

基于一种新型有机金属配合物的量子阱结构 有机电致白光器件的性能研究*

孟维欣¹⁾ 郝玉英^{1)†} 许慧侠²⁾ 王 华²⁾ 刘旭光³⁾ 许并社²⁾

1) (太原理工大学理学院物理与光电工程系, 太原 030024)

2) (太原理工大学教育部新材料界面与工程重点实验室, 太原 030024)

3) (太原理工大学化学与化工学院, 太原 030024)

(2010年12月21日收到; 2011年1月4日收到修改稿)

利用一种新型有机金属配合物二(2-(4-三氟甲基-2-羟基苯基)苯并噻唑)锌($\text{Zn}(4\text{-TfmBTZ})_2$), 基于 NPB/Zn(4-TfmBTZ)₂ 界面电致激基复合物, 制备了一系列异质结量子阱结构有机电致白光器件. 结果表明, 量子阱结构可以有效提高界面电致激基复合物的发光效率以及器件的显色指数和色度稳定性. 得出器件 ITO/NPB (60 nm)/Zn(4-TfmBTZ)₂ (3.0 nm)/NPB (4.0 nm)/Zn(4-TfmBTZ)₂ (30 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (1.5 nm)/Al (150 nm) 的性能最佳, 在 10—14 V 的电压驱动下, 色坐标基本稳定在 (0.324, 0.337) 附近, 最高显色指数为 92.5, 最大亮度为 2013 cd/m², 最高发光效率为 1.03 cd/A.

关键词: 二(2-(4-三氟甲基-2-羟基苯基)苯并噻唑)锌, 电致激基复合物, 量子阱, 白光

PACS: 81.05. Fb, 78.60. Fi, 78.55.- m

1. 引言

近年来, 有机电致白光器件由于其液晶显示背光源、全彩色显示以及照明领域的潜在应用而受到人们的广泛关注^[1-5]. 目前, 实现白光的方式主要有多层结构、单层多掺杂结构、利用激基复合物发光等, 其中利用激基复合物发光制作白光器件是一种简单而有效的方法^[6-11].

激基复合物一般有两种形式, 一种是激发态的电子给体(或受体)分子 D* (A*) 与基态的电子受体(或给体)分子 A (D) 之间形成的, 这要求电子给体与受体分子之间满足一定的几何构型, 以达到电子云的最大重叠. 这种激基复合物的发光可在光致发光 (PL) 光谱中观测到, 也可在电致发光 (EL) 光谱中观测到^[12-14]. 另一种是在外电场的作用下注入到电子传输层的最低空轨道 (LUMO) 上的电子和注入到空穴传输层的最高占据轨道 (HOMO) 上的空穴交叉复合形成的, 称为电致激基复合物. 它的发

光多在 EL 谱中观测到, 一般在 PL 谱中观测不到^[12-14]. 激基复合物的产生会使发光光谱发生拓宽和红移, 因此在单色发光器件的研究中需要避免和消除^[15], 但在白光器件的研究中希望获得有效利用.

二(2-(4-三氟甲基-2-羟基苯基)苯并噻唑)锌 ($\text{Zn}(4\text{-TfmBTZ})_2$)^[16] 是二(2-(2-羟基苯基)苯并噻唑)锌 Zn(BTZ)₂ 的一种衍生物, 是由我们研究小组自主研发的一种新型有机电致发光材料. 研究发现, 空穴传输材料 NPB 和 $\text{Zn}(4\text{-TfmBTZ})_2$ 之间容易形成电致激基复合物, 我们利用 NPB 和 $\text{Zn}(4\text{-TfmBTZ})_2$ 的本征发光以及它们之间的电致激基复合物发光复合实现了白光发射^[17]. 本文将利用量子阱结构实现对器件性能的进一步优化, 系统研究了量子阱数及空穴传输层 NPB 厚度对器件显色指数、色纯度、色稳定性的调控, 通过增加量子阱数提高 NPB/ $\text{Zn}(4\text{-TfmBTZ})_2$ 界面电致激基复合物的发光效率, 通过调节 NPB 厚度调节 NPB 和 $\text{Zn}(4\text{-TfmBTZ})_2$ 激子发光效率, 以实现理想的白光发射.

