[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

基于蓝黄磷光二元互补色的高效聚合物白光器件

李艳虎¹ 方 园² 邹建华¹ 王 彪² 吴宏滨^{1,3} 彭俊彪^{1,3,*}

(¹ 华南理工大学高分子光电材料与器件研究所, 广州 510640; ² 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275; ³ 华南理工大学特种功能材料教育部重点实验室, 广州 510640)

摘要: 研究了基于互补色的高效聚合物白光器件, 双色材料包括蓝绿光材料双(4,6-二氟苯基吡啶-*N*,*C*2)吡啶甲酰合铱(Firpic)和黄光材料三[3-(2,6-二甲基苯氧基)-6-(2-噻吩基)-吡嗪]铱(Fs-1), 器件结构为 ITO/PEDOT(40 nm)/PVK:OXD-7:Firpic:Fs-1(80 nm)/Ba(4 nm)/Al(120 nm). 当发光层材料 PVK:OXD-7:Firpic:Fs-1 质量比为 63:27:10:0.25时, 用溶液加工方法得到高效白光器件, 此时CIE色坐标为(0.30, 0.39), 最大电流效率为10.8 cd·A⁻¹, 亮度可达到 4200 cd·m⁻². 在此基础上, 引入水溶性电子注入材料聚[9,9-二(3'-*N,N*-二甲基氨基丙基-2,7-茱-2,7-交-(9,9-二辛基茱))(PFN)修饰阴极界面, 使载流子注入和传输更平衡, 当阴极为 PFN(20 nm)/Al(120 nm)时, 电流效率获得显著改善, 达到 13.1 cd·A⁻¹, 此时电流密度为 4.9 mA·cm⁻², 亮度可达到 6096 cd·m⁻², 白光器件的色坐标为(0.33, 0.39), 同时发光光谱稳定. 另外通过电致发光(EL)、光致发光(PL)光谱及能级结构图分析了载流子俘获和能量转移在发光中的作用.

关键词: 聚合物发光二极管; 二元互补白光; 能量转移; 阴极修饰

中图分类号: O644; TN 383

Efficient Polymer White-Light-Emitting Devices Based on Two Complementary Phosphorescent Colors

LI Yan-Hu¹ FANG Yuan² ZOU Jian-Hua¹ WANG Biao² WU Hong-Bin^{1,3} PENG Jun-Biao^{1,3,*}

(¹Institute of Polymer Optoelectronic Material and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China; ²State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, P. R. China; ³Key Laboratory of Specially Functional Materials, Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China)

Abstract: White polymer light-emitting diodes (WPLEDs) were fabricated by spin coating method using two complementary colors. The device structure used here is ITO/PEDOT (40 nm)/emitting layer (80 nm)/Ba (4 nm)/Al (120 nm). When the mass ratio of PVK:OXD-7:iridium bis(2-(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-*N*,*C*2)picolinate (Firpic):tris(3-(2,6-dimethylphenoxy)-6-(thiophen-2-yl)pyridazine)iridium (Fs-1) was 63:27:10:0.25, white light with Commission Internationale de L'Eclairage (CIE) coordinates of (0.30, 0.39) was obtained. The maximum current efficiency was 10.8 cd·A⁻¹ and the maximum brightness was 4200 cd·m⁻². To improve the hole-electron injection balance and the device's character, a thin layer of water-soluble electronic transporting material was used to modify the cathode. In this case, efficient white light emission with a maximum current efficiency of 13.1 cd·A⁻¹ and a maximum brightness of 6069 cd·m⁻² was obtained. Using poly[(9,9-bis(3'-(*N,N*-dimethylamino) propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PFN) (20 nm)/Al (120 nm) as the cathode resulted in CIE coordinates of (0.33, 0.39) and the EL spectrum was also found to be quite stable. The effects of charge trapping and energy transfer on device performance were discussed by considering the photoluminescence (PL) and electroluminescence (EL) spectra as well as the energy

Received: May 10, 2010; Revised: June 7, 2010; Published on Web: August 25, 2010.

