

文章编号: 0253-2239(2004)08-1120-5

色纯度改进的苯乙烯衍生物高效蓝色 有机电致发光器件*

吴有智 郑新友 孙润光 蒋雪茵 张志林 许少鸿
(上海大学嘉定校区电子信息材料科学系, 上海 201800)

摘要: 以苯乙烯衍生物(amino-substituted distyryl arylene derivative, BCzVB)掺杂的 4,4'-双(9-咔唑基)-1,1'-联苯(4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl, CBP)为发光层,制备了结构为 ITO (indium tin oxide)/TPD (N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4' diamine)/CBP:BCzVB/Alq₃[tris-(8-hydroxy-quinolinato) aluminum]/Liq (8-hydroxy-quinolinato) lithium]/Al 的电致发光器件。这里 TPD、Alq₃ 分别为空穴传输层和电子传输层, CBP:BCzVB 为发光层, Liq 为电子注入层。器件最高亮度为 8500 cd/m², 效率为 3.5 cd/A (量子效率为 2.6%), 器件色坐标[Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) co-ordinates]为 $x=0.15, y=0.16$, 与纯 BCzVB 作发光层的器件相比, 器件的发光色纯度和效率得到大幅提高。光致发光与电致发光对比分析表明器件的发光主要来自能量传递和陷阱俘获机制, 但陷阱俘获机制起了主导作用。

关键词: 发光学; 电致发光; 光致发光; 色纯度; 蓝色; 发光效率

中图分类号: TN873.3 文献标识码: A

Highly Efficient Distyryl Arylene (DSA) Derivative Blue Organic Electroluminescent Device with Improved Color Purity

Wu Youzhi Zheng Xinyou Sun Runguang Jiang Xueyin Zhang Zhilin Xu Shaohong
(Department of Materials Science, Shanghai University, Jiading Campus, Shanghai 201800)

(Received 15 April 2003; revised 12 September 2003)

Abstract: An efficient pure blue multilayer organic light-emitting-diode employing amino-substituted distyryl arylene derivative (DSA amine, BCzVB) doped into 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl (CBP) is reported. The device structure is ITO (indium tin oxide)/TPD (N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methyl-phenyl)-1,1'-biphenyl-4,4' diamine)/CBP:BCzVB/Alq₃[tris-(8-hydroxy-quinolinato) aluminum]/Liq (8-hydroxy-quinolinato lithium)/Al, here TPD is used as a hole transporting layer, CBP as a blue emitting host, BCzVB as a blue dopant, Alq₃ as an electron transporting layer, Liq as an electron injection layer, and Al as the cathode, respectively. Maximum luminance of 8500 cd/m², and the device efficiency of 3.5 cd/A (quantum efficiency is 2.6%) are achieved. Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) co-ordinates are $x=0.15, y=0.16$. In comparison with the neat BCzVB device, the efficiency and color purity of the doped device are significantly improved. Analysis of photoluminescence and electroluminescence shows that the luminescence of the device comes from Foster energy transfer and carrier trapping mechanism, but the carrier trapping is the main mechanism for exciton formation on BCzVB molecules under the electrical excitation.

Key words: luminescence; electroluminescence; photoluminescence; color purity; blue; electroluminescent efficiency

* 国家自然科学基金重大研究计划(90201034)、国家自然科学基金(60077020,50243020)、上海市光科技项目(212261055)资助课题。
E-mail: youzhiwu@163.com

