

一种基于荧光材料的聚合物白光发光二极管*

王保争¹⁾ 张安琪¹⁾ 吴宏滨¹⁾²⁾ 杨伟¹⁾²⁾ 文尚胜^{1)2)†}

1)(华南理工大学高分子光电材料与器件研究所,广州 510640)

2)(华南理工大学特种功能材料及其制备新技术教育部重点实验室,广州 510640)

(2009 年 9 月 2 日收到;2009 年 11 月 4 日收到修改稿)

制备了一种基于荧光聚合物共混的单发光层聚合物白光发光二极管. 器件结构为钢锡氧化物/苯磺酸掺杂聚乙烯基二氧噻吩/发光层/1,3,5-三(*N*-苯基-2-苯并咪唑-2)苯 41/Ba/Al, 蓝光材料茚-氟化喹啉共聚合物(PF-BPFQ5)、绿光材料苯基取代的聚对苯乙炔(P-PPV)和红光材料聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-对苯乙炔)(MEH-PPV)共混为发光层. 当 PF-BPFQ5, P-PPV, MEH-PPV 的质量比例为 100:0.6:0.6 时,获得标准的白光,色坐标为(0.331,0.329),器件最大发光效率为 5.64 cd/A,器件在不同的电流密度下表现出良好的光谱稳定性.

关键词: 聚合物发光二极管, 白光, 共混

PACC: 7360R, 7855, 7860F

1. 引 言

有机发光二极管(organic light-emitting diodes)由于其主动发光、超薄、视角宽、驱动电压低、发光效率高、响应快等优点,备受产业界和科学界的关注. 经过二十多年的发展,有机发光二极管性能及理论研究都取得了长足的进展^[1-12]. 自 1994 年 Kido 等^[13]首次报道有机白光电致发光器件以来,有机白光器件的效率和性能获得了突飞猛进的发展. 高效白光器件的研究已经成为有机电致发光领域的热点方向之一^[14-23].

聚合物发光二极管利用聚合物优良的机械特性,通过旋涂、印刷、喷墨打印等溶液加工方法制备,具有工艺简单、成本低、易于大面积器件制备以及可制成柔性器件等优点,有望能成为新一代照明光源. 目前聚合物白光器件的发光效率还比较低,与单色器件及有机小分子器件相比还有很大差距. 近年来,基于磷光材料的高效白光器件已经实现^[14-19],黄飞等^[18]用改进的材料代替 Ba 做阴极,制备了磷光聚合物白光器件,器件的发光效率达到了 32.0 cd/A;吴宏滨等^[19]用聚乙烯基咪唑(PVK)做主体,通过优化蓝光和黄光磷光材料的掺杂比例,获得了发光效率为 42.9 cd/A 的高效白光,这在

已报道的文献中处于较高水平. 基于磷光材料的聚合物白光器件有一个主要的缺点,就是器件的发光效率随着工作电流的增加下降很快,而对于荧光材料器件而言,发光效率下降就比较慢^[20-23].

本文设计了一种基于荧光聚合物共混的单发光层聚合物白光发光二极管. 聚合物发光材料为发蓝光的茚-氟化喹啉共聚合物(PF-BPFQ5),发绿光的苯基取代的聚对苯乙炔(P-PPV),发红光的聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-对苯乙炔)(MEH-PPV),对这三种材料优化混合比例后,获得了标准的白光发射,色坐标为(0.331,0.329). 器件在驱动电压为 9.6 V,电流密度为 0.74 mA/cm² 下达到的最大发光效率为 5.64 cd/A.

2. 实 验

本实验所用发光材料的化学结构式如图 1 所示,PF-BPFQ5, P-PPV 和 MEH-PPV 分别用二甲苯溶剂配置溶液备用. 苯磺酸掺杂聚乙烯基二氧噻吩(PEDOT:PSS)用作空穴注入层,同时也对导电衬底进行修饰以减小表面粗糙度;1,3,5-三(*N*-苯基-2-苯并咪唑-2)苯 41(TPBI)用作电子传输层和空穴阻挡层. 其中 PEDOT:PSS, TPBI 分别购自德国 Bayer 公司和和台湾 Nichem 公司. PF-BPFQ5, P-PPV 和

* 国家高技术研究发展计划(批准号:2006AA03A160)和广东省科技计划(2005B50101005,2007A010500011)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: shshwen@scut.edu.cn

MEH-PPV 由本实验室合成,PF-BPFQ5 的最大电致发光波长为 430 nm ^[24].

