

掺杂离子型配合物的高效聚合物白光 发光二极管*

赵宝锋¹⁾ 唐怀军¹⁾ 余磊¹⁾ 王保争¹⁾ 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)

(2011年4月5日收到; 2011年5月24日收到修改稿)

研究了掺杂离子型铱配合物的单发光层聚合物白光器件. 根据二元互补色获得白光的原理, 所采用离子型橙光材料为六氟磷酸合[二(2-(萘基-1-基)吡啶)(1-乙基-2-(9-(2-乙基己基)-9H-咪唑-3-基)-1H-咪唑并[4,5-f][1,10]菲啉)铱(III)]([(npv)₂Ir(c-phen)]PF₆), 天蓝光材料为二(2-(4,6-二氟苯基)吡啶-N,C(2))吡啶甲酰合铱(Firpic). 器件结构为氧化铟锡/苯磺酸掺杂聚乙烯基二氧噻吩(40 nm)/发光层(80 nm)/CsF(1.5 nm)/Al(120 nm). 发光层由主体材料聚乙烯基咪唑(PVK), 电子传输材料1,3-二[(4'-特丁基苯基)-(1''-噁二唑-5)]-苯(OXD-7), Firpic([(npv)₂和 Ir(c-phen)]PF₆组成. 当PVK, OXD-7, Firpic及[(npv)₂Ir(c-phen)]PF₆的质量比为67:23:10:0.25时, 获得高效的聚合物白光器件, 色坐标为(0.31, 0.40), 最大发光效率为13.3 cd/A, 最大亮度为6032 cd/m², 器件在不同的电流密度下表现出良好的光谱稳定性. 同时还分析了白光器件的工作机制.

关键词: 聚合物发光二极管, 白光, 二元互补色, 离子型铱配合物

PACS: 85.60.Jb, 78.55.Kz

1. 引言

有机发光二极管(OLED)具有主动发光、驱动电压低、响应快、能耗低等优点, 在显示和照明领域有着广阔的应用前景, 引起了学术界和工业界的广泛关注. 经过多年的发展, OLED的性能及理论研究都取得了长足的进展^[1-17]. 近来高效的有机白光发光二极管(WOLED)逐渐被重视, 特别是2009年Reineke等^[18]报道了国际上效率最高的WOLED, 功率效率达到90 lm/W, 这已远远超过了白炽灯的发光效率.

与小分子发光二极管的真空蒸镀制备方法相比, 聚合物发光二极管可以通过旋涂、印刷、喷墨打印等溶液加工方法制备, 工艺简单、成本低, 特别是在大尺寸平板显示方面表现出巨大的优势. 目前高效聚合物白光发光二极管(WPLED)已经实现, 如吴宏斌等^[19]采用聚乙烯基咪唑(PVK)做主体, 优化红、绿、蓝三元磷光材料的掺杂比例, 获得了最大前

向发光效率为24 cd/A的高效白光器件. 根据色度学原理^[20], 二元互补的光组合在一起是实现白光的高效方法, 如采用蓝、橙互补色方案, 可以显著改善白光器件的光视效能, 且调控比例较易实现.

相对于小分子中性铱配合物, 小分子离子型铱配合物更易于合成和提纯, 同时具有良好的电学稳定性和高的光致发光(PL)效率, 在另一类电致发光器件——发光电化学池(light-emitting electrochemical cells)中应用较为常见^[21-23]. 然而在OLED的研究中, 多数离子型铱配合物由于升华性能不佳、在常见溶剂中溶解度较低、与主体材料共混性较差而不适合采用蒸镀、溶液加工法制备器件, 故很少采用. 不过在为数不多的文献报道中, 采用小分子离子型铱配合物作为发光体的OLED取得了与采用中性小分子铱配合物同类器件同等的发光效果^[24], 文献^[25]报道了离子型材料制备的白光器件, 器件色坐标为(0.35, 0.45), 最大发光效率为16.7 cd/A, 最大功率效率和外量子效率分别为6.8 lm/W和7.8%, 所得器件的色坐标值不太理

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2009CB623602)和广东省国际科技合作计划(批准号:B09B2051110)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: shshwen@scut.edu.cn

想. 进一步深入地研究离子型配合物材料, 对于促进 OLED 的实际应用具有重大的现实意义.

