

· 电子信息材料与器件 ·

## TPBTSi配合物的绿色有机发光器件研究

于军胜, 李青, 娄双玲, 李璐, 黎威志, 蒋亚东

(电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室 成都 610054)

**【摘要】** 利用2,2,3,3-tetraphenyl-4,4-bisthienylsilole(TPBTSi)作为发光材料, 采用真空镀膜的方法制备双层器件ITO/N, bis(1-naphthyl)(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine(NPB)/TPBTSi/Mg:Ag; 在此基础上, 利用N'-diphenyl-N,N'-tri-(8-hydroxyquinoline) aluminum(Alq<sub>3</sub>)作为电子传输材料, 以TPBTSi为发光层制备了结构为ITO/NPB/TPBTSi/Alq<sub>3</sub>/Mg:Ag的三层有机发光器件。结果表明, 与双层器件相比, 三层器件的发光性能得到很大提高, 发光光谱峰位于516 nm处, 即TPBTSi的特征光谱, CIE坐标为(0.275,0.448), 且不随电压的改变而变化。在15 V的驱动电压下, 器件的最大亮度和流明效率分别为7 032 cd/m<sup>2</sup>和0.79 lm/W。

**关键词** Alq<sub>3</sub>; 绿色; 有机发光二极管; TPBTSi  
**中图分类号** TN383<sup>+1</sup> **文献标识码** A

## Study of Green Organic Light-Emitting Diodes Based on TPBTSi Chelate

YU Jun-sheng, LI Qing, LOU Shuang-ling, LI Lu, LI Wei-zhi, and JIANG Ya-dong

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

**Abstract** Using a novel chelate 2,2,3,3-tetraphenyl-4,4-bisthienylsilole (TPBTSi) as emissive material and Alq<sub>3</sub> as electron transporting material, a triple layer organic light-emitting device was fabricated using conventional vacuum deposition method. The device structure is: ITO/N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB) /TPBTSi/tri-(8-hydroxyquinoline)-aluminum (Alq<sub>3</sub>)/Mg:Ag. The peak of electroluminescence (EL) spectrum locates at 516 nm, which is the spectrum of TPBTSi. The commissions internationale l'eclairage (CIE) coordinates are (0.275,0.448 8), which are independent on the variation of bias voltage. Under the bias voltage of 15 V, the maximum luminance and luminance efficiency are 7 032 cd/m<sup>2</sup> and 0.79 lm/W, respectively.

**Key words** Alq<sub>3</sub>; green; organic light-emitting diodes; TPBTSi

有机电致发光器件(OLEDs)作为一种新型电致发光器件, 由于其制备工艺简单、功耗低、色彩丰富、主动发光、宽视角、响应速度快、适用于柔性显示和大面积显示等优点, 以其优越的性能在信息显示行业脱颖而出, 引起了科技界和产业界的浓厚兴趣<sup>[1-4]</sup>。

OLEDs器件属于注入式的复合发光, 其发光机理是: 在外电场作用下, 电子和空穴分别从阴极和阳极注入到有机功能层, 当它们在有机发光层中相遇复合时形成激子, 激子以辐射方式被激活便可观察到发光<sup>[5-6]</sup>。对于OLEDs器件, 电子、空穴载流子的注入水平和数目平衡与器件性能密切相关。为了提高载流子的平衡和复合几率以获得高效率发光器

件, 有机功能材料特别是发光材料的选择与优化至关重要, 要求材料具有成膜性能好、热稳定性高及高荧光效率等特点<sup>[7-8]</sup>。在OLED所用绿色发光材料中, Alq<sub>3</sub>材料受到普遍应用。但是, 近年来为了寻找新型的具有优良性能的绿色材料, Silole类化合物逐渐引起人们关注<sup>[9-10]</sup>。本文以新型Silole族配合物2,2,3,3-tetraphenyl-4,4-bisthienylsilole(TPBTSi)为发光材料, 以N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine(NPB)为空穴传输层, tri-(8-hydroxyquinoline)-aluminum(Alq<sub>3</sub>)为电子传输层, 采用真空热蒸发法制备得到了电致发光器件, 表征了器件的光电性能, 并通过器件的能级结构对器件的发光机理进行了讨论。

