



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109360898 A

(43)申请公布日 2019.02.19

(21)申请号 201811181657.7

(22)申请日 2018.10.11

(71)申请人 南京邮电大学

地址 210023 江苏省南京市仙林区文苑路9
号南京邮电大学信息材料与纳米技术
研究院

(72)发明人 夏瑞东 海港 张琪 孙汇智
郭祥儒

(74)专利代理机构 南京正联知识产权代理有限
公司 32243

代理人 王素琴

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

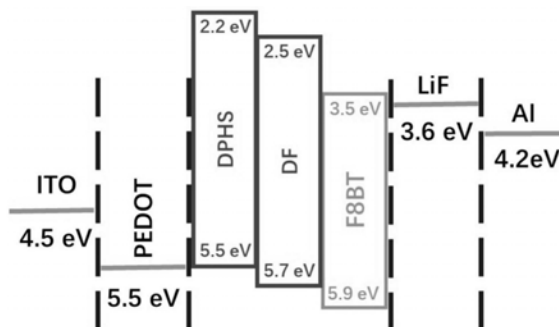
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种同步优化有机聚合物激光性质和电致
发光器件载流子注入的方法

(57)摘要

本发明公开一种同步优化有机聚合物激光性质和电致发光器件载流子注入的方法,通过在有机激光器件和有机发光器件中均设置一层有机活性层来实现,所述有机活性层为二元共混有机层,所用的二元共混材料是将聚合物材料F8BT以1-40wt%的比例加入给体有机物材料中配制而成,通过在有机给体材料中加入不同官能团,改善了体系的溶解性,环境稳定性,并有效地调控体系能级结构,改善器件载流子注入,有机发光器件的电流效率受到主体的能级的变化而变化;在不改变受体激光发光峰位的前提下,在共混体系中实现了与受体材料本身相比自发辐射放大阈值降低,激光性能改善,LED器件发光效率提高,对今后电泵浦有机激光器的开发应用有重要指导作用。



1. 一种同步优化有机聚合物激光性质和电致发光器件载流子注入的方法,其特征在于,是通过在有机激光器件和有机发光器件中均设置一层有机活性层来实现的,所述有机活性层为二元共混有机层,所用的二元共混材料是将聚合物材料F8BT以1-40wt%的比例加入给体有机物材料中配制而成。

2. 如权利要求1所述的一种同步优化有机聚合物激光性质和电致发光器件载流子注入的方法,其特征在于,所述给体有机物材料为可以溶液加工成膜的小分子、寡聚物或聚合物材料。

3. 如权利要求2所述的一种同步优化有机聚合物激光性质和电致发光器件载流子注入的方法,其特征在于,所述有机激光器件依次由衬底和有机活性层组成,有机激光器件中有有机活性层厚度为120~250nm且是以旋涂的方式涂覆在衬底上,旋涂结束在温度为60℃的热台上退火10min。

4. 如权利要求2所述的一种同步优化有机聚合物激光性质和电致发光器件载流子注入的方法,其特征在于,所述有机发光器件依次由透明衬底、阳极、空穴传输层、有机活性层、修饰层和阴极构成,所述有机活性层厚度为70~90nm且是以旋涂的方式涂覆在空穴传输层上,旋涂结束在温度为60℃的热台上退火10min。

5. 如权利要求4所述的一种同步优化有机聚合物激光性质和电致发光器件载流子注入的方法,其特征在于,所述有机发光器件中的透明衬底材料包括玻璃和柔性塑料。

6. 如权利要求4所述的一种同步优化有机聚合物激光性质和电致发光器件载流子注入的方法,其特征在于,所述阳极位于透明衬底的内侧表面,阳极材料包括ITO、FTO和AZO。

7. 如权利要求4所述的一种同步优化有机聚合物激光性质和电致发光器件载流子注入的方法,其特征在于,所述空穴传输层材料为具有较高空穴迁移率的材料,可以是有机材料和/或无机材料,有机材料包括PEDOT:PSS和PTAA中的一种或多种,无机材料包括氧化镍、氧化铜和氧化亚铜,空穴传输层厚度为30~60nm。

8. 如权利要求4所述的一种同步优化有机聚合物激光性质和电致发光器件载流子注入的方法,其特征在于,所述修饰层厚度为0.8~1nm,修饰层材料包括LiF、CsF和Mo₂O₃。

