

文章编号: 1000-7032(2009)03-0332-05

利用级联式能量传递的有机电致发光器件

赵 婷, 丁洪流, 施国跃, 金利通*

(华东师范大学 化学系, 上海 200062)

摘要: 为了提高掺杂型有机电致发光器件(OLED)中主体发光材料与客体荧光染料间能量传递的效率, 2-对联苯-8-羟基喹啉锌($\text{Zn}[2-(\text{p-biPh})-8-\text{Q-O}]_2$)作为 NPB: DCJTB 掺杂体系的能量助传递剂, 制备了结构如: ITO/NPB/NPB: DCJTB/ $\text{Zn}[2-(\text{p-biPh})-8-\text{Q-O}]_2$ /BCP/Al 的有机电致发光器件。助传递剂 $\text{Zn}[2-(\text{p-biPh})-8-\text{Q-O}]_2$ 的加入, 能够两次利用 Förster 能量转移, 实现 NPB 向 DCJTB 级联式的能量传递过程, 提高低浓度时掺杂染料 DCJTB 红光发射的纯度; 此外, 还探讨了三者间能量传递的有效距离, 即当助传递剂与掺杂体系的距离在小于 10 nm 的范围内, 其参与能量传递的效率随着距离的增加而逐渐下降。

关键词: 有机电致发光器件; 能量传递; 掺杂; 2-对联苯-8-羟基喹啉锌

中图分类号: TN383.1; TN873.3

PACS: 78.60.Fi

PACC: 7860F

文献标识码: A

1 引 言

自 1987 年 Tang C W 首次报道了高性能的双层有机电致发光器件(OLED)以来^[1], 因其具有驱动电压低、主动发光、响应速度快以及色彩丰富等优点, 成为极具发展前景的平板显示技术。

为了实现全色显示, 在红、绿、蓝三基色的实用化研究中, 红光发光器件由于其量子效率低、色纯度不足, 仍是全色有机电致发光研究中最薄弱的环节。制备红光 OLED 通常采用荧光染料掺杂法^[2~4], 利用主体发光材料与客体荧光染料间的能量传递, 获得高效、长寿命以及色纯度更佳的红光器件。高效的红光染料 4-二氰亚甲基-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久咯呢定基-9-烯基)-4H-吡喃(DCJTB), 被认为是目前最为理想的红光染料之一^[5~9], 通常掺杂在 8-羟基喹啉铝(Alq_3)、N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(NPB)等主体发光材料中^[10]。但由于该荧光染料与主体材料间的能量传递并不完全, 在掺杂浓度较低时, 红光发射的色纯度会因为主体材料的发光而降低; 而当掺杂浓度提高时, 色纯度得到改善的同时发光效率却显著下降。前人研究表明: 通过加入一种能量助传递材料, 可以

有效地解决发光纯度与效率间的矛盾。如 Hamada 的研究小组将 5% (质量分数) 红荧烯(Rubrene) 作为能量助传递剂共掺入发光层, 提高了主-客体间能量传递的效率^[11]。Chen 等人的研究工作也表明, 2% DCJTB 掺入以 Rubrene 与 Alq_3 形成的双主体材料中, 不仅获得了 DCJTB 分子的红光发射, OLED 器件的效率与稳定性也大大提高^[12]。此外, 磷光发射材料也可以作为掺杂体系的能量助传递剂, 它的存在同时提高了主-客体间三重态与单重态能量转移的效率^[13,14]。以上加入能量助传递剂的方法, 虽然有助于解决色纯度与量子效率之间的矛盾, 但其工艺制备过程往往需要采用三源共蒸发技术, 较难精确控制各组分的含量, 影响其制膜的重复性。

