

文章编号:1007-2780(2009)04-0497-05

基于 TPAHQZn 发光色度稳定的黄色 OLED

王广德¹, 丁桂英¹, 姜文龙^{1*}, 欧阳新华², 曾和平²

(1. 吉林师范大学 信息技术学院, 吉林 四平 136000, E-mail: gy-ding@163.com;
2. 华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510641)

摘 要: 采用一种既具有空穴传输特性又具有发光特性的新型荧光染料(E)-2-(4-(diphenylamino)styryl)quinolato-zinc (TPAHQZn)作为发光层,制备了结构为 ITO/ 4,4',4''-{N,-(2-naphthyl)-N-phenylamino}-triphenylamine (2T-NATA)(15 nm)/ (E)-2-(4-(diphenylamino)styryl)quinolato-zinc (TPAHQZn)(x nm)/9,10-bis(2-naphthyl)anthracene(ADN)(31 nm)/tris(8-quinolinolato) aluminum(Alq₃)((65-x) nm)/LiF(0.6 nm)/Al 的黄色有机电致发光器件。研究了不同厚度的发光层对器件性能的影响。TPAHQZn 厚度为 30 nm 的器件在 14 V 电压下实现了黄光发射,最大发光亮度为 2 479 cd/m²,最大电流效率为 0.84 cd/A,色坐标由 8 V(6.346 cd/m²)时的(0.502,0.449 5)到 14 V(2 479 cd/m²)时的(0.497 9,0.453)变化不大,器件的发光颜色稳定。

关 键 词: 有机电致发光器件; 锌金属配合物; 亮度; 效率; 色度稳定
中图分类号: TN873.3 **文献标识码:** A

1 引 言

近年来,有机发光二极管(Organic Light-emitting Device,OLED)已发展成为新兴的平板显示产业。OLED 具有自发光、广视角(达 170°以上)、响应速度快(1 μs 量级)、发光效率高、工作电压低(3~10 V)、面板厚度薄(小于 2 mm)、可制作大尺寸与可弯曲式面板及制程简单等优点,且具有低成本的潜力,因此被视为有可能取代液晶显示器的下一代平板显示技术。

电致发光材料是决定 OLED 性能优劣的重要因素之一。积极开发更好的金属配合物电致发光材料,对提高 OLED 的亮度、发光效率和寿命等性能指标有着重要意义。就金属配合物而言,由于其具有刚性分子结构、中心离子与配体之间形成的大空间位阻、较高的玻璃化转变温度以及内络盐型结构促成的优良的载流子传输性等优势,至今仍然是一类非常好的有机电致发光材料,

但也存在荧光量子效率还不够高、荧光退化等问题。近几年的研究表明,通过修饰 8-羟基喹啉的结构或者改变其配位金属原子,可以获得性能较好的金属配合物^[1-6]。本文报道了一种新型 8-羟基喹啉金属锌配合物(E)-2-(4-(diphenylamino)styryl)quinolato-zinc (TPAHQZn),利用它的空穴传输特性和发光特性^[7]制备了一种色度稳定的黄色有机电致发光器件。

2 实 验

实验所用有机材料分子结构见图 1,器件结构如图 2 所示。本实验中以 ITO 玻璃为衬底,覆于其上的锡锡氧化物 ITO 作为阳极;选用 4,4',4''-{N,-(2-naphthyl)-N-phenylamino}-triphenylamine(2T-NATA)作为空穴注入层;新材料(E)-2-(4-(diphenylamino)styryl)quinolato-zinc (TPAHQZn)既作为空穴传输又作为黄光发射层;9,10-bis(2-naphthyl)anthracene (ADN)和

收稿日期:2008-12-19; 修订日期:2009-02-03
基金项目:国家自然科学基金项目(No.20471020,20671036); 国家青年基金项目(No.10804036); 吉林省科技发展计划项目(No.20050523, No.20080528); 吉林省教育厅科研计划项目(吉教科合字[2003]第 25 号,吉教科合字[2004]第 54 号); 四平科技局计划项目(四科合字第 2005007 号,四科合字第 2006008 号); 广东省科技项目(No.2006A10801002)
* 通讯联系人, E-mail: jiang_wl@163.com

tris(8-quinolinolato) aluminum(Alq_3)作为电子传输层;LiF 用作缓冲层,以利于电子注入;约蒸镀 120 nm 厚的 Al 膜作为阴极。