9. 如权利要求4所述的一种同步优化有机聚合物激光性质和电致发光器件载流子注入的方法,其特征在于,所述阴极为具有较高功函数的材料,包括金属材料金、银、铜、铝以及导电碳材料。

一种同步优化有机聚合物激光性质和电致发光器件载流子注入的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机激光与有机发光领域,尤其涉及一种通过掺杂不同主体的有机物来控制共混体有机激光性能和电致发光器件载流子注入,从而使器件电致发光性能变化的方法。

背景技术

[0002] 有机聚合物因为具有溶液可加工性,高光致发光量子效率,大的受激发射截面和化学可调发射波长,在过去的二十年中作为激光增益介质受到持续关注。其中,有机激光器由于其材料丰富、低成本、柔性、可溶液加工等优点,是有机光电子领域的核心器件,在柔性可穿戴设备、智能互连、生物医疗等领域具有广阔的应用前景,并引起国内外科学家及产业界的极大关注。然而,绝大多数有机激光器只能在光泵浦下工作,如何实现电泵浦有机激光器成为有机光电领域的重大挑战。

[0003] 电泵浦有机激光需要将阴极和阳极集成到有机发光二极管(OLED)或有机场效应晶体管中的激光腔中以实现电荷的注入。有效且平衡的载流子注入又需要有机活性层的能级与阴极和阳极的费米能级相匹配。人们通过改变材料的化学结构的方法实现对材料的能级的调控,但是改变化学结构会影响材料本身的放大自发辐射的峰值和阈值,为了实现既可降低材料阈值的同时也可以调控有机材料的能级,改进电致发光器件载流子注入的设想,采用将聚合物发光材料掺入另一种有机物的方法实现对有机激光器件的性能改善,同时通过对给体材料的选择和能级调控,实现高效电致发光,对今后的电泵浦有机激光器有着重大的作用。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于解决现有技术中的不足,通过将有机聚合物激光材料掺入不同主体的有机物给体的手段,来调控共混体的能量传递,使得共混体的自发放大辐射阈值降低,但是峰值不变,并通过调控共混体中给体的能级的变化,使有机活性层的能级与器件的阴极或阳极的功函数更加匹配,有利于提高载流子的传输效率和激子的复合效率,从而改善器件性能,对电泵浦激光器的进一步开发应用起到重要指导作用。

[0005] 本发明的技术方案为:本发明公开一种同步优化有机聚合物激光性质和电致发光器件载流子注入的方法,通过在有机激光器件和有机发光器件中均设置一层有机活性层来实现,所述有机活性层为二元共混有机层,该二元共混材料是将聚合物材料F8BT以1-40wt%的比例加入给体有机物材料中配制而成。

[0006] 进一步地,所述给体有机物材料为可以溶液加工成膜的小分子、寡聚物或聚合物材料。

[0007] 进一步地,所述有机激光器件依次由衬底和有机活性层组成,有机激光器件中所述有机活性层厚度为120~250nm且是以旋涂的方式涂覆在衬底上,旋涂结束在温度为60℃

的热台上退火10min。

[0008] 进一步地,所述有机发光器件依次由透明衬底、阳极、空穴传输层、有机活性层、修饰层和阴极构成,首先在透明衬底和阳极上采用空穴传输材料制备致密膜,形成空穴传输层,接着在空穴传输层表面旋涂具有不同寡聚物的二元共混材料,形成有机活性层,之后在有机活性层表面蒸镀修饰材料制备致密膜,形成修饰层,最后在修饰层表面蒸镀阴极,在有机发光器件中所述有机活性层的作用是发射光,厚度为70~90nm,且是以旋涂的方式涂覆在空穴传输层上,旋涂结束在温度为60℃的热台上退火10min。

[0009] 进一步地,所述有机激光器件中的衬底和有机发光器件中的透明衬底材料包括但不限于玻璃、柔性塑料等透明材料。

[0010] 进一步地,所述阳极位于透明衬底的内侧表面上,阳极材料可以是铟锡氧化物(ITO, Indium Tin Oxides)、氟锡氧化物(FTO, Fluorine doped Tin Oxides)、铝锌氧化物(AZO, Aluminium doped Zinc Oxides)等常用的透明电极材料,常采用ITO导电玻璃或FTO导电玻璃作为透明衬底和阳极。