本论文中, 提出一种新的提高主-客体材料间能量传递的方法, 具体设计了结构为 ITO/NPB (10 nm)/NPB: DCJTB (30 nm)/ $\text{Zn}[2-(\text{p-biPh})-8-\text{Q-O}]_2$ (30 nm)/BCP (20 nm)/Al 的 OLED 器件, 有机发光材料 $\text{Zn}[2-(\text{p-biPh})-8-\text{Q-O}]_2$ (2-对联苯-8-羟基喹啉锌) 作为 NPB 与 DCJTB 之间能量传递的桥梁, 通过界面处级联式的能量传递, 两次利用 Förster 能量转移, 在 DCJTB 低浓度掺杂时, 大大提高了它的发光纯度, 完全排除了主体材料

收稿日期: 2008-07-21; 修订日期: 2008-09-29

基金项目: 国家自然科学基金(20575021)资助项目

作者简介: 赵婷(1983-), 女, 上海人, 主要从事有机电致发光器件的研究。

E-mail: zhaoting.ecnu@gmail.com, Tel: (021)62232627

*: 通讯联系人; E-mail: ltjin@chem.ecnu.edu.cn, Tel: (021)62232627

NPB的蓝光发射。文中还对三者间能量传递的有效距离进行研究。这种利用级联式能量传递的红光OLED避免了以往加入能量助传递剂所需的三源共蒸发制备过程,降低了工艺难度,具有很好的应用前景。

2 实验

2.1 试剂与仪器

试剂:NPB购自Sigma-Aldrich公司;DCJTb购自重庆博腾科技有限公司;BCP(2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉)购自Fluka公司; $Zn[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ 由本实验室合成^[15];Al带(99.99%纯);其他试剂均为分析纯。

仪器:高真空多级镀膜台(DM-220,上海田京电子光学技术有限公司);复合真空计(ZDF-2F,上海金玛电光技术研究所);膜厚监控仪(LHC-2,上海金玛电光技术研究所);荧光分光光度计(F-4500,日本Hitachi)。

2.2 有机电致发光器件的制备

实验所用的NPB、DCJTb、BCP和 $Zn[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ 的分子结构如图1所示。将洗净、干燥的ITO导电玻璃经臭氧-紫外光表面预处理

理10~15 min,在真空度高于 2×10^{-3} Pa条件下,热蒸镀NPB空穴传输层10 nm,二源共蒸NPB:(0.5%)DCJTb发光层30 nm,有机发光材料 $Zn[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ 30 nm以及BCP材料,各有机材料的沉积速率均稳定控制在0.2~0.3 nm/s左右,以200 nm金属Al为阴极,其蒸发速率约为10 nm/s。根据实验需要,文中涉及的OLED器件的具体结构分别记为a~g,其中利用级联式能量传递的器件b的结构如图2所示。

- (a) ITO/NPB/NPB:DCJTb/BCP(20 nm)/Al;
 (b) ITO/NPB/NPB:DCJTb/ $Zn[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ /BCP(20 nm)/Al;
 (c) ITO/NPB/NPB:DCJTb/ $Zn[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ /Al;
 (d) ITO/NPB/NPB:DCJTb/BCP(2 nm)/ $Zn[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ /Al;
 (e) ITO/NPB/NPB:DCJTb/BCP(5 nm)/ $Zn[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ /Al;
 (f) ITO/NPB/NPB:DCJTb/BCP(10 nm)/ $Zn[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ /Al;
 (g) ITO/NPB/NPB:DCJTb/BCP(20 nm)/ $Zn[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ /Al。