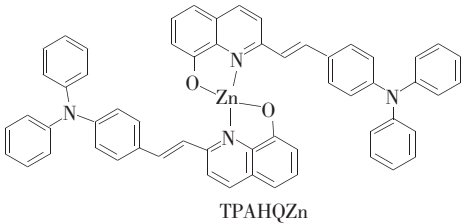


图 1 TPAHQZn 结构式

Fig. 1 Molecular structure of TPAHQZn

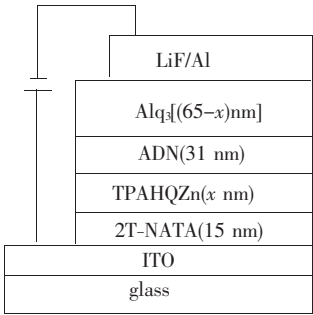


图 2 器件结构示意图

Fig. 2 Structure of the device

实验中将 ITO 玻璃衬底用清洁剂、丙酮、乙醇和去离子水反复冲洗并超声处理,洗净后烘干。器件的制备在多源有机分子气相沉积系统中进行。将所用材料分别放在不同的蒸发源(石英坩埚)中,每个蒸发源的温度可以单独控制。按设计的结构分别生长不同的有机材料层,最后生长 LiF 和 Al 作为阴极,在生长的过程中系统的真空度维持在 2.2×10^{-4} Pa 左右,蒸发速度控制在 $0.2 \sim 0.4$ nm/s,器件有效发光面积为 $4 \sim 8$ mm²。

设计的器件结构为 ITO/2T-NATA (15 nm)/TPAHQZn (x nm)/ADN (31 nm)/ Alq_3 [(65- x) nm]/LiF(0.6 nm)/Al。发光层的厚度分别为 20、25、30 nm 和 40 nm。相应的器件编号为分别 A、B、C 和 D。

3 实验结果与讨论

从图 3 中器件 A~D 的电流-电压曲线可看出:4 个器件的电流随驱动电压的增加呈非线性增加状态,表明 4 个器件均具有优良的二极管整流特性。在相同的电压下,器件 A 的电流上升的

最快;器件 B 和 D 的电流上升较快,且相差不大;器件 C 的电流上升最慢,说明器件 C 漏电流小,电子和空穴载流子数目更加平衡,所以器件 C 的发光性能最好。

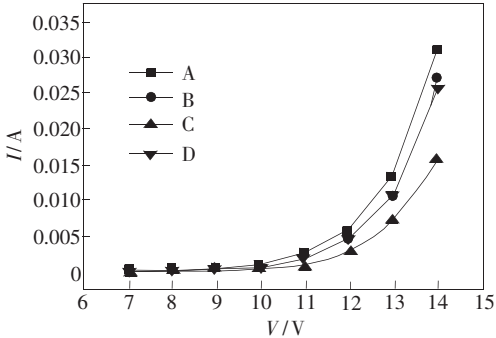


图 3 器件的电流-电压(I - V)曲线

Fig. 3 I - V characteristics of the devices

由图 4 器件 A~D 的亮度-电压和图 5 的效率-电压(E - V)曲线可知:当发光层的厚度 x 从 20 nm 逐渐增加到 30 nm 时,在同一电压下,得到的黄光器件的效率和亮度都随着黄光发射层厚度的增加而增大;当 x 大于 30 nm 时,在同一电压下,得到的黄光器件的效率和亮度都随着黄光发射层