* 国家自然科学基金(批准号:21071108, 60976018), 教育部长江学者与创新团队发展计划项目(批准号:07020401)和山西省自然科学基金(批准号:2008011008, 2010021023-2)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: haoyuyinghy@sina.com

2. 实验

我们设计了如下结构器件: 器件 A: ITO/NPB (35 nm)/Zn(4-TfmBTZ)₂ (30 nm)/LiF (1.5 nm)/Al (150 nm), 器件 B: ITO/NPB (35 nm)/[Zn(4-TfmBTZ)₂ (3.0 nm)/NPB (4.0 nm)]_n/Zn(4-TfmBTZ)₂ (30 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (1.5 nm)/Al (150 nm) (*n* = 0, 1, 2, 为量子阱数), 器件 C: ITO/NPB (*x*)/Zn(4-TfmBTZ)₂ (3.0 nm)/NPB (4.0 nm)/Zn(4-TfmBTZ)₂ (30 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (1.5 nm)/Al (150 nm) (*x* = 40, 50, 60 nm).

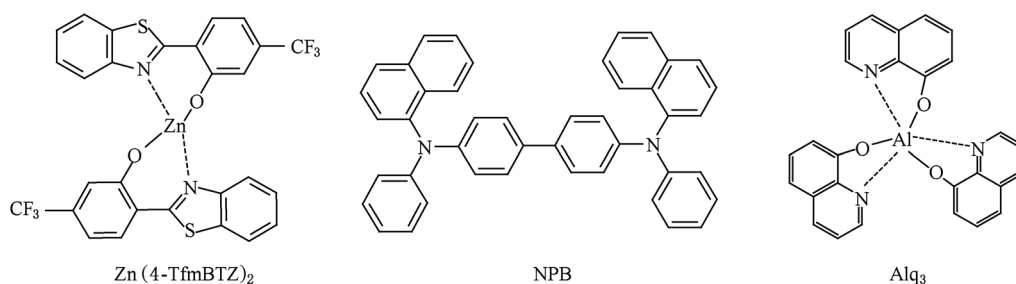


图1 NPB, Alq₃ 和 Zn(4-TfmBTZ)₂ 的化学结构式

3. 结果与讨论

图2所示给出了器件A在8 V下的归一化EL光谱, 器件A的EL谱包括450和486 nm处的蓝光峰、520 nm处的绿光峰以及560 nm处一个宽发光谱带. 研究表明^[17], 450 nm处的发光峰属于NPB, 486, 520 nm处的发光峰属于Zn(4-TfmBTZ)₂, 560 nm的宽谱带来自于NPB和Zn(4-TfmBTZ)₂界面处的电致激基复合物发光. 器件A的近白光发射源于NPB, Zn(4-TfmBTZ)₂ 激子以及它们之间的电致激基复合物的复合发光. 如果在Zn(4-TfmBTZ)₂/LiF之间插入适当厚度的电子传输层Alq₃, 可以使器件A的色纯度、显色指数、色稳定性得到提高^[17].

本文将利用量子阱结构对器件性能进行优化, 以进一步提高白光器件的色度和显色指数. 首先制作了量子阱结构器件B, 图3为具有不同周期数的量子阱结构器件B在12 V驱动电压下的归一化EL谱图. 这些EL光谱由两部分组成: 一部分为NPB与Zn(4-TfmBTZ)₂材料的本征发光, 另一部分为Zn(4-TfmBTZ)₂/NPB界面处形成的电致激基复合物发光. 随量子阱周期数的增加, 电致激基复合物发

光在光谱中所占比例增加. 由于量子阱的限制作用, 有更多电子和空穴被捕陷于Zn(4-TfmBTZ)₂/NPB界面处, 导致界面电致激基复合物形成概率增大, 从而发光增强, 表现为器件的发光颜色随周期数增加愈来愈趋于黄白色. 另外, 随着量子阱数的增加, Zn(4-TfmBTZ)₂的发光也逐渐增强, 可能是由于量子阱结构产生了从NPB到Zn(4-TfmBTZ)₂的能量转移^[18, 19].