收稿日期:2003-04-15;收到修改稿日期:2003-09-12

1 引言

有机发光二极管(organic light emitting diode, OLED)由于其优异的性能(低压,高效等特点)而被认为可作为下一代新型平板显示方案。自 1987 年 Tang 和 Van Slyke 报道亮度高而工作电压低的双层有机电致发光器件以来^[1],有机薄膜电致发光得到迅速发展,已引起世人的广泛关注。在多色及全色显示方面^[2~5]有机发光二极管的研究已经取得了明显的进步。从目前来看,要实现全色显示有三种方案:一种是分别用红、绿、蓝三基色获得,日本的先锋公司用这种方案发展了全色显示^[6];另一种是通过白色发光,再利用彩色滤光片得到红、蓝、绿三种颜色;再就是以蓝色发光为基础,通过采用颜色转换介质(color changing medium, CCM)技术^[7,8]将蓝光转变成绿色或红色。由此可见获得高效率、高色纯度蓝色发光器件具有重要意义。提高器件发光效率的一种有效方法是选用适当的基质和掺杂剂进行掺杂,Tang 等^[9,10]将激光染料香豆素、Coumarin、DCM 及 DMQA 掺入 Alq₃,不仅提高了器件的发光效率,而且器件的稳定性也得到大幅提高。在发光色纯度方面,其主要依赖于发光材料本身的分子结构,但有时也与器件结构有关。在各种蓝色发光材料中,出光兴产报道^[11,12]的联苯乙烯衍生物(distyryl arylene derivatives, DSA),由于分子空间位阻效应而呈非平面型,使其不宜与空穴传输层界面形成激基复合物和 CT 复合物,另外还由于其良好的成膜性及高的荧光量子效率而成为蓝光材料中引人注目的一类。细川等^[12]曾经以这类材料为基质,并采用氨基取代的联苯乙烯衍生物(BCzVB 或 BCzVBi)作掺杂剂,实现了发光效率最高达到 3.3 cd/A(量子效率 2.4%)的器件,但是这类器件中,电

致发光主峰值位于 480 nm 左右,蓝色纯度不好,绿色成分较多。

本文以具有较高荧光量子效率的氨基取代的 DSA-BCzVB 为掺杂剂,4,4'-双(9-咔唑基)-1,1'-联苯(4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl, CBP)为基质制备了蓝色有机电致发光器件,与纯 BCzVB 器件相比,器件的效率和色纯度均得到明显提高,效率达到 3.5 cd/A(外量子效率 2.6%),色坐标(CIE co-ordinates)为: $x=0.15$, $y=0.16$ 。

2 实验

氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)导电玻璃先用清洗剂清洗,然后依次用丙酮、酒精、去离子水超声清洗,烘干后用臭氧等离子体处理,放入真空室内,在真空度为 2×10^{-3} Pa 的条件下相继蒸镀空穴传输层 TPD(50 nm)、发光层 CBP:BCzVB 或 BCzVB(50 nm)、电子传输层 Alq₃(50 nm)、电子注入层 Liq(0.5 nm, Liq 作为高效的电子注入材料,最初由 Endo 等提出^[13],本实验室曾经进行过系统的研究),最后蒸镀 Al(100 nm)电极,采用的器件结构为

(a): ITO/TPD/CBP:BCzVB/Alq₃/Liq/Al

(b): ITO/TPD/BCzVB/Alq₃/Liq/Al

(a)为所研究器件结构,(b)为对比器件结构。

有机材料蒸发速率约为 0.2~0.5 nm/s,金属电极蒸发速率约 5 nm/s,蒸发速率用石英晶振监测。薄膜的光致发光谱用日立(Hitachi)850 荧光分光光度计进行测量。器件电致发光光谱和亮度用理宝公司(Libero Ltd.)的 PR650 光谱扫描仪测量,电流和电压用吉时利公司(Keithley Ltd.)的 2400 程控电源测量,所有测量在室温大气氛围下进行。所用主要有机材料的分子式及器件结构如图 1 所示。

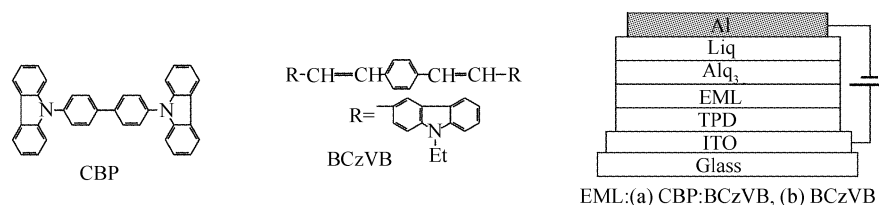


Fig. 1 Molecular structures of materials and device configurations: doped (a), neat BCzVB (b) devices

