

文章编号: 0253-2239(2003)03-0361-05

以联苯乙烯衍生物为发光层的蓝色有机发光 二极管特性的研究*

朱文清 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: 以一种新型联苯乙烯衍生物 NPVBi 作为发光层, 制备了结构为: ITO/TPD/NPVBi/Alq₃/LiF/Al 的有机薄膜电致发光器件, 其中 TPD 厚度保持为 50 nm, NPVBi 与 Alq₃ 厚度之和保持为 50 nm。通过调节 NPVBi 与 Alq₃ 的厚度, 获得了色纯度较好的 NPVBi 蓝色电致发光, 最高亮度为 708 cd/m², 最大流明效率为 1.13 lm/W。结果表明, 发光层 NPVBi 和电子传输层 Alq₃ 的厚度对器件的发光特性有显著的影响。

关键词: 发光学; 联苯乙烯衍生物; 有机电致发光; 蓝色荧光; 色纯度

中图分类号: TN873.3 文献标识码: A

1 引 言

有机薄膜电致发光是新一代的平板显示器件, 呈现出诱人的应用前景, 是目前电致发光和平板显示领域中的研究热点。稳定且有效的红、绿、蓝三基色发光, 是实现多色和彩色显示的基本条件。目前, 有效的蓝色发光材料仍然相对较少, 在各种蓝光材料中, 日本出光兴产的联苯乙烯(distyrylarylenes, 简称 DSA) 衍生物^[1~9]被认为是一类较好的蓝色发光材料, 它的基本结构为 Ar₂C=CH-(Ar)-CH=CAr₂, 分子因为空间位阻效应而呈非平面结构, 发光颜色与它们的取代基有关, 电致发光峰多在 440~490 nm 间。其中, DPVBi^[1~3, 5~7] [4, 4'-二(2, 2-二苯乙烯基)-1, 1'-联苯]^[1~3, 5~7, 10], 电致发光峰位于 475 nm, 半峰全宽约 80 nm, 蓝光色纯度较好, 是一种目前使用较多的联苯乙烯蓝光材料。但 DPVBi 的玻璃化温度 T_g 不到 100 °C^[5], 其热稳定性有待于进一步提高, 以增加电致发光器件的寿命。同时由于蓝色发光材料通常具有较大的禁带宽度, 影响了载流子的有效注入和限域, 使得蓝色电致发光器件的效率一般比绿光和红光器件要低。因此, 从材料和器件结构出发, 获得稳定和有效的蓝色发光, 仍是有机薄膜电致发光显示中的研究目标。

我们通过掺杂和阻挡层结构的方法, 控制载流子复合和发光区域, 获得了蓝色发光^[9, 10]。用萘基取代 DPVBi 中的苯基, 增加分子的空间位阻效应, 合成了一种新型的稳定性比 DPVBi 好的联苯乙烯衍生物 NPVBi{4, 4'-双[2, 2-(1-萘基, 苯基)]苯乙烯基-1, 1'-联苯}, T_g=108 °C, 它的光致发光峰位于 460 nm, 半峰全宽约 80 nm, 蓝光色纯度良好, 体现了较好的应用潜力。在本文中, 以 NPVBi 为发光层, 通过调节 NPVBi 和电子传输层的厚度, 获得了色度稳定的 NPVBi 蓝色电致发光, 研究和分析了器件的光谱特性和发光机理。

2 实 验

在相同的条件下, 制备了结构为: ITO/TPD/NPVBi/Alq₃/LiF/Al 而 NPVBi 和 Alq₃ 层厚度不同的五种器件, 调节 NPVBi 和 Alq₃ 层的厚度, 获得了色度稳定的有效蓝色电致发光。五种器件中 TPD 厚度保持为 50 nm, NPVBi 与 Alq₃ 厚度之和保持为 50 nm, LiF 为 0.4~1 nm, Al 电极为 120 nm。五种器件中 NPVBi 的厚度分别为 10 nm、20 nm、30 nm、40 nm 和 45 nm, 对应的 Alq₃ 的厚度分别为 40 nm、30 nm、20 nm、10 nm 和 5 nm, 分别标记为器件 A、B、C、D 和 E。器件中 TPD 为空穴传输层, NPVBi 作发光层, Alq₃ 作电子传输层, 所用有机材料结构式示于图 1。器件的制备过程为: ITO 玻璃衬底经有机溶剂和去离子水超声清洗并烘干后立即置于钟罩内抽真空, 有机材料在 1×10⁻³ Pa 真