*Corresponding author. Email: psjbpeng@scut.edu.cn; Tel: +86-20-87114535.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (U0634003, 60937001) and State Key Research Program of China (2009CB930604, 2009CB623604, 2008AA03A335, 20090325).

国家自然科学基金(U0634003, 60937001)和国家重大研究计划项目(2009CB930604, 2009CB623604, 2008AA03A335, 20090325)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

band diagram of the device.

Key Words: Polymer light emitting diode; Two complementary white light; Energy transfer; Cathode modification

白色有机发光二极管(WOLED)由于在平板显示、液晶显示(LCD)背光源以及新一代固体照明方面的应用而引起学术界和工业界的广泛关注^[1-5]. 经过多年的发展,白光器件的性能及理论研究都取得了长足的进展,发光效率超过 $60 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$,已经超过传统的白炽灯的发光效率($12\text{--}17 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$),显示其巨大的应用前景. 实现白光发射的方法主要有:将红、绿、蓝的掺杂染料掺到同一种基质中,制成白光器件;利用宽波长发光聚合物;聚合物共混;激基复合物发光等^[6-11]. 在这些方法中,基于聚合物材料或者可溶液加工方法获得的器件即被称作聚合物白光有机电致发光器件引起了特别关注. 因为它们有很多独特的优点,比如溶液加工的低成本,容易实现大面积旋涂、喷墨打印和丝网印刷技术的使用,以及易与柔性基板匹配,相对少的材料浪费和相对容易的掺杂浓度控制. 然而,与小分子白光器件相比较,基于高分子材料的白色发光器件,其性能尤其是功率效率和流明效率等重要性能参数还大大落后^[12]. 根据色度学原理,将互补的两种光组合在一起能实现白光,同时已经证实^[13],如果采用蓝、黄互补色方案,那么其光视效能将比其它任意组合的白光辐射大大改善. 因此,将高效的蓝光和黄光发光材料组合在一起将会获得最优的白光效率. 另外,提高白光器件的效率,电子和空穴载流子平衡是关键,有研究指出^[14-15],在阴极界面处加入电子注入材料PFN层,可以平衡电子和空穴载流子,能有效提高白光器件性能.

在本文中,利用主体材料聚乙烯吡啶(PVK)与电子传输材料1,3-二[(4'-特丁基苯基)-(1'',3''-噁二唑-5)]-苯(OXD-7)按一定比例共混后,掺杂互补色的三线态天蓝光染料Firpic和实验室合成的高效黄光染料Fs-1,实现了高效白光发射,器件色坐标为(0.30, 0.39),对应的最大流明效率达到 $10.8 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$;为进一步平衡载流子,优化器件性能,我们通过溶液加工方法在发光层上旋涂一层聚电解质PFN作为电子注入层,再蒸镀Al作为阴极,得到了流明效率为 $13.1 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 的高效白光器件,同时器件色坐标为(0.33, 0.39),仍然保持在白光区域. 利用PFN/Al的阴极结构不仅提高了效率,而且避免了低功函数Ba容易氧化的劣势,提高了器件的稳定性,同时为全印

刷白光工艺提供了一定参考价值^[16]. 并且这种聚合物互补色白光由于只需要控制两种客体的材料(蓝、黄)掺杂比例,以及仅采用可溶液加工办法,大大降低制备工艺难度,简化器件结构.