[0011] 进一步地,空穴传输层材料为具有较高空穴迁移率的材料,可以是有机材料和/或无机材料,有机材料包括PEDOT:PSS、PTAA中的一种或多种;无机材料如氧化镍、氧化铜和氧化亚铜等;空穴传输层作用主要是将空穴载流子传输至有机活性层,厚度通常为30~60nm。

[0012] 进一步地,所述修饰层作用主要是改善电极与电子传输层间的欧姆接触,同时防止电极与有机活性层直接接触,控制载流子的传输,厚度通常为0.8~1nm,修饰层常见的材料为LiF、CsF和MoO₃等。

[0013] 进一步地,所述阴极为具有较高功函数的材料,如金、银、铜、铝等金属以及导电碳材料。

[0014] 本发明的有益效果是:

[0015] 本发明公开一种同步优化有机聚合物激光性质和电致发光器件载流子注入的方法,利用二元给受体共混体系,通过在有机给体材料中加入不同官能团,改善了体系的溶解性,环境稳定性,并有效地调控体系能级结构,改善器件载流子注入,有机发光器件的电流效率受到主体的能级的变化而变化;同时在不改变受体激光发光峰位的前提下,在共混体系中实现了与受体材料本身相比,自发辐射放大阈值降低,激光性能改善,LED器件发光效率提高。

附图说明

[0016] 图1是以特定官能团取代方法制备的、具有不同能级的三种寡聚物给体DPHS、DF、DCF3的化学结构;

[0017] 图2是有机发光器件结构图;

[0018] 图3是有机发光器件的能级结构图;

[0019] 图4是寡聚物(DF)给体、F8BT受体、以及F8BT以10wt%、20wt%、40wt%的比例加入给体DF后共混体的(a)吸收图,(b)发射图;

[0020] 图5为F8BT以40wt%的比例分别加入三种寡聚物DPHS、DF、DCF3中获得的二元共混激光器件的(a)自发辐射放大图,(b)阈值图;

[0021] 图6为F8BT以40wt%比例分别加入寡聚物DPHS、DF中制备的有机发光器件(LED)的

(a) 电流密度-电压-亮度图, (b) 电流效率图。

具体实施方式

[0022] 以下实施例进一步说明本发明的内容, 但不应理解为对本发明的限制。在不背离本发明实质的情况下, 对本发明方法、步骤或条件所作的修改和替换, 均属于本发明的范围。

[0023] 本发明通过以特定官能团取代方法制备的三种寡聚物为给体的实施例详细描述本发明的器件及其制备方法, 三种寡聚物的结构式如附图1, 名称分别为DPHS:

[0024] 9-octyl-3,6-bis(2,7,9-triphenyl-9H-fluoren-9-yl)-9H-carbazole;

[0025] DF:

[0026] 3,6-bis(2,7-bis(3,5-difluorophenyl)-9-phenyl-9H-fluoren-9-yl)-9-octyl-9H-carbazole; DCF₃:

[0027] 3,6-bis(2,7-bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-9-phenyl-9H-fluoren-9-yl)-9-octyl-9H-carbazole。

[0028] 实施例1: F8BT受体与寡聚物给体共混制备有机激光器件

[0029] 1) 共混溶液的配制: 将寡聚物材料DPHS、DF、DCF₃分别溶解在甲苯溶液中, 浓度为20mg/mL, 常温下磁力搅拌4~6小时, 将聚合物材料F8BT溶解在甲苯溶液中, 浓度为30mg/mL, 常温下磁力搅拌4~6小时, 分别把溶解好的聚合物材料F8BT按照10%、20%、40%的比例与寡聚物进行共混, 在常温下磁力搅拌1小时使其分散均匀;

[0030] 2) 衬底的清洗: 将石英片放置在基片架上并放置在烧杯中, 加入洗涤粉并在80℃热台上进行加热, 使洗涤粉充分溶解, 用去离子水、丙酮、乙醇依次超声清洗20min后, 放置于80℃的烘箱中进行烘干;

[0031] 3) 有机层的制备: 在干燥的石英片表面旋涂溶解好的共混溶液, 旋涂结束后在温度为60℃的热台上退火10min, 形成厚度为120~250nm的有机层。

