

文章编号: 0253-2239(2001)01-0079-04

红色有机发光二极管*

赵伟明 张步新 朱文清 蒋雪茵 张志林 许少鸿

(上海大学材料科学与工程学院电子信息材料系, 上海 201800)

摘要: 制备了以芳香族二胺类衍生物 TPD 为空穴传输层, 8-羟基喹啉铝 Alq₃ 掺杂红光染料 DCJT_B 作为发光层, LiF/Al 为复合电极的红色发光二极管。研究了不同掺杂质量分数对器件发光光谱、亮度电流电压特性的影响。发现由于 DCJT_B 的自极化作用, 发光峰值位置有 30 nm 的移动。当掺杂质量分数为 0.2% 和 3% 时, 器件的最高亮度分别为 17400 cd/m² 和 2900 cd/m², 20 mA/cm² 时其亮度又分别为 1080 cd/m² 和 150 cd/m², 量子效率分别为 2% 和 0.5%。

关键词: 红色发光; 有机薄膜; 发光二极管

中图分类号: TN873⁺.3 文献标识码: A

1 引 言

有机发光二极管(OLEDs)具有发光效率高、色彩丰富、器件结构简单、驱动电压低等优点,在平板显示、背光源领域有着巨大的应用潜力,因而人们进行了广泛的研究^[1~3]。为了实现有机发光二极管的全色显示,对红色发光进行研究是非常必要的。从目前的研究来看,实现红色发光的途径有两条:1) 掺杂能发红光的染料^[4,5]。利用能有效地进行能量传递的染料掺杂,通过在靠近空穴传输层和发光层的界面附近形成的激子被染料中心俘获来实现发光。2) 用稀土离子配合物作基质或激活剂^[6,7]。稀土离子配合物的发射光谱很窄,但性能不太稳定,成膜性较差,不能用于真空蒸镀,只能掺入聚合物中使用,并且发光效率不高。

能够很好地发红光的染料不象其他染料那么多,并且对于小分子的有机器件来说,有机膜是在真空下加热蒸镀的,要求红色染料要有一定的挥发性,这样,许多离子型的染料都不太有用,在红光器件中,最先使用的染料是激光染料 DCM1 和 DCM2,但是它们的发光偏黄。近来,为了提高发光效率,O'Brien 和 Baldo 等人^[8]使用能有效地从三重态发光重金属的染料,在发光亮度为 100 cd/m² 时,器件的外量子效率达到 1.3%。1998 年,Chen 和 Tang 等在 DCM 的基础上,合成了高效的红光染料

(DCJT_B),其发射峰在 620 nm 左右。

我们采用 DCJT_B 作红光染料,用芳香族二胺类衍生物 TPD 作为空穴传输层,DCJT_B 掺杂 8-羟基喹啉铝 Alq₃ 作为发光层,采用电子注入更为有效的氟化锂 LiF 和金属 Al^[9]作复合电极,得到了高效率的红色发光。同时,研究了不同掺杂浓度对器件发光光谱、亮度电流电压特性的影响。

2 实 验

有机发光二极管的器件结构如图 1 所示。芳香族二胺类衍生物 TPD 作为空穴传输层,掺杂红光染料 DCJT_B 的 8-羟基喹啉铝 Alq₃ 作为发光层,其分子结构也示于图 1 中。所有的有机材料在使用前都经过多次纯化。氧化铟锡透明电极 ITO 的方块电阻为 50 Ω,沉积有机膜前,ITO 导电玻璃经过有机溶剂超声和臭氧辐照的充分清洗。所有薄膜均采用电阻加热蒸发,沉积时的真空度为 10⁻⁴ Pa,沉积速度控制在 0.2~0.4 nm/s。发光层采用双源蒸发的方法制备,Alq₃ 和 DCJT_B 的蒸发速率可以独立控制,掺杂质量分数范围从 0.2% 到 3%。TPD 和 Alq₃ 的厚度为 60 nm。阴极采用 LiF 和 Al 的复合电极, LiF 和 Al 的厚度分别为 0.5 nm~2 nm 和 150 nm。器件的发光面积为 5 mm×5 mm。

有机薄膜的光致发光和电致发光光谱用日立 M-850 荧光分光光度计上测量。电致发光亮度由 SL-810 型亮度计测量。器件由 YJ82/2 型直流稳压源驱动。所有的测试均在大气下进行。