收稿日期: 2006-12-31; 修回日期: 2007-03-11

基金项目: 部级预研基金

作者简介: 于军胜(1970-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事有机光电子器件及技术方面的研究。

### 1 实验

实验选用方阻为15 Ω/□的氧化铟锡(ITO)导电玻璃基片(深圳南玻公司)为器件阳极,依次使用洗涤剂、乙醇、去离子水超声清洗基片各10 min后,用大量去离子水冲洗干净,用干燥氮气吹干。最后将洁净基片放入OLED-V型有机多功能成膜设备的预处理室中采用氧等离子体处理10 min,以进一步清除表面污渍,提高ITO表面的氧含量,达到增加功函数的目的,然后依次蒸镀有机材料和金属电极。其中,蒸镀有机材料和金属材料的真空度分别为 $3.1 \times 10^{-4}$  Pa和 $2.1 \times 10^{-3}$  Pa,速率分别为0.2~0.5 nm/s和1~2 nm/s。所用有机材料NPB、Alq<sub>3</sub>均购于Aldrich公司,材料分子式如图1所示。器件结构如下:ITO/NPB(20 nm)/TPBTSi(20 nm)/Alq<sub>3</sub>(x)/Mg:Ag,(器件A: x=0 nm, 器件B: x=10 nm)。

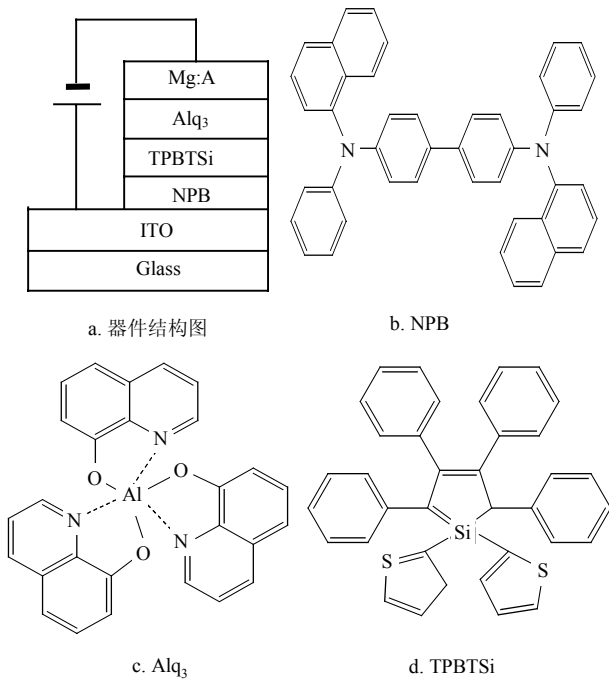


图1 器件结构和材料的分子结构式

在大气室温环境下,对以上未封装器件采用OPT-2000型光谱光度计测试了器件电致发光光谱(EL)特性;采用KEITHLEY-4200半导体特性测试仪及ST-86LA亮度计测试了其电流密度-电压(J-V),亮度-电压(L-V)特性。

### 2 结果与讨论

图2给出了双层和三层器件的电流密度-电压曲线和亮度-电压曲线。从图中可以看出,相同电压下,双层器件的亮度很低,最大亮度仅为262 cd/m<sup>2</sup>,此时的电流密度为134 mA/cm<sup>2</sup>;而三层器件的亮度远

远高于双层器件,其最高亮度可以达到7 032 cd/m<sup>2</sup>,此时电流密度为507 mA/cm<sup>2</sup>。从电流密度-电压特性曲线中可以发现,器件A在电压为12 V左右时,电流急剧增大,引起这一现象的原因是由于该器件中的空穴和电子载流子数不平衡,空穴数目远大于电子数目,载流子的复合机率降低,从而有大量的热电流存在。由此可知,TPBTSi的载流子传输能力不好,需通过引入成膜性好的电子传输材料来提高器件的载流子平衡性。另外可见,加入电子传输材料Alq<sub>3</sub>的器件B的电流密度变化比较缓慢,说明加入电子传输层Alq<sub>3</sub>的效果是非常显著的,电子从阴极经过Alq<sub>3</sub>层很好地传输到发光层,空穴从阳极穿过NPB/TPBTSi的势垒也进入发光层中,从而使载流子的数量更趋于平衡,器件的效率也有了明显提高,器件的最大流明效率可达到0.79 lm/W。

