓝光和 Rubrene 的黄光强度相匹配,得到白色发光.

因此,为了获得色坐标更接近于白光等能点 ( $x = 0.33, y = 0.33$ ) 的白色电致发光,选择 Rubrene 在 Liq 中的掺杂比例十分重要.比较图 2 中 4 种不同掺杂浓度下各器件的 EL 谱,很明显地看出,当 Rubrene 在 Liq 中的摩尔比为 1.1% 时,蓝光和橙红色光发射强度相当,二者混合后基本上能够实现近白光发射.表 1 为在 18V 直流电压驱动下, Rubrene 掺入 Liq 中的不同摩尔比时 CIE(1931) 色坐标值.

由表中可以看出, Rubrene 掺杂浓度为 1.1% 的器件的色坐标最接近白光等能点.图 4 为该器件在不同驱动电压下的色坐标图.由图 4 可以看出,和一般的掺杂器件不同,该器件当驱动电压由 8V 增加到 18V 时,色坐标变化很小,都在白光等能点附近,即色度比较稳定.引起色坐标位移最主要的原因可能是载流子的复合区域会随着电压的升高而变化,从而影响发光颜色的变化.

下面将对 Rubrene 掺杂 Liq 摩尔比为 1.1% 时器件的电流-电压特性 ( $J-V$ ) 特性和亮度-电压 ( $L-V$ ) 特性进行分析.图 5 表示器件的电流密度-电压

表 1 Rubrene 不同掺杂浓度比器件的 CIE(1931) 色坐标  
Table 1 CIE coordinates(1931) of devices with different Rubrene concentrations

掺杂摩尔比/%	CIE(1931) 色坐标值	
	$x$	$y$
1.1	0.308	0.347
1.7	0.349	0.413
2.3	0.379	0.512
2.8	0.486	0.513
4.3	0.486	0.513

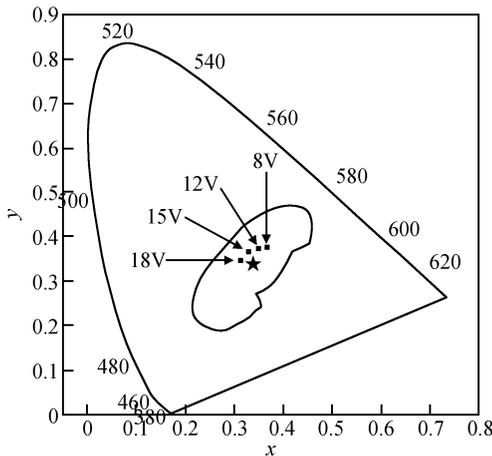


图 4 Rubrene 掺杂浓度为 1.1% 器件在不同驱动电压下的色坐标图

Fig.4 CIE coordinates of device (Rubrene 1.1%, Liq 99.9%) under different drive voltages

特性曲线,由图 5 可以看出,电流密度随外加驱动电压的增加,呈典型的二极管特性.图 6 是此器件的亮度-电压特性曲线.由图可见,器件的启亮电压为 8V,当外加电压达到 25V 时,器件发光亮度达 3120cd/m<sup>2</sup>,基本达到了实用要求.

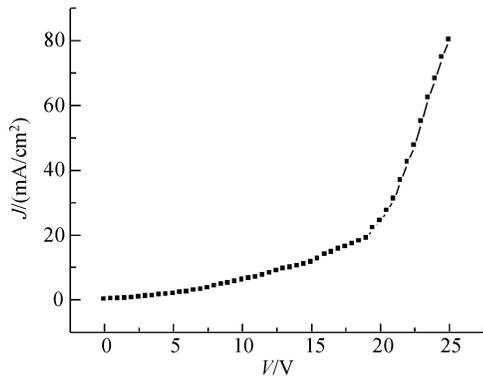


图 5 Rubrene 掺杂浓度为 1.1% 时器件的电流密度-电压特性  
Fig.5 Current density-voltage curve of the device of Rubrene doping concentration of 1.1%

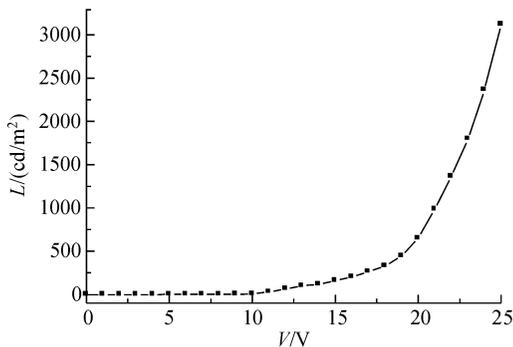


图 6 Rubrene 掺杂浓度为 1.1% 时器件的亮度-电压特性  
Fig.6 Luminescence-voltage curve of the device of Rubrene doping concentration of 1.1%

## 4 结论

通过将蓝光材料 Liq 和黄光材料 Rubrene 以适当比例混合后得到不同掺杂比(1.1%, 1.7%, 2.3%, 2.8% 和 4.3%)的近白光器件,调节 Rubrene 和 Liq 掺杂比例为 1.1%,且发光层厚度为 50nm 时得到了色坐标为(0.308,0.347)的器件,实现了白光发射,且该器件色坐标随电压升高变化很小.器件的启亮电压为 8V,当外加电压达到 25V 时,器件发光亮度达 3120cd/m<sup>2</sup>.