3 结果与讨论

图 2 示出掺杂(a)与纯 BCzVB(b)器件的电流密度-电压特性曲线,插图为亮度随电流的变化关系曲线。可以看出,给定电流密度下器件(a)的工作电压

略高于器件(b)的工作电压。20 mA/cm² 电流下,器件(a)和(b)的工作电压分别为 11.5 V 和 10.0 V,前者比后者高出 1.5 V。从插图可以看出在电流密度在 5~300 mA/cm² 的范围内,器件亮度近似正比于电流密度,从亮度-电流曲线的斜率可以得到器件的效率,两种器件的效率分别为 3.5 cd/A 和 2.7 cd/A。根据器

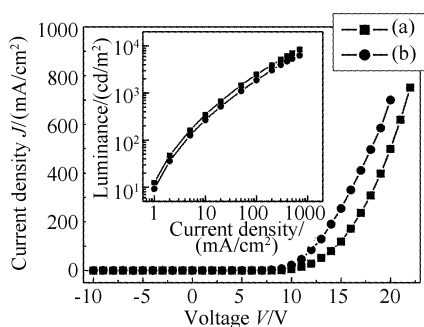


Fig. 2 Current density vs. voltage curve for the doped (a) and neat BCzVB (b) devices, the inset is the luminance vs. current density curve

件的亮度、电致发光谱、电流密度及人眼光视效函数曲线,并假定发光器件为朗伯辐射体^[14],则可以计算出器件的量子效率分别为 2.6% 和 1.1%。这就是说,通过掺杂使器件的量子效率提高了一倍以上。两种器件的发光光谱及发光色度在 1~300 mA/cm² 的电流密度范围内没有明显变化。图 3 示出两种器件的电致发光谱及在薄膜时的光致发光谱(为了清楚起见,图中电致发光谱和光致发光谱按不同常量进行了归一化)。可以看出两种器件各自的光致发光谱与电致发光谱具有相近的结构和峰值位置,这表明两种器件的发光均来自 BCzVB 分子单线态激子的跃迁。但是两种器件之间,发光光谱的形状与峰值的位置有较大的差别。掺杂器件主峰位于 448 nm,位于 476 nm 有一肩峰,光谱半峰全宽为 60 nm。而纯 BCzVB 器件峰值位于 480 nm,半峰全宽为 80 nm。相对应的两种器件的色坐标分别为 $x=0.15, y=0.16$ 和 $x=0.21, y=0.40$,可以看出掺杂器件的色度比纯 BCzVB 器件的色度要好得多。应该指出的是这里以 CBP 为基质的掺杂器件,其效率与细川等^[12]以 DPVBi 为基质掺杂 BCzVB 器件的效率相当,但它们的电致发光谱却明显不同,后者含有较多的绿色成分,因而色纯度也不理想。这就是说掺杂剂相同,由于采用基质的不同而使器件的色纯度产生明显的区别。这可能是由于掺杂剂 BCzVB 与不同的基质分子间存在不同的相互作用而造成的。这种作用的机理是一个值得进一步研究的问题。

一般认为在掺杂型有机电致发光器件中,客体分子的激发有两种可能的机制,一种是能量传递机制^[15,16],另一种是载流子陷阱俘获机制^[17],两种机制常常很难分辨。为了揭示器件的发光机理,首先制备了 CBP、CBP:BCzVB (摩尔比 0.01)、BCzVB 薄膜,用于光致发光分析。图 4 示出三种薄膜的激

