

聚合物掺杂的高亮度磷光有机电致发光器件

唐晓庆 于军胜* 李璐 王军 蒋亚东*

(电子科技大学光电信息学院, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

摘要: 采用新型贵金属铱的配合物(pbi)₂Ir(acac)作为客体磷光发光材料, 分别以 4%和 5%(w)的浓度掺杂于聚合物主体材料 poly(*N*-vinylcarbazole) (PVK)中, 利用旋涂工艺制备了结构为 indium-tin oxide (ITO)/PVK:(pbi)₂Ir(acac)/2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)/Mg:Ag 的有机电致发光器件, 对磷光材料(pbi)₂Ir(acac)的紫外-可见吸收光谱、光致发光光谱以及聚合物掺杂的磷光器件的电致发光特性进行了研究. 结果表明, 两种掺杂浓度的器件均具有 8 V 左右的启亮电压, 器件在启亮后的最大流明效率分别为 1.53 和 1.31 lm·W⁻¹, 最大亮度分别为 11210 和 9174 cd·m⁻²; 同时, 器件的电致发光光谱与色坐标均不随偏置电压和客体掺杂浓度的变化而改变, 具有稳定的色纯度. 分析了主体材料 PVK 到磷光客体(pbi)₂Ir(acac)的能量转移机制, 并探讨了随着器件电流密度和客体掺杂浓度的逐渐增加, 器件流明效率的变化趋势.

关键词: 有机电致发光器件; 磷光; 铱配合物; 聚合物掺杂; 能量传递; 直接载流子俘获

中图分类号: O644; TN383

Polymer Doped High Brightness Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes

TANG Xiao-Qing YU Jun-Sheng* LI Lu WANG Jun JIANG Ya-Dong*

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, P. R. China)

Abstract: Polymer doped organic light-emitting diodes (OLEDs) with the structure of indium-tin oxide (ITO)/poly(*N*-vinylcarbazole) (PVK):(pbi)₂Ir(acac)/2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP)/Mg:Ag were fabricated. The light-emitting layer was processed by doping noble metal iridium complex (pbi)₂Ir(acac) into a PVK matrix with the concentrations of 4% and 5%(w), using spin coating method. Through characterizing the UV-Vis absorption spectrum, photoluminescence (PL) spectrum of the (pbi)₂Ir(acac) and the electroluminescence (EL) properties of the devices, the main energy transfer mechanisms from phosphorescent material (pbi)₂Ir(acac) to PVK were discussed. The device performance was investigated at different current densities and doping concentrations. The results showed that the devices with above two different doping concentrations have the maximum brightness of 11210 and 9174 cd·m⁻² and maximum luminance efficiency of 1.53 and 1.31 lm·W⁻¹, respectively. The EL spectrum and the Commissions Internationale de l'Eclairage (CIE) coordinates were independent on the variation of bias voltage and the doping concentration, indicating a stable color purity.

Key Words: Organic light-emitting diode; Phosphorescence; Iridium complex; Polymer doped; Energy transfer; Direct charge trapping

有机电致发光器件(OLEDs)因其在平板显示和高效照明领域具有广阔的应用前景而备受瞩目^[1-3].

自 1987 年美国柯达公司的 Tang 等^[4]和 1990 年英国剑桥大学的 Burroughes 等^[5]分别推出有机小分子

Received: November 8, 2007; Revised: January 9, 2008; Published on Web: March 26, 2008.

*Corresponding authors. Email: jsyu@uestc.edu.cn, jiangyd@uestc.edu.cn; Tel: +8628-83207157, +8628-83202616.

国家杰出青年基金(60425101)、“教育部新世纪优秀人才计划(NCET-06-0812)”和“电子科技大学中青年学术带头人计划”(060206)资助

(MOLED)和聚合物(PLED)有机电致发光器件以来,在全球学术界和产业界掀起了OLEDs的研究热潮.尤其是近几年发展起来的有机电致磷光器件(electrophosphorescence)被认为是OLEDs领域的又一研究热点^[6-9].根据自旋量子统计理论,在有机电致发光材料中,荧光材料因其只能单纯依靠单重态激子辐射衰减发光,电致发光的最大内量子效率只有25%;而磷光材料能够通过系间窜越,在发光过程中可以同时利用单线态和三线态激子,理论上内量子效率可以达到100%,发光效率是荧光材料的4倍^[10,11].