本文采用本实验室新近合成的易溶性离子型橙色发光材料六氟磷酸合[二(2-(萘基-1-基)吡啶)(1-乙基-2-(9-(2-乙基己基)-9H-咪唑-3-基)-1H-咪唑并[4,5-f][1,10]菲啰啉)铱(III)]([$(\text{npv})_2\text{Ir}(\text{c-phen})$] PF_6)和天蓝色发光材料二(2-(4,6-二氟苯基)吡啶-N,C(2))吡啶甲酰合铱(Firpic)一同作为客体材料, 采用 PVK 作为主体材料, 加入一定量的电子传输材料 1,3-二[(4'-特丁基苯基)-(1''-噁二唑-5)]-苯(OXD-7), 通过调节掺杂比例, 获得了标准的白光发射, 色坐标为(0.31, 0.40). 器件在驱动电压为 8.2 V, 电流密度为 2.1 mA/cm² 条件下达到最大发光效率为 13.3 cd/A. 同时, 器件在不同电流密度下表现出良好的稳定性.

2. 实验

本实验所用材料 Firpic, PVK, OXD-7, 苯基联苯基吡啶二唑(PBD), CsF, 1,3,5-三(N-苯基-2-苯并咪唑-2)苯 41(TPBI)均购自美国 Aldrich 公司, 采用的 Baytron P4083 型苯磺酸掺杂聚乙烯基二氧噻吩(PEDOT:PSS)购自德国 Bayer 公司, 橙色材料 [$(\text{npv})_2\text{Ir}(\text{c-phen})$] PF_6 由本实验室合成, 部分材料的化学结构式如图 1 所示.

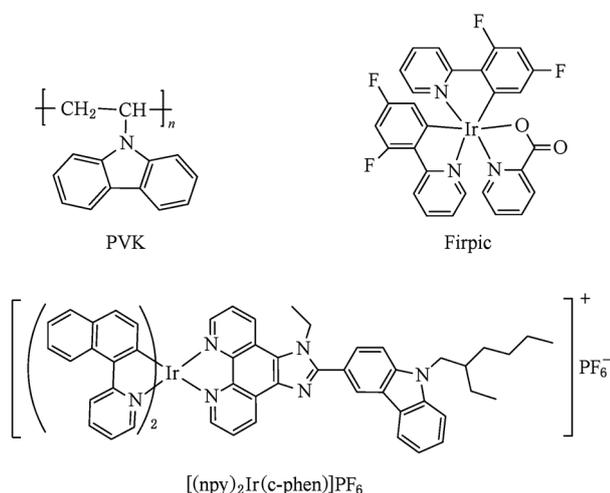


图 1 实验所用主要材料的化学结构式

聚合物发光器件所用阳极为氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃基片, 基片在丙酮、洗涤剂、去离子水和异丙醇液体中经过超声清洗后放入烘箱烘干, 将清洁后的基片进行氧等离子处理, 以便提高 ITO 的

功函数, 进一步清除 ITO 基片表面残留的有机污物并改善基片表面接触角. 随后旋涂空穴注入层 PEDOT:PSS, 旋涂过 PEDOT:PSS 的基片在真空烘箱里 80 °C 干燥 8 h 后, 转移至充满氮气的手套箱内制作发光层. 实验中所用 Firpic, PVK, PBD, OXD-7, [$(\text{npv})_2\text{Ir}(\text{c-phen})$] PF_6 均用氯苯溶解. 器件结构为 ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/PVK:OXD-7:Firpic:[$(\text{npv})_2\text{Ir}(\text{c-phen})$] PF_6 (80 nm)/CsF (1.5 nm)/Al (120 nm), 如图 2 所示. 首先确定发光层中 PVK, OXD-7 及 Firpic 三种材料的质量比为 63:27:10, 然后通过调控 Firpic 与 [$(\text{npv})_2\text{Ir}(\text{c-phen})$] PF_6 的比例来实现白光, 比例范围在 20:1—40:1 之间, 旋涂完发光层之后 100 °C 热处理 20 min. 最后, 在小于 3×10^{-4} Pa 的高真空下, 以热蒸发沉积的方式蒸镀 1.5 nm 厚的 CsF 和 120 nm 厚的 Al 作为阴极. 器件的有效发光面积为 0.19 cm², 除了 PEDOT:PSS 薄膜的旋涂过程在大气中进行外, 其他的所有过程都在手套箱内完成.