聚合物发光二极管制作在钢锡氧化物(ITO)导电玻璃基片上,在旋涂聚合物薄膜前,对导电基片进行湿法清洗,依次在丙酮、洗涤剂、去离子水和异丙醇液体中超声清洗 10 min,在烘箱烘干后再经氧等离子处理 5 min,进一步去除导电玻璃上的有机杂质.紧接着,在处理过的基片上涂布上一层 PEDOT:PSS 薄膜,厚度约为 40 nm.之后, PEDOT:PSS 基片放在真空烘箱内以 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度干燥 8 h 以上.冷却后在充满氮气的手套箱中以旋转成膜的方式涂布发光层.首先根据所需的质量比将已提

前配制的 PF-BPFQ5, P-PPV 和 MEH-PPV 溶液按不同的比例混合获得混合溶液.经过充分搅拌混合均匀后,以 2500 r/min 的转速旋涂混合液,形成一层 80 nm 厚的聚合物薄膜.薄膜的厚度用美国 Tencor 公司生产的 Alpha Step-500 型表面轮廓仪测定.最后,在小于 $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 的高真空下,以热蒸发沉积的方式蒸镀约 30 nm 的 TPBI,约 4 nm 厚的 Ba 和 120 nm 厚的 Al 作为阴极.TPBI 和金属电极的沉积速率和厚度由美国 Sycon 仪器公司生产的 STM-100 型速度/厚度仪测定.经掩模架投影得到器件的有效发光面积为 0.19 cm^2 .除了 PEDOT:PSS 薄膜的旋涂过程在大气中进行外,其他所有过程都是在手套箱内完成.

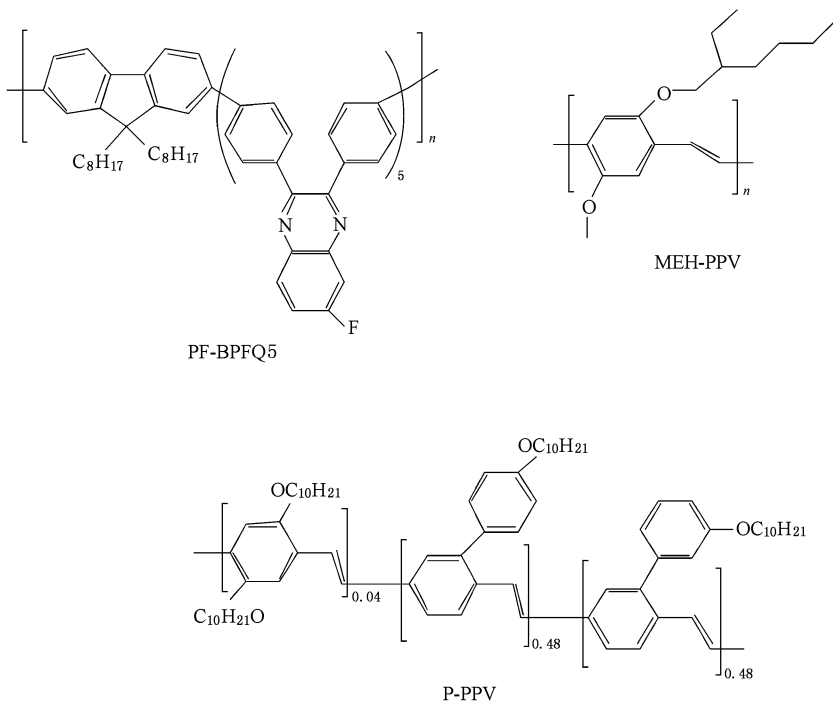


图 1 PF-BPFQ5, MEH-PPV 和 P-PPV 的化学结构式

器件的伏安 ($I-V$) 特性用美国 Keithley 公司生产的 Keithley236 型电源测得,发光亮度用光电二极管测量,再经环氧树脂和盖玻片封装和紫外固化后,用 PR705 型亮度计校准发光亮度.器件的电致发光 (EL) 光谱由美国 Oriel 公司生产的 Instapeck IV 型光谱仪采集,薄膜的光致发光 (PL) 光谱由 He-Cd 气体激光器提供的 325 nm 激光激发下获得.