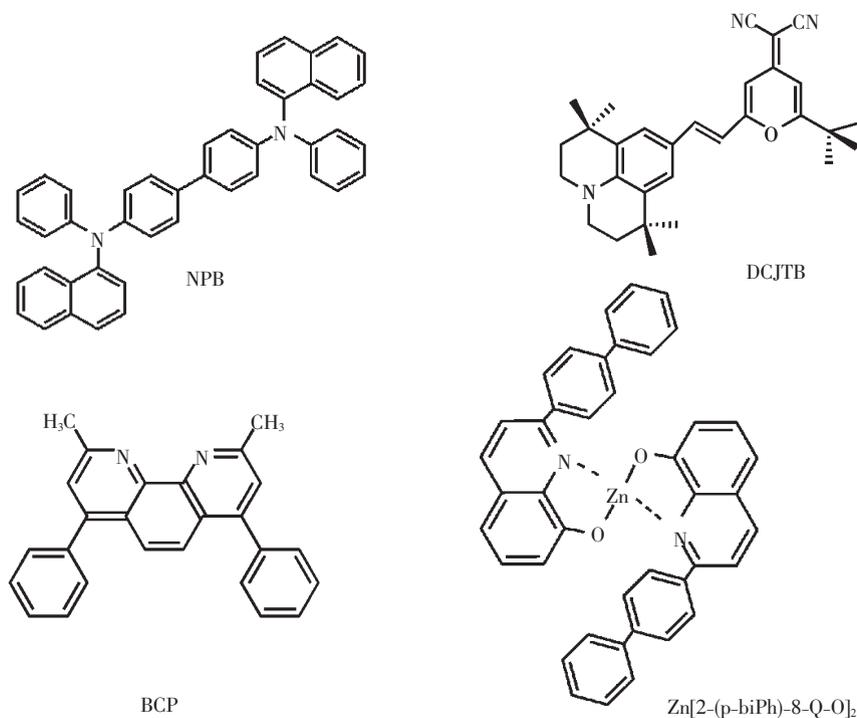


图1 有机材料NPB、DCJTb、BCP和 $Zn[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ 的分子结构

Fig. 1 Molecule structure of NPB, DCJTb, BCP and $Zn[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$

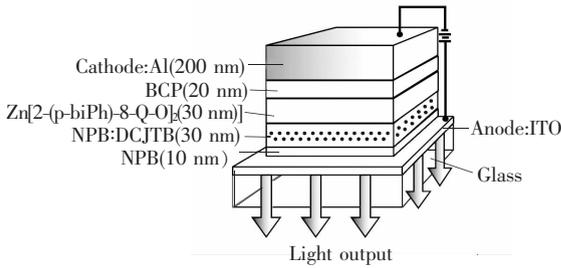


图 2 利用级联式能量传递的 OLED 结构示意图

Fig. 2 Configuration of Device b based on cascade process of energy transfer

3 结果与讨论

图 3 是 NPB、 $\text{Zn}[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ 薄膜的荧光发射光谱, 以及 $\text{Zn}[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ 、DCJTb 薄膜的激发光谱。从图中可知, NPB 的荧光发射峰位于 450 nm, 其强度较大的发光带位于 425 ~ 475 nm; DCJTb 的激发宽峰从 450 nm 延伸到 600 nm, 最有效的激发位于 530 ~ 590 nm。我们知道与掺杂发光有关的 Förster 能量转移所必需条件是: 给体的荧光发射光谱与受体的吸收(或激发)光谱发生较大重叠。由图可以看出 NPB 与 DCJTb 之间的主-客体能量传递不是十分有效, 而 $\text{Zn}[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ 的荧光激发光谱峰和发射峰分别位于 420, 562 nm。根据光谱信息, 理论上可以利用两次 Förster 能量转移, 获得能量上更为有效的传递, 具体的传递过程为: NPB 将能量传递给 $\text{Zn}[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ 分子

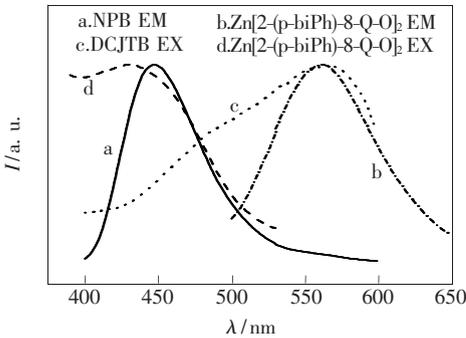


图 3 NPB、 $\text{Zn}[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ 薄膜的荧光发射光谱; $\text{Zn}[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ 、DCJTb 薄膜的的荧光激发光谱; 薄膜的厚度均为 50 nm

Fig. 3 Fluorescence emission (EM) spectra of NPB, $\text{Zn}[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ thin film with the thickness of 50 nm and fluorescence excited (EX) spectra of $\text{Zn}[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$, DCJTb thin film with the thickness of 50 nm.