* 国家高技术 863 项目(2001AA313070)和国家自然科学基金(60077020)资助课题。

E-mail: wq-zhu@online.sh.cn

收稿日期: 2002-03-04; 收到修改稿日期: 2002-05-09

空下连续蒸发制备而成,蒸发速率 0.2~0.4 nm/s,金属 Al 电极蒸发速率约 10 nm/s,蒸发速率和厚度用石英振荡膜厚测试仪监控。器件有效发光面积为

5 mm×5 mm。NPVBi 薄膜光致发光光谱由日立 850 荧光分光光度计测量,器件的电致发光光谱,亮度及 CIE 色坐标用 PR650 光谱扫描色度计测量。

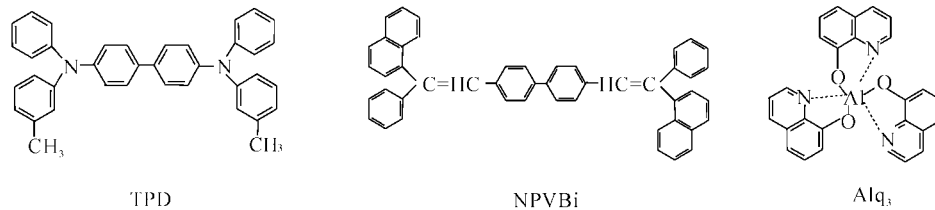


Fig. 1 Molecular structures of organic materials used

3 结果和讨论

3.1 器件的光谱特性

NPVBi 薄膜的光致发光谱示于图 2 中,发射峰位于 460 nm 处,半高宽约 80 nm,为色纯度较好的蓝色荧光。激发光谱的长波峰值位于 408 nm 处,对应 NPVBi 的带隙宽度约为 3.0 eV。而 Alq₃^[11] 的带隙宽度约为 2.6 eV,TPD/Alq₃ 双层器件的电致发光光谱是 Alq₃ 的发射,峰值位于 520 nm,半高宽约 100 nm,为黄绿色荧光。这表明 NPVBi 的带隙宽度大于 Alq₃ 的带隙宽度。

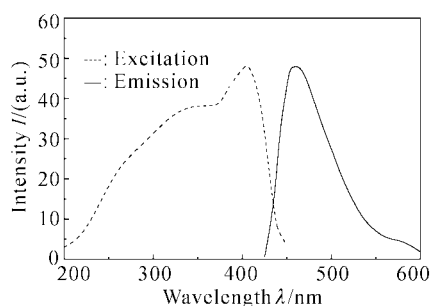


Fig. 2 Photoluminescence spectra of the NPVBi thin film

图 3 为器件 A 在不同的电流密度驱动下的归一化电致发光光谱,该器件中 NPVBi 的厚度为 10 nm,而 Alq₃ 的厚度为 40 nm。从图中可以看到,在电流密度较小时,发射光谱与光致发光光谱的谱形相近,峰值接近。在电流密度为 0.8 mA/cm² 时,峰值波长 464 nm,CIE 色坐标为 $x=0.174$, $y=0.209$,为绿蓝光区域。随着电流密度的增加,电致发光光谱展宽并向长波方向移动,逐渐由绿蓝光变为蓝绿光。在电流密度为 160 mA/cm² 时,峰值波长已移至 512 nm,绿光成份增加,CIE 色坐标为 $x=0.263$, $y=0.376$,色纯度变差,为绿光区域。图 3 中的插图示出了器件 A 的 CIE 色坐标随驱动电流的变化, x 和 y 均随着电流的增大而明显变大,在