3. 结果及分析

PF-BPFQ5, P-PPV 和 MEH-PPV 的 EL 光谱如图 2 所示,这三种材料的 CIE 色坐标分别为 (0.16,

0.10), (0.61, 0.39) 和 (0.46, 0.52). 由图 2 可以看出,红、绿、蓝单色器件的发射光覆盖了整个可见光谱,这就意味着可以合理叠加三种颜色的光获得白光.

图 3 为 PF-BPFQ5, P-PPV 和 MEH-PPV 的 PL 光谱与吸收光谱.由图 3 可以看出,PF-BPFQ5 的 PL 光谱与 P-PPV 和 MEH-PPV 的吸收光谱有很大的重叠部分,保证了该聚合物发光体系中从 PF-BPFQ5 到 P-PPV 和 MEH-PPV 之间有效的 Forster 型能量转移.从图 3 还可以看出, P-PPV 的 PL 光谱与 MEH-PPV 的吸收光谱也有很大的重叠部分,意味着 P-PPV 和 MEH-PPV 可能发生能量转移.图 4 为器件

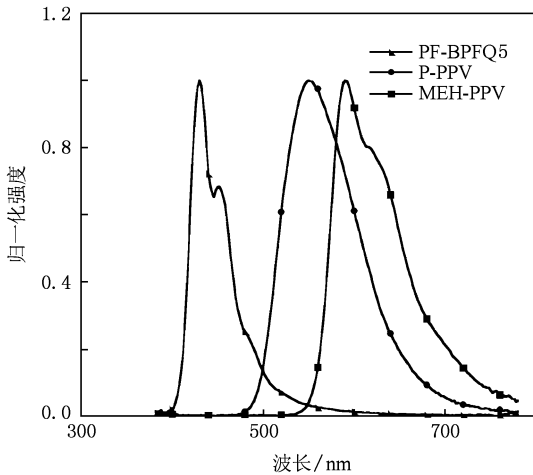


图2 PF-BPFQ5, P-PPV 和 MEH-PPV 的 EL 光谱

的能级图. 从图 4 可以看出: P-PPV 的最高占据分子轨道 (HOMO) 能级比 PF-BPFQ5 的 HOMO 能级高 0.5 eV, 相应的最低未占分子轨道 (LUMO) 能级比 PF-BPFQ5 的 LUMO 能级低 0.1 eV; MEH-PPV 的 HOMO 能级比 PF-BPFQ5 的 HOMO 能级高 0.9 eV, 相应的 LUMO 能级比 PF-BPFQ5 的 LUMO 能级低 0.1 eV, 能形成有效的空穴和电子陷阱^[25,26].

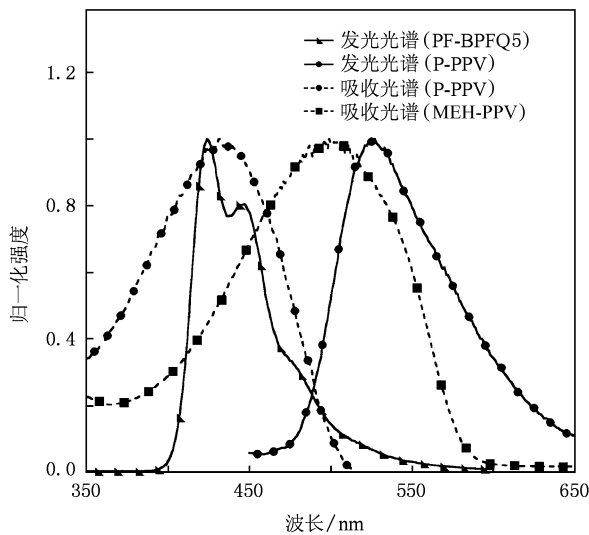


图3 PF-BPFQ5, P-PPV 和 MEH-PPV 的 PL 光谱与吸收光谱

为了获得高色纯度的白光, 通过调节不同发光材料间的质量比例, 制备出了一系列器件, 材料间的质量比例不同, 器件的发光颜色不同. 本实验所设计的白光器件结构为 ITO/PEDOT: PSS/PF-BPFQ5: P-PPV: MEH-PPV (80 nm)/TPBI (30 nm)/Ba/Al, 这里的发光层为 PF-BPFQ5 (100): P-PPV