## 参考文献

- [ 1 ] Tang C W, van Slyke S A. Organic electroluminescent diodes. *Appl Phys Lett*,1987,51:913
- [ 2 ] Jang Y K, Kim D E, Kimb W S, et al. White OLEDs based on novel emissive materials such as Zn(HBP)<sub>2</sub> and Zn(HBP)q. *Thin Solid Films*,2006,515:5075
- [ 3 ] Yu Tianzhi, Zhao Yuling, Fan Duowang. Synthesis, crystal structure and photoluminescence of 3-(1-benzotriazole)-4-methyl-coumarin. *Journal of Molecular Structure*,2006,791:18
- [ 4 ] You Han, Fang Junfeng, Xuan Yu, et al. Highly efficient red electroluminescence from stacked organic light-emitting devices based on a europium complex. *Mater Sci Eng B*,2006,131:252
- [ 5 ] Che Guangbo, Su Zisheng, Li Wenlian, et al. Highly efficient and color-tuning electrophosphorescent devices based on CuI complex. *Appl Phys Lett*,2006,89:103511
- [ 6 ] Su Zisheng, Che Guangbo, Li Wenlian, et al. White-electrophosphorescent devices based on copper complexes using 2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butyl-phenyl)-1,3,4-oxadiazole as chromaticity-tuning layer. *Appl Phys Lett*,2006,88:213508
- [ 7 ] Hou Jingying, Gao Wenbao, Zhao Yi, et al. Fabrication of an organic white-light electroluminescent device. *Chinese Journal of Luminescence*,2003,24(3):2702274 (in Chinese) [侯晶莹,高文宝,赵毅,等.一种白光有机电致发光器件的制备.发光学报,2003,24(3):2702274]
- [ 8 ] Wu Kongwu, Hua Yulin, Zhu Feijian, et al. A kind of novel white organic electroluminescence device based on Zn (BTZ)<sub>2</sub>: rubrene emitting layer for LCD backlighting. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*,2005,20(5):417 (in Chinese) [吴空物,华玉林,朱飞剑,等.以 Zn (BTZ)<sub>2</sub>: rubrene 为发光层的一种新型白色有机电致发光液晶显示背光源.液晶与显示,2005,20(5):417]
- [ 9 ] Zheng Xinyou, Zhu Wenqing, Wu Youzhi, et al. A white organic light emitting diode based on blue emitting material DPVBi. *Acta Optica Sinica*,2004,24(1):70 (in Chinese) [郑新友,朱文清,吴有智,等.以蓝色发光材料 DPVBi 为基质的白色发光器件.光学学报,2004,24(1):70]
- [10] Xie Z Y, Huang J S, Li C N, et al. White light emission induced by confinement in organic multitero structures. *Appl Phys Lett*,1999,74(1):123
- [11] Chao C I, Chen S A. White light emission from exciplex in a bilayer device with two blue light emitting polymers. *Appl Phys Lett*,1998,78(4):426

- [12] Thompson J, Blyth R I R, Mazzeo M, et al. White light emission from blends of blue-emitting organic molecules: a general route to the white organic light emitting diode. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(5): 560
- [13] Nie Hai, Zhang Bo, Tang Xianzhong, et al. Poly-TPD for charge transport materials and electroluminescence of single layer devices. *Journal of University of Science and Technology of Beijing*, 2006, 28(2): 163 (in Chinese) [聂海, 张波, 唐先忠, 等. 聚 TPD 电荷传输材料的制备与单层器件的电致发光. *北京科技大学学报*, 2006, 28(2): 163]

## A White OLED with Liq : Rubrene as Emitting Layer\*

Wu Youyu<sup>1</sup>, Tu Kexu<sup>1</sup>, Li Hairong<sup>1</sup>, Ou Guping<sup>1,2</sup>, Zhang Fujia<sup>1,†</sup>, and Yang Aiguo<sup>1</sup>

(1 *School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

(2 *School of Physics, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China*)

**Abstract:** A novel white organic light emitting device with a single layer consisting of an orange-red dopant 5,6,11,12-tetra-phenylnaphthacene (Rubrene) and a blue light emitting material 8-hydroxyquinoline lithium (Liq) mixed in a certain proportion was fabricated. When the proportion is 1.1%, the commission international De L'Eclairage (CIE) coordinate of the device is (0.308, 0.347). The driving voltage of the device is 8V, and the luminescence brightness is 3120cd/m<sup>2</sup> when the voltage is increased to 25V.

**Key words:** white organic light emitting devices; CIE coordinate; luminescence brightness

**PACC:** 7860F      **EEACC:** 4260

**Article ID:** 0253-4177(2007)10-1603-04

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60676033)

† Corresponding author. Email: prof\_zhangfj@sina.com

Received 28 March 2007, revised manuscript received 25 April 2007