* 国家自然科学基金重大项目(59790050)及上海市教委资助课题。

收稿日期: 1999-06-28; 收到修改稿日期: 1999-10-28

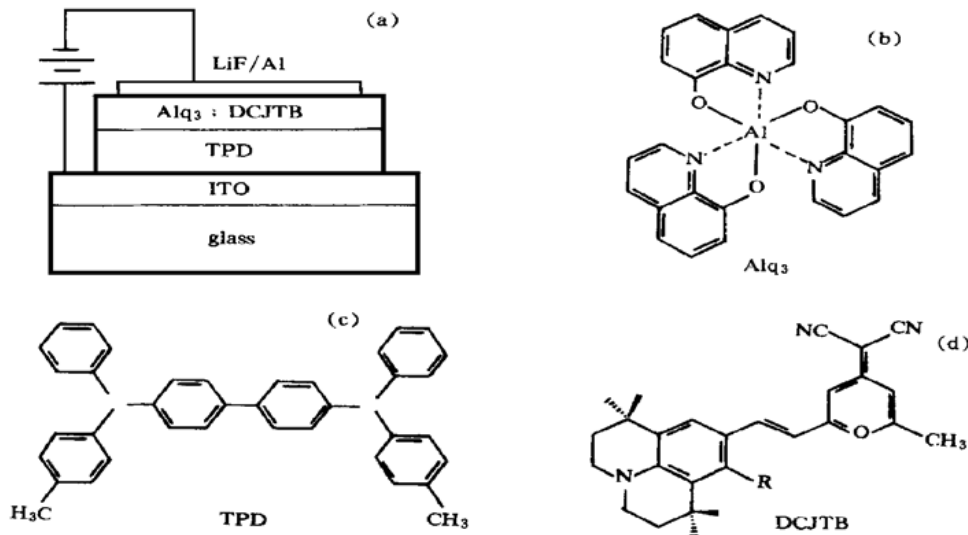


Fig. 1 Organic EL configuration and molecular structures

3 结果与讨论

3.1 有机薄膜的光致发光光谱

纯 DCJTb 薄膜几乎不发光, 很难得到其光致发光的光谱。图 2 所示的为 Alq₃ 和掺杂染料的 Alq₃:DCJTb 薄膜的激发光谱和发射光谱。Alq₃ 的发射峰在 520 nm; Alq₃:DCJTb 的发射主要在 610 nm, 从图上还可以看到 520 nm 处有一个小峰, 对应着 Alq₃ 的发射。由于 DCJTb 染料的掺入, 该峰已明显减弱, 这说明从 Alq₃ 到 DCJTb 的能量转移是很有效的, 对 Alq₃ 来说, DCJTb 是一个很好的能量受体。从 Alq₃ 和 Alq₃:DCJTb 薄膜的激发谱来看, 二者是相同的, 这也说明 DCJTb 的红光发射来自于 Alq₃ 基质的能量传递。

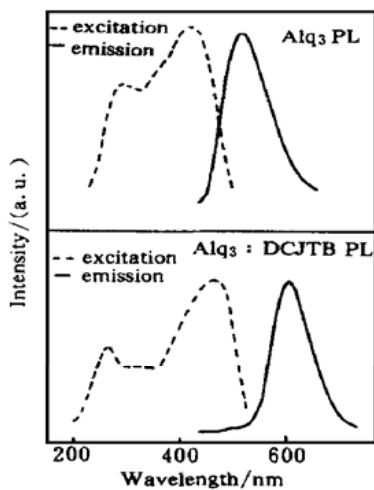


Fig. 2 Photoluminescence spectrum of Alq₃ and Alq₃:DCJTb thin films

3.2 掺杂质量分数对发光性能的影响

器件的发射光谱受 Alq₃ 中红光染料掺杂质量分数的影响比较大。图 3 为发光器件掺杂不同质量

分数的发光光谱, 其掺杂质量分数分别为 0.2%、0.75%、0.9%、2% 和 3%。光谱中的 520 nm 绿色发射来自于 Alq₃, 而 600 nm 附近的红色发射则对应 DCJTb, 从图中可以看出, 当 DCJTb 的掺杂质量分数从 0.2% 增大到 3% 时, 对应 Alq₃ 的绿色发光下降很快, 同时, 发光光谱的峰值位置向长波方向移动了 30 nm 左右。这种红移效应的产生, 主要来自于染料分子的自极化作用。随着染料在非极性 Alq₃ 中浓度的增加, DCJTb 分子间的距离减小, 分子间的相互作用增强, 从而导致发射光谱的红移。同时, 可以看出光谱的形状(半宽度、红色和绿色的强度比)不随电压的升高而发生变化, 可以推知, DCJTb 的发光来自于 Alq₃ 的能量传递, 而不是载流子在染料中的直接复合。