Al (120 nm)
CsF (1.5 nm)
PVK:OXD-7:Firpic:[$(\text{npv})_2\text{Ir}(\text{c-phen})$] PF_6 (80 nm)
PEDOT:PSS (40 nm)
ITO

图 2 器件结构示意图

PEDOT:PSS、发光层薄膜的厚度用美国 Tencor 公司生产的 Alpha Step-500 型表面轮廓仪测定. 金属电极的沉积速度和厚度用美国 Sycon 仪器公司生产的 STM-100 型镀膜测厚仪测定. 器件的伏安 ($I-V$) 特性用美国 Keithley 公司生产的 Keithley236 型半导体性能测试系统测定, 发光亮度用光电二极管测量, 经环氧树脂和盖玻片封装和紫外固化后用 PR705 型分光辐射度计测定器件的电致发光 (EL) 光谱并校准亮度, 外量子效率在 IS080 型积分球内校准, 薄膜的 PL 光谱用法国 Jobin Yvon 公司生产的 Fluorolog-3 型荧光光谱仪测得.

3. 结果及分析

表征橙色材料 [$(\text{npv})_2\text{Ir}(\text{c-phen})$] PF_6 单色光性能的器件结构为 ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/PVK:

PBD: [(npy)₂Ir(c-phen)]PF₆ (80 nm)/TPBI (30 nm)/CsF (1.5 nm)/Al (120 nm), 其中发光层中 PVK, PBD, [(npy)₂Ir(c-phen)]PF₆ 三种材料的质量比为 70:30:4, 器件色坐标为 (0.57, 0.40), 最大发光效率为 11.7 cd/A, 最大亮度为 3170 cd/m². 图 3 为 Firpic 和 [(npy)₂Ir(c-phen)]PF₆ 在电流密度为 10.5 mA/cm² 条件下的 EL 光谱, Firpic 的发射峰位于 474, 498 nm 处, [(npy)₂Ir(c-phen)]PF₆ 的发射峰位于 580 nm 处, 天蓝光、橙光单色器件的发射光覆盖了整个可见光区, 因此可以通过调控两者的比例来实现白光.

采用三线态能级高、成膜性好的 PVK 作为主体材料, 可以防止客体与主体之间的能量反转, 电子传输材料 OXD-7 被引入以增强器件的双极传输能力^[11,19]. 白光器件结构为 ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/PVK:OXD-7:Firpic:[(npy)₂Ir(c-phen)]PF₆ (80 nm)/CsF(1.5 nm)/Al(120 nm), 固定发光层中 PVK, OXD-7 及 Firpic 的质量比为 63:27:10, 调节 Firpic 与 [(npy)₂Ir(c-phen)]PF₆ 的质量比为

20:1, 30:1, 40:1, 制备了三种器件并分别命名为器件 A、器件 B、器件 C. 三种器件的性能如表 1 所列, 其中电压、电流密度、亮度、发光效率、外量子效率均为器件在最大外量子效率时测试得到的数据.

