

文章编号: 0253-2239(2006)02-0275-4

新型高色纯度弱电流猝灭性蓝色有机发光器件*

曹 进 张晓波 委福祥 蒋雪茵 张志林 朱文清 许少鸿

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 201800)

摘要: 以 ADN 为基质, 分别以不同掺杂剂制备了四种蓝色有机发光器件, 器件结构为: CuPc(12 nm)/NPB(40 nm)/AND:Dopant(50 nm)/Alq(12 nm)/LiF(4 nm)/Al。掺杂剂有: BCzVB(amino-substituted distyrylarylene derivatives)、TBPe、BCzVBi 和 DSA-ph 四种。研究了最佳掺杂浓度以及器件的亮度、电流密度、效率和色坐标等电学特性和光学特性。其中掺杂 BCzVB 制备了色纯度高、低电流猝灭性的蓝色有机发光器件, 色坐标达到 $x=0.146, y=0.162$, 最大亮度为 11600 cd/m^2 (15 V), 电流效率为 2.8 cd/A , 流明效率为 1.79 lm/W ; 以 ADN 为基质, 分别以 TBPe、BCzVBi 和 DSA-ph 为掺杂剂, 制备了另外三种对比器件。器件 ADN:TBPe 色坐标为 $x=0.162, y=0.222$ (蓝绿光), 效率随电流的增加而降低很快; 器件 ADN:BCzVBi 有较好的色纯度 (色坐标: $x=0.164, y=0.146$), 但电流效率较低: 2.03 cd/A , 效率随电流的增加降低幅度也较快。器件 ADN:DSA-ph 效率较高为 8 cd/A , 效率随电流增加变化幅度不大, 但色纯度比较差 ($x=0.153, y=0.306$), 适合于做白色有机发光器件。

关键词: 光电子学; 高色纯度; 弱电流猝灭性; 有机发光器件; 蓝色

中图分类号: TN873.3 文献标识码: A

Novel Blue Organic Light Emitting Diode with Highly Saturated Color and Weak Current-Induced Quenching

Cao Jin Zhang Xiaobo Wei Fuxiang Jiang Xueyin Zhang Zhilin
Zhu Wenqing Xu Shaohong

(Department of Materials Science, Shanghai University, Shanghai 201800)

Abstract: Four blue organic light emitting diodes (OLED) based on anthracene derivatives (ADN) doped with different dopants have been prepared. The device structure is CuPc(12 nm)/NPB(40 nm)/ADN:Dopant(50 nm)/Alq(12 nm)/LiF(4 nm)/Al. The four dopants are amino-substituted distyrylarylene derivatives (BCzVB), tetrabutylperylene (TBPe), BCzVBi and DSA-ph. The optimum concentration of dopants, the luminescence, current density, efficiency and color coordinates of these devices are explored. The device based on ADN doped with BCzVB shows high color purity and a weak current-induced fluorescence quenching. With CIE coordinates $x=0.146, y=0.162$, maximum luminance 11600 cd/m^2 (15 V), current efficiency 2.8 cd/A , and luminous efficiency 1.79 lm/W . For comparison, the blue OLEDs based on ADN doped with TBPe BCzVBi and DSA-ph are also made. The first exhibits CIE coordinates $x=0.162, y=0.222$ (greenish blue) and a steep decline of efficiency with the increase of the current. The second gives a better purity ($x=0.164, y=0.146$) but lower current steeply declining with increase of current efficiency 2.03 cd/A . The last has high efficiency 8 cd/A and a weak current-induced fluorescence quenching, but poor CIE coordinates $x=0.153, y=0.306$, and it is suitable for white OLED.

Key words: optoelectronics; highly saturated color; weak current-induced quenching; organic light emitting diode; blue

1 引 言

蓝色有机发光器件是目前实现全彩显示的一个重要的课题。Hosokawa 等^[1,2]报道的基质 DSA

(distyrylarylene derivatives) 掺杂 BCzVB(amino-substituted distyrylarylene derivatives) 或 BCzVBi 的蓝光器件, 流明效率达到 1.5 lm/W ; Shi 和

* 国家自然科学基金(90201034, 60477014)和上海科委(012261055)资助课题。

作者简介: 曹 进(1973~), 男, 河南省鹤壁市人, 上海大学材料科学学院博士研究生, 主要从事有机发光器件制备及研究。E-mail: caojin2007@163.com

收稿日期: 2005-01-14; 收到修改稿日期: 2005-08-08

Tang^[3]报道的基质 ADN(anthracene derivatives) 掺杂 TBPe(2,5,8,11-tetra-butylperylene)的稳定性很好的蓝光器件,电流效率达到 3.5 cd/A。但这些器件的色纯度仍不够理想。以 DSA 为基质的器件其发光波长为 480 nm,呈现蓝绿光,其色坐标为 $x=0.154, y=0.232$ 。