磷光材料具有较高的发光效率,因此人们首先将其应用于MOLED并得到了高效的电致发光器件^[12-14],随即又将其应用于PLED中.Ma等^[15]最早将过渡金属配合物磷光材料 $[\text{Os}(\text{CN})_2(\text{pph}_3)_2\text{BPy}]$ 掺杂于聚乙烯咔唑(PVK)中,得到了聚合物电致磷光器件;Lee等^[16]制备出基于 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 掺杂PVK体系的聚合物磷光器件,最高亮度达到 $2500 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$.随后,涌现了一批过渡金属有机配合物磷光材料如Ir、Pt、Os、Eu、Re、Au等,其中,铱(Ir)配合物具有相对较短的三线态寿命和较高的发光效率,被认为是最有前途的、也是近几年来研究最多、最为详细的磷光发光材料之一^[17-19].

本文对一种新型铱的配合物磷光材料 $(\text{pbi})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 与咔唑共聚物poly(*N*-vinylcarbazole)(PVK)进行物理掺杂,分析了主客体材料间的能量传递对提高器件性能的影响,研究该掺杂体系在不同偏置电压及两种不同磷光掺杂浓度下的电致发光特性.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)为分析纯, Sigma-Aldrich 公司产品; 聚乙烯咔唑(PVK)为分析纯, Sigma-Aldrich 公司产品; 磷光材料 $(\text{pbi})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 为本实验室合成.对于掺杂体系PVK: $(\text{pbi})_2\text{Ir}(\text{acac})$, 溶剂选用三氯甲烷, 配制成质量分数分别为4%和5%(*w*)的溶液备用. ITO玻璃基片为深圳南玻公司产品, 方阻为 $10 \Omega \cdot \square^{-1}$.制备器件的真空蒸镀设备为OLED-V型有机多功能高真空成膜设备, 沈阳市超高真空应用技术研究所产品; 旋涂设备采用KW-4A型台式匀胶机.

1.2 器件的制备

制备了结构为ITO/(PVK: $(\text{pbi})_2\text{Ir}(\text{acac})$)(*x*)/BCP(20 nm)/Mg:Ag的OLED器件, 其中*x*为4%和5%(*w*),

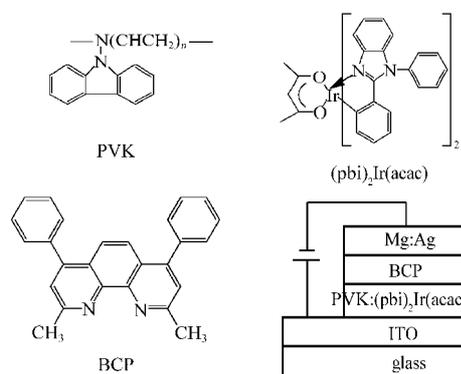


图1 所用有机材料的化学分子结构式和器件结构
Fig.1 Molecular structure of organic materials and device architecture in this study

ITO: the anode of the device; Mg:Ag: the cathode of the device

分别对应器件A和B.其中PVK作为主体材料, $(\text{pbi})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 作为磷光客体掺杂材料,BCP作为空穴阻挡层(HBL).各材料的化学结构式和器件结构如图1所示.

器件阳极所使用的ITO玻璃基片分别经洗涤剂溶液、去离子水、丙酮溶液和乙醇溶液超声清洗,各步骤之间用大量去离子水冲洗,最后用高纯干燥的氮气吹干.将清洁好的基片置于真空蒸镀设备的预处理室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.然后置于旋涂设备上PVK: $(\text{pbi})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的旋涂,将旋涂好的基片在恒温($60 \text{ }^\circ\text{C}$)条件下烘烤15 min,以除去残留的有机溶剂.旋涂烘烤后基片放入真空蒸镀设备的有机室和金属室进行有机层和金属电极的真空蒸镀,其中,蒸镀有机材料和金属电极的真空度分别为 $7.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 和 $8.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,蒸发速率分别为 0.1 和 $0.11 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$,器件中各有机层厚度与各种材料的蒸发速率均由石英晶振监控器来测量.