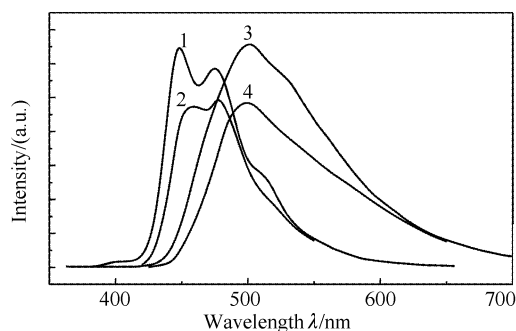


Fig. 3 Electroluminescent spectra (1,3) of devices (a) and (b), photoluminescent spectra (2,4) of CBP:BCzVB (5 molar ratio 0.05), and neat BCzVB films

发谱和发射谱。可以看 BCzVB 薄膜的激发谱相当宽(大约在 230~460 nm)与 CBP 的发射谱交叠很好,这表明在理论上^[15]主客体之间可以产生高效的能量传递。从主客体掺杂体系 CBP:BCzVB (摩尔比 0.01) 薄膜的光致发光分析来看,其激发谱主要以 CBP 的为特征,而发射谱则以客体 BCzVB 为特征。这说明在光致发光过程中客体分子的激发能量确实来源于主体分子的能量传递。只不过在掺杂体系中客体 BCzVB 的发射光谱相对于纯 BCzVB 薄膜的发射光谱有约 30 nm 的蓝移,且光谱形状也有所不同。光谱的蓝移可用固体溶剂化效应来解释^[18]。这种固体溶剂化效应不仅可造成光谱的蓝移,而且也可一定程度上消除掺杂剂分子之间聚集而产生的发光猝灭。正因为这个原因,使得掺杂器件的发光效率和色纯度远优于纯 BCzVB 器件。而光谱形状的变化可能是由于主体-客体分子之间与客体-客体分子之间作用的不同而引起的。

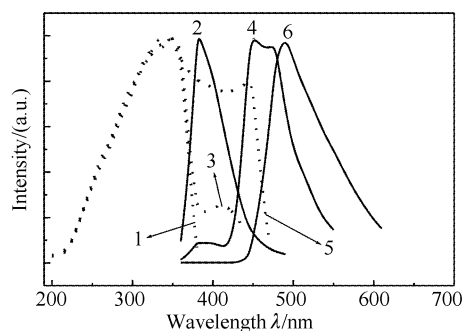


Fig. 4 Excitation (1,3,5) and emission (2,4,6) spectra of CBP, CBP:BCzVB (molar ratio 0.01), and BCzVB film

上述实验只是证明了在光致发光过程中存在有效的能量传递。但在电致发光过程中激子的产生来源于注入载流子的结合而非光子激发,因此如果满足一定的条件,在主客体掺杂体系中,客体分子有可能直接俘获从电极注入的载流子而产生客体分子激

子,即就是陷阱俘获机制。客体分子能够俘获载流子的条件^[17]是:客体的最高已占轨道能级高于主体分子的最高已占轨道能级,或者客体分子的最低未占轨道能级低于主体分子的最低未占轨道能级。满足该条件时,客体分子可以俘获空穴(或电子)并最终与异号载流子-电子(或空穴)结合而形成客体分子激子。目前情况下,CBP^[19]的最高已占轨道能级和最低未占轨道能级分别为 5.5 eV 和 2.0 eV,而 BCzVB^[12]的最高已占轨道能级和最低未占轨道能级为 5.5 eV 和 2.5 eV,恰好满足俘获载流子的条件,客体分子最低未占轨道能级比主体要低 0.5 eV,因而可以俘获从电子传输层 Alq₃ 注入的电子。图 5 示出器件中各材料的能级排列,其中 Liq/Al 是作为一个复合电极出现,它与 Alq₃ 配合^[20]时电子的注入势垒大约为 0.1 eV。