[0032] 对制备的有机激光器件的光吸收和发射进行测量, 结果如附图4: 从光吸收谱图4(a)中可以看出随着在主体DF中加入不同比例的F8BT受体, 共混体的吸收峰强度会发生变化, 随着F8BT含量的增加, F8BT的吸收峰逐渐增强, 但是吸收峰的位置不会变化;

[0033] 从光发射谱图4(b)可以看出F8BT在加入寡聚物给体后, 发射峰的位置与F8BT发射峰相比, 基本没有变化。

[0034] 附图5显示了有机激光材料在光泵浦条件下获得的自发辐射放大(ASE)图谱及谱线宽度(FWHM)随泵浦能量增加迅速变窄的过程。可以定义线宽窄化到原始谱线半宽度一半时对应的泵浦能量为材料的ASE阈值。从图中可以看出40%比例的F8BT分别加入到三种不同能级结构的寡聚物得到的三个共混体, 其有机激光器件的ASE峰的位置和F8BT自身的ASE峰位相比都没有发生变化, 而三个共混体系的ASE阈值较F8BT本身的阈值均有明显变小。

[0035] 实施例2: F8BT受体与寡聚物给体共混制备机电致发光器件

[0036] 1) 共混溶液的配制: 将寡聚物材料DPHS、DF、DCF₃分别溶解在甲苯溶液中, 浓度为20mg/mL, 常温下磁力搅拌4~6小时, 将聚合物材料F8BT溶解在甲苯溶液中, 浓度为15mg/mL, 常温下磁力搅拌4~6小时, 分别把溶解好的聚合物材料F8BT按照10%、20%、40%的比例与寡聚物进行共混, 在常温下磁力搅拌1小时使其分散均匀;

[0037] 2) 衬底的清洗:将铟锡氧化物导电玻璃放置在基片架上并放置在烧杯中,加入洗涤剂并在80℃热台上进行加热,使洗涤剂充分溶解,用去离子水、丙酮、乙醇依次超声清洗20min后,放置于80℃的烘箱中进行烘干;将上述干燥的导电玻璃用紫外线-臭氧等离子体处理4min;

[0038] 3) 空穴传输层的制备:在导电基底表面旋涂空穴传输材料PEDOT:PSS,旋涂结束后放置在热台上120℃退火20min后获得30nm厚的PEDOT:PSS层,然后转移至惰性气体手套箱进行有机活性层的制备;

[0039] 4) 有机活性层的制备:把充分溶解好的共混溶液在惰性气体手套箱中旋涂在PEDOT:PSS层上,并在温度为60℃的热台上退火10min,形成70~90nm厚的有机活性层;

[0040] 5) 修饰层和金属电极的制备:将上述基底转移到真空腔室,在高真空条件下(4×10^{-4} Pa)热蒸发沉积0.8nm厚的LiF和150nm厚的铝电极,由掩模版定义的有效面积为 0.1cm^2 。

[0041] 有机发光器件的测试过程:将制备好的有机电致发光器件放置在惰性气体手套箱中(氧气和水含量均小于1PPm),在有机电致发光器件的阴极和阳极加上电压和电流,测量器件的电流随电压的变化和电致发光效率,得到附图6的实验数据,从图中可以看出F8BT受体加入寡聚物给体后得到的混合体器件性能会受寡聚物给体材料的能级的变化而变化,但是都会比只含有F8BT的电致发光器件效率要高。由于给体DPHS的能级与PEDOT:PSS和ITO的较DF或F8BT更为接近,所以器件效率也最高。

[0042] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征及优点。但是以上所述仅为本发明的具体实施例,本发明的技术特征并不局限于此,任何本领域的技术人员在不脱离本发明的技术方案下得出的其他实施方式均应涵盖在本发明的专利范围之内。

