

基于 $\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2$ 与 DCJT B 非掺杂型 OLED 的制备及其电致发光性能研究

丁洪流, 赵 婷, 施国跃, 金利通
(华东师范大学化学系, 上海 200062)

摘要 合成了有机发光材料 2-苯基-8-羟基喹啉锌 $\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2$, 通过 $^1\text{H NMR}$, UV-Vis 及 MS 等手段对配合物进行了结构表征. 利用该材料与高效的红光染料 DCJT B 复合制备出全新结构的非掺杂型 OLED 器件, 其结构为 ITO/NPB/DCJT B/ $\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2/\text{AlQ}_3/\text{Al}$. 将 DCJT B 超薄层的厚度调节到 0 ~ 2.0 nm 范围内, OLED 器件的发光色调经历了黄光、红光和橙光的转变, 并且探讨了 DCJT B 厚度对 OLED 发光机理以及发光复合区域的影响. 当 DCJT B 的厚度为 0.5 nm 时, 获得了稳定的红光发射, 该器件在 5.5 V 电压下启亮, 在 25 V 外加电压下发光亮度达到 420 cd/m^2 , 对应的电流密度为 250 mA/cm^2 .

关键词 有机电致发光器件; 非掺杂型; 复合位置; DCJT B

中图分类号 O644; TN383.1; O614.2 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2008)08-1598-05

有机电致发光器件(OLED)因其具有能耗低、响应快、全固态显示以及色彩丰富等优点而成为近年来极具应用前景的平板显示器件^[1-3]. 在红、绿、蓝三基色有机电致发光器件的实用化研究中^[4], 开发出高纯度、高稳定性的红光 OLED 一直是制约全色显示器发展的难点, 也是目前有机电致发光显示领域的热点问题. 实现红光发射的一种方法是在主体发光材料中掺入能发红光的荧光染料, 利用主-客体发光材料间能量的传递作用或激子产生后直接被掺杂剂捕获的机制获得红光发射. 其中, 高效的红光染料 DCJT B 已被广泛应用到掺杂型 OLED 的制备中, 并且被认为是目前最为理想的红光染料之一^[5,6], 但掺杂型 OLED 存在红光纯度不高、发光效率下降显著等缺点. 近年来, 已有不少研究通过使用辅助掺杂剂, 如红荧烯(Rubrene)作为中间介质共掺入发光层来提高红光发射的纯度和效率, 然而这类 OLED 器件的性能对于掺杂剂浓度的变化较为灵敏, 采用三源共蒸技术不易精确控制掺杂浓度^[7]. 另一种制备红光 OLED 的方法则以稀土铈配合物作为红光发射体^[8,9], 但目前该方法还存在效率低、亮度弱以及老化迅速等问题, 其性能还远不如小分子和聚合物 OLED. 此外, 还利用荧光染料制备非掺杂型 OLED, 与掺杂型 OLED 相比, 其制备工艺更为简单^[10].

我们利用本实验室合成的有机发光材料 2-苯基-8-羟基喹啉锌 [$\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2$] 与高效的红光染料 DCJT B 制备出新型结构的非掺杂型 OLED, 其结构为: ITO/NPB/DCJT B/ $\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2/\text{AlQ}_3/\text{Al}$. 通过调节 DCJT B 超薄层的厚度由 0 nm 逐渐增大到 2.0 nm, 实现了 OLED 的发光色调由黄光、红光到橙光的转变. 并且当 DCJT B 超薄层的厚度为 0.5 nm 时, 提高了红光的纯度及获得了稳定的红光发射, 同时还探讨了该非掺杂型 OLED 的发光机制.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

DM-220 型高真空多级镀膜台(上海田京电子光学技术有限公司); ZDF-2F 型复合真空计(上海金玛电光技术研究所); LHC-2 型膜厚监控仪(上海金玛电光技术研究所); ST-86LA 型屏幕亮度计(北京师范大学光电仪器厂); Cary 50 Conc 型紫外-可见分光光度计(Varian 公司); X-4 型显微熔点仪(上海

收稿日期: 2008-03-17.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20575021)资助.

联系人简介: 金利通, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事电分析化学和分析仪器与器件的研究. E-mail: ltjin@chem.ecnu.edu.cn

精密科学有限公司); F-4500 型荧光分光光度计 (Hitachi 公司); Avance 500 MHz 型核磁共振波谱仪 (Bruker 公司); 5973N 型质谱仪 (安捷伦公司).

