

ZnOEP: Alq₃ 掺杂体系的电致发光

张德强¹, 邱 勇^{1*}, 董桂芳¹, 吴国是¹,
王建华², 侯原均², 张宝文², 曹 怡²

(1. 清华大学 化学系, 北京 100084; 2. 中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

摘要: 采用八乙基卟啉锌(2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octaethyl-21H23H-porphine zinc, ZnOEP) 掺杂八羟基喹啉铝为发光层, 在不同的掺杂浓度下, 制备了结构为 ITO/TPD/ZnOEP: Alq₃/Alq₃/Mg: Ag 的多个器件, 并测试了他们的发光光谱、亮度-电流曲线以及亮度对时间的响应特性。结果发现, 当 ZnOEP 掺杂浓度从 0.5% 变化到 15% 时, 器件的发光光谱明显不同, 可以分别得到从橙黄色到红色等不同发光颜色的器件, 器件的发光效率也从 0.96cd/A 变化到 0.14cd/A。上述现象可由 ZnOEP 的自吸收和浓度猝灭效应来解释。另外, 器件的驱动特性表明, Alq₃ 和 ZnOEP 之间可能存在能量传递过程。

关键词: 电致发光; 掺杂; ZnOEP

中图分类号: TN873.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)03-0253-04

1 引 言

有机薄膜电致发光以其驱动电压低、发光效率高、易于实现彩色化等优点在平板显示领域具有巨大的应用潜力^[1]。掺杂是实现多色显示、提高效率的重要方法。近年来, 很多发红光的有机小分子染料包括 DCM^[2]、铕螯合物^[3] 等都被用作掺杂剂。卟啉及金属卟啉类化合物种类繁多, 发光颜色丰富, 材料的选择范围大, 诸如 TPP^[4], ZnTPP^[5], PtOEP^[6] 和 TPC^[7] 等染料都已经被用作有机电致发光材料。

本文首次利用 ZnOEP 染料掺杂 Alq₃ 作为发光层, 制备了一系列具有不同掺杂浓度的器件, 并研究了器件的发光性能和驱动特性。

2 实 验

实验中所用的 TPD 是 Aldrich 的产品, Alq₃ 是从 TCI 购置的产品, 都没有经过纯化处理, ITO 导电玻璃的表面电阻为 60Ω/□。ZnOEP 是实验室自行合成的。器件是采用真空热蒸发法制备的, 真空度约为 2 × 10⁻³ Pa。薄膜的沉积速率采用膜厚速率监测仪来指示, ZnOEP: Alq₃ 发光层和 Mg: Ag 合金电极均分别采用双源蒸发的方法, 通过调节蒸发源的温度来控制蒸发速率。器

件的发光面积为 37.5mm²。

有机薄膜电致发光器件的光谱是用 CCD 快速光谱辐射测色测光仪测量的。电致发光强度是由 ST-86LA 型屏幕亮度计测量。所有的试样均是在未封装情况下在空气环境中测试的。

3 结果与讨论

3.1 光致发光

ZnOEP 的分子结构式如图 1 所示, 它在常温下不发磷光, 只有荧光^[8], 在溶液中其荧光量子效率为 4%。

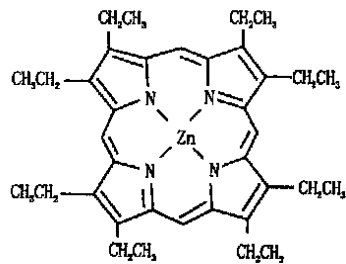


图 1 八乙基卟啉锌的分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of ZnOEP.

