

高效率共轭聚合物主体绿光磷光发光二极管*

牛巧利† 章 勇 范广涵

(华南师范大学光电子材料与技术研究所, 广州 510631)

(2009 年 3 月 24 日收到, 2009 年 4 月 28 日收到修改稿)

因电致发光效率高和器件制备工艺简单, 聚合物为主体的绿色磷光电致发光成为一个研究热点. 共轭聚合物的三线态能级一般低于绿色磷光材料的三线态能级, 易对磷光的发光引起猝灭导致低的发光效率, 所以较少被用作绿色磷光材料的主体. 通过增加聚乙烯基吡唑(PVK)作为空穴传输层, 获得了高发光效率的共轭聚合物聚芴(PFO)作主体绿色磷光发射, 甚至高于相同条件下以 PVK 为主体的绿色磷光发射. 究其原因, PVK 的电子阻挡作用使发光中心靠近 PVK 与 PFO 的界面, 界面处 PVK 因为其高的三线态能级增强了绿色磷光的发光. 当三(2-苯基吡啶)铱($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)掺杂浓度为 2% 时得到了最高的亮度效率 24.8 cd/A, 此时的电流密度为 4.65 mA/cm², 功率效率为 11 lm/W, 最高亮度达到 35054 cd/m², 色坐标是(0.39, 0.56).

关键词: 共轭聚合物, 磷光, 绿光发光

PACC: 7865T, 7280L, 7860F, 7855K

1. 引 言

聚合物为主体的磷光发光二极管, 结合了磷光材料的高发光效率和聚合物器件简单的溶液加工工艺, 已成为研究的一个热点. 对于绿色磷光聚合物发光二极管(PLED), 目前的研究多采用非共轭聚合物聚乙烯基吡唑(PVK)做主体材料^[1,2], 因为 PVK 具有高于绿色磷光材料的三线态能级. 但是 PVK 溶液的黏度过大, 且其在聚(3,4-二氧乙基噻吩)聚对苯乙烯磺酸(PEDOT-PSS)上的接触角过小, 不利于喷墨打印, 成为延缓高效率的绿色磷光在聚合物平板显示屏中应用的原因之一.

聚芴类材料作为共轭聚合物材料中的一大类, 在显示应用领域已表现出极大的吸引力, 因为它具有高的发光效率、色纯度好的电致蓝光发射、高的电荷迁移率和良好的成膜性等优势, 是在 PLED 和聚合物平板显示屏中使用最频繁的蓝光材料^[3-5]. 但是, 因为共轭聚合物的三线态能级比绿色磷光配合物(如三(2-苯基吡啶)铱($\text{Ir}(\text{ppy})_3$))低, 一般认为从 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 到聚(PFO)的反向能量传递将会大大增强, 导致磷光发光的猝灭^[6,7]. Sudhakar 等^[6]通过

Stern-Volmer 分析证实了芴低聚物(三聚芴)在溶液中对绿色磷光发射具有较强的猝灭, 且猝灭速率随磷光材料三重态能级的升高而增大, 并推测认为共轭聚合物由于具有更低的三重态能级因而对磷光的猝灭速率将更大. Chen 等^[7]通过对比在均聚芴(PF)中分别掺杂四个具有不同三线态能级的铱化合物得到的器件发光效率, 也得出了类似的结论. 由此看来, 想要用共轭聚合物作为主体材料来获取高发光效率的三线态绿光似乎是比较困难的^[8]. 但在本文中, 我们通过采用 PVK 为空穴传输层, 得到了以共轭聚合物 PFO 为主体、铱配合物 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 为绿色磷光发光中心的高效率绿色磷光发射, 发光效率甚至高于相同条件下以 PVK 为主体的绿色磷光发射. 此高效率的 PFO 主体绿色磷光 PLED 的获得, 对高效率全彩色聚合物平板显示屏的研制有极大的推动作用.

实验发现, 在光致发光(PL)过程中观察不到来自 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的发光. 电致发光(EL)过程中, 没有 PVK 空穴传输层结构的器件在高浓度掺杂时也只能观察到微弱的绿光发光; 当增加 PVK 空穴传输层后, 在极低掺杂浓度时主体的发光就被完全猝灭了, 得到了高效率的绿光发射. 当 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的掺杂浓度为 2% 时得到最高的亮度效率为 24.8 cd/A, 此时的电流密

* 广东省自然科学基金(批准号: 06300928)和华南师范大学博士科研启动基金(批准号: G21027)资助的课题.

