

文章编号 : 0253-2239(2001)07-0882-04

两种不同结构的蓝色有机发光二极管*

朱文清 张步新 郑新友 蒋雪茵 张志林 许少鸿

(上海大学嘉定校区材料系, 上海 201800)

摘要: 制备了两种不同结构的蓝色发光器件。其中阻挡层结构的器件为 ITO/CuPc/NPB/TPBi/Alq/MgAg; 夹心型结构的器件为 ITO/CuPc/NPB/DPVBi/perylene/Alq/MgAg。两种器件的发射光谱分别为 NPB 和 perylene 的特征光谱, 最高亮度和最大效率分别为 3700 cd/cm²、6123 cd/cm² 和 0.781 m/W、0.831 m/W。然而, 两种器件稳定性差异较大。用能级结构图分析了两种器件的发光特性和稳定性差异的原因。

关键词: 蓝色发光; 阻挡层; 稳定性

中图分类号: TN312+.8 文献标识码: A

1 引 言

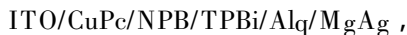
有机薄膜发光器件(OLEDs)作为新一代的平板显示器件, 具有广阔的应用前景, 已引起人们日益浓厚的兴趣并取得了较大进展。在红、绿、蓝三基色中, 蓝色材料的效率和亮度较低, 这影响到多色和彩色显示的实现。另外, 有机薄膜发光器件中, 利用颜色转换介质(CCM)技术^[1], 可把蓝光转换为红光和绿光, 从而实现多色和彩色显示, 所以蓝光在有机薄膜发光器件中具有特别重要的作用。同时, 与无机 GaN 蓝色发光器件相比, 蓝色有机发光器件具有工艺简单、价格便宜、功耗较小、面发光等特点。因此, 它将成为蓝色显示器件中最具竞争力和吸引力的器件。目前蓝色有机薄膜电致发光材料逐渐受到重视, 主要有金属螯合物^[2-4]、噁二唑(OXD)^[5,6]、稀土

有机物^[7]、DSA 衍生物(DPVBi)^[8]和聚合物^[9,10]等。

本文报道两种不同结构的蓝色有机发光器件, 具有较好的色纯度和较高的亮度。同时, 对两种器件进行了老化试验, 应用器件的能级结构比较了两种器件的特性。

2 实 验

两种蓝色器件的结构分别为 A:



其中 TPBi 为空穴阻挡层; B:



perylene 掺杂的 DPVBi 层为发光层。Alq 在两种器件中均作为电子传输层。所用材料分子结构见图 1。

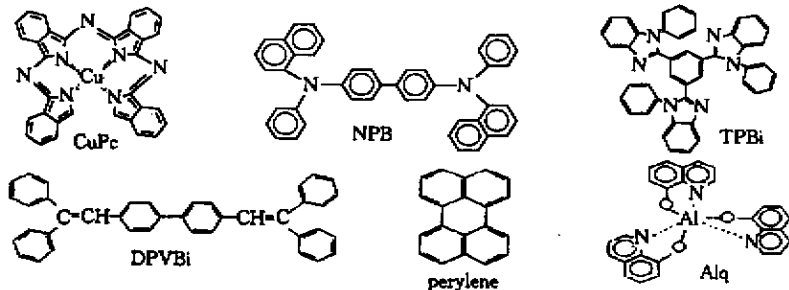


Fig. 1 Molecular structures of organic materials used

ITO 基片经过清洗剂擦拭, 有机溶剂、去离子水超声和氧等离子体处理后立即置于钟罩内抽真空。

器件在大于 8×10^{-4} Pa 真空中连续蒸发制备而成。有机材料蒸发速率为 0.2 nm/s ~ 0.3 nm/s。Mg:Ag 合金用双源蒸发, Mg 和 Ag 之比约为 10:1。蒸发速度用石英振荡膜厚测试仪监控。器件的发光面积为 5 mm × 5 mm。电子发光光谱用日立-850 荧光分光光度计测量, 亮度和电流密度-电压特性用 SL-801