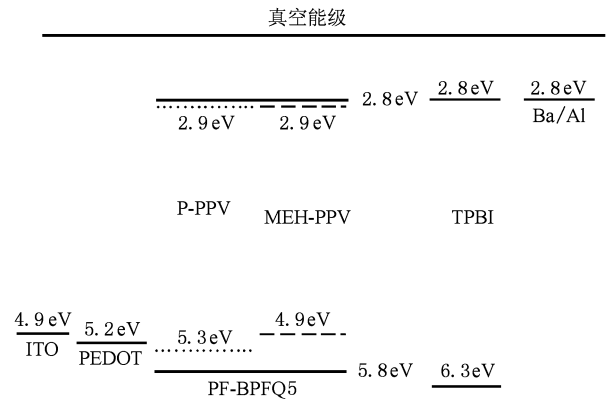


图4 器件能级结构示意图

(x): MEH-PPV (y), 其中 100, x 和 y 为共混材料中的质量分数.

在 10.5 mA/cm^2 的电流密度下, 各种比例下器件的 EL 光谱如图 5 所示. 由图 5 可以看出, 位于 436 和 572 nm 处的发光峰很明显, 分别对应于 PF-BPFQ5 和 MEH-PPV 的发光. 这两个发光峰之间还有 462 和 498 nm 的两个发光峰, 其中 462 nm 的峰对应于 PF-BPFQ5 的肩峰 (图 2); 498 nm 的发光峰是 PF-BPFQ5 和 P-PPV 的发射叠加峰. 由于 P-PPV 的发光峰 (550 nm) 和 PF-BPFQ5 的肩峰有一部分重叠 (图 2), 因此前者被合并, 在图 5 不能明显观察到. 随着 P-PPV 和 MEH-PPV 的相对比例不断减小, 绿光和红光相对减弱. 当三种聚合物的共混比例为 100:0.6:0.6 (即 x 和 y 都为 0.6) 时, 器件发射白光, 在 10.5 mA/cm^2 的电流密度下 CIE 色坐标为 (0.331, 0.329), 近于理想的白光等能点 (0.33,

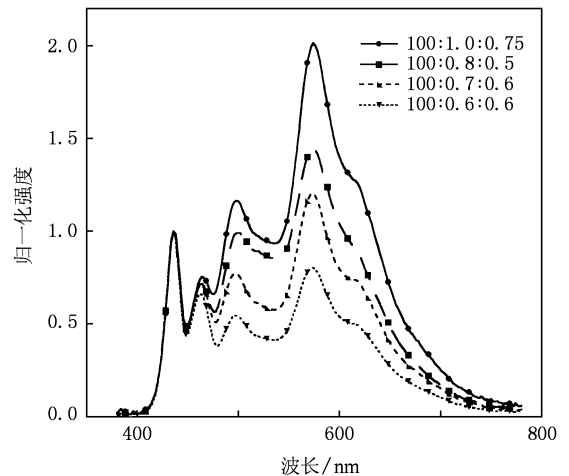


图5 在 PF-BPFQ5, P-PPV, MEH-PPV 不同共混比例下的 EL 光谱

0.33),是高纯度的白光.

图 6 给出了 PF-BPFQ5, P-PPV, MEH-PPV 共混质量比例为 100:0.6:0.6 的白光器件的发光效率和亮度曲线. 器件的最大亮度为 2399 cd/m^2 , 在驱动电压为 9.6 V, 电流密度为 0.74 mA/cm^2 时, 最大发光效率为 5.64 cd/A . 同时, 我们还测定了器件在不同电流密度下的光谱稳定性, 结果如图 7 所示. 由图 7 可以看出, 在电流密度从 10.53 mA/cm^2 增加到 78.9 mA/cm^2 的过程中, 光谱改变不大. 电流密度为 78.9 mA/cm^2 时器件的色坐标变为 (0.314, 0.317), 色坐标仅发生了轻微的移动, 显示出良好的稳定性.