本文以 ADN 为基质,以 BCzVB 为掺杂剂制备了最大亮度为 11600 cd/m² (15 V)的蓝光器件,电流效率为 2.8 cd/A,流明效率为 1.79 lm/W,色坐标为 $x=0.146, y=0.162$ 。另外该器件的效率随电流的增加呈现较好的稳定性,说明其电流猝灭性较好。具有很好的应用前景。另外,以 ADN 为基质,分别以 TBPe (tetra-butylperylene)、BCzVBi 和

DSA-ph 为掺杂剂,制备了另外三种器件作为比较。

2 实 验

器件结构为:CuPc(12 nm)/NPB(40 nm)/ADN:Dopant(50 nm)/Alq(12 nm)/LiF(4 nm)/Al。这里 CuPc(Copper phthalocyanine)为缓冲层,NPB 为空穴传输层 (HTL); ADN [9, 10-di-(2-naphthyl)anthracene] 为发光层 (EML); Alq [tris(8-quinolinolato) aluminium complex] 为电子传输层 (ETL); BCzVB、TBPe、BCzVBi 和 DSA-ph 均为蓝光掺杂剂。

图 1 为本实验所用有机材料的分子结构。

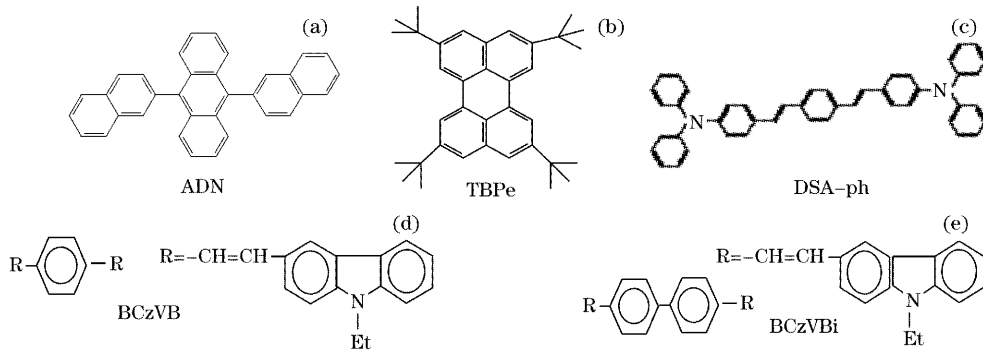


图 1 有机材料的分子结构

Fig. 1 Molecular structures of organic materials used

器件制备过程如下:透明导电玻璃衬底经清洗及等离子处理后放入 1.33×10^{-4} Pa 的真空室内,依次蒸发缓冲层、空穴传输层、发光层、电子传输层及 LiF/Al 复合阴极,有机层蒸发速度为 4 A/s, Al 蒸发速度为 25 A/s,器件发光面积为 0.25 cm²。场致发光光谱和色坐标用 PR-650 光谱扫描色度计测量,电压-电流特性用数字源表 Keithley 2400

Source Meter 测量。

3 结果与讨论

图 2(a)和图 2(b)分别为不同 BCzVB 浓度器件的发光强度和电流效率与电流密度的关系,由图 2 可知,当 BCzVB 的质量分数为 5%时,器件的发光强度和电流效率达到最大值,最大亮度为 11600 cd/m²

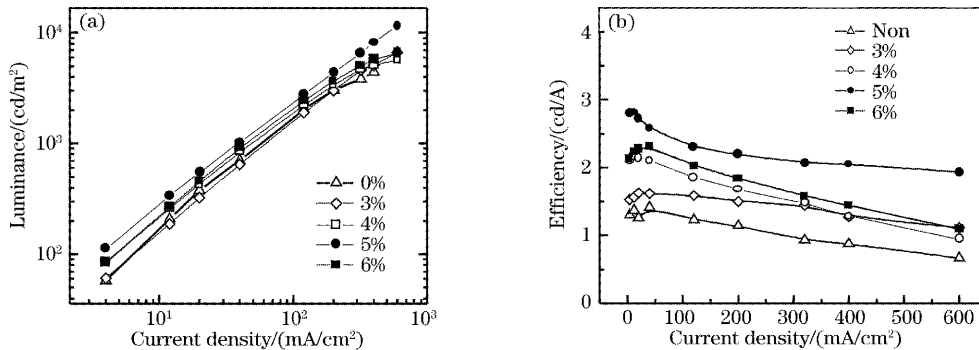


图 2 不同 BCzVB 掺杂浓度器件的(a)亮度-电流密度图,(b)效率-电流密度图

Fig. 2 (a) Luminance-current density, (b) efficiency-current density characteristic for devices with different BCzVB doping concentration