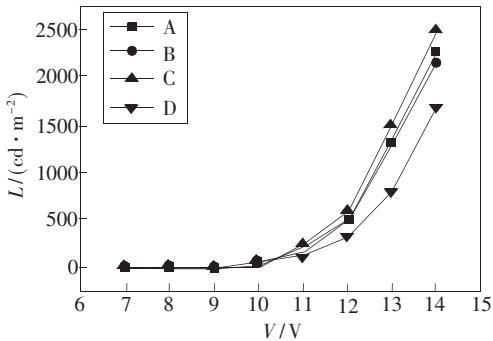


图 4 器件的亮度-电压(L - V)曲线

Fig. 4 L - V characteristics of the devices

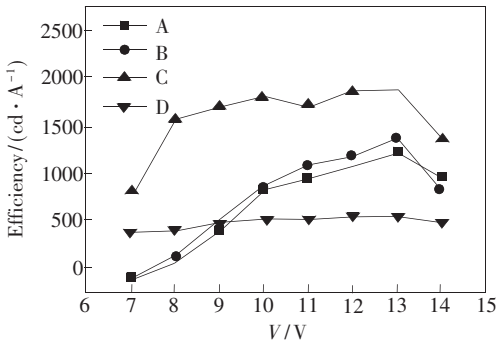


图 5 器件的效率-电压曲线

Fig. 5 E - V characteristics of the devices

厚度的增加反而减小。这是由于 x 从 20 nm 逐渐增加到 30 nm 时,载流子的注入逐步趋近于平衡,形成激子的机率也逐步增大,使得器件的亮度随厚度的增加而增大;但是当 x 从 30 nm 逐渐增加到 40 nm 时,虽然发光层的厚度增加了,但是器件的亮度和效率反而下降了,可能是由于发光区的宽度太大使载流子的密度和前面的器件相比有所降低,从而使形成激子的概率减少,导致发光层的厚度超过 30 nm 时器件 D 的亮度和效率的下降^[8]。当发光层的厚度 x 为 30 nm 时,得到的器件 C 的亮度和效率都最大,最大电流效率为 0.84 cd/A (7 V),最大的亮度为 2 479 cd/m² (14 V),此时色坐标为(0.497 9,0.453)。器件 A~D 的性能见表 1。

表 1 器件 A~D 发光性能比较			
Table 1 Characteristics of devices (A)~(D)			
Device	$L_{\max}$ (cd/m ²)	EL efficiency _{max} (cd/A)	CIE coordinates (x,y) (Luminance max)
A	2 271	0.57	(0.481 4,0.451)
B	2 142	0.62	(0.481 2,0.450 2)
C	2 479	0.84	(0.497 9,0.453)
D	1 690	0.29	(0.503 2,0.456 3)

由图 6 器件 C 在不同电压时的归一化电致发光光谱可知,当器件的电压从 8 V 增加到 14 V 时,器件的电致发光光谱几乎没有变化。器件的 EL 谱几乎覆盖了从 380~780 nm 的整个可见光范围,表现为在 598 nm 的一个主发射峰,是来自 TPAHQZn 的黄光发射,而无 AND 和 Alq₃ 的发

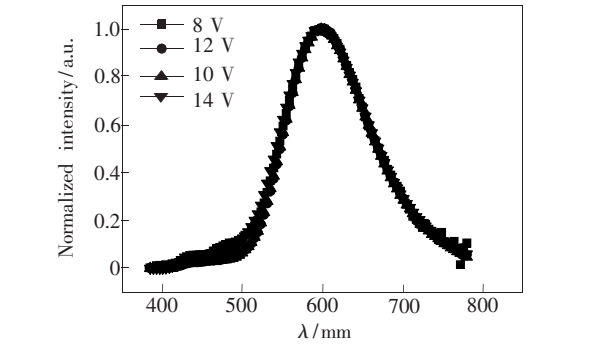


图 6 器件 C 在不同电压下的归一化 EL 光谱
Fig. 6 Normalized EL spectra of the device C at different voltages

射,这说明这种结构的器件把发光区很好地控制在了 TPAHQZn 层内。在此结构的器件中 AND 没有发光,原因是 AND 是一种宽带隙的蓝光材料,它的电子迁移率为 $3.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[9,10],比 Alq₃ 的电子迁移率 $1.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[11] 大 2 个数量级,所以激子更多形成在 TPAHQZn 层,导致 TPAHQZn 的发光。

图 7 为器件 C 的效率-电压(E - V)、亮度-电压(L - V)曲线。从图中可以看出,器件的最大亮度在 14 V 下得到,为 2 479 cd/m²。器件的最大电流效率为 0.84 cd/A。目前 TPAHQZn^[7]是在黄光 OLED 中使用最广、性能比较优异、价格较昂贵的荧光染料掺杂剂红荧烯^[12-14] (Rubrene)之后一种性能较好的黄光荧光染料。

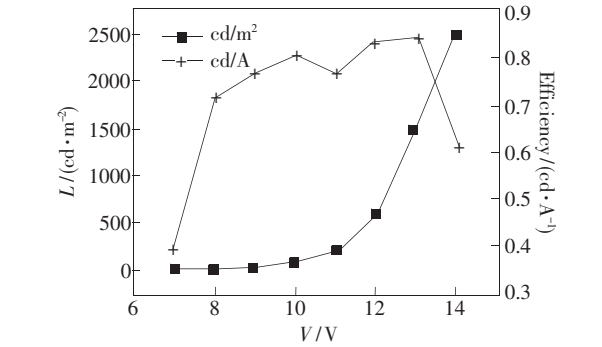


图 7 器件 C 的效率-电压(E - V)、亮度-电压(L - V)曲线.
Fig. 7 L - V and E - V characteristics of the device C