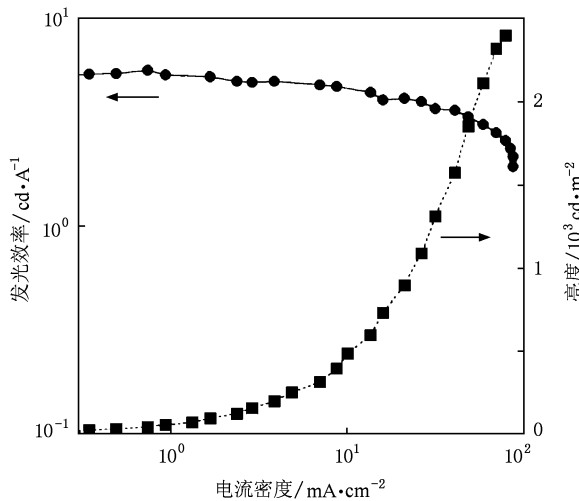


图 6 PF-BPFQ5, P-PPV, MEH-PPV 共混质量比例为 100:0.6:0.6 时的发光效率和亮度曲线

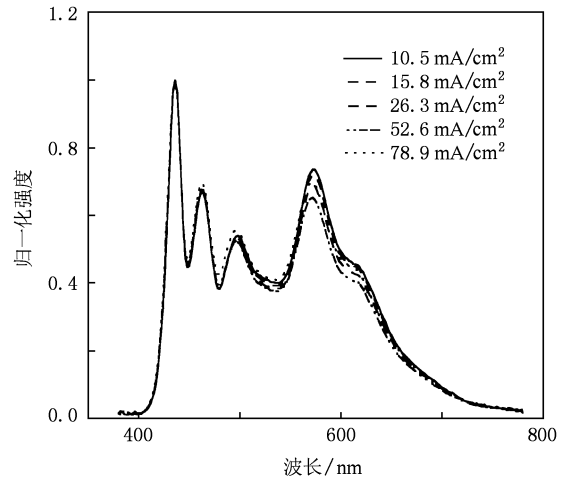


图 7 经优化后的白光器件在不同电流密度下的 EL 光谱

4. 结 论

我们成功制备了一种基于聚合物荧光材料共混结构的聚合物白光发光二极管, 优化蓝光材料 PF-BPFQ5 与绿光材料 P-PPV 和红光材料 MEH-PPV 的共混比例为 100:0.6:0.6, 获得了高色纯度的白光发射. 该器件的 CIE 色坐标为 (0.331, 0.329), 在驱动电压为 9.6 V, 电流密度为 0.74 mA/cm^2 下达到的最大发光效率为 5.64 cd/A . 在 EL 发光过程中, 不仅存在由 PF-BPFQ5 到 P-PPV 和 MEH-PPV 以及 P-PPV 到 MEH-PPV 的 Forster 型能量转移, 而且存在电荷陷阱效应. 在不同的电流密度下, 白光器件的光谱改变不大, 色坐标轻微偏移, 显示出良好的光谱稳定性.

[1] Pope M, Kallmann H, Magnante P J J 1963 *Chem. Phys.* **38** 2042
 [2] Tang C W, Vanslyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
 [3] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Holmes A B 1990 *Nature* **347** 539
 [4] Hou L T, Hou Q, Peng J B, Cao Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5377 (in Chinese) [侯林涛、侯琼、彭俊彪、曹镛 2005 物理学报 **54** 5377]
 [5] Sheats J R, Antoniadis H, Hueschen M, Leonard W, Miller J, Moon R, Roitman D, Stocking A 1996 *Science* **273** 884
 [6] Hou L T, Huang F, Peng J B, Cao Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6104 (in Chinese) [侯林涛、黄飞、彭俊彪、曹镛 2007 物理学报 **56** 6104]
 [7] Hu Y, Rao H B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3474 (in Chinese) [胡玥、饶海波 2009 物理学报 **58** 3474]
 [8] Huang W B, Zeng W J, Wang L, Peng J B 2008 *Acta Phys.*