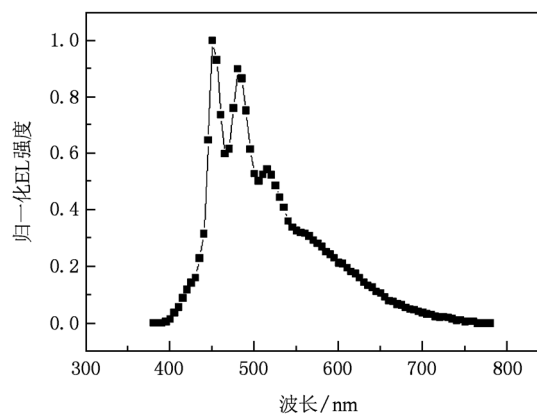


图2 器件A的归一化EL光谱

图4为具有不同周期数量子阱结构器件发光亮

度随电压变化的图像,相同电压下,器件的发光亮度随量子阱周期数的增加而降低,对应的最大亮度分别为 2445 cd/m^2 , 1675 cd/m^2 , 1255 cd/m^2 . 相同电压下,注入的载流子的数目是一定的,而 NPB, Zn(4-TfmBTZ)₂ 激子与其界面电致激基复合物的形成是彼此竞争的,随着周期数的增加,电致激基复合物的形成概率增大,而 NPB 与 Zn(4-TfmBTZ)₂ 激子的形成概率减小. 一般电致激基复合物的发光较弱,所以导致随量子阱周期数的增加而器件的发光亮度降低的现象.

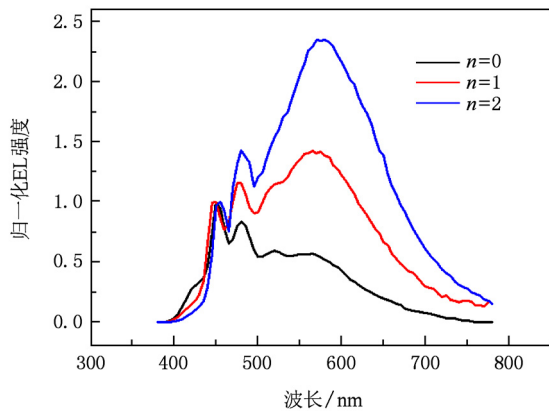


图3 不同量子阱周期数对器件 B 归一化 EL 谱的影响

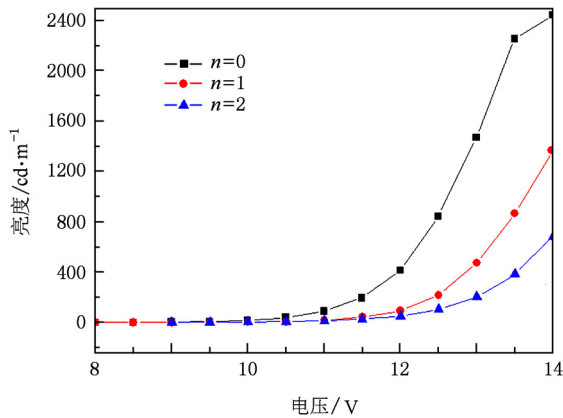


图4 不同量子阱周期数的器件 B 发光亮度-电压曲线

表1、表2所示分别为不同量子阱周期数器件 B 的色坐标和显色指数随电压的变化. 在相同电压下,器件的电致发光颜色随着量子阱周期数的增加由白光逐渐变化为黄白光. 量子阱器件的显色指数随量子阱数目的增加有所下降. 这些变化是由随着量子阱周期数增加, NPB 与 Zn(4-TfmBTZ)₂ 的发光减弱所致.