* 国家自然科学基金重大项目(59790050)、国家自然科学基金项目(69687002)和上海市教委资助项目。

型亮度计和 LM15 型函数记录仪及相关线路测量和记录。所有测量均在室温下大气中进行。

3 结果和讨论

3.1 器件的光谱特性

图 2 为两种器件的电致发光光谱。

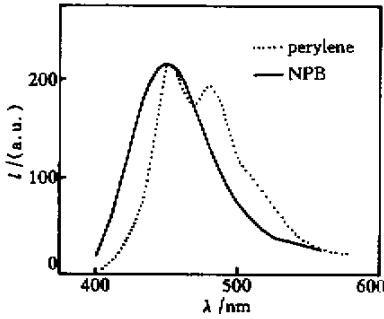


Fig.2 EL spectra for devices A and B

器件 A 的发光峰值在 450 nm 处,为 NPB 的特征光谱。国际照明委员会色坐标(CIE)为 $x = 0.11$, $y = 0.085$,色度纯正。器件 B 的发光光谱在 450 nm 处有一个很强的发射峰,并在 480 nm 和 520 nm 处有两个较强的

振动光谱伴线,为 perylene 的特征光谱^[11],CIE 色坐标为 $x = 0.15$, $y = 0.18$,色度较好。比较两种器件的发光光谱,说明器件 A 的发光区域在空穴传输层 NPB 中,TPBi 起到了阻挡空穴的作用,而器件 B 的发光区域在 DPVBi :perylene 层中。器件 A 的色纯度优于器件 B。

3.2 器件的亮度和效率

图 3 为两种器件的亮度-电压和电流密度-电压特性,它们的主要发光特性列于表 1 中。表中 B 为器件的亮度, η 为器件的效率。

由表 1 可见,器件 B 的亮度和效率高于器件 A,而器件 A 的色度纯正。

Table 1. Primary luminance characteristics for devices A and B

device	B_{max} (cd/cm^2)	$B_{20\text{mA}/\text{cm}^2}$ (cd/cm^2)	η_{max} (lm/W)	CIE
A	3700	290	0.78	$x = 0.11$ $y = 0.085$
B	6123	300	0.83	$x = 0.15$ $y = 0.18$

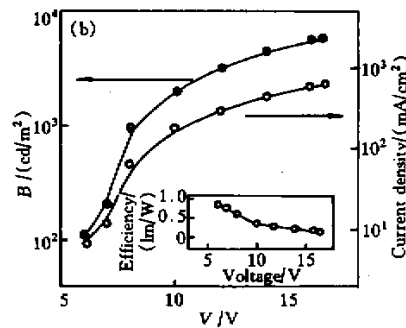
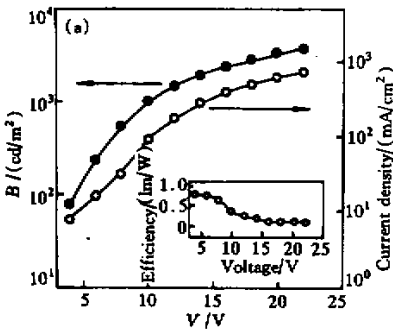


Fig.3 Luminance-voltage and current density-voltage characteristics for devices A (a) and B (b). Inserts : dependance of luminous efficiency on applied voltage

3.3 器件老化特性

图 4 为两种器件老化曲线。老化过程在常温、常压和恒流条件下进行,恒流电流密度 $6 \text{ mA}/\text{cm}^2$,以亮度降为初始值的一半计为半寿命。从图中可以看到,器件 A 的半寿命很差,不足 12h(初始亮度为 $90 \text{ cd}/\text{cm}^2$),而器件 B 稳定性较好,半寿命为 150 h(初始亮度为 $171 \text{ cd}/\text{cm}^2$),按 $50 \text{ cd}/\text{cm}^2$ 初始亮度计,半寿命大于 450 h。为了研究稳定性差异的原因,我们测量了老化过程中器件电压随时间变化的曲线,如图 5 所示。从图中可以看到,器件 A 的电压随时间上升很快,器件 B 的电压在初始阶段上升较快,之后随时间缓慢上升,表明器件 A 的界面势垒在

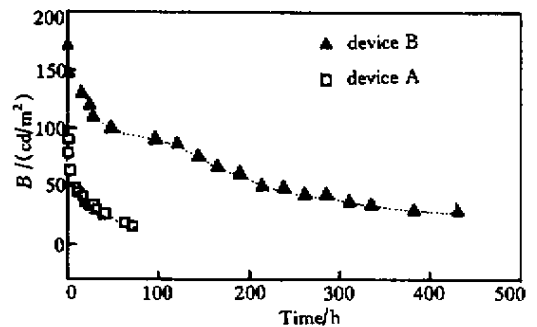


Fig.4 Luminance decay for devices A and B with time under a constant current density