N,N' -双(1-萘基)- N,N' -二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺 (NPB) 和 8-羟基喹啉铝 (AlQ_3) 购自 Sigma-Aldrich 公司; 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) 购自重庆博腾科技有限公司; 8-羟基喹啉及溴苯购自上海国药集团; Al 带 (纯度 99.99%); 其它试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水; $Zn(Q-Ph)_2$ 由本实验室合成.

1.2 2-苯基-8-羟基喹啉锌的合成

2-苯基-8-羟基喹啉锌的合成路线见图 1, 在氩气氛围下将 57.90 mmol 的溴苯缓慢滴加到 0.121 mol 金属锂的乙醚溶液中, 剧烈搅拌 1 h. 在反应液中逐滴加入 27.60 mmol 的 8-羟基喹啉的乙醚溶液, 搅拌 1~2 h 后, 将反应液倾入冰水中, 分出有机相, 除去溶剂得到粗产物, 经硅胶色谱提纯可得到浅黄色晶体 2-苯基-8-羟基喹啉 (HQ-Ph), 产率 75%, m. p. 59 °C (文献值 59 °C^[11]); UV-Vis ($CHCl_3$), $\lambda_{max} = 321$ nm. 1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz), δ : 8.4 (br. s, 1H, —OH), 8.3 (d, 1H, $J = 8$ Hz, Ar—H), 8.2 (d, 2H, $J = 8$ Hz, Ar—H), 7.9 (d, 1H, $J = 9$ Hz, Ar—H), 7.4~7.6 (m, 4H, Ar—H), 7.3 (d, 1H, $J = 8$ Hz, Ar—H), 7.2 (d, 1H, $J = 8$ Hz, Ar—H); MS, m/z (%): 222 (M^+ , 34), 194 (23), 63 (67), 51 (100).

将 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 水溶液用盐酸酸化后, 缓慢加入到 HQ-Ph 的乙醇溶液中, 于室温下搅拌 15 min. 用氢氧化钠溶液调 pH 至弱碱性, 继续搅拌 24 h. 陈化过滤, 用热水和冰乙醇多次洗涤滤饼, 减压抽干, 经乙醇重结晶得黄色固体 $Zn(Q-Ph)_2$, 产率 76%, m. p. 231~233 °C; UV-Vis ($CHCl_3$), $\lambda_{max} = 288, 415$ nm. 1H NMR (DMSO, 500 MHz), δ : 8.0 (d, 1H, $J = 8$ Hz, Ar—H), 7.4~7.5 (m, 3H, Ar—H), 7.1~7.3 (m, 4H, Ar—H), 6.9 (d, 1H, $J = 8$ Hz, Ar—H), 6.8 (s, 1H, Ar—H); MS, m/z (%): 507 (M^+ , 17), 285 (23), 222 (22), 192 (100).

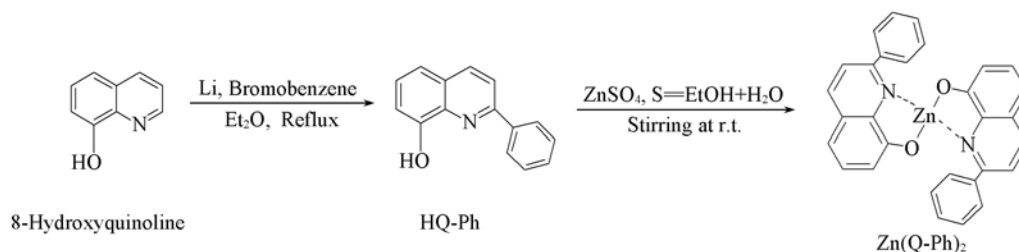


Fig. 1 Synthetic route for $Zn(Q-Ph)_2$

1.3 有机电致发光器件的制备

将已经蚀蚀好的 ITO (氧化铟-氧化锡) 导电玻璃依次在丙酮、无水乙醇和去离子水中超声 10 min, 于真空烘箱中烘干, 随后经紫外光照射 10~15 min, 以提高表面功函数和平整度. 采用真空热蒸镀膜制备了如下结构的 OLED 器件: ITO/NPB (30 nm)/DCJTb (x nm)/ $Zn(Q-Ph)_2$ (40 nm)/ AlQ_3 (30 nm)/Al (200 nm), 其结构示意图和实验所用的 NPB 和 DCJTb 的分子结构如图 2 所示. NPB 在器件中作为