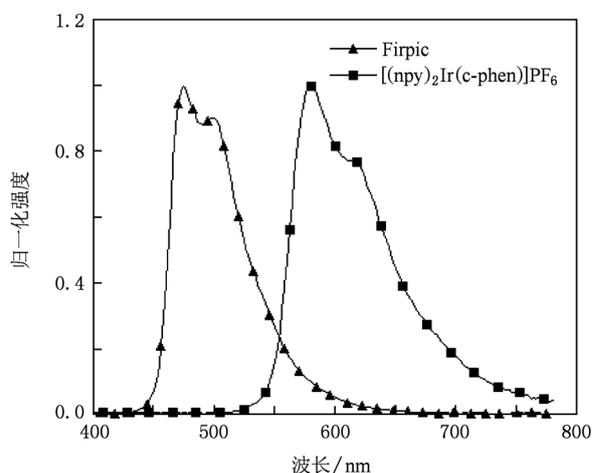


图3 Firpic 和 [(npy)₂Ir(c-phen)]PF₆ 的 EL 光谱

表 1 三种器件的性能

共混比例	电压/V	电流密度/mA · cm ⁻²	亮度/cd · m ⁻²	发光效率/cd · A ⁻¹	外量子效率/%	最大亮度/cd · m ⁻²	CIE 色坐标(x, y)	
器件 A	20:1	5.0	3.2	310	9.8	3.3	5570	(0.35, 0.40)
器件 B	30:1	5.0	4.4	485	11.1	3.2	5870	(0.32, 0.40)
器件 C	40:1	5.4	2.1	285	13.3	3.5	6032	(0.31, 0.40)

国际照明委员会(CIE)1931 色坐标中等能白光点(0.33, 0.33)、各种共混比例器件、单色器件的色坐标示于图 4 中. 从图 4 可以看出, 所有共混器件的发光颜色都位于白光区域, 其中器件 B 的色坐标 (0.32, 0.40) 最靠近 CIE 色坐标中的等能白光点 (0.33, 0.33).

图 5 所示是在 10.5 mA/cm² 的电流密度下各种共混比例器件的 EL 光谱. 由图 5 可以看出, 位于 474 和 576 nm 处的发光峰很强, 分别对应于 Firpic 和 [(npy)₂Ir(c-phen)]PF₆ 的发光. 位于 498 nm 处的发光峰对应于 Firpic 的肩峰, 这与 Firpic 单色器件的 EL 光谱相符. 由图 5 还可明显看出, 随着 Firpic 相对比例的增加, 蓝光峰不断增强, 色坐标 x 值也随之减小.

在聚合物磷光掺杂体系中, 至少存在着能量转移和陷阱效应两种发光机制实现器件的电激发过程^[26], 即能量较大的主体材料能量转移到磷光客体分子以及磷光客体分子利用陷阱效应俘获载流子

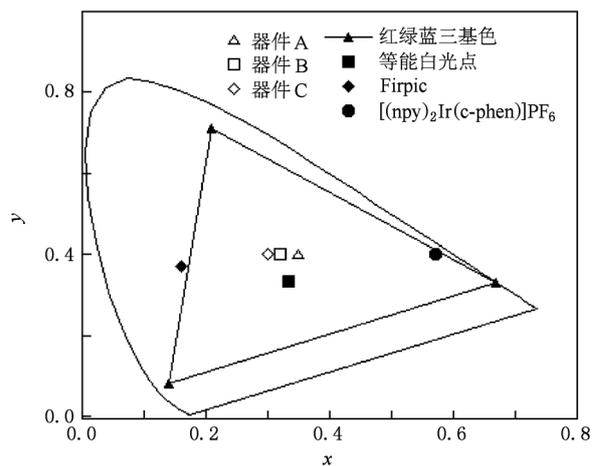


图4 器件的 CIE 色坐标

受到激发. 从能级图(图 6)可以看出, [(npy)₂Ir(c-phen)]PF₆ 和 Firpic 的最高占据分子轨道(HOMO)能级分别比 PVK 的 HOMO 能级高 0.4 和 0.1 eV, 这对俘获空穴是相当有利的, 相应的最低未占分子

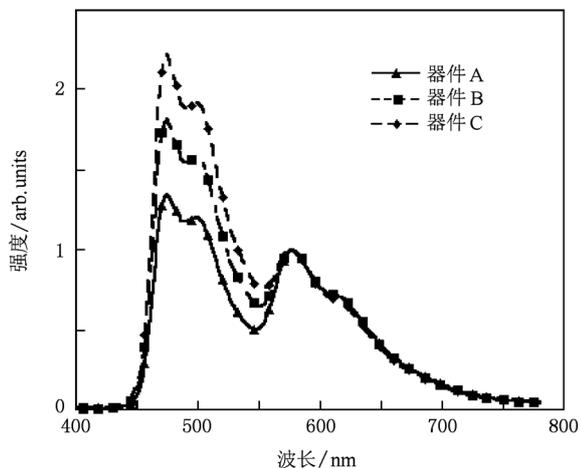


图5 Firpic 与 $[(\text{npv})_2\text{Ir}(\text{c-phen})]\text{PF}_6$ 各种不同共混比例下的 EL 光谱