† E-mail: qlniu@snu.edu.cn

度为 4.65 mA/cm^2 , 功率效率为 11 lm/W , 最高亮度达到 35054 cd/m^2 .

2. 实 验

PFO 和 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 均参照文献[9,10]的方法合成,其中 PFO 的重均分子量为 35000 g/mol ,多分散系数是 2.2. PVK(平均分子量为 110 万,购于 Aldrich)和 2-(4-叔丁基)-5-联苯基-二唑(PBD)(购于 Aldrich)没有经过进一步的处理,直接使用.图 1 给出了 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 PFO 的分子结构式.

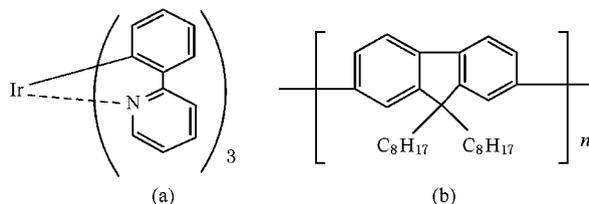


图 1 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 PFO 分子结构式 (a) $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (b) PFO

实验制备了器件 I 和器件 II 两种结构器件.器件 I(无 PVK 传输层):铟锡氧化物(ITO)/PEDOT(50 nm)/PFO: $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (80 nm)/Ba(4 nm)/Al(150 nm);器件 II(有 PVK 传输层):ITO/PEDOT(50 nm)/PVK(40 nm)/PFO: $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (80 nm)/Ba(4 nm)/Al(150 nm).两种器件的发光层是 PFO 与 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 以不同质量比共混,共混前先将 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 PFO 分别以 2.5 mg/ml 和 15 mg/ml 的浓度溶于二氯苯和二甲苯中.器件制备过程可参考文献[11].

3. 实验结果与分析

图 2(a)给出了 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的吸收光谱和 PFO 的 PL 光谱.从图 2(a)可以看出,PFO 的发射光谱与 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的吸收光谱有很大部分的重叠,满足了从 PFO 到 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 发生能量转移的必要条件^[12].然而在 PFO 掺杂不同比例 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PL 光谱中(以 380 nm 激光作为激发源),即使 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 在 PFO 中的质量分数为 4%,都没有观察到来自 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的绿光发射.图 2(b)所示是 PFO 为主体掺杂不同质量分数的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的 PL 光谱,只观察到峰值位于 438 nm 来自 PFO 的蓝光发射.

EL 过程中,对于器件 I,观察到了与上述类似

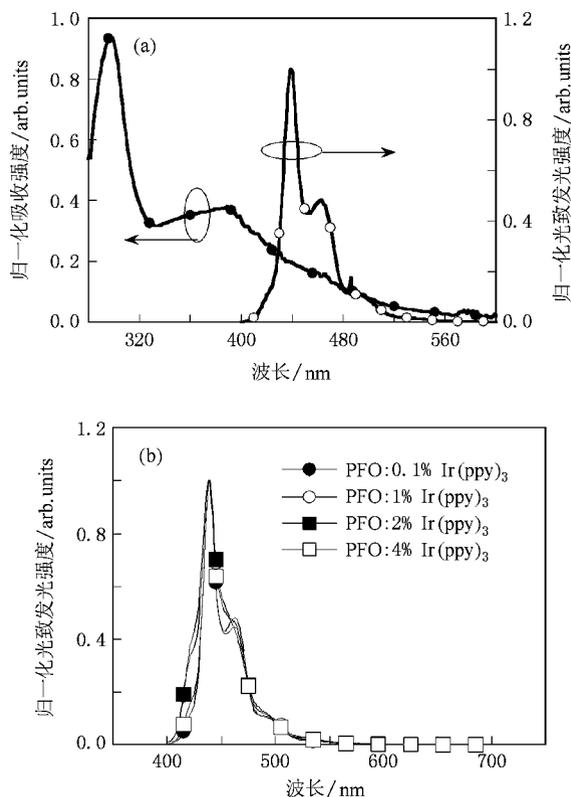


图 2 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 PFO 的 PL 光谱 (a) $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的吸收光谱和 PFO 的 PL 光谱 (b) PFO 掺杂不同质量分数 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的薄膜的 PL 光谱