测量时用肉眼能观察到随电流密度增加,器件发光颜色由蓝色逐渐变为绿色,表明器件中载流子复合区已经延伸至 Alq₃ 层,电致发光光谱为 NPVBi 和 Alq₃ 发射光谱的叠加。而且,随着电流密度增加,Alq₃ 的成分逐渐增强,直至到达绿光发射。

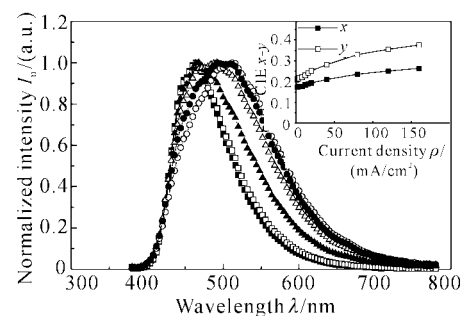


Fig. 3 Electroluminescence spectra of device A at different current density: 0.8 mA/cm² (full square), 8 mA/cm² (square), 40 mA/cm² (full triangle), 80 mA/cm² (triangle), 120 mA/cm² (full circle), and 160 mA/cm² (circle). The peaks wavelength at corresponding current density are 464 nm, 464 nm, 468 nm, 492 nm, 492 nm and 512 nm, respectively. Inset: CIE coordinates vs current density

图 4 为器件 B 在不同的电流密度驱动下的归一化电致发光光谱。该器件中 NPVBi 的厚度为 20 nm 而 Alq₃ 的厚度为 30 nm,保持两者总厚度为 50 nm。在电流密度为 0.8 mA/cm² 时,峰值波长 460 nm,CIE 色坐标为 $x=0.168$, $y=0.194$,为蓝光区域。随着电流密度的增加,电致发光光谱展宽并向长波方向移动,光谱的色纯度变差,光谱逐渐由蓝光变为绿蓝光和蓝绿光。在电流密度为 160 mA/cm² 时,峰值波长已移至 468 nm,绿光成份增加,蓝光光谱的色纯度变差,此时的 CIE 色坐标为 $x=0.237$, $y=0.316$,为蓝绿光。图 4 中插图示出了器件 B 的 CIE 色坐标随驱动电流的变化, x 和 y 均随着电流

的增大而增大,表明器件中载流子复合区已经延伸至 Alq_3 层,电致发光光谱为 NPVBi 和 Alq_3 发射光谱的合成。但随电流的变化,器件 B 的电致发光光谱变化较小,色纯度相对较好。A 和 B 两种器件的光谱变化表明发光区域位于 NPVBi 和 Alq_3 处,且 NPVBi 和 Alq_3 的厚度对器件的发光区域和发光颜色有重要影响。在 NPVBi 较薄和 Alq_3 较厚时,发光区域容易扩展至 Alq_3 层;在 NPVBi 较厚和 Alq_3 较薄时,发光区域主要在 NPVBi,光谱中蓝光成分相对较多。

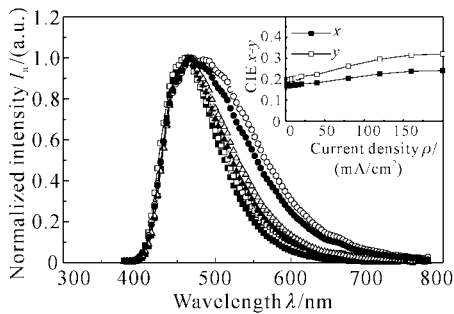


Fig. 4 Electroluminescence spectra of device B at different current density: 0.8 mA/cm² (full square), 8 mA/cm² (square), 40 mA/cm² (full triangle), 80 mA/cm² (triangle), 120 mA/cm² (full circle), and 160 mA/cm² (circle). The peaks wavelength at corresponding current density are 464 nm, 464 nm, 464 nm, 464 nm, 468 nm and 468 nm, respectively. Insert: CIE coordinates vs current density