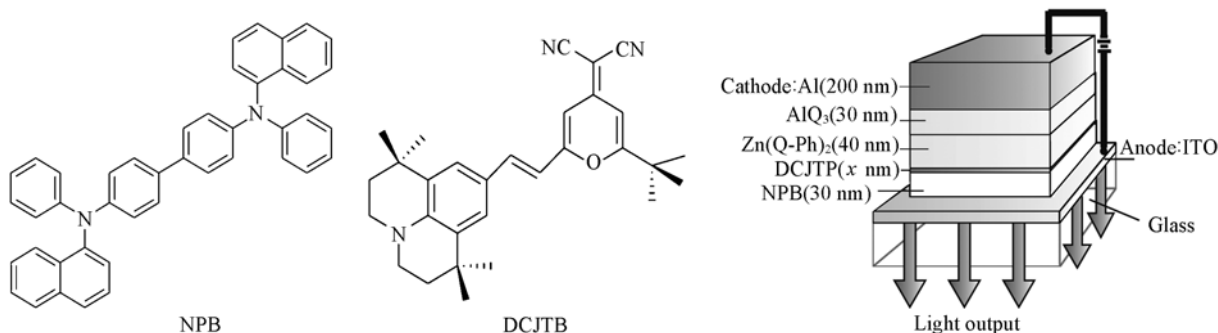


Fig. 2 Molecular structures of NPB and DCJTb and simplified configuration of OLED devices a—d

The thicknesses of devices a, b, c and d are 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 nm, respectively.

空穴传输层, $\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2$ 作为有机发光材料, AlQ_3 起到电子传输层作用, DCJTB 超薄层作为红光发射材料置于 NPB 与 $\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2$ 层之间, 膜厚 x 通过膜厚监控仪精确控制在 0.5, 1.0, 1.5 和 2.0 nm, 相应的 OLED 器件分别命名为 a ~ d.

2 结果与讨论

2.1 非掺杂型 OLED 的电致发光性质

为确认发光材料 $\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2$ 的发光峰位置, 首先制备了不含 DCJTB 超薄层的 OLED 器件: ITO/NPB(30 nm)/ $\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2$ (40 nm)/ AlQ_3 (30 nm)/Al(200 nm), 命名为 e. $\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2$ 在该器件中是有机发光层, 为优化器件结构, 另加入 AlQ_3 起到电子传输层的作用. 表征了该器件在外加电压为 15 V 下的电致发光(EL)光谱, 得到 $\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2$ 分子的单峰发射, 峰值位于 554 nm, 半峰宽约为 100 nm, 器件的发光色调为黄色. 此外, 通过循环伏安法^[12]对 $\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2$ 的能级进行了测定, 其最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占有分子轨道(LUMO)的能级分别对应 5.53 和 3.08 eV, 能隙大小为 2.45 eV. 2-苯基-8-羟基喹啉锌是类似于 8-羟基喹啉铝的喹啉类小分子有机发光材料, 它既可作为黄光发射材料, 又具有良好的电子传输性能, 为 OLED 的制备提供一种新的选择. 若采用传统的方法进一步制备红光 OLED, 需将少量荧光染料掺杂到主体发光材料中, 根据已有文献的报道, 由于主-客体材料间能量的不完全匹配, 会导致红光发射的纯度不高, 需进一步加入功能性材料改进 OLED 的发光性能. 因此, 本文将 DCJTB 以超薄层的形式插入到 $\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2$ 与 NPB 之间, 制成非掺杂型 OLED, 期望能利用红光染料良好的载流子捕获能力, 得到纯度更高的红光发射.