的现象,即使掺杂 2% $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 也只能观察到非常微弱的绿光发射.图 3 所示是 PFO 分别掺杂质量分数为 0.1%、1% 和 2% $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的器件 I 的 EL 光谱,其中峰值位于 438 nm 、肩峰 463 nm 的蓝光波段是来自 PFO 的发光,当掺杂比例为 1% 以上时才能看到峰值位于 500 nm 处来自 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的微弱绿光.

PL 和 EL 过程的发光机理不同,PL 过程以能量转移机制为主,而 EL 过程除了能量转移,还有电荷陷阱机制^[13].在高浓度掺杂下,PL 和 EL 光谱中客体发光微弱或没有观察到客体发光的现象,都是由于从客体 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 到 PFO 发生了能量后转移.下面以 PFO 掺杂不同质量分数 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的溶液的 PL 光谱实验为例来证明能量后转移的发生.图 4(a)所示是 PFO 分别掺杂质量分数为 20%、40%、60% 和 80% $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的溶液的 PL 光谱,激发光波长为 380 nm ,即被激发的是主体 PFO.从图 4(a)可以看出,自始至终 PL 光谱中只有蓝光发射,没有 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的发光,且 PFO 的发光强度随着 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 掺杂比例的增加而降低.用等体积的甲苯溶液代替混入 PFO

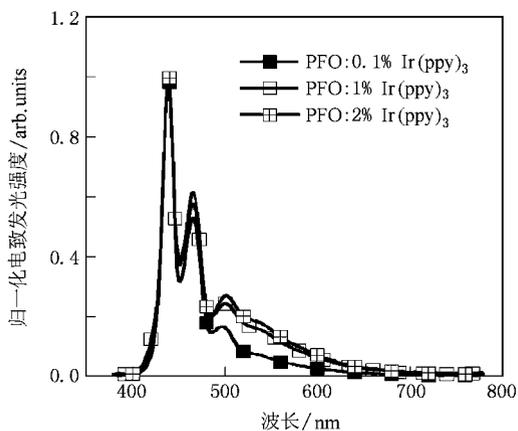


图3 发光层为 PFO 分别掺杂 0.1%、1% 和 2% Ir(ppy)₃ 的 EL 光谱

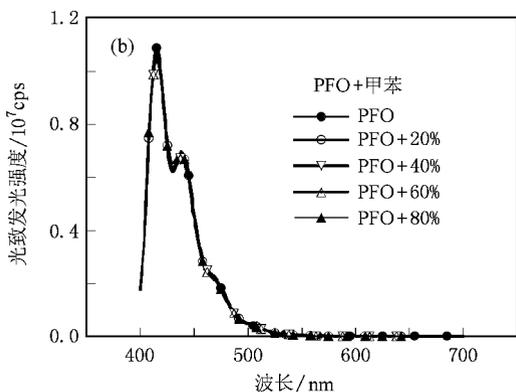
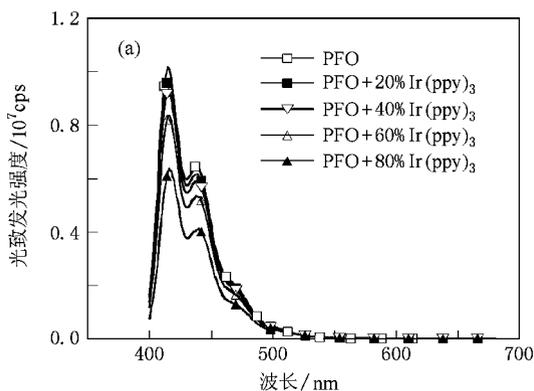


图4 溶液的 PL 光谱 (a) PFO 中掺杂了 20%、40%、60% 和 80% Ir(ppy)₃ (b) PFO 中掺入与 Ir(ppy)₃ 相同体积的甲苯溶剂