Sin. **57** 5983 (in Chinese) [黄文波、曾文进、王黎、彭俊彪 2008 物理学报 **57** 5983]
 [9] Wu H B, Huang F, Mo Y Q, Yang W, Peng J B, Cao Y 2004 *Adv. Mater.* **16** 1826
 [10] Kim T H, Lee H K, Park O O, Chin B D, Lee S H, Kim J K 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 611
 [11] Adachi C, Balodo M A, Thompson M E, Forrest S R 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5048
 [12] Wang L, Liang B, Huang F, Peng J B, Cao Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 151115
 [13] Kido J, Hongawa K, Okuyama K 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 815
 [14] Shih P L, Shu C F, Tung Y L, Chi Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 251110
 [15] An D, Zou J H, Wu H B, Peng J B, Yang W, Cao Y 2009 *Org. Electron.* **10** 299
 [16] Zhang Y, Huang F, Chi Y, Jen A K Y 2008 *Adv. Mater.* **20**

- 1565
- [17] Wu H B, Zou J H, Liu F, Wang L, Mikhailovsky A, Bazan G C, Yang W, Cao Y 2008 *Adv. Mater.* **20** 696
- [18] Huang F, Shih P I, Shu C F, Chi Y, Jen A K Y 2008 *Adv. Mater.* **20** 1
- [19] Wu H B, Zhou G J, Zou J H, Ho C L, Wong W Y, Yang W, Peng J B, Cao Y 2009 *Adv. Mater.* **21** 1
- [20] Xu Y H, Peng J B, Mo Y Q, Hou Q, Cao Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 163502
- [21] Huang J S, Li G, Wu Y B, Xu Q F, Yang Y 2006 *Adv. Mater.* **18** 114
- [22] Zou J H, Liu J, Wu H B, Yang W, Peng J B, Cao Y 2009 *Org. Electron.* **10** 843
- [23] Zou J H, Tao H, Wu H B, Peng J B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1224 (in Chinese) [邹建华、陶洪、吴宏滨、彭俊彪 2009 物理学报 **58** 1224]
- [24] Ying L, Zou J H, Yang W, Zhang A Q, Wu Z L, Zhao W, Cao Y 2009 *Dye. Pigment* **20** 1
- [25] Gong X, Robinson M R, Ostrowski J C 2002 *Adv. Mater.* **14** 581
- [26] Kozlov V G, Bulovic V, Burrows P E, Baldo M, Khalfin V B, Parthasarathy G, Forrest S R 1998 *J. Appl. Phys.* **82** 4096

Polymer white light-emitting diodes with a single emission layer of fluorescent polymer blend*

Wang Bao-Zheng¹⁾ Zhang An-Qi¹⁾ Wu Hong-Bin¹⁾²⁾ Yang Wei¹⁾²⁾ Wen Shang-Sheng^{1)2)†}

1) (Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

2) (Key Laboratory of Specially Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology of Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(Received 2 September 2009; revised manuscript received 4 November 2009)

Abstract

White polymer light-emitting diode with a single layer of fluorescent polymer blend was fabricated. The structure of the device is indium tin oxide/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)/emission layer/1,3,5-tris(*N*-phenylbenzimidazol-2-yl)-benzene/Ba/Al, and the emission layer is a blend of poly[2,7-(9,9-dioctyl) fluorene-co-2,3-bis(4-phenyl)-6-fluoroquinoxaline] (PF-BPFQ5), phenyl-substituted poly(*p*-phenylene vinylene) derivative (P-PPV) and poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV), which, respectively, emits blue, green and red light. When the blend weight ratio of PF-BPFQ5:P-PPV:MEH-PPV is 100:0.6:0.6, a pure white light emission is obtained with CIE coordinates of (0.331, 0.329). The maximal luminance efficiencies is 5.64 cd/A. Meanwhile, the electroluminescence spectrum of white-light emission is stable under different current densities.

Keywords: polymer light-emitting diodes, white light, blend

PACC: 7360R, 7855, 7860F

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA03A160) and the Science and Technology Program of Guangdong Province, China (Grant Nos. 2005B50101005, 2007A010500011).

† Corresponding author. E-mail: shshwen@scut.edu.cn