为了得到理想的白光器件,在 $n = 1$ 量子阱结构

的基础上,改变 NPB 层的厚度制备了器件 C. 图 5 为该器件在 12 V 驱动电压下的归一化 EL 谱随 NPB 厚度变化图像,随着 NPB 厚度的增加, NPB 与 Zn(4-TfmBTZ)₂ 激子发光在光谱中所占的比例逐渐增加.

表1 不同量子阱周期数对器件色坐标的影响

n	10V	11V	12V	13V
0	(0.32, 0.36)	(0.31, 0.36)	(0.31, 0.35)	(0.31, 0.35)
1	(0.41, 0.42)	(0.38, 0.41)	(0.37, 0.41)	(0.36, 0.41)
2	(0.43, 0.43)	(0.40, 0.42)	(0.40, 0.43)	(0.38, 0.41)

表2 不同量子阱周期数对器件显色指数的影响

n	10V	11V	12V	13V
0	85.8	84.0	86.2	86.4
1	81.1	79.9	79.2	77.5
2	77.3	78.2	77.9	78.3

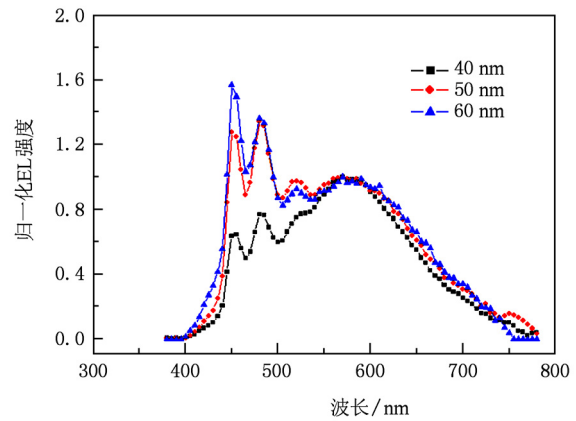


图5 不同 NPB 层厚度对器件归一化 EL 谱的影响

表3所示为不同 NPB 厚度器件 C 的色坐标随电压的变化. 可以看出,相同的电压下,随 NPB 厚度提高,发光颜色由黄白到白逐渐变化,原因在于 NPB, Zn(4-TfmBTZ)₂ 相对发光强度提高. NPB 厚度为 60 nm 时色纯度最高. 当电压在 10—14V 变化时,器件色坐标基本稳定在(0.324, 0.337)附近,非常接近白光等能点(0.33, 0.33).

表3 不同 NPB 层厚度对器件色坐标的影响

	10 V	12 V	14 V	15 V
40 nm	(0.36, 0.38)	(0.33, 0.38)	(0.32, 0.37)	(0.32, 0.37)
50 nm	(0.33, 0.36)	(0.31, 0.34)	(0.30, 0.34)	(0.29, 0.32)
60 nm	(0.32, 0.34)	(0.32, 0.34)	(0.32, 0.34)	(0.29, 0.31)

表4所示为不同 NPB 厚度器件的显色指数随

电压的变化. 随着 NPB 厚度增加, 器件的显色指数提高. NPB 厚度为 60 nm 时显色指数最理想, 最高显色指数达到 92.5.

表 4 不同 NPB 层厚度对器件显色指数的影响

	10 V	12 V	14 V	15 V
40 nm	85.3	86.9	85.6	83.8
50 nm	87.6	90.3	90.7	90.5
60 nm	90.2	92.5	90.6	87.9

为了进一步说明此白光器件的色稳定性, 我们测量了 10—15 V 不同电压下器件 C (NPB 厚度为 60 nm) 的电致发光光谱, 如图 6 所示. 随着电压的升高, 激基复合物发光对光谱的贡献略有变化, 表现了好的光谱稳定性, 保证了非常高的色稳定性.