为了获得色纯度较好的蓝光,我们继续增加 NPVBi 厚度为 30 nm,同时减小 Alq_3 厚度为 20 nm,保持两者总厚度为 50 nm,制备了器件 C。图 5 示出器件 C 在不同的电流密度驱动下的归一化电致发光光谱和 CIE 色坐标的变化。从图中可以看到,在较大的电流范围内,发射光谱峰值不变,保持在 464 nm,与其薄膜的光致发光峰值一致,半

峰全宽和 CIE 色坐标基本不变。当进一步增加 NPVBi 厚度同时减小 Alq_3 时,获得了器件 D 和 E,它们的发射光谱峰值保持在 464 nm,光谱的色纯度也较稳定。在器件 C、D 和 E 中,NPVBi 较厚且 Alq_3 较薄,电致发光光谱基本不变,光谱的色纯度也较稳定,由此获得了稳定的 NPVBi 的蓝色发光。而在 NPVBi 较薄的器件 A 和 B 中,电致发光光谱的展宽和红移是源于 Alq_3 的发光,发射光谱为 NPVBi 和 Alq_3 光谱的叠加。由于在五种器件中,功能层厚度不同而界面特性相同,所以各器件中发光位置位于 NPVBi 和 Alq_3 的界面,并且 NPVBi 和 Alq_3 的厚度影响器件的发光特性。

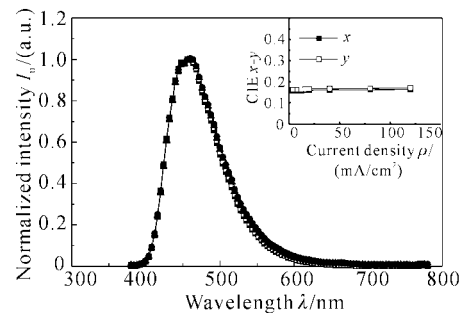


Fig. 5 Electroluminescence spectra of device C at different current density: 0.8 mA/cm² (full square), 8 mA/cm² (square), 40 mA/cm² (full triangle), 80 mA/cm² (triangle) and 120 mA/cm² (full circle). The peaks wavelength at corresponding current density are kept at 464 nm. Insert: CIE coordinates vs current density

3.2 器件的亮度和效率特性

表 1 列出了五种器件在 20 mA/cm² 时的亮度、色坐标和最大效率。器件 C 具有最高的亮度、最好的色纯度和最大的效率。20 mA/cm² 时亮度为 275 cd/m²,CIE 色坐标为 $x=0.160, y=0.166$,为蓝光区域,最大流明效率和最大电流效率分别为 1.13 lm/W 和 2.45 cd/A。

Table 1. Primary luminance characteristics of five types of devices at current density of 20 mA/cm²

Device	$B_{20 \text{ mA/cm}^2} / (\text{cd/m}^2)$	CIE coordinates	Color	$\eta_{\text{max}} / (\text{lm/W})$	$\eta_{\text{max}} / (\text{cd/A})$
A	147	$x=0.194, y=0.252$	Greenish-blue	0.958	1.56
B	219	$x=0.177, y=0.214$	Greenish-blue	1.07	2.18
C	275	$x=0.160, y=0.166$	Blue	1.13	2.45
D	117	$x=0.159, y=0.162$	Blue	0.883	1.52
E	75	$x=0.159, y=0.160$	Blue	0.534	1.30