溶液中的 Ir(ppy)₃ 后测试 PL 光谱发现, PFO 发光强度没有因为甲苯溶剂的稀释而降低, 如图 4(b) 所示. 这说明 PFO 掺杂 Ir(ppy)₃ 后发光强度的降低是由 Ir(ppy)₃ 引起的, 从 PFO 到 Ir(ppy)₃ 发生了能量转移, 同时因为主体 PFO 的三线态能级(2.3 eV)^[14] 低于客体 Ir(ppy)₃(2.4 eV), 导致了从 Ir(ppy)₃ 到

PFO 的能量后转移的发生. PFO 与 Ir(ppy)₃ 间能量转移关系如图 5 所示, 对此做如下分析 (1) PFO 单线态激子通过 Forster 能量转移(ET)传到 Ir(ppy)₃ 的单线态激发态, 因 PFO 三线态能级低于 Ir(ppy)₃ 的, 所以从 PFO 到 Ir(ppy)₃ 没有 Dexter 能量转移发生. (2) Ir(ppy)₃ 的单线态激发态的激子系间窜越到 Ir(ppy)₃ 的三线态 T₁. (3) 由于 Ir(ppy)₃ 的三线态高于 PFO 的三线态, 从 Ir(ppy)₃ 到 PFO 发生能量后转移(BET).

PFO 的三线态激子到其基态的直接跃迁是自旋禁阻的, 故激子通过非辐射衰减回到基态. 因此, 在溶液的 PL 过程中观察到了 PFO 发光强度的降低. EL 过程中同样发生了从 Ir(ppy)₃ 到 PFO 的能量后转移, 因此最终只能观察到微弱的绿光发光.

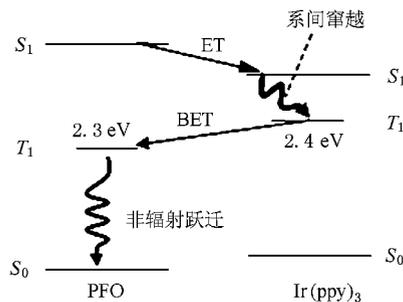


图5 PL 过程中主体 PFO 与客体 Ir(ppy)₃ 之间能量转移示意图

当在器件 I 的基础上增加空穴传输层 PVK 后 (器件 II), 器件的 EL 光谱呈现出另一番完全不同的景象, 如图 6 所示. PFO 掺杂不同浓度 Ir(ppy)₃ 的器件 II 的 EL 光谱. 从图 6 可以看到: 掺杂 Ir(ppy)₃ 浓度为 0.1% 时, 还能观察到微弱的蓝光发射; 掺杂浓度增加到 0.5% 后, 主体发光几乎被完全猝灭, 只能看到来自 Ir(ppy)₃ 的绿光.

器件 II 的发光性能测试结果表明, 绿光发光的效率随着 Ir(ppy)₃ 掺杂浓度的增加呈现抛物线的变化趋势, 如图 7 所示. 当 Ir(ppy)₃ 质量分数为 2% 时, 亮度效率最高, 为 24.8 cd/A, 此时的电流密度为 4.65 mA/cm², 功率效率为 11 lm/W, 最高亮度达到 35054 cd/m². 相同条件下制备的以 PVK:40% PBD 为主体掺杂 Ir(ppy)₃ 的器件, 其亮度效率在掺杂 2% Ir(ppy)₃ 时出现极大值, 得到的最高亮度效率为 20 cd/A, 此时的电流密度为 7.7 mA/cm², 功率效率为 4.7 lm/W, 最高亮度为 17784 cd/m². 由此可见, 我们在 PFO 体系中得到了高于 PVK:40% PBD 体系的

绿色磷光电致发光效率,与之前的报道不同^[6].