1.3 器件的表征

在室温($25 \text{ }^\circ\text{C}$)、大气环境下,对以上未封装器件采用KEITHLEY-4200半导体特性测试仪及ST-86LA亮度计表征其电流密度-电压(*J-V*)、亮度-电压(*L-V*)特性;采用OPT-2000型光谱光度计来表征器件的电致发光(EL)和光致发光(PL)光谱;材料的UV-Vis吸收谱用紫外-可见分光光度计UV1700进行表征.

2 结果与分析

对于主客体磷光器件的发光过程,一种机理是主客体分子间的能量转移,即利用Förster能量转移输出单线态激子和Dexter能量转移输出三线态激

子给磷光客体,从而实现能量的完全转移;另外一种机理是载流子直接在磷光客体上形成单线态和三线态激子,最终单线态激子在系间窜越形成三线态激子,三线态激子复合辐射衰减发光^[20],即直接载流子俘获过程.其中,能量传递要求主体材料的 PL 光谱与客体材料的 UV-Vis 吸收谱之间有较大程度的重叠,从而保证主体材料到磷光客体的有效的能量传递,而直接载流子俘获要求主客体分子轨道的重叠.通常在磷光主客体掺杂体系中,能量传递与直接载流子俘获这两种方式是同时存在的,只是依照情况的不同(例如:外加电压、内部电场以及客体掺杂浓度等),某一种方式会成为起主导性作用的发光机制^[21].

众所周知,客体材料的吸收光谱与主体材料的发射光谱重叠的程度越大,从主体到客体的能量传递效果就越好.图 2 为磷光客体材料(pbi)₂Ir(acac)的紫外-可见吸收光谱、PL 光谱与主体材料 PVK 的 PL 光谱图.可以看到,(pbi)₂Ir(acac)的紫外-可见吸收光谱在 300–500 nm 范围内有 5 个主要的吸收峰分别位于 315、341、394、413 和 460 nm 处,主体材料 PVK 的 PL 光谱谱峰位于 413 nm 处.从图中可以明显地看到(pbi)₂Ir(acac)的紫外-可见吸收光谱与 PVK 的 PL 光谱之间有较大程度的重叠,说明该磷光聚合物掺杂体系中从主体材料 PVK 到客体材料(pbi)₂Ir(acac)可以进行有效的能量传递.

图 3 为器件 A 和 B 的典型的 EL 光谱和 PL 光谱图.可以看出,A、B 两器件的 EL 和 PL 光谱之间基本重合,光谱谱峰均位于 528 nm 处,在 550 nm 附近有一肩峰,与磷光材料(pbi)₂Ir(acac)的 PL 光谱基本一致.这说明该磷光聚合物掺杂体系电致发光

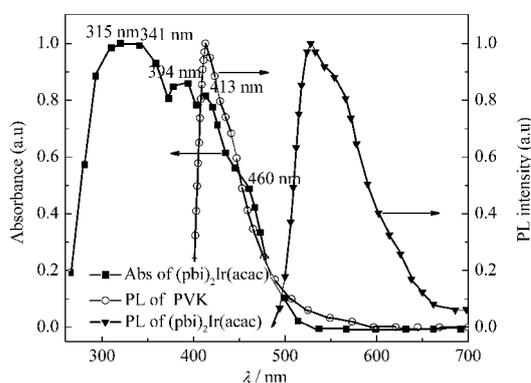


图 2 (pbi)₂Ir(acac)的紫外-可见吸收光谱和 PL 光谱及 PVK 的 PL 光谱

Fig.2 UV-Vis absorption and PL spectra of (pbi)₂Ir(acac) and PL spectrum of PVK matrix