(15 V); 电流密度为 20 mA/cm² 时, 发光亮度为 545 cd/m², 电流效率为 2.8 cd/A, 流明效率为 1.79 lm/W。

制备了 ADN 掺杂 TBPe 的蓝光器件作为比较, 其结构为: CuPc(12 nm)/NPB(40 nm)/ADN:TBPe(50 nm)/Alq(12 nm)/LiF(4 nm)/Al, 实验证明, TBPe 的最佳质量分数为: 1%, 它比 BCzVB 在 ADN 中掺杂的最佳质量分数 5% 要小得多, 说明 TBPe 分子间的相互作用要比 BCzVB 分子强得多。

图 3 为器件 ADN:BCzVB ($x=0.146, y=0.162$) 和器件 ADN:TBPe ($x=0.162, y=0.222$) 的发光光谱, 器件 ADN:BCzVB 的光谱很窄 (色坐标: $x=0.146, y=0.162$), 为纯蓝色, 而器件 ADN:TBPe 为蓝绿光 (色坐标: $x=0.162, y=0.222$)。

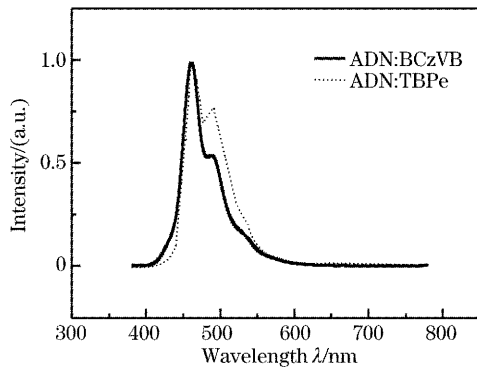


图 3 器件 ADN:BCzVB ($x=0.146, y=0.162$) 和 ADN:TBPe ($x=0.162, y=0.222$) 的电致发光光谱图

Fig. 3 The electroluminescence spectra of cell ADN:BCzVB ($x=0.146, y=0.162$) and cell ADN:TBPe ($x=0.162, y=0.222$)

图 4 是相同基质 ADN 不同掺杂剂 (BCzVB、TBPe、BCzVBi、DSA-ph) 蓝光器件的电流效率-电流密度关系图, 其中器件 ADN:BCzVBi 和 ADN:DSA-ph 的结构分别为: CuPc(12 nm)/NPB(40 nm)/ADN:BCzVBi(5%)(30 nm)/Alq(12 nm)/LiF(4 nm)/Al 和 CuPc(12 nm)/NPB(40 nm)/ADN:DSA-ph(3%)(30 nm)/Alq(12 nm)/LiF(4 nm)/Al。由图 4 可知, 器件 ADN:DSA-ph 效率最高 8 cd/A, 并且效率随电流增加变化幅度不大, 但色纯度比较差 ($x=0.153, y=0.306$), 因此掺杂剂 DSA-ph 更适合用来做白光器件; 器件 ADN:TBPe 在电流小时效率达到 5 cd/A, 但效率随电流的增加而降低很快; 器件 ADN:BCzVBi 电流效率比较小: 2.03 cd/A, 效率随电流的增加降低幅度也比器件 ADN:BCzVB 快; 器件 ADN:BCzVB 的电流效率为 2.8 cd/A, 效率随电流的增加变化比较平

稳, 这说明器件 ADN:BCzVB 的电流荧光湮灭性较弱, 这一点对被动驱动显示尤其重要, 因为在被动驱动显示中, 驱动电流脉冲峰值很高, 电流荧光湮灭性较弱可以保证器件在高驱动电流密度时保持较高的效率。

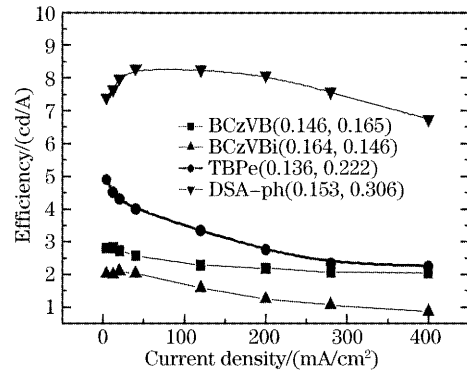


图 4 以 ADN:掺杂剂 (分别为: BCzVB、TBPe、BCzVBi、DSA-ph) 为发光层的蓝色有机发光器件效率-电流密度图

Fig. 4 Efficiency-current density characteristics of blue cells with ADN: dopants (BCzVB, TBPe, BczVBi, DSA-ph) as emitting layer