实验中首先测量了 ZnOEP 固体薄膜的紫外吸收和荧光光谱。利用真空热蒸发的方法在石英基片上沉积了八乙基卟啉锌固体薄膜, 膜厚为 100nm。薄膜的紫外吸收谱和光致发光光谱如图

收稿日期: 2000-06-18; 修订日期: 2000-08-01

基金项目: 国家自然科学基金资助, 项目批准号: 59790050-08

作者简介: 张德强(1972-), 男, 山东胶南人, 正在清华大学攻读博士学位, 目前从事有机小分子电致发光器件的制备工艺及相关机理的研究工作。

*: 通讯联系人。

2 所示。从图中可以看出,八乙基卟啉锌薄膜在 595nm 和 650nm 两处具有发射峰,是一种红光材料。其紫外吸收谱表明,在 400nm, 545nm 和 585nm 三处有明显的吸收峰,吸收谱和荧光光谱有一定的重合。

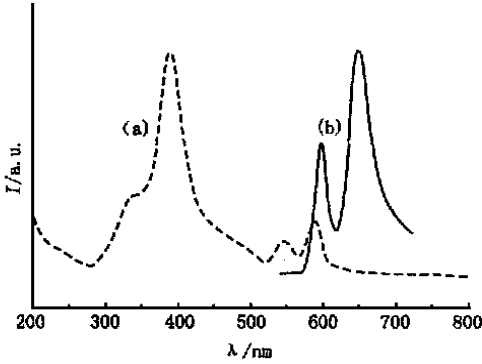


图 2 八乙基卟啉锌固体薄膜的吸收光谱(a)和光致发光光谱(b)

Fig. 2 Absorption and PL spectrum of solid thin film of ZnOEP.

3.2 电致发光

在结构为 ITO/TPD/ ZnOEP: Alq₃/ Alq₃/ Mg: Ag 的器件中,起空穴传输作用的 TPD 层厚度为 40nm,发光层 ZnOEP: Alq₃ 的厚度为 30nm,起电子传输作用的 Alq₃ 层厚度为 20nm, Mg: Ag 层厚 200nm。实验中,保持各层厚度不变,只改变 ZnOEP 的掺杂浓度(0.5%, 2%, 10%, 15%),分别制得了多个器件。当 ZnOEP 掺杂浓度变化时,所制备的器件发光光谱有所不同,如图 3(为方便比较发光峰的位置,将光谱在波长 630nm 处作了归一化处理)所示。在不同的掺杂浓度下,器件都

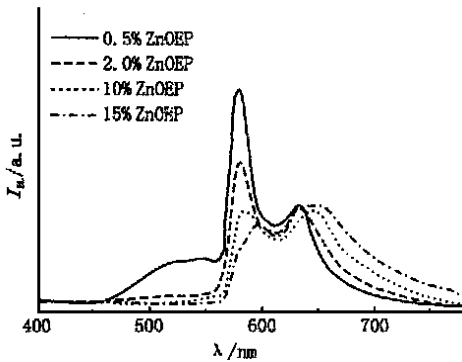


图 3 结构为 ITO/TPD/ZnOEP: Alq₃/ Alq₃/ Mg: Ag 的器件在不同 ZnOEP 掺杂浓度时的 EL 光谱

Fig. 3 EL spectra of the devices with the structure ITO/TPD/ZnOEP: Alq₃/ Alq₃/ Mg: Ag in which the ZnOEP concentration is different.

在 590nm 和 645nm 处有发射峰,与光致发光光谱图对照可知,这是 ZnOEP 的特征发射峰。当掺杂浓度较小时(0.5%, 2%),器件的发光为橙黄色,光谱中同时出现了一个 530nm 的发光峰,这是 Alq₃ 的特征发光峰。染料和 Alq₃ 同时发光的现象,在结构为 ITO/ TPD/ Alq₃: TPP/ Alq₃/ Mg: Ag 的器件中也曾发现过^[7]。一个有趣的现象是,随着掺杂浓度增大, Alq₃ 的发光峰逐步消失,同时, ZnOEP 在 590nm 和 645nm 两处的发光峰强的相对大小也发生了变化,前者逐步降低,后者相应增高。当掺杂比例达到 10% 以上时,590nm 峰高超过了 645nm 峰高,器件的发光颜色变为红色。因为 ZnOEP 在 585nm 处的吸收峰与发光峰有部分重合(图 2),图 3 中 590nm 处发光峰强的逐步降低可能是由于 ZnOEP 的自吸收造成的。ZnOEP 掺杂的浓度越大,吸收越强,590nm 处的发光峰的相对强度也就越低。掺杂浓度为 15% 时,器件的两个发光峰均红移了 5nm,波长与固体薄膜的荧光峰位刚好一致。光谱的红移表明在高浓度时 ZnOEP 分子可能产生了聚集体。