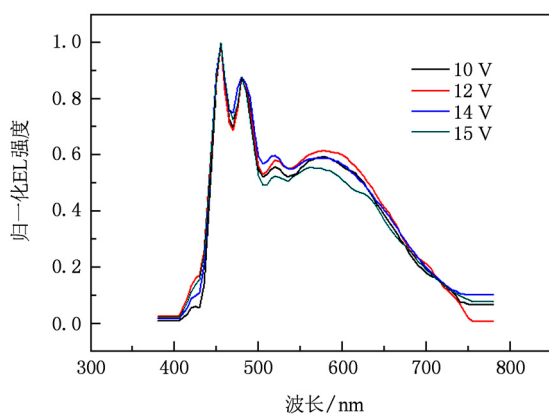


图 6 在 10—15 V 电压下器件 C (NPB 厚度为 60 nm) 的归一化 EL 谱

综上所述, 与本课题组以前的工作^[17]相比, 量子阱结构器件不仅显色指数得到了显著提高, 色纯度、色稳定性也得到了进一步改善.

图 7 所示为器件 C 的电流效率-电流密度曲线. 由图中可以看出, 随着 NPB 厚度的增加, 相同电流

密度下器件的发光效率逐渐增大. 60 nm 器件的电流效率明显高于其他器件, 其最大效率为 1.03 cd/A. 与本课题组以前的工作^[17]相比, 发光效率略有下降.

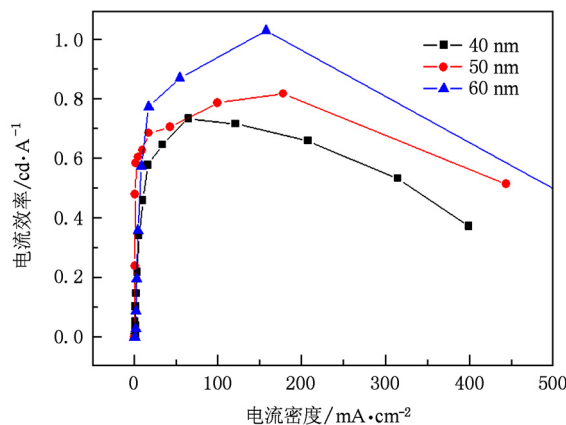


图 7 不同 NPB 层厚度对器件发光效率的影响

4. 结 论

本文基于 NPB/Zn(4-TfmBTZ)₂ 界面电致激基复合物, 利用异质结量子阱结构制备了一系列有机电致白光器件, 结果表明, 量子阱结构可以有效提高界面电致激基复合物的发光效率, 而且可以提高器件的显色指数与色度稳定性. 器件 ITO/NPB (60 nm)/Zn(4-TfmBTZ)₂ (3.0 nm)/NPB (4.0 nm)/Zn(4-TfmBTZ)₂ (30 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (1.5 nm)/Al (150 nm) 性能最佳, 在 10—14 V 的电压驱动下, 色坐标基本稳定在 (0.324, 0.337) 附近, 最高显色指数为 92.5, 最大亮度为 2013 cd/m², 最高发光效率为 1.03 cd/A, 通过制备工艺的优化, 器件的发光效率还有望提高.

[1] Reineke S, Lindner F, Schwartz G, Seidler N, Walzer K, Lüssem B, Leo L 2009 *Nature* **459** 234

[2] Sun Y, Giebink N C, Kanno H, Ma B, Thompson M E, Forrest S R 2006 *Nature* **440** 908

[3] Wang Q, Ding J, Ma D, Cheng Y, Wang L, Wang F 2009 *Adv. Mater.* **21** 2397

[4] Wu X M, Hua Y L, Yin S G, Zhang G H, Hui J L, Zhang L J, Wang Y, 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1150 (in Chinese) [吴晓明、华玉林、印寿根、张国辉、惠娟利、张丽娟、王宇 2008 物理学报 **57** 1150]

[5] Wang B Z, Zhang A Q, Wu H B, Yang W, Wen S S 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4240 (in Chinese) [王保争、张安琪、吴宏滨、杨伟、文尚胜 2010 物理学报 **59** 4240]