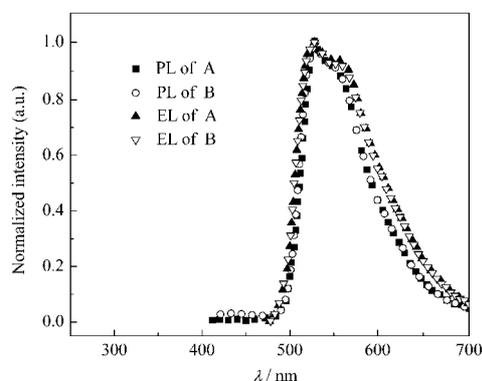


图 3 器件 A、B 的 EL 光谱和 PL 光谱
Fig.3 Normalized EL and PL spectra of devices A and B

concentration (*w*) of PVK:(pbi)₂Ir(acac): A) 4%, B) 5%

与光致发光的机理是相同的,发光均来自于磷光客体材料(pbi)₂Ir(acac).同时,器件 A 和 B 的启亮电压较高^[18],说明在该磷光聚合物掺杂体系的电致发光过程中存在直接载流子俘获机制.

图 4 给出了器件 A 在不同偏置电压下的 EL 光谱.可以明显地看到,当偏置电压分别为 15、17、20、22 和 25 V 时,器件 A 的 EL 光谱并无任何变化,器件 B 在不同偏置电压下的 EL 光谱与器件 A 的相同,这说明该聚合物掺杂磷光器件的电致发光光谱并不随着偏置电压的变化而改变,器件具有稳定的色纯度.将图 3 和图 4 进行比较,可以发现一个共同的现象,即两种掺杂浓度器件 A、B 的 EL、PL 光谱和不同电压下的 EL 光谱中均没有出现 PVK 主体材料的发射谱,说明器件在启亮后的较高电压范围内,该掺杂体系中除了存在直接载流子俘获机制外,从主体材料到磷光客体的能量传递也较为完全,这与前面主客体光谱的重叠程度较大相吻合.下面我们将从器件的电致发光特性方面进一步探讨该主客体掺杂体系器件的电致发光过程.

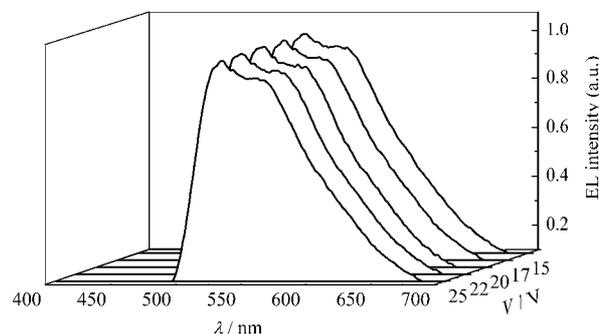


图 4 不同偏置电压时器件 A 的 EL 光谱
Fig.4 EL spectra of device A with different bias voltages

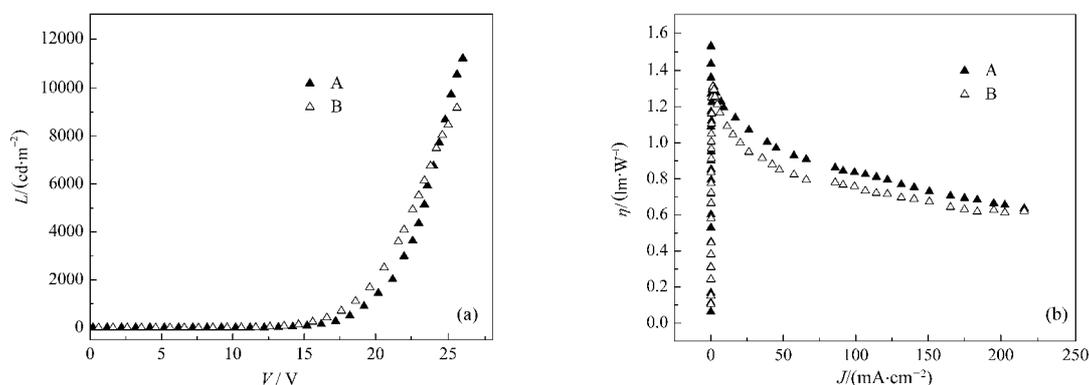


图5 器件 A、B 的亮度-电压(a)和流明效率-电流密度(b)特性曲线
Fig.5 L - V (a) and η - J (b) characteristics of devices A and B