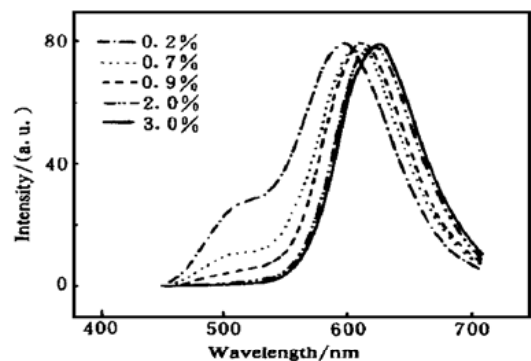


Fig. 3 Normalized electroluminescence spectrum of OLEDs with different DCJTb concentration

根据无辐射共振能量传递理论^[5], 能量施主 Alq₃ 向能量受主 DCJTb 的能量传递速率为 $K = (R_0/R)^6(1/\tau)$, 其中 R 是 Alq₃ 和 DCJTb 之间的距离, R_0 称为临界距离, τ 为 Alq₃ 的自发辐射寿命。当 DCJTb 的浓度增加时, Alq₃ 分子和 DCJTb 分子

之间的距离 R 减小, 能量传递速率 K 随 R 的减少而以 10^6 的速率增加, 从而导致 Alq3 的绿色发射迅速减弱。

3.3 器件的亮度、电流和电压特性

图 4 给出了一系列不同质量分数下器件的亮度 B 、电流密度 J 和电压 V 的关系。从图中可以看出, 不同掺杂质量分数的器件的 $J-V$ 曲线很接近, 随电压的增加, 电流密度迅速增大, 表现出良好的整流特性; 而 $B-V$ 曲线相差较大, 随质量分数增加, 发光亮度下降, 这一方面源于浓度淬灭, 因为掺杂质量分数的增加, 分子间距离减小, 提供了更多无辐射的通道, 导致了辐射跃迁几率的下降; 另一方面, 由于浓度引起的红移, 人眼视觉函数下降。掺杂质量分数为 0.2% 和 3% 时, 器件的最高亮度分别为 17400 cd/m^2 和 2900 cd/m^2 , 此时电流密度分别为 290 mA/cm^2 和 480 mA/cm^2 。

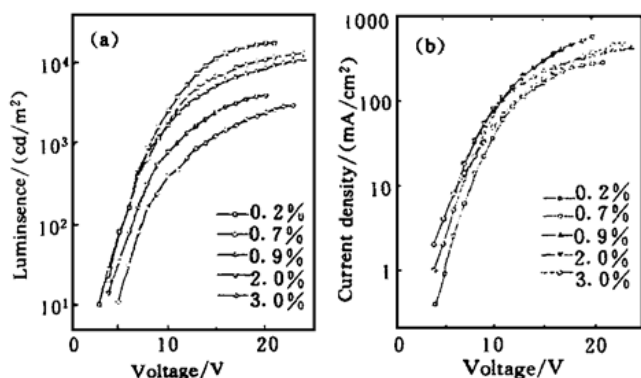


Fig. 4 $B-V$ (a) and $J-V$ (b) curves of OLEDs

表 1 列出了器件在电流密度为 20 mA/cm^2 条件下的发光亮度、量子效率、发光峰的位置和色坐标。表 2 给出了同样条件下通过对发光光谱计算得到的器件在 $600 \text{ nm} \sim 710 \text{ nm}$ 红光范围内的发光特性。虽然器件的掺杂浓度不同, 但启亮电压都比较低, 约 3 V 左右, 这主要是使用了低功函数的复合电极, 有效地提高了电子的注入^[9]。从表 1 中色坐标的变化看出, 通过控制掺杂质量分数, 可以得到从红橙色(0.2%)到红色(3%)的发射。