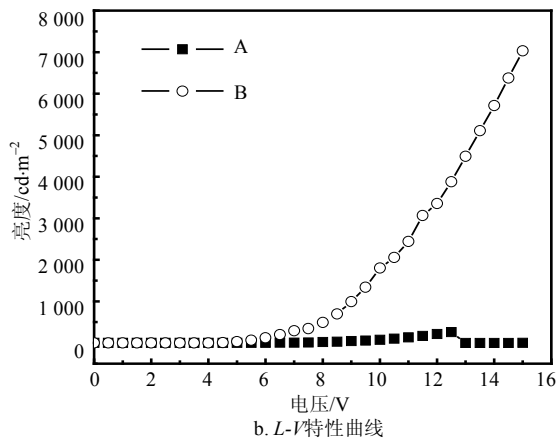
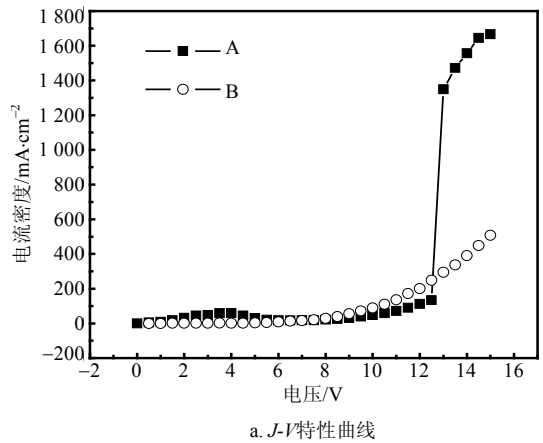


图2 器件的J-V特性曲线和 L-V特性曲线

两种器件的电致发光(EL)光谱如图3所示。由图中可以看出,两器件的EL谱峰位于相同波长位置,均位于516 nm处,与TPBTSi的荧光光谱对比,此为TPBTSi的特征光谱。可见以上两种器件结构中,空穴和电子的复合区域位于器件的相同发光层,由图4的能级结构图可以对以上现象加以解释。

在双层器件结构中, NPB起空穴传输层的作用, 而TPBTSi同时兼作发光层和电子传输层, 器件的发光为绿色, 是TPBTSi的特征光谱。这说明载流子复合区域完全位于TPBTSi层, 电子从阴极注入发光层中, 同时, 从阳极注入的一部分空穴克服界面处的高空穴势垒(1.0 eV)并受到空间电子电荷的库仑静电作用力而注入到发光层, 同发光层内累积的电子复合形成发光激子, 然后通过辐射衰减发出TPBTSi的特征光谱。