图 8 为 器件 C 在不同电压下的色坐标。由图可知,器件的色坐标由 8 V(6.346 cd/m²)时的 (0.502, 0.4495) 到 14 V(2 479 cd/m²) 时的 (0.497 9,0.453)变化不大,说明器件的发光颜色比较稳定。

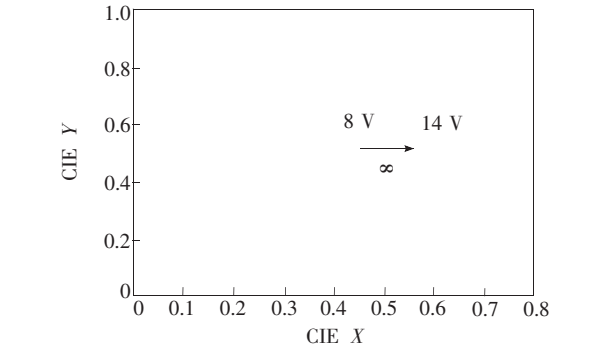


图 8 器件 C 在不同电压下的色坐标
Fig. 8 CIE coordinates of the device C at different voltages

4 结 论

采用一种既具有空穴传输特性又具有发光特性的新型荧光染料 TPAHQZn 作为发光层,制备了黄色有机电致发光器件。研究了不同厚度的发

光层 (TPAHQZn) 对器件性能的影响。发光层 TPAHQZn 厚度为 30 nm 的器件在 14 V 电压下实现了最大亮度的黄光发射,色坐标为(0.497 9, 0.453),最大发光亮度为 2 479 cd/m²,最大电流效率为 0.84 cd/A。

参 考 文 献:

- [1] Kido J, Ohtaki C, Hongawa K, *et al.* 1,2,4-triazole derivative as an electron transport layer in organic electroluminescent devices [J]. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, 1993, 32(7A):917-920.
- [2] Hamada Y, Sano T, Fujita M, *et al.* Electrically switchable mesoscale Penrose quasicrystal structure [J]. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, 1993, 32(4A):514-520.
- [3] Hamada Y, Sano T, Fujii H, *et al.* White light-emitting material for organic electro-luminescent devices[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996,35(10B):1339-1341.
- [4] Sharma A, Singh D, Makrandi J K, *et al.* Electroluminescent characteristics of OLEDs fabricated with bis(5,7-dichloro-8-hydroxyquinolino)zinc(II) as light emitting material [J]. *Mater. Lett.*, 2007, 61(23-24):4614-4617.
- [5] Pohl R, Montes V A, Shinar J. Red-green-blue emission from bis(5-aryl-8-quinolino)Al(III) complexes [J]. *Org. Chem.*, 2004,69(5):1723-1725.
- [6] Barberis V P, Mikroyannidis J A. Synthesis and optical properties of aluminum and zinc quinolates through styryl substituent in 2-position [J]. *Synth Met.*, 2006, 156(11-13):865-871.
- [7] Ding G Y, Jiang W L, Wang J, *et al.* White organic light-emitting devices based on novel (E)-2-(4-(diphenylamino) styryl)quinolato zinc as a hole-transporting emitter [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2009, 24(2):025016(1-5).
- [8] Chen P. Studies on white organic light emitting devices based on blue fluorescence and orange phosphorescence [D]. Changchun:Jilin University, 2008.
- [9] Tse S C, So S K, Yeung M Y, *et al.* The role of charge-transfer integral in determining and engineering the carrier mobilities of 9,10-di(2-naphthyl)anthracene compounds[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, 422(4-6):354-357.
- [10] Culligan S W, Andrew Chen C A, Wallace J U, *et al.* Effect of hole mobility through emissive layer on temporal stability of blue organic light-emitting diodes [J]. *Advanced Function Materials*, 2006, 16(11):1481-1487.
- [11] 黄春辉,李富友,黄纬.有机电致发光材料与器件导论 [M]. 上海:复旦大学出版社,2005:145.
- [12] Huang J S, Yang K X, Liu S Y, *et al.* High-brightness organic double-quantum-well electroluminescent device [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000,77(12):1750-1752.
- [13] 丁桂英,汪津,王广德,等. 基于 rubrene 掺杂剂的高亮度白色有机电致发光器件[J]. 液晶与显示, 2008, 23(1):5-10.
- [14] 丁桂英,姜文龙,汪津,等. 利用 C-545T 超薄层多层结构的白光器件[J]. 液晶与显示, 2008, 23(2):214-218.