图 3 是器件 a ~ d 在 15 V 的外加电压下归一化的电致发光光谱图. 可见, 随着 NPB 与 $\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2$ 两层间 DCJTB 超薄层厚度从 0.5 nm 增加到 2.0 nm, 各器件的电致发光性质发生了显著的变化. 在 NPB 与 $\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2$ 之间夹入了 0.5 nm 的 DCJTB 超薄层后, 原 EL 光谱中 554 nm 处归属于 $\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2$ 分子的发射峰被 607 nm 处的单峰发射所取代, 器件的发光色调也变为红色. 波长 607 nm 基本符合 DCJTB 分子的发射峰的位置^[13,14], 因此该处的发射峰应归属于 DCJTB 分子的发射, 其半峰宽约为 100 nm. 在器件 b 中, 由于插入 DCJTB 层的厚度增加至 1.0 nm, 使器件的发光色调变为橙色, 与器件 a 相比, 其 EL 光谱显著变宽, 除了 607 nm 处 DCJTB 分子的发射外, 还存在黄光发射的成分, 根据 $\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2$ 的 EL 光谱数据, 该处基本与 $\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2$ 的发射波长吻合, 因此判断该黄光发射来自于 $\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2$ 分子. 同样, 器件 c 和 d 的 EL 实验数据也证明了上述判断. 器件 c 的 EL 光谱中出现了明显的双峰, 555 nm 处属于 $\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2$ 的发射, 约于 610 nm 处出现的更强的发射峰属于 DCJTB 的发射, 由于两峰的叠加作用, 也造成了更宽的 EL 发射光谱. 当 DCJTB 的厚度达到 2.0 nm 时, 在器件 d 的 EL 光谱中也能观察到双峰的存在, 且 $\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2$ 的发射强度超过了 DCJTB 的发射强度.

总之, 器件 e 的发光来源于 $\text{Zn}(\text{Q-Ph})_2$ 分子的发射, 色调为黄色; 通过在器件 e 的结构上加入一层 0.5 nm 厚的 DCJTB 超薄层获得了单纯 DCJTB 分子的红光发射; 随着 DCJTB 厚度的增大, 器件 b, c 和 d 的发光色调变为橙色. 因此通过改变 DCJTB 超薄层的厚度从 0 nm 增加到 2.0 nm, 同一结构的 OLED 器件色调经历了由黄光、红光到橙光的转变.

2.2 非掺杂型 OLED 的发光机理

通常情况下, 在主体发光材料与荧光掺杂染料作为发光层制备的 OLED 器件中, 由于两者之间的距离较近, 且掺杂染料均匀地分布在主体材料中, 它们之间的能量传递可经由直接注入式或主-客体间能量传递两种过程. 而对于超薄层荧光染料与主体发光材料之间的能量传递过程, 经 EL 光谱观察可知与上述的两个过程有所差异, 并且超薄层荧光染料的厚度是一个重要的影响因素.

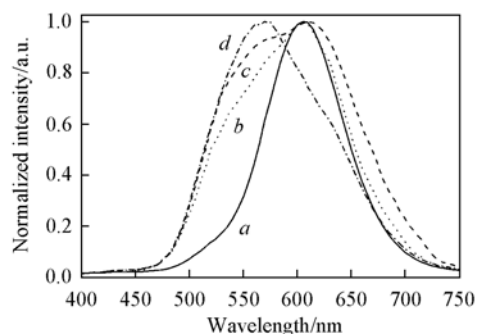
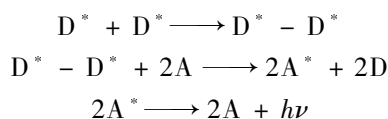


Fig. 3 Normalized EL spectra for devices a—d

a. Device a; b. device b; c. device c; d. device d.

图 4 为器件 a~d 的能级示意图. 在器件 a 中, 由于 DCJTB 紧靠近 NPB 层, 可以认为器件的发光机理是直接注入式的, 即在外加电场作用下经由 ITO 产生的空穴经过 NPB 层(HOMO 能级 5.5 eV)传输后, 直接被 NPB/DCJTB 界面处的 DCJTB 分子(HOMO 能级 5.3 eV)所捕获, 而由阴极铝注入的电子在经过了 AlQ₃(LUMO 能级 3.1 eV)和 Zn(Q-Ph)₂(LUMO 能级 3.08 eV)层后, 到达 DCJTB 层(LUMO 能级 3.1 eV), 在 DCJTB 层内部发生电子与空穴的复合作用, 因此产生 DCJTB 的红光发射. 考察了器件 a 在外加电压从 7.5 V 增加到 20.0 V 时的电致发光性质, 可见 EL 发射峰波长几乎不受外加电压影响, 也未出现 DCJTB 以外的发射峰, 这进一步说明了器件 a 的发光复合区域稳定地位于超薄层 DCJTB 内部.