图 4 是器件的亮度-电流密度曲线图,从图中可以看出,当 ZnOEP 掺杂浓度增大时,器件在同一电流密度下的发光强度也有所降低,从亮度-电流密度曲线的斜率可以得到器件的亮度效率依次为 0.96cd/A, 0.47cd/A, 0.24cd/A, 0.14cd/A。这种现象可以用浓度猝灭效应理论解释如下:掺杂浓度增大以后,染料分子易形成聚集体,聚集体产生非辐射过程的几率增大,造成发光效率降低。

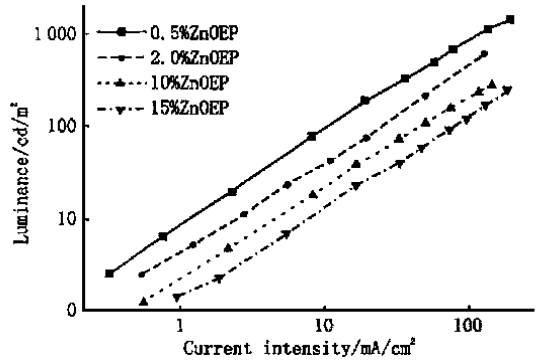


图 4 结构为 ITO/TPD/ZnOEP: Alq₃/ Alq₃/ Mg: Ag 的器件在 ZnOEP 的掺杂浓度不同的亮度-电流密度曲线

Fig. 4 B-J characteristic of the devices with different ZnOEP concentration.

3.3 器件的驱动特性

实验中测量了 ZnOEP 掺杂浓度为 10% 的器件的响应特性, 结果发现器件的响应时间受驱动电压的影响很大(如图 5 所示)。当以 20V 的方波电压驱动器件时, 器件的发光亮度经过 32 μ s 的时间才达到最大值。而以较高的 25V 和 30V 方波电压驱动时, 器件分别经过 15.8 μ s 和 8.25 μ s, 亮度就已经迅速达到了最大值, 然后再逐渐降低到一个稳定的亮度值。在器件启亮的瞬间, 肉眼可以观察到器件发光颜色由黄色变为红色, 黄色发光很可能是由 Alq₃ 的发光和 ZnOEP 的发光共同作用的结果。这些现象表明, Alq₃ 和 ZnOEP 之间可能存在明显的能量传递过程, 虽然其机理尚不清楚, 相关现象的可能解释如下: 在高电场产生的瞬间, 电子和空穴迁移、复合的速度大大加快, 激子的数量急剧增加, 但是, 由于部分 ZnOEP 分子已经发生聚集, 影响了 Alq₃ 和 ZnOEP 之间的能量传递, 导致部分 Alq₃ 分子发光。因此, 器件启亮瞬间出现的亮度极大值归因于 Alq₃ 的发光和 ZnOEP 的发光共同作用, 当电子和空穴在器件中迁移和复合的速率以及 Alq₃ 和 ZnOEP 之间能量传递的速率趋于平衡以后, Alq₃ 则不再发光, 只有 ZnOEP 发光, 亮度值逐渐

下降, 趋于稳定。

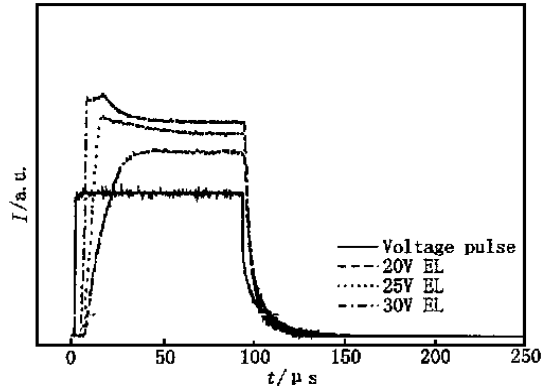


图 5 ZnOEP 掺杂浓度为 10% 的器件在不同电压的方波驱动下的响应特性曲线

Fig. 5 Response time characteristics of the device with ZnOEP dopant concentration 10%.