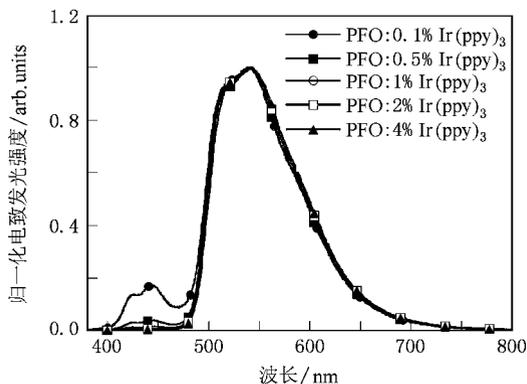


图6 器件II中PFO掺杂不同浓度Ir(ppy)₃的EL光谱

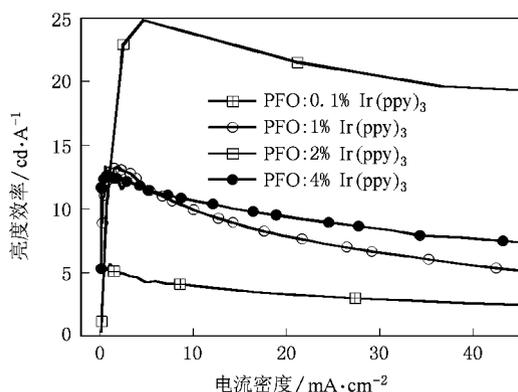


图7 PFO分别掺杂0.1%、1%、2%和4% Ir(ppy)₃的器件II的亮度效率-电流密度关系曲线

通过对比器件I和器件II的EL光谱可以看出,PVK空穴传输层的使用增强了客体发射,在低浓度掺杂时就完全猝灭主体发光.因此,PVK在PFO:Ir(ppy)₃体系的EL器件中起着非常重要的作用.PVK在其中究竟起什么样的作用呢?从器件的能级结构图(图8)可以看出,PVK的最低未占分子轨道(LUMO)能级高出Ir(ppy)₃的LUMO能级0.2 eV,和PFO的LUMO能级也有0.5 eV的能级差.因此,PVK可以有效地将从阴极注入的电子阻挡在其与PFO的界面处,使器件的发光中心位于PVK/PFO界面处.虽然发光层的溶剂甲苯不是PVK的良溶剂,但在PVK上旋涂发光层会对其造成一定程度的溶解,

形成薄的互溶层.由于PVK高的三线态能级(2.5 eV)^[5],界面处PVK到Ir(ppy)₃的能量转移增强了Ir(ppy)₃的发光,从而得到了高效率的绿光发光.

PVK+40%PBD主体的器件的效率低于PFO主体,可能的原因是PVK中空穴迁移率与电子迁移率相差悬殊,造成发光层电子和空穴电流的不平衡.虽然加入电子传输材料PBD后,电子的传输情况有所改观,但是仍有待改进.

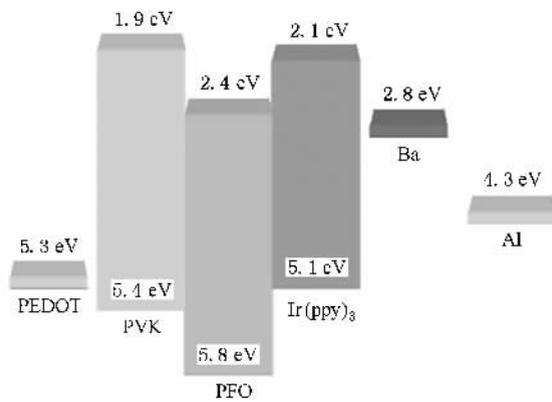


图8 器件能级结构示意图

4. 结 论

共轭聚合物的三线态能级一般要低于绿色磷光材料的三线态能级,因此用作绿色磷光染料的主体时容易发生从绿色磷光染料到主体的能量后转移,而得不到有效的绿光发光.我们通过加入空穴传输层PVK,即采用器件结构ITO/PEDOT/PVK/PFO:Ir(ppy)₃/Ba/Al,得到了高效率的绿光发光.PVK高的LUMO能级有效阻挡了从阴极注入的电子,使得发光中心靠近PVK与PFO的界面.由于PVK的三线态能级较高,界面处PVK到Ir(ppy)₃的能量转移有效增强了绿光发光.当掺杂浓度为2%时,得到最高效率的绿光发光,亮度效率为24.8 cd/A,最高亮度达到35054 cd/m².而常用的PVK主体的绿光发光的亮度效率为20 cd/A,最高亮度为17784 cd/m².