器件 b, c 和 d 的 EL 光谱中都既包含有 DCJTB 分子的发射峰, 又出现了 Zn(Q-Ph)₂ 分子的发射峰, 且两者的发射比例受超薄层 DCJTB 厚度的影响. DCJTB 厚度较薄时, 未观察到 Zn(Q-Ph)₂ 分子的发光, 而当超薄层 DCJTB 厚度逐渐增大时, Zn(Q-Ph)₂ 的发射比例有逐渐增强的趋势, 即发射光谱中黄光成分随之增强. 造成这一现象的原因可以理解为: DCJTB 因厚度增加而导致了激子的浓度猝灭效应, 根据文献[15]报道, DCJTB 阳离子或与之邻近的 Zn(Q-Ph)₂ 阳离子诱导了 DCJTB 激发态分子的猝灭, 因为 DCJTB 激发态猝灭释放的能量会传递给界面上的 Zn(Q-Ph)₂ 基态分子, 所以引发了 Zn(Q-Ph)₂ 分子的发光, 这一过程也可由下列方程式来表述:



式中, D 和 A 分别代表基态的 DCJTB 分子和 Zn(Q-Ph)₂ 分子; D* 和 A* 分别代表激发态的 DCJTB 分子和 Zn(Q-Ph)₂ 分子. 在通常的 DCJTB 掺杂体系中会存在能量由主体材料向客体染料传递的过程, 而上述由 DCJTB 向 Zn(Q-Ph)₂ 的能量转移通常是无法发生的. 可见, 把荧光染料作为超薄发光层制备 OLED 器件, 其发光机理与掺杂型 OLED 有较大的差别. 同时, 随着 DCJTB 的厚度从 0.5 nm 增加到 2.0 nm, 可以认为器件的发光复合区域由 DCJTB 内部向 Zn(Q-Ph)₂ 界面发生了迁移.

2.3 器件的稳定性测试

图 5 为器件 a 的亮度-电压-电流密度特性曲线. 器件 a 获得稳定的红光发射, 启动电压为 5.5 V, 施加 25 V 外加电压时亮度达到 420 cd/m², 对应的电流密度为 250 mA/cm². 在常温和大气环境下, 对未经封装的 OLED 器件 a 进行老化过程的测试, 经恒电压 15 V 驱动, 器件初始亮度计为 220 cd/m², 亮度衰减为 50% 初始亮度的半寿命约为 80 h. 考虑到器件的老化时间与器件亮度大致呈反比关系, 因此若按初始亮度 50 cd/m² 计, 器件的半寿命约为 350 h. 同时发现, 随着器件使用时间的延长, 其发光颜色几乎无改变, 但是由于空气中水气等因素导致发光处出现老化的黑斑. 如果进一步改善器件的结构, 增加辅助层并且进行严格的隔水、隔氧封装处理, OLED 的发光性能和稳定性将会更好.

3 结 论

我们利用小分子有机发光材料 Zn(Q-Ph)₂ 与高效的红光染料 DCJTB 制备出非掺杂型 OLED 器件:

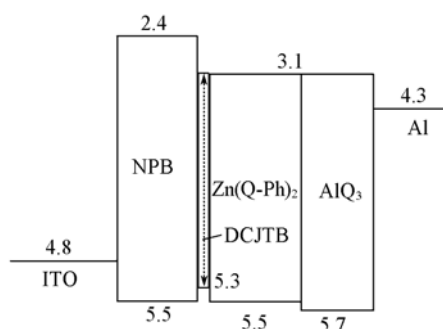


Fig. 4 Energy level alignment of devices a—d (unit: eV)