Color Stabled Yellow Organic Light-Emitting Devices Based on (E)-2-(4-(Diphenylamino) Styryl) Quinolizine-Zinc as Emitter

WANG Guang-de¹, DING Gui-ying¹, JIANG Wen-long¹, OUYANG Xin-hua², ZENG He-ping²

(1. College of Information Technology, Jilin Normal University, Siping 136000, China, E-mail: gyding@163.com;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract

Using (E)-2-(4-(diphenylamino) styryl) quinolato-zinc (TPAHQZn) as a hole-transporting emitter, a

yellow OLED was fabricated with the molecular structure: indium-tin oxide(ITO)/ 4,4',4''-{N, -(2-naphthyl)-N-phenylamino}-triphenylamine (2T-NATA) (15 nm)/ (E)-2-(4-(diphenylamino)styryl)quinolato-zinc (TPAHQZn) (x nm)/ 9,10-bis(2-naphthyl)anthracene(ADN) (31 nm)/ tris(8-quinolinolato) aluminum(Alq₃) ((65- x) nm)/ LiF (0.6 nm) / Al. By adjusting thicknesses of TPAHQZn, a yellow OLED was obtained which has the maximum luminous efficiency of 0.84 cd /A (at 10 V) and maximum luminance of 2 479 cd /m² (at 14 V). The device emits pure yellow light efficiently and stably, the Commission Internationale De L'Eclairage (CIE) coordinates slightly varied from (0.502, 0.449 5) (6.346 cd/m², at 8 V) to (0.497 9, 0.453) (2 479 cd/m², at 14 V).

Key words: organic light-emitting devices; TPAHQZn; luminance; efficiency; color stability

作者简介:王广德(1963—),男,吉林东辽人,副教授,硕士,主要从事有机电致发光器件研究。

科技参考文献著录的规则

根据中华人民共和国国家标准“文后参考文献著录规则”(GB/T7714-2005),《液晶与显示》编辑部希望广大作者在向本刊投稿时注意参考文献的著录。

1. 文后参考文献书写格式
- 期刊:[序号]作者. 文献题名[文献类型标志]. 连续出版物题名:其他题名信息,年份,卷号(期号):起止页码[引用日期]. 获取和访问路径.
- 例:[1]凌志华. STN-LCD 技术的发展[J]. 液晶与显示,2002,17(4):233-242.
- 例:[2]李晓东,张庆红,叶瑾琳. 气候学研究的若干理论问题[J]. 北京大学学报:自然科学版,1999,35(1):101-106.
- 例:[3]邵喜斌,王丽娟,李梅. a-Si:H TFT 亚阈值区 SPICE 模型的研究[J/OL]. 液晶与显示,2005,20(4):267-272. [2005-10-18]. http://www.wanfangdata.com.cn/src/szhqk/wf_szhqk_browser.Asp.
- 专著:[序号]作者. 题名[文献类型标志]. 析出文献其他责任者//专著主要责任者. 专著题名:其他题名信息. 版本项(第1版略). 出版地:出版者,出版年:析出文献的页码[引用日期]. 获取和访问路径.
- 例:[4]周其凤,王新久. 液晶高分子[M]. 北京:科学出版社,1994:27-38.
- 例:[5]日本学术振兴会第142委员会. 液晶器件手册[M]. 黄锡珉,黄辉光,李之熔,译. 北京:航空工业出版社,1992.
- 例:[6]母国光. 白光光学信息处理及期彩色摄影术[M]//陈星旦. 光学与光学工程,北京:科学出版社,2005:62-72.
- 例:[7]赵耀东. 新时代的工业工程师[M/OL]. 台北:天下文化出版社,1998[1998-09-26]. <http://www.ie.nthu.edu.tw/inf/ie.newie.htm>(Big5).
- 例:[8]陈兵,徐寿颐. 新型烷基环己基炔类液晶的合成与性质[C]//2002年中国平板显示会议论文集. 深圳:深圳天马微电子股份有限公司,2002:167-168.
- 例:[9]闫石. 液晶光控取向膜材料的研究[D]. 长春:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,2001.
- 例:[10]全国文献工作标准化技术委员会第七分委员会. GB/T5795-1986 中国标准书号[S]. 北京:中国标准出版社,1986.
- 专利:[序号]专利所有者. 专利题名:专利国别,专利号[文献类型标志]. 公告日期或公开日期[引用日期]. 获取和访问路径.
- 例:[11]吕永积,王群伟,邵佑军,等. 平板真空摄像器件:中国,ZL95241185.7[P]. 1997-08-09.