器件的电流猝灭现象一般与激子的激发态寿命密切相关, Chihaya Adachi^[7] 报道了当电流效率降低到初始值的 50% 时的电流密度与激子激发态寿命的关系式:

$$J_0 = \frac{4qd}{\tau^2 k_q} \quad (1)$$

式中 q 为电子电荷, d 为载流子复合与激子形成区的厚度, τ 为激子激发态寿命, k_q 为三限态猝灭率, J_0 为电流效率降低到初始值的 50% 时的电流密度。由上式可知, 激子激发态寿命 τ 越大, 则 J_0 越小, 也就是器件随电流密度增大效率衰减越快。当激子激发态寿命 τ 很小时, 则 J_0 很大, 也就是器件的电流猝灭性较弱。

蓝光器件由于激发态寿命一般较长, 所以表现出很明显的电流猝灭性。虽然激子激发态寿命一般较短, 但对不同的材料由于激发态寿命的不同, 也会影响到器件的电流猝灭性。因此我们推断, 本文所研究的几种蓝光掺杂器件的电流猝灭性的不同, 主要是由于不同材料的激发态寿命不同, 以及分子间作用力的不同, 共同作用而导致的结果。

综合考虑器件色度及效率随电流的变化情况, 对 ADN 系列蓝光器件来说, BCzVB 是最具有应用前景的蓝光掺杂剂。

4 结 论

ADN 掺杂 BCzVB 的蓝色有机发光器件具有色纯度高、荧光电流猝灭性弱的优点,这表明 BCzVB 分子之间的相互作用比较弱,器件电流效率为:2.8 cd, 流明效率为:1.79 lm/W,最大亮度为:11600 cd/m² (15 V),色坐标为: $x=0.146, y=0.162$ 。

对比器件是以 ADN 为基质,分别掺杂 TBPe、BCzVBi 和 DSA-ph 而制成,器件 ADN:DSA-ph 效率较高 8 cd/A,效率随电流增加变化幅度不大,但色纯度比较差($x=0.153, y=0.306$),更适合用来做白光器件;器件 ADN:TBPe 为蓝绿光(色坐标: $x=0.162, y=0.222$),虽然在小电流时效率达到 5 cd/A,但效率随电流的增加而降低很快;器件 ADN:BCzVBi 具有较好的色纯度(色坐标: $x=0.164, y=0.146$),但电流效率较低:2.03 cd/A,效率随电流的增加降低幅度也较大。综合考虑器件色度及效率随电流的变化情况,对 ADN 系列蓝光器件来说,BCzVB 是目前可选蓝光掺杂剂中最具有应用前景的。

参 考 文 献

- 1 Chishio Hosokawa, Hiroshi Tokailin, Hisahiro Nakamura *et al.*. Efficient electroluminescence of distyrylarylene with hole transporting ability[J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**(9): 5831~5833
- 2 Chishio Hosokawa, Hisahiro Higashi, Hiroaki Nakamura *et al.*. Highly efficient blue electroluminescence from a distyrylarylene emitting layer with a new dopant[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(26): 3853~3856
- 3 Jianmin Shi, Ching W. Tang. Anthracene derivatives for stable blue-emitting organic electroluminescence devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(17): 3201~3203
- 4 Wu Youzhi, Zheng Xinyou, Jiang Xueyin. Highly efficient distyryl arylene (DSA) derivative blue organic electroluminescent device with improved color purity[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(8): 1120~1124 (in Chinese)
吴有智,郑新友,蒋雪茵等. 色纯度改进的苯乙烯衍生物高效蓝色有机电致发光器件[J]. *光学学报*, 2004, **24**(8): 1120~1124
- 5 Zhu Wenqing, Zheng Xinyou, Jiang Xueyin. Study on the luminous of blue organic electroluminescent diodes with distyrylarylenes derivative[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(3): 361~365 (in Chinese)
朱文清,郑新友,蒋雪茵等. 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[J]. *光学学报*, 2003, **23**(3): 361~365
- 6 Zhu Wenqing, Zhang Buxin, Zheng Xinyou *et al.*. Two types of blue organic thin film light emitting diodes with different structure [J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(7): 882~885 (in Chinese)
朱文清,张频新,郑新友等. 两种不同结构的蓝色有机发光二极管[J]. *光学学报*, 2001, **21**(7): 882~885
- 7 Chihaya Adachi, Mark E. Thompson, Stephen R. Forrest. *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.*, 2002, **8**(2): 372~374