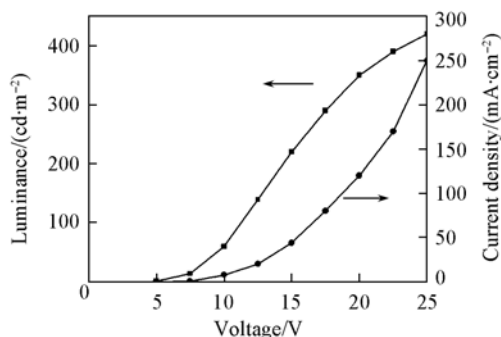


Fig. 5 Luminance-voltage-current density characteristics for device a

ITO/NPB/DCJTb/Zn(Q-Ph)₂/AlQ₃/Al. 通过考察超薄层 DCJTb 的厚度对器件发光光谱的影响, 探讨了该非掺杂型 OLED 的内部发光机理, 发现随着 DCJTb 层厚度从 0.5 nm 增加到 2.0 nm, 其发光复合区域由 DCJTb 内部逐渐向 Zn(Q-Ph)₂ 界面发生移动. 当 DCJTb 的厚度为 0.5 nm 时, 获得了稳定的红光发射, 该器件在 5.5 V 电压下启亮, 在 25 V 外加电压下发光亮度达到 420 cd/m², 相应的电流密度为 250 mA/cm². 该非掺杂型红光 OLED 发光纯度高、性能稳定且制备工艺简单, 预计在未来的显示市场中将具有广阔的应用前景.

参 考 文 献

- [1] Tang C. W., van Slyke S. A. Appl. Phys. Lett. [J], 1987, **51**(12): 913—915
- [2] Tang C. W., van Slyke S. A., Chen C. H. J. Appl. Phys. [J], 1989, **65**(9): 3610—3616
- [3] XIE Wei-Jie(谢伟杰), LI Yu-Peng(李昱鹏), SUN Cheng-Lin(孙成林), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2007, **28**(7): 1342—1344
- [4] WANG Zhi-Qiang(王志强), LIU Hong-Mei(刘红梅), ZHENG Cai-Jun(郑才俊), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2007, **28**(11): 2099—2101
- [5] Chen C. H., Tang C. W., Shi J., *et al.*. Thin Solid Films [J], 2000, **363**: 327—331
- [6] Liu T. H., Iou C. Y., Wen S. W., *et al.*. Thin Solid Films [J], 2003, **441**: 223—227
- [7] Hamada Y., Kanno H., Tsujioka T., *et al.*. Appl. Phys. Lett. [J], 1999, **75**(12): 1682—1684
- [8] Kido J., Hayase H., Hongawa K., *et al.*. Appl. Phys. Lett. [J], 1994, **65**(17): 2124—2126
- [9] Campos R. A., Kovalev I. P., Guo Y., *et al.*. J. Appl. Phys. [J], 1996, **80**(12): 7144—7150
- [10] Wang Y. M., Teng F., Xu Z., *et al.*. Mater. Chem. Phys. [J], 2005, **92**: 291—294
- [11] Phillips J. P., Ellinger R. L., Merritt L. L. J. Am. Chem. Soc. [J], 1949, **71**: 3986—3988
- [12] Li Y. F., Cao Y., Gao J., *et al.*. Synth. Met. [J], 1999, **99**: 243—248
- [13] Chen J. S., Ma D. G. J. Lumin. [J], 2007, **122/123**: 636—638
- [14] Zheng X. Y., Zhu W. Q., Wu Y. Z., *et al.*. Displays [J], 2003, **24**: 121—124
- [15] Young R. H., Tang C. W., Marchetti A. P. Appl. Phys. Lett. [J], 2002, **80**(5): 874—876

Preparation and Electroluminescence Property of a Non-doping OLED Based on Zn(Q-Ph)₂ and DCJTb

DING Hong-Liu, ZHAO Ting, SHI Guo-Yue, JIN Li-Tong*

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

Abstract As electroluminescent material zinc bis(2-phenyl-8-hydroxyquinolato) [Zn(Q-Ph)₂] was synthesized and characterized by ¹H NMR, UV-Vis and MS measurements. DCJTb [4-(dicyanomethylene)-2-*t*-butyl-6(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran], a highly efficient fluorescent dye, and Zn(Q-Ph)₂ were used to fabricate a kind of novel non-doping organic light-emitting diode with a structure of ITO/NPB {*N,N'*-Di[(1-naphthalenyl)-*N,N'*-diphenyl]-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine}/DCJTb/Zn(Q-Ph)₂/AlQ₃ (8-hydroxyquinoline aluminum)/Al. By changing the thickness of ultra-thin layer DCJTb, yellow-light, red-light and orange-light emission from OLEDs were studied. Their luminescent color, electroluminescent mechanism and recombination zone were optimized in this paper. When a 0.5 nm-thick DCJTb was used, a stable red emission was obtained. With a lower turn-on voltage at about 5.5 V, the non-doping OLED showed a maximum brightness of 420 cd/m² and current density of 250 mA/cm² at 25 V.

Keywords Organic light-emitting diode; Non-doping; Recombination zone; DCJTb

(Ed.: A, G)