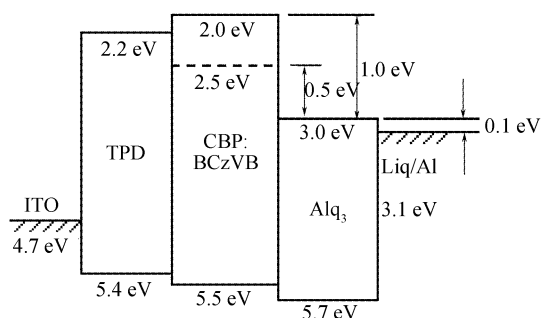


Fig. 5 Energy levels of materials used in the devices

为了证实陷阱俘获机制在电致发光过程中的存在,同时制备了掺杂比例为摩尔比为 0.005 的器件及薄膜,测量了电致发光谱和光致发光谱。图 6 示出该薄膜的激发谱、发射谱及器件的电致发光谱。从图 6 可以很清楚的看到在光致发光中,薄膜的激发谱主要以主体 CBP 的激发谱为特征,客体 BCzVB 的激发成分很少,这与上述摩尔比为 0.01 掺杂的薄膜激发谱的情况类似,所不同之处在于发

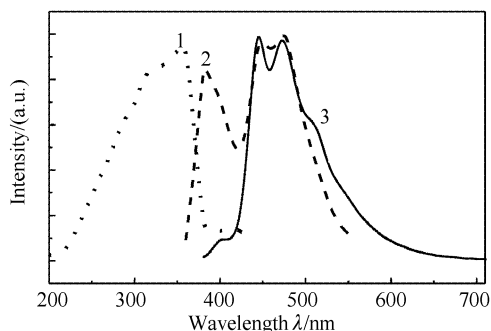


Fig. 6 Excitation (1), emission (2) spectra of the film and the electroluminescent spectra (3) of the device with a doping concentration of 0.5 mol%

射谱,与摩尔比为 0.01 掺杂的薄膜发射谱相比,摩尔比为 0.005 掺杂薄膜的发射谱包含了相当可观的 CBP 的发光。这意味着在低掺杂浓度(摩尔比为 0.005)下,主体-客体之间的能量传递是不完全的。但在摩尔比为 0.005 掺杂的器件中电致发光谱主要由客体 BCzVB 的发射构成,而主体 CBP 的发射大大减弱,几乎看不到。如果在电致发光过程中仍然是能量传递占主导的话,则在摩尔比为 0.005 掺杂下电致发光谱也应该包含相当量的 CBP 的发射,但这与事实相反,这就可以排除能量传递占主导的可能。唯一的解释是在电致发光过程中陷阱俘获机制占主导。也就是说在电致发光过程中客体分子激子的形成不是主要来自主体的能量传递,而主要是通过直接俘获载流子获得能量而形成。如图 5 所示,当电子从 Alq₃ 向发光层注入时,若注入到 CBP 的最低未占轨道能级,需克服的势垒为 1.0 eV,若注入到客体 BCzVB 的最低未占轨道能级则只需克服 0.5 eV 的势垒。因此可以认为在电场作用下电子是直接隧穿^[21]进入 BCzVB 的最低未占轨道能级并被俘获,然后再与从阳极方向注入的空穴结合形成客体分子激子从而发光。应该指出当电子从 Alq₃ 的最低未占轨道能级向 BCzVB 的最低未占轨道能级注入时,在 BCzVB 被掺杂和不被掺杂情况下会有所不同。在掺杂情况下 BCzVB 分子与 Alq₃ 分子之间以及 BCzVB 分子之间距离均比纯 BCzVB 情况下的要大,因此与纯 BCzVB 情形相比,电子在从 Alq₃ 向 BCzVB 注入及在 BCzVB 分子之间的跳跃运输时将更加不易,也就是说产生同样电流所需的电场(也即电压)也必然更大。这一点可以从两种器件的电流-电压特性曲线中给定电流密度下掺杂器件工作电压高于纯 BCzVB 器件的工作电压的实验结果所证实。