老化过程中有很大变化,而器件 B 的界面势垒较为稳定。

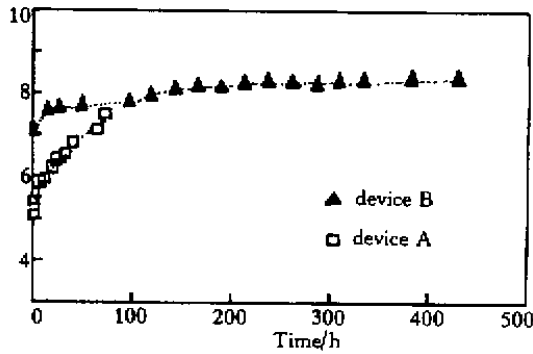


Fig. 5 Change of voltage for devices A and B with time under a constant current density

3.4 结果分析

引用器件的能级图来说明器件的发光特性。图 6 为两种器件的能级图。从能级图可以看出, TPBi 具有很高的最高被占据分子轨道(HOMO)能级, 由于在器件 A 中引入 TPBi, 在 NPB 和 TPBi 界面处形成了 1.0 eV 的高势垒, 成为空穴阻挡层, 把空穴限定在 NPB 层内, 空穴和电子在 NPB 层中复合, 器件光谱表现为 NPB 的发光。因此, 利用各种材料的能带结构组成高势垒, 从而形成阻挡层, 可以有效地调节载流子的复合区域, 获得所需的光谱。器件 B 中, 单从 perylene 和 DPVBi 的能隙来看, perylene 的能隙为 2.8 eV 而 DPVBi 的能隙为 3.1 eV, perylene 有可能成为受体而发生从 DPVBi 到 perylene 的能量传递过程。但 Hosokawa 等人^[8]发现 perylene 掺杂

到 DPVBi 中并作为发光体时, 即使 perylene 的质量分数达 2%, 器件效率也没有增加。因此可以认为发光机理是 perylene 作为空穴陷阱, 电子和空穴直接隧穿, 为 perylene 所俘获并复合发光, 这是起主导作用的。

器件稳定性的差异, 也可以引用图 4 中器件的能级图来说明。由于 NPB 和 TPBi 存在 1.0 eV 的高势垒, 在复合发光区中载流子不平衡, 造成了空间电荷在 NPB 和 TPBi 界面处的积累, 从而影响界面势垒的稳定性^[12, 13]。此外, 过剩载流子可能和 NPB 和 TPBi 处的激子反应, 导致激子无辐射去激发, 降低发光亮度^[13]。所以, 降低载流子注入的势垒高度, 有利于改善器件稳定性。同时, 选择合适的基质材料、掺杂剂和掺杂位置, 不仅有助于提高发光效率^[14] 而且也可明显改善器件稳定性^[14~16]。所以, 从器件结构和发光位置来看, 器件 B 中相对小的势垒高度、合适的载流子复合及光发射区域和适当的掺杂剂也是稳定性改善的主要原因。

比较两种器件的能级图可以看出, 器件 A 中, 空穴只要穿越一个势垒就可到达 NPB, 而电子到达 NPB 需穿越三个势垒, 电子是少数载流子, 两种载流子不平衡。器件 B 中, 电子和空穴都穿越二个势垒到达复合区 DPVBi; perylene, 两种载流子接近平衡。因此, 从器件结构上分析, 器件 B 的结构比器件 A 的结构载流子更平衡, 有利于获得较高的发光效率。

从上面分析可知, 器件 A 蓝光色纯度较好。但从器件发光效率和稳定性的角度来看, 器件 B 比器件 A 结构更合适。

结论 应用器件的能带图, 分析了两种不同结构的蓝色有机发光器件的发光特性和稳定性与器件能带和结构之间的关系。阻挡层的高势垒可以有效地调节载流子复合区域, 获得所需的发射光谱, 同时, 也是影响器件稳定性的重要因素。夹心型结构的器件比阻挡层结构的器件效率更高, 稳定性更好。

参 考 文 献

- [1] Hosokawa C, Eida M, Matsuura M *et al.*. Organic multi-color electroluminescence display with fine pixels. *Synth. Met.*, 1997, **91**(1~3):3~7
- [2] Hamada Y, Sano T, Fujita M *et al.*. Blue electroluminescence in thin films of azomethine-zinc complexes. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**(4A):L511~L513