Table 1 Luminescence data of Alq3: DCJT B EL devices at 20 mA/cm^2

DCJT B in Alq3 / %	0.2	0.7	0.9	2.0	3.0
EL peak / nm	597	608	612	620	624
Luminescence / (cd/m^2)	1080	602	590	175	150
Voltage / V	5.5	6.2	6.5	6	6.5
Efficiency / %	2.08	1.38	1.49	0.553	0.515
CIE_x	0.5018	0.5573	0.5884	0.6287	0.6346
CIE_y	0.4595	0.4217	0.4023	0.3704	0.3645

表 2 中的数值是在工作电流密度为 20 mA/cm^2 时通过对发光光谱的计算得来的, 这相当于加了 610 nm 的红色截止滤色片的测试结果, 此时得到的是理想的红光(色坐标 $x = 0.673$, $y = 0.326$), 当掺杂质量分数为 0.9% 时, 器件的理想红光发射效率最高, 亮度为 245 cd/m^2 , 量子效率为 0.9%。换句话说, 掺杂质量分数为 0.9% 时, 器件发射光谱虽然呈红橙色, 但其中的红光效率已达到最大。

Table 2 Luminescence data of Alq3: DCJT B EL devices from 610 nm to 710 nm

DCJT B in Alq3 / %	0.2	0.7	0.9	2.0	3.0
Luminescence / (cd/m^2)	245	203	238	94	85
Efficiency / %	0.867	0.768	0.922	0.40	0.39
CIE_x	0.6697	0.6727	0.6738	0.6781	0.6802
CIE_y	0.3301	0.3266	0.3260	0.3217	0.3197

结论 通过在 Alq3 中掺杂红光染料 DCJT B, 能量从 Alq3 有效地传给 DCJT B, 得到了高效率的有机发光二极管。由于染料分子间接相互作用, 掺杂质量分数的多少对发光位置有较大的影响, 发光峰值有约 30 nm 的移动, 这种高效率的发光器件可以用作单色显示或全色显示。

参 考 文 献

- [1] Tang C W, VanSlyle S A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12): 913~ 915
- [2] Adachi C, Tsutsui T, Saito S *et al.*. Electroluminescence in organic films with three layer structure. *Japan J. Appl. Phys.*, 1988, **27**(2): L269~ L271
- [3] Vanslyke S A, Chen C H, Tang C W. Organic electroluminescent devices with improved stability. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(15): 2160~ 2162
- [4] Tang C W, VanSlyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin films. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**(9): 3610~ 3616
- [5] Bulovic V, Shoustikov A, Baldo M A *et al.*. Bright, saturated, red to yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **287**: 455~ 460
- [6] Nakayama T, Tsutsui T. Enhancement in 1-D optical resonator devices with organic films. *Synthetic Metals*, 1997, **91**(1~ 3): 57~ 59
- [7] Hong Ziruo, Li Wenlian, Lian Chunjun *et al.*. Electron-transport properties of rare earth chelates in organic electroluminescent devices. *Synthetic Metals*, 1997, **91**(1~ 3): 271~ 273
- [8] Baldo M A, O'Brien D F, You Y *et al.*. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, 1998, **395**(10): 151~ 154

[9] 赵伟明, 刘祖刚, 唐春玖 等. 用 LiF/Al 作阴极的高效率

有机发光器件. 光学学报, 1998, 17(10): 1223

Red Organic Electroluminescence Devices

Zhao Weiming Zhang Buxing Zhu Wenqing Jiang Xueyin Zhang Zhilin XU Shaohong
(School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800)
(Received 28 June 1999; revised 28 October 1999)

Abstract: The red organic light-emitting devices (OLED) are demonstrated with the electroluminescent layer consisting of aluminum tris (8-hydroxyquinoline) (Alq3) doped with the dye DCJT B, while the emission color depends on the concentration of DCJT B. A peak emission wavelength shift up to 30 nm due to strong polarization effects is found. A maximum luminance of 17400 cd/m² and 2900 cd/m² are measured for 0.2% and 3% in Alq3, respectively. A 20 mA/cm² luminance of 1080 cd/m² and 150 cd/m², and quantum efficiency of 2% and 0.4% are obtained.

Key words: red light emission; organic thin film; light emitting diode