图5为器件A、B的亮度-电压(L - V)和流明效率-电流密度(η - J)特性曲线.从图5(a)器件A、B的 L - V 曲线可以看出,两种掺杂浓度器件的启亮电压较高,均约为8V,随着电压的升高,器件A、B的亮度均明显增大,呈现出典型的二极管光电特性.其中,器件A具有较好的发光性能,在偏置电压为26V时,最大亮度达到了11210 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$,器件B为9174 $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$,在相同的偏置电压下,器件B的亮度相比器件A有所下降.为了进一步探讨该磷光聚合物掺杂体系的电致发光特性,给出了器件A、B的 η - J 曲线,如图5(b)所示.可以看出,随着电流密度的逐渐增大,A、B两器件的流明效率的变化趋势基本一致.在电流密度较小时,两个器件的流明效率都急剧增加,电流密度为0.13和3.7 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,器件A和B的流明效率分别达到最大值1.53和1.31 $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$;当电流密度继续增加时,流明效率均呈逐渐下降的趋势,相同的电流密度条件下,器件A的流明效率要大于器件B.

上文所述器件A、B的电致发光特性可以分别从外加电压,内部电场以及磷光浓度猝灭的角度进行分析:首先,当器件启亮后,由于启亮电压较高,随着外加电压的增加,器件内部的电场强度急剧增大,导致注入的载流子急剧增加,极大地提高了在磷光客体上复合的载流子数目,形成的激子数目也明显增加,即在小电流密度条件下,磷光掺杂器件内部直接载流子俘获为主要的发光机制;同时,考虑到启亮后的一段电压范围内器件的电流较小,使得输入的电功率也较小,但此时形成的激子数目占整个复合载流子数目的比例较大,可以得到器件的效率相对较大,并且可能达到最大值.其次,当电压进一步增大时,器件内部电场强度进一步增大,空穴和电

子的相向迁移速率增加很快,反而降低了它们在磷光客体(pbi)₂ $\text{Ir}(\text{acac})$ 上相遇复合的几率,即在大电流密度条件下,在磷光客体上直接载流子俘获的几率减小,尽管该掺杂体系也存在从主体材料PVK到磷光客体(pbi)₂ $\text{Ir}(\text{acac})$ 的能量传递过程,但主客体之间的能量传递较直接载流子俘获的发光效率低.最后,有机层内电场强度的增高,加大了磷光客体材料(pbi)₂ $\text{Ir}(\text{acac})$ 激子解离还原成电子-空穴对的几率.因此,随着偏置电压的逐渐增大,磷光客体直接载流子俘获的几率减小与(pbi)₂ $\text{Ir}(\text{acac})$ 激子解离还原成电子-空穴对共同抵消了引起效率增加的因素作用,使得器件效率在电流密度较大时逐渐下降.

从图5还可以看到,相同条件下器件A的亮度和流明效率均比器件B的大,器件B的磷光客体掺杂浓度要稍微高于器件A.通常在磷光主客体掺杂体系的电致发光器件中,在高掺杂浓度下,当激发三线态浓度较高时,就容易发生两个三线态分子结合通过系间窜越转变为一个第一激发态分子和一个基态分子的三线态-三线态(T-T)湮灭过程^[22],此过程引起磷光猝灭.这说明与器件A相比,在较高掺杂浓度的器件B中存在有轻微的浓度猝灭现象,但并不是十分明显,因而表现出两器件电致发光性能上的差别较小.对于该聚合物磷光掺杂体系的磷光浓度猝灭效应,有待于在器件结构、改变掺杂浓度范围方面作进一步的研究.