图 6 为五种器件的亮度-电流密度特性,曲线的斜率代表器件的发光效率。虽然各器件的发射光谱并不相同,但考虑光谱变化和肉眼灵敏度的因素,器

件 C 具有最高的效率特性。图 7 为器件 C 的亮度和电流密度对电压的特性曲线,器件启亮电压约 6 V,最高亮度为 708 cd/m²。

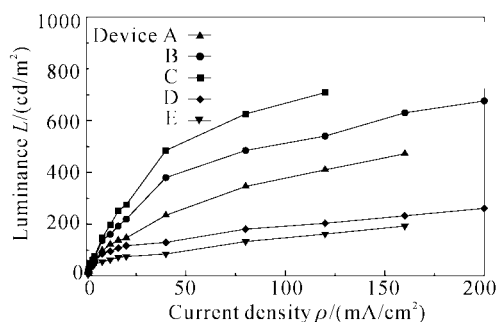


Fig. 6 Luminance-current density characteristics of five types of devices

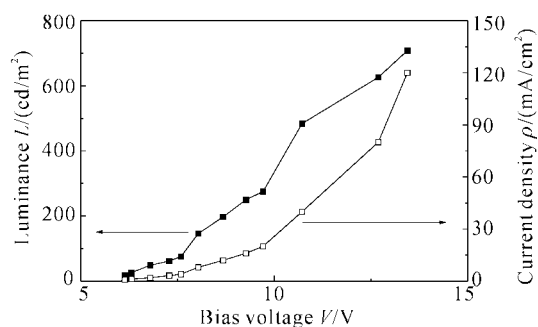


Fig. 7 Luminance-voltage and current density-voltage characteristics of device C

3.3 机理分析

Tokailin 等^[2]对结构为 ITO/TPD(60 nm)/DSA(40 nm)/Alq₃(20 nm)/Mg:Ag 的器件中,观察到当 Alq₃ 的厚度大于 20 nm 时,将出现 Alq₃ 的发光,导致蓝光色度不纯,因此把 Alq₃ 层的厚度限定为 20 nm,由此而获得蓝光,但并未对其机理作出合理解释。我们通过对五个器件基本特性的研究,提出了对 NPVBi 为发光层的器件的载流子输运和发光特性的解释。

有机电致发光器件是电荷注入型器件,要获得 NPVBi 的蓝色发光,必须使注入的载流子有效地限定在 NPVBi 中并复合发光。在 NPVBi/Alq₃ 器件中,由于 NPVBi 和 Alq₃ 的总厚度保持不变,器件中载流子的复合区域由两者的厚度决定,从而影响器件的发光特性。

从表 1 可以看出,随着 NPVBi 厚度的增加和 Alq₃ 厚度的减少,器件的色纯度变好,但发光亮度和效率在 Alq₃ 为 20 nm 时最好。这表明尽管作为电子传输层的 Alq₃ 的带隙小于作为发光层的 NPVBi 的带隙,电子也能较好地注入 NPVBi 并在 NPVBi 中复合发光。电子的这种特性表明在 NPVBi/Alq₃ 界面有合适的能级台阶利于电子注入到 NPVBi 中。但当 NPVBi 较薄时,在电场作用下

空穴容易穿过 NPVBi 而注入 Alq₃,而多数电子能注入 NPVBi,表现为 NPVBi/Alq₃ 的共同发光,并且随着电流的增大,穿过 NPVBi 的空穴数相对增加,使发射光谱中 Alq₃ 的成分逐渐增加。但当 NPVBi 较厚而 Alq₃ 较薄时,穿过 NPVBi 的空穴减少而穿过 Alq₃ 层到达 NPVBi/Alq₃ 界面的电子增加^[12],电子和空穴主要在 NPVBi 中辐射复合,这是器件色纯度改善的原因之一。另外,在器件 C、D 和 E 中,由于 NPVBi 较厚而 Alq₃ 较薄,部分空穴有可能穿过 NPVBi 层进入 Alq₃,而在靠近金属阴极的区域为辐射淬灭区,在此区域中电子和空穴主要发生非辐射复合。所以,随着 Alq₃ 变薄,NPVBi 发射相对增加而 Alq₃ 发射相对减弱,色纯度变好且稳定。

从图 6 中可知,器件 C 的亮度-电流曲线斜率最大,表明器件 C 的发光效率最高。通常,在多层器件中,为了提高载流子的复合发光效率,要求载流子能有效地限域在发光层中,以增加激子形成几率。器件 A 和 B 中,Alq₃ 相对较厚,注入到 NPVBi 层中的电子相对较少,载流子在两个区域复合发光,激子形成几率降低,不利于发光效率的提高。在器件 C 中,Alq₃ 为 20 nm 时,穿过 NPVBi 的空穴减少而穿过 Alq₃ 层到达 NPVBi/Alq₃ 界面的电子增加^[12],电子和空穴比较平衡,载流子主要在 NPVBi 中复合发光,因而具有最高的效率。但在器件 D 和 E 中,随着 Alq₃ 的进一步减薄,大量空穴未经与电子复合而直接泄漏至金属阴极,由此降低了器件的发光效率,这是一种不利的因素。