轨道(LUMO)能级分别比 PVK 的 LUMO 能级低 0.7 和 0.9 eV,这对电子的俘获也是有利的.两种客体材料的 HOMO,LUMO 能级都处在主体材料 PVK 的 HOMO,LUMO 能级内,能够直接俘获载流子形成激子.由图 7 可知,器件 A 的 EL 光谱和 PL 光谱存在着显著的差异,窄带系橙光材料对 EL 光谱的贡献远远大于对 PL 光谱的贡献.根据 CIE 1931 对于色坐标 x,y 的规定,我们计算得到图 7 中器件 PL 光谱的色坐标为(0.20,0.37),与器件的 EL 光谱色坐标(0.35,0.40)差别较大,这种差别通常认为是由电荷陷阱造成的^[27].并且,PVK 主体材料的发射(波长为 400—440 nm)仅在 PL 光谱中观察到,而在 EL 光谱中并没有观察到相应的发射.当载流子通过电极注入到器件中时,通过载流子俘获机制,两种含铱配合物分子同时受到激发,进而经辐射衰减而发光.

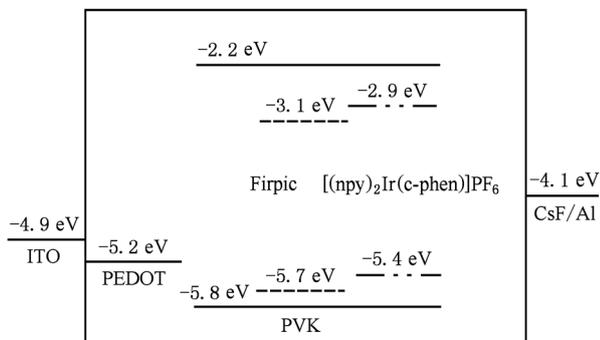


图6 器件能级结构示意图

图 8 给出了器件 C 的发光效率和亮度曲线.从

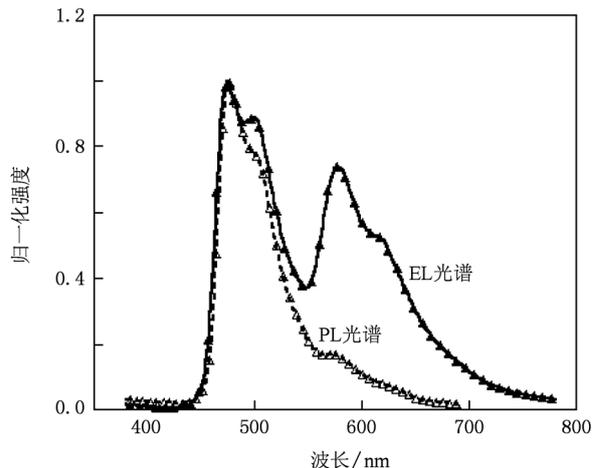


图7 器件 A 的 EL 光谱和 PL 光谱

图 8 可以看出,器件 C 的最大亮度为 6032 cd/m^2 ,在驱动电压为 5.4 V、电流密度为 2.1 mA/cm^2 条件下,最大发光效率为 13.3 cd/A .同时,我们还测定了器件 C 在不同电流密度下的光谱稳定性,所得结果如图 9 所示.从图 9 可以看出,在电流密度由 10 mA/cm^2 增加到 100 mA/cm^2 的过程中,色坐标始终为(0.31,0.40),表现出良好的稳定性,主要原因是由于不同驱动电压下从主体到客体的能量转移都比较均衡以及两个客体的能量分配相对稳定.文献[28]指出,在高电压驱动下 EL 光谱会发生蓝移现象,这是由于客体所俘获的激子重新回到主体.而在本研究的 EL 光谱中并没有发现 PVK 的发光贡献,这应归结于 PVK 具有较高的三线态能级,可以有效防止能量反转,因此 EL 光谱及色坐标还是很稳定的.