1 实验

实验所用锡铟氧化物(ITO)导电玻璃基片从深圳南玻公司购买,方块电阻小于 $20 \Omega \cdot \square^{-1}$,掺有聚磺酸基苯乙烯的聚乙氧基噻吩(PEDOT:PSS, Baytron P 4083)购自于德国Bayer公司,用作空穴注入层. PVK、苯基联苯基吡啶二唑(PBD)、OXD-7、1,3,5-三(氮-苯基-2-苯并咪唑)苯(TPBI)、Firpic均购买自美国Aldrich公司, Fs-1由中山大学光电材料与技术国家重点实验室合成, PFN由我们实验室合成,纯度皆达到99%,某些材料的化学结构式如图1所示. 器件阳极所使用的ITO玻璃基片分别经去离子水、丙酮溶液、洗涤剂溶液、去离子水和乙醇溶液超声清洗,然后放在烘箱里烘干,将清洁好的基片进行氧等离子体处理,以便增加ITO表面的功函数,降低空穴的注入势垒,旋涂过PEDOT的ITO基片 120°C 加热20 min放入手套箱中制作发光层. 制作了基于Fs-1黄色磷光材料的单色器件,器件结构为ITO/PEDOT(40 nm)/PVK(69%, w, 下同):PBD(29%):Fs-1(2%)/TPBI(30 nm)/Ba(4 nm)/Al(120 nm), PVK作为主体材料, PBD作为电子传输材料, TPBI为空穴阻挡材料. 在制作聚合物白光器件过程中,采用天蓝光材料Firpic与互补颜色的黄光材料Fs-1掺杂在PVK主体材料中, PVK作为主体材料因为具有较高的三线态能级(3.0 eV),优良的成膜性,较高的玻璃化转变温度和良好的空穴传输特性^[17],而有较高三线态能级的电子传输材料OXD-7也被引入以增强器件的双极输运能力. 白光器件结构为ITO/PEDOT(40 nm)/PVK:OXD-7:Firpic:Fs-1(80 nm)/Ba(4 nm)/Al(120 nm) (见图1),在发光层制作中,先确定PVK:OXD-7:Firpic的质量比为63:27:10,然后通过控制天蓝光Firpic与黄光材料Fs-1的比例,范围从40:1到20:1,来调节发光颜色而获得理想的白光器件. 发光层旋涂成膜后,在手套箱内加热 100°C 热处理20 min除去溶剂,然后在 $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 的真空下,蒸

图1 器件中所用主要材料分子结构式(a)和器件的结构示意图(b)
Fig.1 Molecular structures of main materials (a) and devices architecture (b)

镀金属 Ba(4 nm)/Al(120 nm) 阴极, 蒸发速率控制在 $0.2 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$. 为了进一步提高器件效率, 我们在发光层上旋涂 20 nm 水溶性电子注入材料 PFN(分子式见图 1), 接着在 $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 的真空下, 蒸镀金属 Al (120 nm) 电极. 金属沉积速率用 STM2100 厚度/速度仪 Sycon Instrument 测定. 器件有效发光面积为 0.19 cm^2 . 所有薄膜厚度用表面轮廓仪测定, 除了 PEDOT:PSS 薄膜的旋涂过程在大气环境中完成外, 其他所有环节均在氮气环境的手套箱内完成. 器件的 I - V 特性用数字电源(Keithley 236)测得, 发光亮度用光电二极管测量. 器件用环氧树脂和盖玻片简易封装后, 以亮度计(PR705)校准发光亮度, 器件的电致发光光谱用美国 Oriel 公司生产的 Instapeck IV 光谱仪采集, 器件光致发光(PL)光谱由美国 JY 公司的荧光光谱仪(型号 Fluorolog-3)测得.

2 结果与分析

采用器件结构: ITO/PEDOT(40 nm)/PVK(69%):PBD(29%):Fs-1(2%)/TPBI(30nm)/Ba(4 nm)/Al(120 nm), 在此我们获得了最大流明效率 $15 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 的高效黄光器件, 其最大亮度达到 $7380 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$, 色坐标为 (0.59, 0.40).