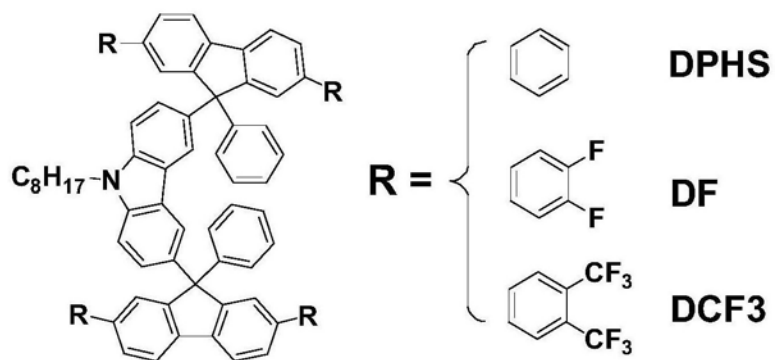


图1

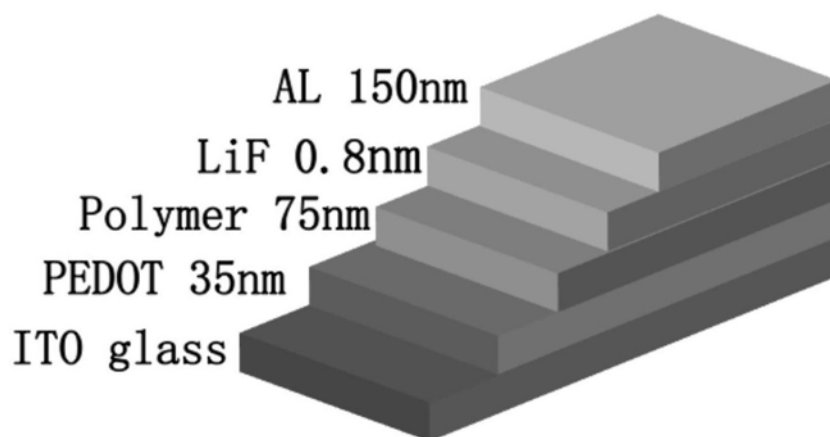


图2

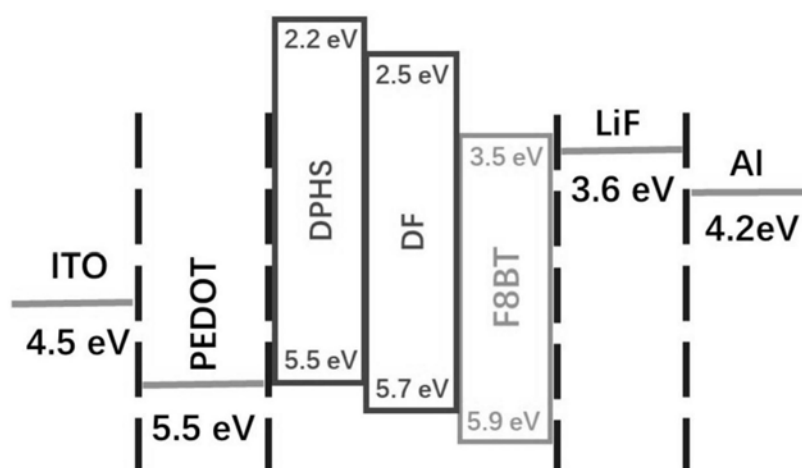


图3

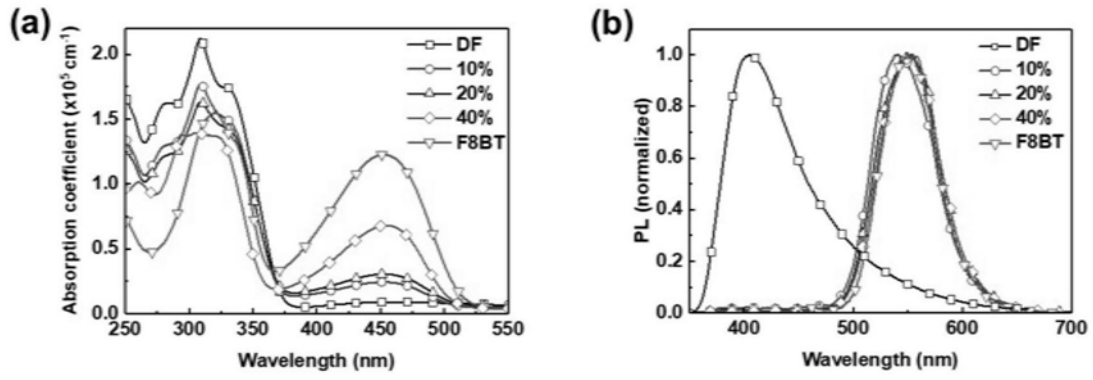


图4

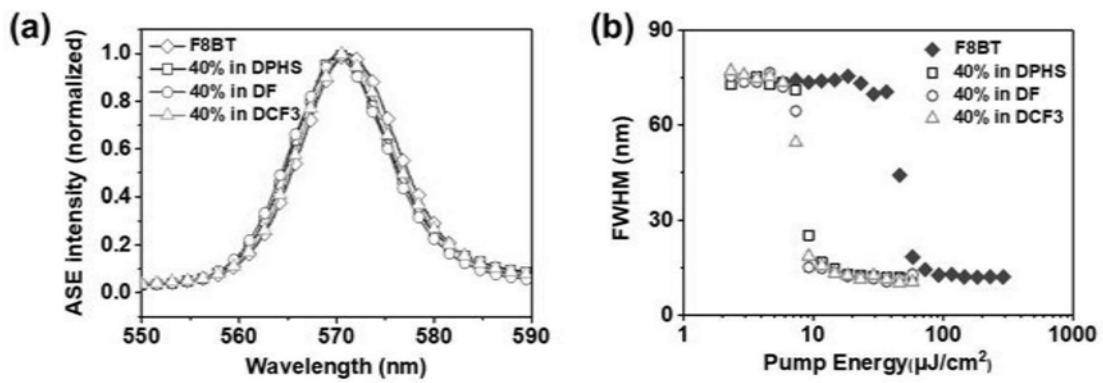


图5

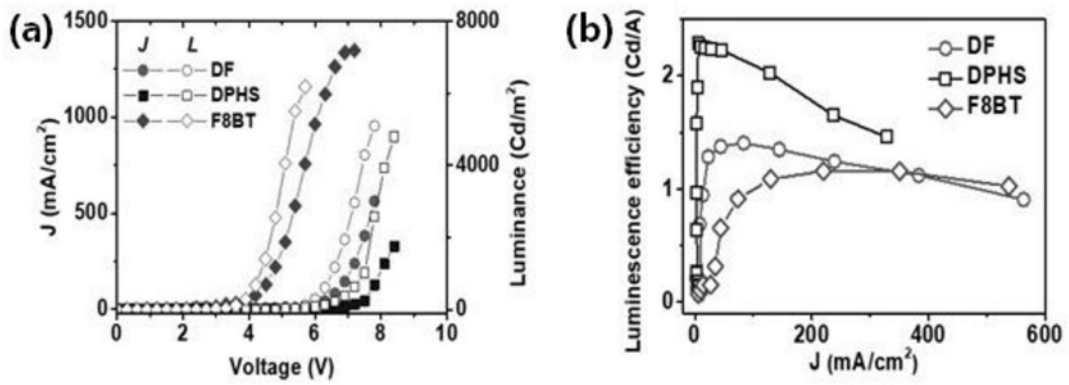


图6

专利名称(译)	一种同步优化有机聚合物激光性质和电致发光器件载流子注入的方法		
公开(公告)号	CN109360898A	公开(公告)日	2019-02-19
申请号	CN201811181657.7	申请日	2018-10-11
[标]申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
当前申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
[标]发明人	夏瑞东 海港 张琪 孙汇智 郭祥儒		
发明人	夏瑞东 海港 张琪 孙汇智 郭祥儒		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0036 H01L51/5024		
代理人(译)	王素琴		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开一种同步优化有机聚合物激光性质和电致发光器件载流子注入的方法，通过在有机激光器件和有机发光器件中均设置一层有机活性层来实现，所述有机活性层为二元共混有机层，所用的二元共混材料是将聚合物材料F8BT以1-40wt%的比例加入给体有机物材料中配制而成，通过在有机给体材料中加入不同官能团，改善了体系的溶解性，环境稳定性，并有效地调控体系能级结构，改善器件载流子注入，有机发光器件的电流效率受到主体的能级的变化而变化；在不改变受体激光发光峰位的前提下，在共混体系中实现了与受体材料本身相比自发辐射放大阈值降低，激光性能改善，LED器件发光效率提高，对今后电泵浦有机激光器的开发应用有重要指导作用。