感谢华南理工大学高分子光电材料与器件研究所的彭俊彪和曹镛教授的指导,感谢张勇博士提供材料.

- [2] Vaeth K M ,DiCillo J 2004 *Synth. Met.* **143** 75
- [3] Niu Q ,Shao Y ,Xu W ,Wang L ,Han S ,Liu N ,Peng J ,Cao Y ,Wang J 2008 *Org. Electron.* **9** 95
- [4] De Gans B J ,Duineveld P C ,Schubert U S 2004 *Adv. Mater.* **16** 203
- [5] Sun M ,Niu Q ,Du B ,Peng J ,Yang W ,Cao Y 2007 *Macromol. Chem. Phys.* **208** 988
- [6] Sudhakar M ,Djurovich P I ,Hogen-Esch T E ,Thompson M E 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 7796
- [7] Chen F C ,He G F ,Yang Y 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1006
- [8] Zhu W G ,Mo Y Q ,Yuan M ,Yang W ,Cao Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2045
- [9] Dedeian K ,Djurovich P I ,Garces F O ,Carlson G ,Watts R J 1991 *Inorg. Chem.* **30** 1685
- [10] Miyaura N ,Suzuki A 1995 *Chem. Rev.* **95** 2457
- [11] Niu Q ,Xu Y ,Jiang J ,Peng J ,Cao Y 2007 *J. Lumin.* **126** 531
- [12] Zhang X ,Jiang C ,Mo Y ,Xu Y ,Shi H ,Cao Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 051116
- [13] Tang X Q ,Yu J S ,Li L ,Wang J ,Jiang Y D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6620 (in Chinese) [唐晓庆、于军胜、李璐、王军、蒋亚东 2008 *物理学报* **57** 6620]
- [14] Noh Y Y ,Lee C L ,Kim J J ,Yase K 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 2853
- [15] Chen F C ,Chang S C ,He G F ,Pyo S ,Yang Y ,Kurotaki M Y ,Kido J 2003 *J. Polym. Sci. B* **41** 2681

High efficiency phosphorescence light-emitting diodes with conjugated polymer host^{*}

Niu Qiao-Li[†] Zhang Yong Fan Guang-Han

(Institute of Optoelectronic Materials and Technology ,South China Normal University ,Guangzhou 510631 ,China)

(Received 24 March 2009 ; revised manuscript received 28 April 2009)

Abstract

Polymer hosted phosphorescent light-emitting diodes (PLEDs) were attractive because of their high efficiency light-emission and easy fabrication technology using solution process. For green phosphorescence PLEDs ,non-conjugated polymer ,such as poly (*N*-vinylcarbazole) (PVK) ,were often used as host ,while conjugated polymer have been proved to quench phosphorescence emission because of their low-lying triplet energy level. In this article ,high efficiency phosphorescent green-emission was obtained with conjugated polymer of poly (9 ,9-dioctylfluorene) (PFO) as host using the device structure of ITO/poly (ethylenedioxythiophene) : poly (styrene sulfonic acid) (PEDOT : PSS) (50 nm) / PVK (40 nm) / emissive layer (EML) (80 nm) / Ba (4 nm) / Al (150 nm) . The EML were PFO doped with different concentration of fac-tris (2-phenylpyridine) iridium (III) (Ir (ppy)₃) in weight. The PLED with 2 wt% Ir (ppy)₃ demonstrated the maximum luminous efficiency of 24.8 cd/A at current density of 4.65 mA/cm² and power efficiency of 11 lm/w with the peak emission at 520 nm. The luminance reached 35054 cd/m² at the current density of 265 mA/cm². According to analysis ,the hole transport layer PVK can play important role in obtaining highly efficient green light emitting ,whose electrons blocking effect resulted in the interfacial emitting center , and then the interfacial PVK enhanced green emission through energy transfer due to its high triplet energy level.

Keywords : conjugated polymer , phosphorescence , green emission

PACC : 7865T , 7280L , 7860F , 7855K

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province ,China (Grant No. 06300928) and the Scientific Research Foundation for Doctor of South China Normal University , China (Grant No. G21027) .

[†] E-mail : qlniu@sclu.edu.cn