根据互补色原理, 蓝绿光材料 Firpic 和黄光材料能够实现白光发射. 从国际发光照明委员会(CIE)图(见图 2)可以看出, Firpic 与 Fs-1 的色坐标连线经过白光区域, 因此可以通过改变两者的掺杂比例得到理想的白光. 于是发光层以 PVK(63%):OXD-7(27%):Firpic(10%)为母体, 掺杂黄色材料 Fs-1, 通过

改变 Firpic 与 Fs-1 的掺杂比例(20:1 到 40:1), 调节发光颜色获得白光, 具体器件性能见表 1. 采用 PVK:OXD-7 的混合溶液是因为 PVK 具有很好的成膜性能, 能够实现大面积旋涂, 同时它具有比较高的三线态能级, 能够顺利地实现能量转移, 实现高效发光器件; OXD-7 的引入提高了电子的输运能力, 能够让空穴和电子更好地复合, 另外 OXD-7 也具有比较高的三线态能级, 防止了从客体到主体的能量反转. 从器件 EL 光谱(图 3)可以看出, 在 474 和 582 nm 处出现两个明显的峰, 分别来源于蓝光 Firpic 和黄色材料 Fs-1 的发射, 并且随着黄色材料掺杂比例的减少, 器件光谱中黄光成分逐渐减少. 同时从图 2 中可以看出, 沿着两单色材料 CIE 坐标连成的直线随着 Fs-1 掺杂比例的减少, 逐渐向 Firpic 色坐标点移动. 当掺杂比例为 30:1 和 40:1 时, 都能取得很好的白光发射, 具体数据见表 1. 在掺杂比例为 40:1 时,

图2 CIE 1931 x, y 坐标图
Fig.2 CIE 1931 x, y chromaticity diagram
CIE: Commission Internationale de L'Eclairage

表 1 不同 Firpic 与 Fs-1 掺杂比例下器件性能
Table 1 Devices performance at different doping ratios of Firpic and Fs-1

$m(\text{Firpic}):m(\text{Fs-1})$	Maximums of quantum efficiency					$L_{\text{max}}/(\text{cd}\cdot\text{m}^{-2})$	$\text{CIE}^*(x, y)$	Voltage turn on (V)
	U/V	$J/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$L/(\text{cd}\cdot\text{m}^{-2})$	$\text{LE}(\text{cd}\cdot\text{A}^{-1})$	$\text{QE}(\%)$			
20:1	8.0	3.2	260	11.0	5.6	4980	(0.39, 0.40)	5.0
30:1	8.3	3.8	218	10.9	5.4	4550	(0.33, 0.39)	5.0
40:1	8.0	3.1	329	10.8	5.3	4200	(0.30, 0.39)	5.0

LE: luminous efficiency; QE: quantum efficiency; * $I=2\text{ mA}$

取得了色坐标为(0.30, 0.39)的白光器件, 最大电流效率在 $3.1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下达到 $10.8\text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ (外量子效率为 5.3%), 最大亮度达到 $4200\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$.

一般来说, 在掺杂体系中, 至少有两个独立激发的途径实现器件的电激发过程. 一是荧光主体材料的能量转移到磷光客体分子上, 二是磷光客体分子通过陷阱作用俘获载流子受到激发^[8]. 大量的相关研究表明^[19–23], 器件的电荧光光谱显著偏离混合体系的光荧光光谱, 可归因于载流子俘获作用占主导地位所致. 比较体系的光致发光光谱和器件的电致发光光谱(图4(a)), 可以明显看出窄带隙黄光组分对电

致发光光谱的贡献远远比对光致发光光谱的要大, 表明载流子俘获作用是器件电激发的主要机制. 从能级图4(b)上也可以看出, 掺杂材料Firpic和Fs-1的最高占有电子轨道(HOMO)能级高于主体材料HOMO 能级并且其最低未占有电子轨道(LUMO)能级低于主体材料的LUMO 能级, 这样客体分子会首先通过俘获空穴(或电子)与异性载流子电子(或空穴)复合在客体分子中形成激子. 这样, 当载流子通过电极注入到器件中时, 通过载流子俘获机制, 两种磷光分子同时受到激发, 进而经辐射衰减而发光.