4 结 论

采用掺杂的方法制备了结构为 ITO/TPD/ZnOEP: Alq₃/Alq₃/Mg: Ag 的器件, 观察到了 ZnOEP 的发光, 当掺杂浓度超过 10wt% 时, 器件发红光。但由于存在自吸收以及浓度猝灭等现象, 当掺杂浓度增大时, 器件的发光效率有所降低。器件的驱动特性表明, Alq₃ 和 ZnOEP 之间可能存在能量传递过程。

参 考 文 献:

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**: 913-915.
- [2] Tang C W, Vanslyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin film [J]. *Appl. Phys.*, 1989, **65**: 3610-3616.
- [3] Kido J, Hayase H, Hongawa K, Nagai K, Okutama K. Bright red light emitting organic electroluminescent devices having a europium complex as an emitter [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**: 2124-2126.
- [4] Burrows P E, Forrest S R, Sibley S P, Thomopson M E. Color-tunable organic light-emitting devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**: 2959-2961.
- [5] Hamada Y. The development of chelate metal complexes as an organic electroluminescent material [J]. *IEEE Trans. Electron Devices*, 1997, **44**: 1208-1217.
- [6] Baldo M A, O' Brien D F, You Y, Shoustikov A, Sibley S, Thompson M E, Forrest S R. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. *Nature*, London: 1998, **395**: 151-154.
- [7] Sakakibara Y, Okutsu S, Enokida T, Tani T. Red organic electroluminescence devices with a reduced porphyrin compound, tetraphenylchlorin [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**: 2587-2589.
- [8] Smith Kevin M. *Porphyrins and Metalloporphyrins* [M]. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1975. p668.

Electroluminescence from 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octaethyl-21H23H-porphine Zinc (ZnOEP) in Tris(8-hydroxyquinoline) Aluminum (Alq₃) Host

ZHANG De-qiang¹, QIU Yong¹, DONG Gui-fang¹, WU Guo-shi¹,

WANG Jian-hua², HOU Yuan-jun², ZHANG Bao-wen², Cao Yi²

(1. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract: Organic electroluminescent (EL) devices have attracted much attention because of their high potential for full-color large-area flat panel display applications. One of the important steps for full color displays is the realization of red electroluminescence (EL). Porphyrin compounds have many derivatives that have various molecular structure and electronic states, including PtOEP, TPP, ZnTPP ect., which were used for red-emitting materials. In this paper, a new compound 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octaethyl-21H23H-porphine zinc (ZnOEP) was proposed for red electroluminescence.

Organic EL devices with ZnOEP as a dopant at various concentrations within a tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃) host layer were prepared by conventional vapor deposition. The multi-layer structure of the devices is ITO/TPD/ZnOEP:Alq₃/Alq₃/Mg:Ag. For deposition of the ZnOEP:Alq₃ layer, the evaporation rates for the ZnOEP dopant and the Alq₃ host were independently controlled by separate thin-film deposition monitor. The dopant concentrations in the Alq₃ were 0.5, 2, 10 and 15wt%, respectively. EL spectra, *B-J* curves and pulse response characteristics of the devices were measured. It was found that EL spectra and *B-J* curves were significantly different as the dopant concentration varied. In the spectra of all the devices, there were two peaks at about 590nm and 630nm, which were originate from ZnOEP molecular excitons. It is observed that the peak at 590nm becomes weaker when the ZnOEP dopant concentration increases and the emission color turns from orange to red, while the luminance efficiency drops from 0.96cd/A to 0.14cd/A. The experimental results may be explained by the following two factors: the self-absorption of ZnOEP and the phenomena of concentrated quenching.

Additionally, response time characteristics were obtained by measuring the EL light waveforms while using rectangular voltage pulses of 100 μ s duration. The pulse response characteristic of the device may indicate the existence of the energy transfer between the Alq₃ and the ZnOEP molecules.

In conclusion, it is the first time to get electroluminescence from ZnOEP:Alq₃ system in this paper. The EL spectra of the devices changed with the ZnOEP dopant concentration due to the self-absorption of ZnOEP and the phenomena of concentrated quenching. When the ZnOEP dopant concentration is over 10%, red electroluminescence was obtained. In additional, the pulse response characteristics of the devices were investigated, too.

Key words: electroluminescence; dopant; ZnOEP