[6] Cocchi M, Kalinowski J, Murphy L, Williams J A G, Fattori V 2010 *Org. Electron.* **11** 388

[7] Kalinowski J, Cocchi M, Virgili D, Fattori V, Williams J A G 2007 *Adv. Mater.* **19** 4000

[8] Chen S F, Wu Z J, Zhao Y, Li C N, Hou J Y, Liu S Y 2005 *Org. Electron.* **6** 111

[9] Zhu J Z, Li W L, Han L L, Chu B, Zhang G, Yang D F, Chen

- Y R, Su Z S, Wang J B, Wu S H, Tsuboi T 2009 *Opt. Lett.* **34** 2946
- [10] Yang S, Jiang M 2009 *Chem. Phys. Lett.* **484** 54
- [11] Zhu H, Xu Z, Zhang F, Zhao S, Wang Z, Song D 2009 *Synth. Met.* **159** 2458
- [12] Finlayson C E, Kim J S, Liddell M J, Friend R H, Jung S H, Grimsdale A C, Müllen K 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 044703
- [13] Yang C C, Hsu C J, Chou P T, Cheng H C, Su Y O, Leung M K 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 756
- [14] Yang S, Zhang X, Hou Y, Deng Z, Xu X 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 096101
- [15] Zhang W, Yu J S, Huang J, Jiang Y D, Zhang Q, Cao K L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047802
- [16] Xu B S, Xu H X, Fang X H, Chen L Q, Wang H, Hao Y Y 2009 *China Patent* 200910073701.7
- [17] Hao Y Y, Meng W X, Xu H X, Wang H, Liu X G, Xu B S 2010 *Org. Electron.* **12** 136
- [18] Song S F, Zhao D W, Xu Z, Xu X R 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3499 (in Chinese) [宋淑芳、赵德威、徐征、徐叙榕 2007 物理学报 **56** 3499]
- [19] Fujita S, Nakazawa T, Asano M 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 5301

Properties of white organic electroluminescent devices based on a new organic metal complex with quantum well structure*

Meng Wei-Xin¹⁾ Hao Yu-Ying^{1)†} Xu Hui-Xia²⁾ Wang Hua²⁾ Liu Xu-Guang³⁾ Xu Bing-She²⁾

1) (Department of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

2) (Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

3) (College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(Received 21 December 2010; revised manuscript received 4 January 2011)

Abstract

A series of white organic electroluminescent devices with a quantum well structure were fabricated based on a new type of organic metal complex bis(2-(4-trifluoromethyl-2-hydroxyphenyl) benzothiazolate) zinc (Zn(4-TfmBTZ)₂) by electroplex at NPB/Zn(4-TfmBTZ)₂ interface. The results show that the introduction of the hetero-junction quantum well structure can increase effectively the efficiency of electroplex emission, color rendering index (CRI), and the color coordination stability. The optimized device ITO/NPB (60 nm)/Zn(4-TfmBTZ)₂ (3.0 nm)/NPB (4.0 nm)/Zn(4-TfmBTZ)₂ (30 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (1.5 nm)/Al (150 nm) is obtained with color coordinates of (0.324, 0.337), the highest CRI of 92.5, a maximal brightness of 2013 cd/m², and a maximal efficiency of 1.03 cd/A. This device shows very high color stability when the driving voltage is varied from 10 V to 14 V.

Keywords: bis(2-(4-trifluoromethyl-2-hydroxyphenyl) benzothiazolate) zinc, electroplex, white light

PACS: 81.05.Fb, 78.60.Fi, 78.55.-m

* Project supported by the National Natural Scientific Foundation of China (Grant Nos. 21071108, 60976018), the Program for Changjiang Scholar and Innovative Research Team in University (Grant No. IRT0972), and the Shanxi Natural Scientific Foundation (Grant Nos. 2008011008, 2010021023-2)

† Corresponding author. E-mail: haoyuyinghy@sina.com