白光器件效率的提高, 载流子平衡是关键. 有文献报道^[14–15]聚电解质材料PFN电子注入层的引入能有效提高电子的注入, 让载流子注入更平衡, 提高发光效率. 于是我们在保持发光层, 即Firpic: Fs-1的比例为40:1不变的条件下, 研究了水溶性的PFN做电子传输层的器件性能, 结构为ITO/PEDOT(40 nm)/Emitting layer(80 nm)/PFN(20 nm)/Al(120 nm), 发现相对于Ba/Al的阴极, 器件启亮电压下降到4.5 V, 并且器件的发光性能有了进一步的提高, 与之前文献报道^[15]一致, 这说明PFN的引入不但降低了电子注入势垒, 而且有利于电子的注入, 提高了器件的发光性能. 在电流密度为 $4.9\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 获得了电流效率为 $13.1\text{ cd}\cdot\text{A}^{-1}$ 的白光器件, 最大外量子效率为 6.6%, 色坐标为(0.325, 0.396), 对应亮度为 $651\text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$.

图 3 不同 Firpic 与 Fs-1 质量比时器件归一化电致发光光谱

Fig.3 Normalized EL spectra of the devices with different $m(\text{Firpic}):m(\text{Fs-1})$ ratios

图 4 PL/EL 归一化光谱(a)和器件能级结构(b)示意图

Fig.4 PL/EL spectra of device (a) and energy band gap diagram of device (b)
 $m(\text{Firpic}):m(\text{Fs-1})=30:1$

图5 不同电流密度下的电致发光光谱

Fig.5 EL emission spectra of device under different bias current densities

与Ba/Al阴极器件相比,最大电流效率提高了20%,这一以溶液加工的方式制备高效电子注入阴极的技术,不仅能提高器件效率,同时避免了使用低功函数Ba,这样可以进一步发挥聚合物白光发光二极管工艺简单,成本低廉,便于大面积成膜的优势.使得聚合物白光在走向实用化过程中迈出了重要一步,并且为实现以全印刷的方式制备白光器件提供技术支持^[24].

同时我们研究了在不同电压下的光谱稳定性,如图5所示.从图5中可以看到,在不同的电流驱动下,光谱基本保持不变,色坐标从(0.35, 0.40)变化到(0.32, 0.39),始终保持在白光区域,表现出较好的光谱稳定性.

3 结论

利用PVK良好的成膜性能以及OXD-7的电子传输性能,研究了基于天蓝光材料Firpic和黄光材料Fs-1的高效白光器件,利用旋涂方法制作了发光层为PVK:OXD-7:Firpic:Fs-1的器件,通过调节Firpic与Fs-1的比例得到了CIE色坐标为(0.30, 0.39),电流效率为 $10.8 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 的白光器件.为进一步使载流子传输平衡,提高器件效率,在发光层与阴极界面旋涂20 nm水溶性电子注入材料PFN,采用PFN/Al阴极,获得色坐标为(0.33, 0.39),最大电流效率为 $13.1 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$,外量子效率为6.6%的高效白光器件,与Ba/Al阴极器件相比效率提高了20%.并且分析了内部的主要发光机制是载流子俘获.而且这种结构不仅简化了实验过程,而且避免了使用低功函数Ba,提高了器件的稳定性,为PLED的商业化应用提供了技术支持.