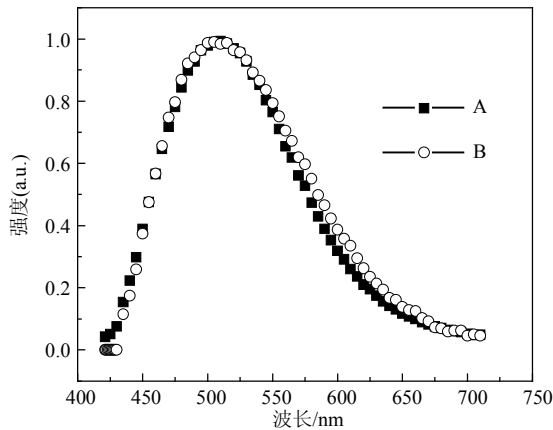


图3 器件的EL光谱图

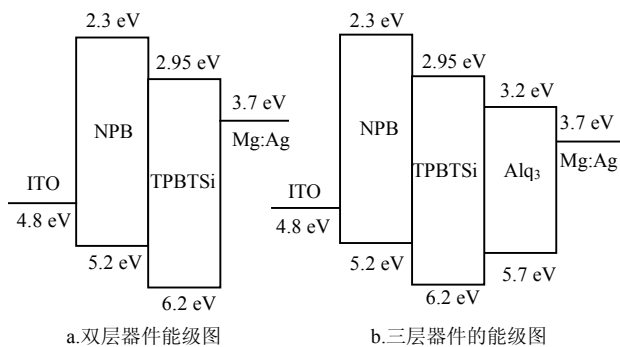


图4 器件的能级结构图

在三层器件中, 器件的发光仍为绿色的TPBTSi的特征光谱, 说明载流子复合位置同样位于该有机层中。导致此现象的原因是, 一方面, 大部分空穴被TPBTSi的高电离电势所阻挡而不能进入到Alq<sub>3</sub>层, 所以Alq<sub>3</sub>没有参与发光, 只起到电子传输的作用; 另一方面, 从阴极注入的电子可以比较容易地越过TPBTSi/Alq<sub>3</sub>的低电子势垒(0.25 eV)而进入到TPBTSi层内, 由于TPBTSi本身的电子传输能力不好, 电子不能传输到NPB层, 所以NPB也没有参与发光, 只起到了空穴传输层的作用。由此可见, 电子和空穴都被束缚在TPBTSi层, 由于该材料本身的荧光效率较高, 基态TPBTSi分子的LUMO能级很容易接受电子, 而其HOMO能级很容易失去电子而使

得分子跃迁至激发态, 然后通过辐射衰减失去能量, 同时发出TPBTSi的特征光。

### 3 结论

本文利用新型绿色发光材料TPBTSi作发光层, 通过加入有机材料Alq<sub>3</sub>作电子传输层, 得到结构为ITO/NPB/TPBTSi/Alq<sub>3</sub>/Mg:Ag的三层器件, 该器件的最大亮度为7 032 cd/m<sup>2</sup>, CIE坐标为(0.275, 0.456 8), 最大流明效率可达0.79 lm/W。通过与TPBTSi双层器件的对比可知, TPBTSi是一种发光性能较高的发光材料, 但其电子传输性能不很强。可以通过加入电子传输层, 并通过调节各有机功能层的厚度等器件工艺上的优化, 得到性能进一步提高的发光器件。

### 参考文献

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A, CHEN C H. Electroluminescence of doped organic thin films[J]. *J Appl Phys*, 1987, 51: 913-915.
- [2] YU J, CHEN Z, SONE M, et al. Red light-emitting organic Electroluminescent devices with bisanil dye as emitter[J]. *Jpn J Appl Phys(A)*, 2001, 40: 3201-3205.
- [3] ADACHI C, TSUTSUI T, SAITO S, et al. Electroluminescence in organic films with three layer structure[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1988, 27: L269-L271.
- [4] VANSLYKE S A, CHEN C H, TANG C W. Organic electroluminescence devices with improved stability[J]. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 2160-2162.
- [5] WANG J, YU J S, LIN H, et al. High efficiency organic light-emitting diodes with yellow phosphorescent emission based on a novel iridium complex[J]. *Semicond Sci Technol*, 2007, 22: 25-28.
- [6] YU J S, CHEN Z, SAKURATANI Y, et al. Novel blue light emitting diode using tris(2,3-methyl-8-hydroxyquinoline) aluminum(III) as emitter[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38: 6762-6763.
- [7] HUNG L S, CHEN C H. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices[J]. *Mater Sci Eng*, 2002, 39: 143-222.
- [8] CUSUMANO P, BUTTITTA F, CRISTOFALO A D, et al. Effect of driving method on the degradation of organic light emitting diodes[J]. *Synth Met*, 2003, 139: 657-661.
- [9] MURATA H, ZAKYA H K, UCHIDA M. Efficient organic light-emitting diodes with undoped active layers based on silole derivatives[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 189-191.
- [10] MARATA H, MALLIARAS G G, KAFABI Z H, et al. Non-dispersive and air-stable electron transport in an amorphous organic semiconductor[J]. *Che Phys Lett*, 2001, 339: 161-166.