后, 再由 $\text{Zn}[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ 传递给 DCJTb, 最终获得单纯的 DCJTb 分子的发射峰。

实践中通过制备 OLED 器件 a [ITO/NPB (10 nm)/NPB: DCJTb (30 nm)/BCP (20 nm)/Al] 与 b [ITO/NPB (10 nm)/NPB: DCJTb (30 nm)/ $\text{Zn}[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ (30 nm)/BCP (20 nm)/Al], 具体考察了以上三种材料间的能量传递过程在有机电致发光器件中的应用。图 4 为器件 a、b 的归一化电致发光光谱。器件 a 的结构中, 有效发光层为 NPB: DCJTb 的二元掺杂体系, NPB 是能量给体, DCJTb 为能量受体, 空穴传输层 BCP 在阴极一侧加入是起到平衡载流子传输的作用。其 EL 光谱中包含 450, 572 nm 两个发光峰, 分别对应于 NPB 和 DCJTb 两者的发射, 且 NPB 的发射强度更大, 证明了掺杂体系中由 NPB 到 DCJTb 的能量传递过程不是十分有效。通过上述二元掺杂法制备的 OLED 器件 a, 由于 DCJTb 掺杂含量不高, 并未排除来自于主体材料 NPB 强烈的蓝光发射, 而单纯地通过增加 DCJTb 的含量来提高红光的发射比例, 容易导致荧光染料的激子浓度猝灭效应。为了有效避免激子猝灭并且提高 DCJTb 的发光, 设计了 OLED 器件 b, 其结构中在 NPB: DCJTb (30 nm)/BCP (20 nm) 之间加入了 30 nm 的 $\text{Zn}[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ 层, 其 EL 光谱中只出现了位于 572 nm 处的单发射峰, 由于器件 a 中不包含 $\text{Zn}[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ 的发光, 可以基本判断此处 572 nm 的发射单峰为 DCJTb 分子的发射, 而非 $\text{Zn}[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ 分子的发射。因此器件 b 的结构中, 有效地利用了三种材料之间的级联式能量传递, 在荧光染料 DCJTb 掺杂浓度不高的情况下完全消除了主体发光材料 NPB 的发光,