References

- Hou, L. T.; Hou, Q.; Peng, J. B.; Cao, Y. *Acta Phys. Sin.*, **2005**, *54*: 5377 [侯林涛, 侯琼, 彭俊彪, 曹镭. 物理学报, **2005**, *54*: 5377]
- Wang, L.; Liang, B.; Huang, F.; Peng, J. B.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89*: 151115
- Siemens, A. G. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, *78*: 3905
- D'Andrade, B. W.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.*, **2004**, *16*: 1585
- Liu, R. S.; Xiong, Y.; Zeng, W. J.; Yang, W.; Cao, Y. *Macromol. Chem. Phys.*, **2007**, *208*: 1503
- Wu, H. B.; Zou, J. H.; Liu, F.; Wang, L.; Yang, W.; Mikhailovsky, A.; Bazan, G. C.; Cao, Y. *Adv. Mater.*, **2008**, *20*: 696
- Liu, J.; Zhou, Q. G.; Cheng, Y. X.; Geng, Y. H.; Wang, L. X.; Ma, D. G.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*: 957
- Gong, X.; Lim, S. H.; Ostrowski, J. C.; Moses, D.; Bardeen, C. J.; Bazan, G. C. *J. Appl. Phys.*, **2004**, *95*: 948
- Adamovich, V.; Brooks, J.; Tamayo, A.; Alexander, A. M.; Djurovich, P. I.; D'Andrade, B. W.; Adachi, C.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *New J. Chem.*, **2002**, *26*: 1171
- Xie, W. J.; Li, Y. P.; Sun, C. L.; Li, F.; Fei, T.; Ma, Y. G. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2007**, *28*(7): 1342 [谢伟杰, 李昱鹏, 孙成林, 李峰, 费腾, 马於光. 高等学校化学学报, **2007**, *28*(7): 1342]
- Zou, J. H.; Tao, H.; Wu, H. B.; Peng, J. B. *Acta Phys. Sin.*, **2009**, *58*: 1224 [邹建华, 陶洪, 吴宏滨, 彭俊彪. 物理学报, **2009**, *58*: 1224]
- Su, S.; Conmori, E.; Sasabe, H.; Kido, J. *Adv. Mater.*, **2008**, *20*: 4189
- Zhang, L.; Guo, X.; Shen, G. D.; Liu, S. W.; Liang, T.; Wang, H. *Semiconductor Optoelectronic*, **2006**, *27*(4): 387 [张蕾, 郭霞, 沈光地, 刘诗文, 梁庭, 王惠. 半导体光电, **2006**, *27*(4): 387]
- An, D.; Zhou, J. H.; Wu, H. B.; Peng, J. B.; Yang, W.; Cao, Y. *Organic Electronics*, **2009**, *10*: 299
- Wu, H. B.; Huang, F.; Mo, Y. Q.; Yang, W.; Wang, D. L.; Peng, J. B.; Cao, Y. *Adv. Mater.*, **2004**, *16*: 1826
- Peng, J. B.; Liu, N. L.; Wang, J. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, **2009**, *24*: 3 [彭俊彪, 刘南柳, 王坚. 液晶与显示, **2009**, *24*: 3]
- Kawamura, Y.; Yanagida, S.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.*, **2002**, *92*: 87
- Kozlov, V. G.; Bulovic, V.; Burrows, P. E.; Baldo, M.; Khalfin, V. B.; Parthasarathy, G.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.*, **1998**, *84*: 4096
- Luo, J.; Li, X. Z.; Hou, Q.; Peng, J. B.; Yang, W.; Cao, Y. *Adv. Mater.*, **2007**, *19*: 1113
- Xu, Y. H.; Peng, J. B.; Mo, Y. Q.; Hou, Q.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *86*: 163502
- Li, L.; Yu, J. S.; Wang, J.; Lou, S. L.; Jiang, Y. D.; Li, W. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, *23*(10): 1493 [李璐, 于军胜, 王军, 姜双玲, 蒋亚东, 李伟. 物理化学学报, **2007**, *23*(10): 1493]
- Niu, Q. L.; Xu, Y. H.; Peng, J. B. *J. Luminesc.*, **2007**, *126*: 531
- Gong, X.; Ostrowski, J. C.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, *15*: 439
- Zeng, W. J.; Wu, H. B.; Zhang, C.; Huang, F.; Peng, J. B.; Yang, W.; Cao, Y. *Adv. Mater.*, **2007**, *19*: 810