3 结论

以旋涂工艺制备了结构为ITO/PVK:(pbi)₂ $\text{Ir}(\text{acac})$ /BCP(20 nm)/Mg:Ag的OLED器件,研究了新型磷光材料(pbi)₂ $\text{Ir}(\text{acac})$ 掺杂聚合物PVK体系的电致发光特性,通过对(pbi)₂ $\text{Ir}(\text{acac})$ 材料的紫外-可

见吸收光谱、光致发光光谱和器件的电致发光特性的表征,分析了PVK:(pbi)₂Ir(acac)磷光主客体掺杂体系电致发光的主要机制.在低电流密度条件下,磷光客体(pbi)₂Ir(acac)上的直接载流子俘获占主导地位;在高电流密度条件下,磷光客体上直接载流子俘获的几率减弱,但同时存在从主体材料PVK到磷光客体(pbi)₂Ir(acac)的能量传递过程.该聚合物磷光器件具有稳定的色纯度,在PVK:(pbi)₂Ir(acac)的质量分数为4%(w)时,器件表现出优良的发光性能,最高亮度达到11210 cd·m⁻²,电流密度为0.13 mA·cm⁻²时,该器件的最大流明效率为1.53 lm·W⁻¹.

References

- 1 Yu, J. S.; Chen, Z. J.; Sone, M.; Miyata, S.; Li, M.; Watanabe, T. *Jpn. J. Appl. Phys. A*, **2001**, *40*(5A): 3201
- 2 Yu, J. S.; Li, W. Z.; Jiang, Y. D.; Li, L. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, **2007**, *46*(2): L31
- 3 Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature*, **2000**, *403*(6771): 750
- 4 Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, *51*(12): 913
- 5 Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature*, **1990**, *347*(6293): 539
- 6 Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Silbey, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature*, **1998**, *395*(6698): 151
- 7 Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *75*(1): 4
- 8 Kan, S. D.; Liu, X. D.; Shen, F. Z.; Zhang, J. Y.; Ma, Y. G.; Zhang, G.; Wang, Y.; Shen, J. C. *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, *13*(8): 603
- 9 Kim, T. H.; Lee, H. K.; Park, O. O.; Chin, B. D.; Lee, S. H.; Kim, J. K. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*(5): 611
- 10 Gong, X.; Robinson, M. R.; Ostrowski, J. C.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.*, **2002**, *14*(8): 581
- 11 Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.*, **2001**, *90*(10): 5048
- 12 Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *77*(6): 904
- 13 Yang, X. H.; Müller, D. C.; Neher, D.; Meerholz, K. *Adv. Mater.*, **2006**, *18*(7): 948
- 14 Wang, J.; Jiang, Y. D.; Yu, J. S.; Lou, S. L.; Lin, H. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *91*(13): 131105
- 15 Ma, Y. G.; Zhang, H. Y.; Shen, J. C.; Che, C. M. *Synth. Met.*, **1998**, *94*(3): 245
- 16 Lee, C. L.; Lee, K. B.; Kim, J. J. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *77*(15): 2280
- 17 Gong, X.; Ostrowski, J. C.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **2003**, *41*(21): 2691
- 18 King, S. M.; Al-Attar, H. A.; Evans, R. J.; Congreve, A.; Beeby, A.; Monkman, A. P. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*(8): 1043
- 19 Shen, L.; Chen, Z.; Zhao, Q.; Li, F. Y.; Yi, T.; Cao, Y.; Huang, C. H. *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, *9*(6): 620
- 20 Thoms, T.; Okada, S.; Chen, J. P.; Furugori, M. *Thin Solid Films*, **2003**, *436*: 264
- 21 Li, L.; Yu, J. S.; Wang, J.; Lou, S. L.; Jiang, Y. D. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2007**, *23*(10): 1493 [李璐, 于军胜, 王军, 娄双玲, 蒋亚东. 物理化学学报, **2007**, *23*(10): 1493]
- 22 Baldo, M. A.; Adachi, C.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B*, **2000**, *62*(16): 10967