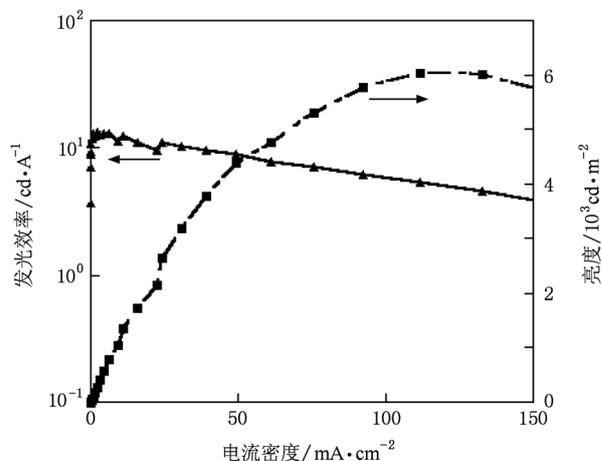


图8 器件 C 的发光效率和亮度曲线

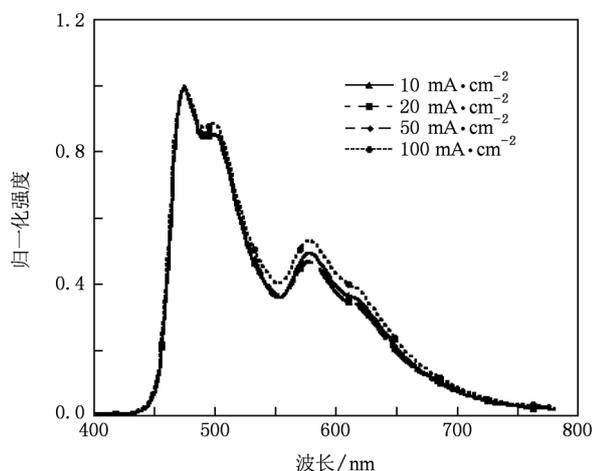


图9 在不同电流密度下器件C的EL光谱

4. 结 论

本文根据二元互补色原理,对离子型铱配合物应用于制备高效 WPLED 进行了研究,采用的器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/PVK:OXD-7: Firpic: $[(\text{npy})_2\text{Ir}(\text{c-phen})]\text{PF}_6/\text{CsF}/\text{Al}$. 以 PVK:OXD-7 为主体材料,掺杂适当比例的天蓝光 Firpic 和离子型橙光材料 $[(\text{npy})_2\text{Ir}(\text{c-phen})]\text{PF}_6$ 来实现白光. 当 Firpic 和 $[(\text{npy})_2\text{Ir}(\text{c-phen})]\text{PF}_6$ 的共混质量比为 40:1 时,得到了 CIE 色坐标为 (0.31, 0.40) 的白光器件,在驱动电压为 8.2 V、电流密度为 $2.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 条件下达到最大发光效率为 $13.3 \text{ cd}/\text{A}$. 在该体系中,电荷陷阱效应是 EL 的主要工作机制,同时器件在不同电流密度下表现出良好的稳定性,说明该离子型配合物在制作低成本、高效的 WPLED 具有一定的优势.