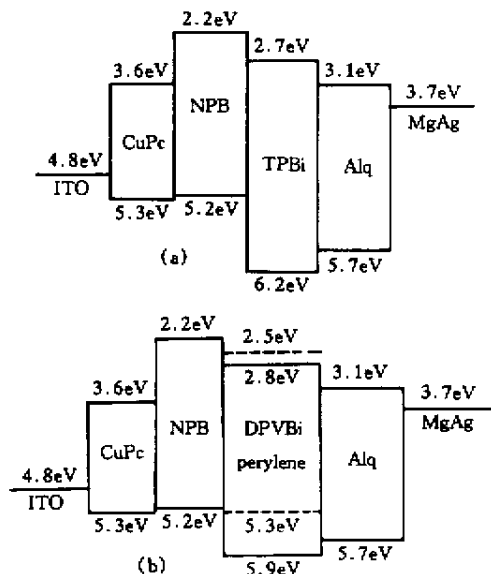


Fig. 6 Energy levels diagrams for devices A (a) and B (b)

- [3] Hamada Y , Sano T , Fujii H *et al.*. White-light-emitting material for organic electroluminescent devices. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 1996 , **35** (3B) :L1339 ~ L1341
- [4] Tao X T , Suzuki H , Wada T *et al.*. Highly efficient blue electroluminescence of lithium tris(2-methyl-8-hydroxyquinolinato) Boron. *J. Am. Chem. Soc.* , 1999 , **121** (40) 9447 ~ 9448
- [5] Hamada Y , Adachi C , Tsutsui T *et al.*. Blue light-emitting organic electroluminescent devices with oxadiazole dimer dyes as an emitter. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 1992 , **31** (6A) :1812 ~ 1816
- [6] Strukelj M , Jordan R H , Dodabalapur A. Organic multilayer white light emitting diodes. *J. Am. Chem. Soc.* , 1996 , **118** (5) :1213 ~ 1214
- [7] Kido J , Ikeda W , Kimura M *et al.*. White-light-emitting organic electroluminescent devices using lanthanide complexes. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 1996 , **35** (3B) :L394 ~ L396
- [8] Hosokawa C , Higashi H , Nakamura H *et al.*. Highly efficient blue electroluminescence from a distyrylarylene emitting layer with a new dopant. *Appl. Phys. Lett.* , 1995 , **67** (26) 3853 ~ 3855
- [9] Hosokawa C , Kawasaki N , Sakamoto S *et al.*. Bright blue electroluminescence from hole transporting polycarbonate. *Appl. Phys. Lett.* , 1992 , **61** (21) :2503 ~ 2505
- [10] Grice A W , Bradley D D C , Bernius M T *et al.*. High brightness and efficiency blue light-emitting polymer diodes. *Appl. Phys. Lett.* , 1998 , **73** (5) 629 ~ 631
- [11] 张志林 蒋雪茵 , 许少鸿等. 掺杂聚合物薄膜的蓝色电致发光. *发光学报* , 1994 , **15** (2) :164 ~ 167
- [12] Hamada Y , Sano T , Shibata K *et al.*. Influence of the emission site on the running durability on organic electroluminescent devices. *Jpn. J. Appl. Phys.* , 1995 , **34** (7A) :L824 ~ L826
- [13] Adachi C , Nagai K , Tamoto N. Molecular design of hole transport materials for obtaining high durability in organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* , 1995 , **66** (20) 2679 ~ 2681
- [14] Tang C W , Vanslyke S A , Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin films. *Appl. Phys. Lett.* , 1989 , **65** (9) 3610 ~ 3616
- [15] Vanslyke S A , Chen C H , Tang C W. Organic electroluminescent devices with improved stability. *Appl. Phys. Lett.* , 1996 , **69** (15) 2160 ~ 2162
- [16] Shi J , Tang C W. Doped organic electroluminescent devices with improved stability. *Appl. Phys. Lett.* , 1997 , **70** (13) :1665 ~ 1667

Two Types of Blue Organic Thin Film Light Emitting Diodes with Different Structure

Zhu Wenqing Zhang Buxin Zheng Xinyou Jiang Xueyin Zhang Zhilin Xu Shaohong
(Department of Materials , Shanghai University , Jiading Campus , Shanghai 201800)

(Received 12 June 2000)

Abstract : Two types of blue organic light emitting diodes with different structure have been fabricated. The maximum brightness and luminous efficiency for two devices are 3700 cd/m^2 , 6123 cd/m^2 and 0.78 lm/W , 0.83 m/W respectively. It is demonstrated that a blocking layer can effectively regulate the recombination area and obtain the desired light emission. However , the lifetime of the two devices are quite different. Luminance and durability characteristics of those devices are well explained and compared based on energy levels diagrams.

Key words : blue light emitting ; blocking layer ; durability