结论 通过将联苯乙烯衍生物掺杂剂 BCzVB 掺入 CBP 制备的蓝色有机电致发光器件,同纯 BCzVB 器件相比,其效率和蓝光色纯度得到明显提高。最大亮度达到 8500 cd/m²,效率达到 3.5 cd/A(量子效率为 2.6%),CIE 色坐标为 $x=0.15, y=0.16$ 。通过光致发光和电致发光进行对比分析,证明在电致发光过程中能量传递和陷阱俘获同时存在,但陷阱俘获机制占主导。

参 考 文 献

- 1 Tang C W, van Slyke S A. Organic electroluminescent

- diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12): 913~915
- 2 Shen Z, Burrows P E, Bulovic V *et al.*. Three-color, tunable, organic light-emitting devices. *Science*, 1997, **276** (5321): 2009~2011
- 3 Yoshida M, Fujii A, Ohmori Y *et al.*. Polarity-dependent multicolor organic electroluminescent device. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, **35**(3B): L397~L400
- 4 Burrows P E, Gu G, Bulovic V *et al.*. Achieving full-color organic light-emitting devices for lightweight, flat-panel displays. *IEEE. Trans. Electron. Dev.*, 1997, **44**(8): 1188~1203
- 5 Zhao Weiming, Zhang Buxing, Zhu Wenqing *et al.*. Red organic electroluminescence devices. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2001, **21**(1): 79~82 (in Chinese)
- 6 Miyaguchi S, Ishizuka S, Wakimoto T. Organic LED full colour passive-matrix display. *Extended Abstracts 9th International Workshop on Inorganic and Organic EL*, September 14~17, Bend, Oregon, 1998. 137
- 7 Hosokawa C, Eida M, Matsuura M *et al.*. Organic multi-colour display with fine pixels. *Synth. Met.*, 1997, **91** (1~3): 3~7
- 8 Hosokawa C, Toshion S, Fukuoka K *et al.*. Organic EL materials based on styryl and amine derivatives. *SID 2001 Digest*, San Jose, CA. USA, 2001. 522~525
- 9 Tang C W, Slyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin films. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**(9): 3610~3616
- 10 Shi J, Tang C W. Doped organic electroluminescent devices with improved stability. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(13): 1665~1667
- 11 Hosokawa C, Tokailin H, Higashi H *et al.*. Efficient electroluminescence of distyrylylene with hole transporting ability. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**(9): 5831~5833
- 12 Hosokawa C, Higashi H, Nakamura H *et al.*. Highly efficient blue electroluminescence from distyrylylene emitting layer with a new dopant. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(26): 3853~3855
- 13 Endo J, Kido J, Matsumoto T. Alkaline metal complexes as electron-injecting layer in organic EL devices. *Proc. Inter. Conf. on Adv. Tech. of Poly.*, Yamagata, 1999. 124~125
- 14 Sze S M. *Physics of Semiconductor Devices*. 2th ed. Wiley, New York, 1981. 697
- 15 Pope M, Swenberg C E. *Electronic Processes on Organic Crystals*. Clarendon, Oxford, 1982
- 16 Deshpande R S, Bulovic V, Forrest S R. White-light-emitting organic electroluminescent devices based on interlayer sequential energy transfer. *J. Appl. Phys.*, 1989, **75**(7): 888~890
- 17 Littman J, Martic P. Efficient organic electroluminescent device using a single bipolar carrier transport layer. *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**(5): 1957~1961
- 18 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**(3~4): 455~460
- 19 Ko C W, Tao Y T, Lin J T *et al.*. Light-emitting diodes based on a carbazole-derivatized dopant: origin of dopant excitation as a function of the device structure. *Chem. Mater.*, 2002, **14**(1): 357~361
- 20 Wu Youzhi, Zheng Xinyou, Zhu Wenqing *et al.*. Effect of Liq as an electron injection layer on organic electroluminescent devices. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2004, **24**(5): 553~557 (in Chinese)
- 21 Park I D. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**(3): 1656~1666