- [1] Tang C W, Vanslyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [2] 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
- [3] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, Shoustikov A, Sibley S, Thompson M E, Forrest S R 1998 *Nature* **395** 151
- [4] Wu H B, Huang F, Mo Y Q, Yang W, Peng J B, Cao Y 2004 *Adv. Mater.* **16** 1826
- [5] Xu Y H, Peng J B, Mo Y Q, Hou Q, Cao Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 163502
- [6] Wang L, Liang B, Huang F, Peng J B, Cao Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 151115
- [7] Kim T H, Lee H K, Park O O, Chin B D, Lee S H, Kim J K 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 611
- [8] 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]
- [9] Zhang Y, Huang F, Chi Y, Jen A K Y 2008 *Adv. Mater.* **20** 1565
- [10] Zhang B H, Qin C J, Ding J Q, Chen L, Xie Z Y, Cheng Y X, Wang L X 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 2951
- [11] 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
- [12] 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]
- [13] Gu C, Fei T, Lü Y, Feng T, Xue S F, Lu D, Ma Y G 2010 *Adv. Mater.* **22** 2702
- [14] 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]
- [15] 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]
- [16] Li Y H, Fang Y, Zou J H, Wang B, Wu H B, Peng J B 2010 *Acta Phys. Chim. Sin.* **26** 2752 (in Chinese) [李艳虎、方园、邹建华、王彪、吴宏滨、彭俊彪 2010 物理化学学报 **26** 2752]
- [17] Niu Q L, Zhang Y, Fan G H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8630 (in Chinese) [牛巧丽、章勇、范广涵 2009 物理学报 **58** 8630]
- [18] Reineke S, Lindner F, Schwartz G, Seidler N, Seidler N, Walzer K 2009 *Nature* **459** 234
- [19] Wu H B, Zou J H, Liu F, Wang L, Mikhailovsky A, Bazan G C, Yang W, Cao Y 2008 *Adv. Mater.* **20** 696
- [20] Ohta N, Robertson A 2006 *Colorimetry: Fundamentals and Applications* (New York: John Wiley & Sons) p87
- [21] Su H C, Chen H F, Fang F C, Liu C C, Wu C C, Wong K T, Liu Y H, Peng S M 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3413
- [22] Mydlak M, Bizzarri C, Hartmann D, Sarfert W, Schmid G, De Cola L 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 1812
- [23] Costa R D, Ortí E, Bolink H J, Graber S, Housecroft C E, Constable E C 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 1511
- [24] Wong W Y, Zhou G J, Yu X M, Kwok H S, Lin Z Y 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 315
- [25] He L, Duan L A, Qiao J A, Zhang D Q, Wang L D, Qiu Y 2010 *Org. Electron.* **11** 1185
- [26] Noh Y Y, Lee C L, Kim J J, Yase K 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 2853
- [27] Chen F C, Chang S C, He G F, Pyo S, Yang Y, Kurotaki M, Kido J 2003 *J. Polym. Sci. B* **41** 2681
- [28] Li A Y, Li Y Y, Cai W Z, Zhou G J, Chen Z, Wu H B, Wong W Y, Yang W, Peng J B, Cao Y 2010 *Org. Electron.* **11** 529

Efficient white polymeric light-emitting diodes by doping ionic iridium complex*

Zhao Bao-Feng¹⁾ Tang Huai-Jun¹⁾ Yu Lei¹⁾ Wang Bao-Zheng¹⁾ 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 5 April 2011; revised manuscript received 24 May 2011)

Abstract

A series of white polymer light-emitting diodes (WPLEDs) each with a single emitting layer using ionic iridium complex is fabricated. The white light is obtained via two complementary colors of orange light emitter ionic iridium complex $[(\text{npy})_2\text{Ir}(\text{c-phen})]\text{PF}_6$ (Hnpy: 2-(naphthalen-1-yl)pyridine, c-phen: 1-ethyl-2-(9-(2-ethylhexyl)-9H-carbazol-3-yl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline) and sky-blue light emitter Firpic (iridium bis(2-(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-N,C(2))picolinate). The emitting layer consists of poly(N-vinylcarbazole) (PVK) as host polymer, 1,3-bis[(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazolyl]-phenylene (OXD-7) as electron-transporting materials, Firpic and $[(\text{npy})_2\text{Ir}(\text{c-phen})]\text{PF}_6$. The structure of the WPLED is indium-tin-oxide/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(styrenesulfonate) (40 nm)/emitting layer (80 nm)/CsF(1.5 nm)/Al(120 nm). When the mass ratio of PVK, OXD-7, Firpic, $[(\text{npy})_2\text{Ir}(\text{c-phen})]\text{PF}_6$ is 67:23:10:0.25, the most efficient white light is obtained with a color coordinate of (0.31, 0.40), a maximal luminance efficiency of 13.3 cd/A and a maximal luminance of 6032 cd/m². Meanwhile, the color coordinate is unchanged with current density. The mechanism of the WPLED is discussed.

Keywords: polymeric light-emitting diodes, white light, two complementary colors, ionic iridium complex

PACS: 85.60.Jb, 78.55.Kz

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2009CB623602) and the International Science and Technology Cooperation Program of Guangdong Province, China (Grant No. B09B2051110).

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