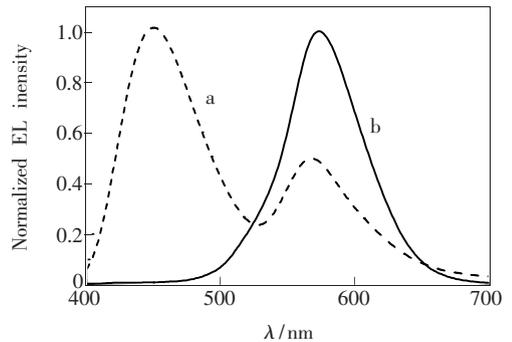


图 4 器件 a 与 b 的归一化电致发光光谱图

Fig. 4 Normalized electroluminescence spectra of OLED Device a and b

获得了单纯的 DCJTb 红光发射。这一结果可以应用于红光 OLED 的制备,其最大优点在于简化了以往加入能量助传递剂的三源共蒸发工艺,具有很好的应用前景。

在器件 b 中, $\text{Zn}[2-(\text{p-biPh})-8-\text{Q-O}]_2$ 层的位置紧靠 NPb: DCJTb 掺杂层,与 NPb、DCJTb 之间的能量传递是直接通过界面接触来进行。为了进一步考察三者间能量传递的有效距离,制备了 OLED 器件 c ~ g [ITO/NPB (10 nm)/NPb: DCJTb (30 nm)/BCP(x nm, x = 0, 2, 5, 10, 20)/ $\text{Zn}[2-(\text{p-biPh})-8-\text{Q-O}]_2$ (30 nm)/Al]。图 5 为器件 c ~ g 以 DCJTb 发射峰归一化的 EL 光谱图。器件 c 的电致发光原理与器件 b 相同,利用的是三者界面级联式能量转移,获得了 DCJTb 的单峰发射。当 $\text{Zn}[2-(\text{p-biPh})-8-\text{Q-O}]_2$ 与 NPb: DCJTb 间 BCP 层的厚度从 2 nm 逐渐增加到 10 nm,光谱中 NPb 蓝光发射的强度逐渐增大。这是因为在

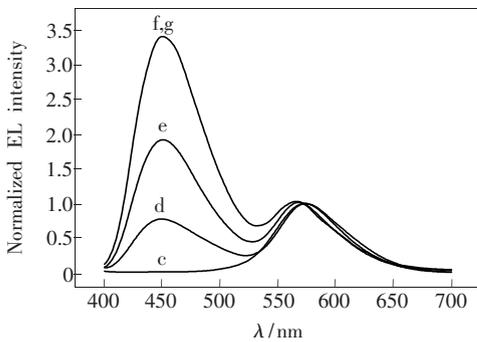


图 5 器件 c ~ g 的归一化电致发光光谱

Fig. 5 Normalized electroluminescence spectra of Device c ~ g

$\text{Zn}[2-(\text{p-biPh})-8-\text{Q-O}]_2$ 与 NPb: DCJTb 掺杂层之间的有效传输距离增加,导致了 $\text{Zn}[2-(\text{p-biPh})-8-\text{Q-O}]_2$ 分子参与能量传递的效率在减弱,其中部分能量转移给 DCJTb,而其余的激子产生后被 NPb 直接捕获,产生 NPb 分子的发射。而当它们之间的距离大于 10 nm, NPb 与 DCJTb 发射强度的比值保持恒定,可以认为 BCP 分子所具有的空穴阻挡能力已经完全阻隔了 $\text{Zn}[2-(\text{p-biPh})-8-\text{Q-O}]_2$ 分子与掺杂体系间的能量传递;因而除了 DCJTb 的发射峰以外,还获得了恒定强度的 NPb 发射,这主要是由于 NPb 与 DCJTb 两者间能量不完全传递所引起的共同的光发射。

4 结 论

制备了结构为 ITO/NPB (10 nm)/NPb: DCJTb (30 nm)/ $\text{Zn}[2-(\text{p-biPh})-8-\text{Q-O}]_2$ (30 nm)/BCP(20 nm)/Al 的有机电致发光器件,利用有机发光材料 2-对联苯-8-羟基喹啉锌作为掺杂体系 NPb: DCJTb 的能量助传递剂,通过界面级联式的能量传递,两次利用了 Förster 能量转移,获得了单纯 DCJTb 的发射峰,提高了红光 OLED 器件的色纯度。同时,这一红光 OLED 从结构上避免了加入能量助剂所需采用的三源共蒸发技术,降低了其工艺难度。并且研究表明:三者之间能量传递的有效距离小于 10 nm 时,随着 $\text{Zn}[2-(\text{p-biPh})-8-\text{Q-O}]_2$ 与 NPb: DCJTb 掺杂层距离的增大, $\text{Zn}[2-(\text{p-biPh})-8-\text{Q-O}]_2$ 分子参与能量传递的效率在逐渐减弱并最终消失。

参 考 文 献:

- [1] Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12):913-915.
- [2] Tang C W, VanSlyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**(9):3610-3616.
- [3] Chen C H, Tang C W, Shi J, et al. Recent developments in the synthesis of red dopants for Alq_3 hosted electroluminescence [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **363**(1-2):327-331.
- [4] Xu Maoliang, Li Wenlian, Kong Zhiguo, et al. Direct observation of enhanced electrofluorescence emission through triplet-triplet annihilation in organic light-emitting devices [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(3):437-439 (in English).
- [5] Liu T H, Iou C Y, Wen S W, et al. 4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran doped red emitters in organic light-emitting devices [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **441**(1-2):223-227.
- [6] Kim M S, Lim J T, Jeong C H, et al. White organic light-emitting diodes from three emitter layers [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **515**(3):891-895.
- [7] Jia Yong, Deng Zhenbo, Xiao Jing, et al. The effect of PBD as electron-transporting layer in Alq_3 : DCJTb organic light

- emitting devices [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1):23-26 (in English).
- [8] Li Ynagzhou, Teng Feng, Lei Yueqing, *et al.* Light-emitting properties of electrochemical cell(LEC) based on emitting material doped with DCJTb [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):425-428 (in Chinese).
- [9] Teng Feng, Tang Aiwei. Emission properties of DCJTb doped poly(N-vinylcarbazole) [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):957-961 (in Chinese).
- [10] Li Lu, Yu Junsheng, Li Weizhi, *et al.* Influence of bias voltage and host material on dye doped organic light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(6):853-858 (in Chinese).
- [11] Hamada Y, Kanno H, Tsujioka T, *et al.* Red organic light-emitting diodes using an emitting assist dopant [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(12):1682-1684.
- [12] Liu T H, Iou C Y, Chen C H. Doped red organic electroluminescent devices based on a cohost emitter system [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(25):5241-5243.
- [13] Wang X R, You H, Tang H, *et al.* Efficient red organic light-emitting diode sensitized by a phosphorescent Ir compound [J]. *J. Lumin.*, 2008, **128**(1):27-30.
- [14] Shen Lin, Xu Hao, Ye Danqin, *et al.* High efficiency and high color purify red organic electrophosphrescent devices using BALq as host material [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1):51-55 (in Chinese).
- [15] Zhao Ting, Ding Hongliu, Shi Guoyue, *et al.* Synthesis of bis(2-biphenyl-4'-yl-8-quinolinolato)zinc and its application in a novel white OLED [J]. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2008, **66**(10):1209-1214 (in Chinese).

Organic Light-emitting Diodes Using Cascade Energy Transfer Process

ZHAO Ting, DING Hong-liu, SHI Guo-yue, JIN Li-tong

(Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: In order to increase the energy transfer from host to guest in doping organic light-emitting diodes (OLEDs), bis(2-biphenyl-4'-yl-8-quinolinolato) zinc $\text{Zn}[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ was synthesized and used to assist the energy transfer from N,N'-bis-(3-naphthyl)-N,N'-biphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB) to red fluorescent dye 4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran (DCJTb). OLED with the structure of ITO/NPB/NPB:DCJTb/ $\text{Zn}[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ /BCP/Al were fabricated. Without the $\text{Zn}[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ layer, incomplete energy transfer from NPB to DCJTb led to both emission from host and guest. After $\text{Zn}[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ was added in to the device, only red emission of DCJTb material was detected in electroluminescence spectra. The efficient emission of DCJTb is achieved via energy transfer with a cascade process from NPB to $\text{Zn}[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ and then to DCJTb, which results in a complete energy transfer from host to guest. In particular, as the concentration of DCJTb is only 0.5%, red-light-emitting OLED is successfully fabricated using Förster transfer theory at twice. Traditionally, the fabrication of OLED using the assistance material needs thermal evaporation with three sources. However the red OLED only needs two sources, which is very useful in application in the future. In addition, by varying the distance between $\text{Zn}[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ and the doping system, the efficiency of energy transfer is changed. When the distance is below 10 nm, $\text{Zn}[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$ has an influence on the energy transfer of the doping system. And the longer the distance is, the lower the efficiency is.

Key words: organic light-emitting diodes; energy transfer; doping; $\text{Zn}[2-(p\text{-biPh})\text{-}8\text{-Q-O}]_2$

CLC number: TN383.1; TN873.3

PACS: 78.60.Fi

PACC: 7860F

Document code: A