结论 本文以一种联苯乙烯衍生物 NPVBi 为发光层,通过调节 NPVBi 和电子传输层 Alq₃ 的厚度,获得了色度稳定的 NPVBi 蓝色电致发光。结果表明,发光层和电子传输层的厚度对载流子的复合和发光区域有重要影响,调节两者的厚度可以控制器件的发光特性,从而获得所需的发射光谱。这对于从器件结构角度,用宽带隙的有机发光材料制备蓝色发光器件,具有指导作用。

参 考 文 献

- 1 Tokailin H, Higashi H, Hosokawa C. *U. S. P.* 1992, 5, 130,603
- 2 Tokailin H, Higashi H, Hosokawa C *et al.*. Characteristics of blue organic EL devices with distyryl arylene derivatives. *Proc. SPIE*, 1993, **1910**:38~47
- 3 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
- 4 Hosokawa C, Tokailin H, Higashi H *et al.*. Efficient electroluminescence of distyrylarylene with hole transporting ability. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**(9):5831~5833
- 5 Matsuura M, Kusumoto T, Tokailin H. *US Patent*, 1996, 5,516,577
- 6 Haskal E I. Characterization of blue-light-emitting organic electroluminescent devices. *Synth. Met.*, 1997, **91**(1~2):187~190
- 7 Nakamura H, Ikeda H, Kawamura H *et al.*. Simple structure for blue OLED. *SID 99 DIGEST*, 1999, 446~449
- 8 Hosokawa C, Toshio S, Fukuoka K *et al.*. Organic EL materials based on styryl and amine derivatives. *SID 01 DIGEST*, 2001, 522~525
- 9 Zhu Wengqing, Zhang buxin, Zheng Xinyou *et al.*. Two types of blue organic thin film light emitting diodes with different structures. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2001, **21**(7):882~885 (in Chinese)
- 10 Zhu Wengqing, Zhang Buxin, Jiang Xueyin *et al.*. Blue organic light emitting diode with a blocking layer. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2000, **21**(suppl.):97~100 (in Chinese)
- 11 Zhang Zhilin, Jiang Xueyin, Xu Shaohong *et al.*. The effect of rubrene as a dopant on the efficiency and stability of organic thin film electroluminescent devices. *J. Phys D: Appl. Phys.*, 1998, **31**(1):32~35
- 12 Tan Haishu, Chen Lichun, Wang Xiangjun *et al.*. Color voltage-dependent organic electroluminescent diodes. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1998, **18**(7):938~942 (in Chinese)

Study on the Luminous Properties of Blue Organic Electroluminescent Diodes with Distyrylarylenes Derivative

Zhu Wenqing Zheng Xinyou Jiang Xueyin Zhang Zhilin Xu Shaohong
(Department of Materials, Shanghai University, Jiading Campus, Shanghai 201800)
(Received 4 March 2002; revised 9 May 2002)

Abstract: Organic thin film electroluminescent devices with a novel distyrylarylenes derivative—4,4'-bis[2,2-(1-naphthyl, phenyl)vinyl]-1,1'-biphenyl (NPVBi) as an emitting layer have been prepared. The structures of these devices are: ITO/TPD/NPVBi/Alq₃/LiF/Al, in which the thickness of TPD, the sum of NPVBi and Alq₃ are kept at 50 nm. By adjusting the thickness of the NPVBi and Alq₃, in the device with the thickness of 30 nm NPVBi and 20 nm Alq₃, a good blue color purity of electroluminescence, of which the highest luminance is 708 cd/m², and the maximum luminous efficiency is estimated to be 1.13 lm/W, respectively, is achieved. It is proved that luminous properties of the devices can be controlled by the thickness of the emitting layer NPVBi and electron transport layer Alq₃.

Key words: luminescence; distyrylarylenes (DSA) derivative; organic electroluminescence; blue fluorescence; color purity