

掺卞唑取代卞啉铂的高效聚合物红色磷光发射^{*}

谢玉卿¹⁾ 郭建华²⁾ 彭俊彪^{1)†} 曹 镛¹⁾ 王 悦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⁾ 吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室, 长春 130000)

(2004 年 11 月 8 日收到)

以笼形多面体硅氧烷(POSS)封端的聚烷基苄(PFO(poss))为主体, 掺杂电子传输的二唑衍生物(PBD), 以新型磷光化合物(6CpI)作为客体得到了高效红光聚合物发光二极管, 不仅获得高效率发光(最大外量子效率达到 5.68%), 而且发现 PBD 在器件中除了起到电子传输的作用之外, 还能有效促进激发态能量由 PFO(poss)向 6CpI 进行转移.

关键词: 聚合物磷光器件, 卞啉铂络合物, 电子传输材料

PACC: 7860F, 7865T, 7855K

1. 引 言

近年来, 有机电致发光(OLED)技术受到了人们的广泛关注, 它具有主动发光、轻、薄、高对比度、无角度依赖性、能耗低等显著优点, 具有广阔的应用前景^[1]. 磷光器件的发现被认为是 OLED 领域发展过程中的里程碑. 磷光材料在发光过程中能利用单线态和三线态激子, 突破内量子效率不大于 25% 的理论局限, 这类材料的使用成为提高器件效率的主要途径. 1998 年 Baldo 将 PtOEP 掺杂在 Alq₃ 中, 实现了有机小分子高效率电磷光发射^[2]. 此后在 1999 年 O'Brien 将主体材料改为 CBP, 沿用 PtOEP 作为客体, 制得最高效率为 5.6% 的有机小分子发光器件^[3]. 由于聚合物发光器件在制备工艺方面具有简单的特点, 适合大面积生产, 因此, 聚合物三线态(包括三线态小分子掺杂高分子体系)材料和器件研究备受重视, 综合性能指标不断改进. 2000 年 Guo 将 PtOX 掺杂在 Boc-PF 中, 制得最大效率为 2.3% 的聚合物三线态器件^[4]. 此后, 人们多采用 PVK 为主体, 对 Pt 络合物(PtOEP)进行研究^[5]. 2004 年 Cocchi 以聚合物 PC 和 TPD 共混作为主体, 在发光层上蒸镀 PBD, 采用 PtOEP 制得最大效率为 5.7% 的聚合物三线态器件^[6]. 最近吉林大学王悦人等合成了一种新型 N-卞

唑取代卞啉铂(6CpI)合成过程另文发表), 本文利用聚合物 PFO(poss)作为主体, 以 6CpI 为客体得到高效率的聚合物电磷光器件. 通常, PBD 在文献中的作用是改善器件电子载流子的传输^[5], 使更多电子与空穴复合形成激子. 本文发现, PBD 不仅起到电子传输作用, 同时在本体系中还起到促进能量转移的作用, 这种发现扩大了 PBD 的作用.

2. 实 验

本文采用器件结构为 ITO/PEDOT/PVK/6CpI + PBD + PFO(poss)/Ba/Al, 其中聚合物 PFO(poss)购自 ADS 公司. PEDOT(阳极修饰层), PVK(空穴传输层), 6CpI + PBD + PFO(poss)发光层)是通过溶液旋涂制成的. PVK 层厚度为 40nm; 发光层厚度为 80nm. PVK 和发光层均在 N₂ 手套箱中制成. 钡(Ba)和铝(Al)电极通过真空热蒸发方法制备. 通过改变掺杂体 6CpI 和 PBD 的含量, 制作了一系列发光器件. 发光光谱由光纤探头 CCD 光栅摄谱仪(Oriel 公司 INTRASPEC4 型)采集, 发光二极管的伏安特性由半导体电流电压源(Keithley 236)测试, 光强(cd/m²)和亮度效率(cd/A)用硅-光电二极管测得, 并用 PR-705 光度计校准, 外量子效率(QE)用积分球校准. 器件测试中的递进扫描偏压与信号采集由计算机控

^{*} 国家自然科学基金项目(批准号 90201023)和国家重点基础研究发展规划项目(批准号 2002CB613405)资助的课题.

[†] E-mail: psjbpeng@scut.edu.cn

制,器件性能测试均在氮气保护的手套箱中进行.本文用到的各种材料分子结构式见图 1.

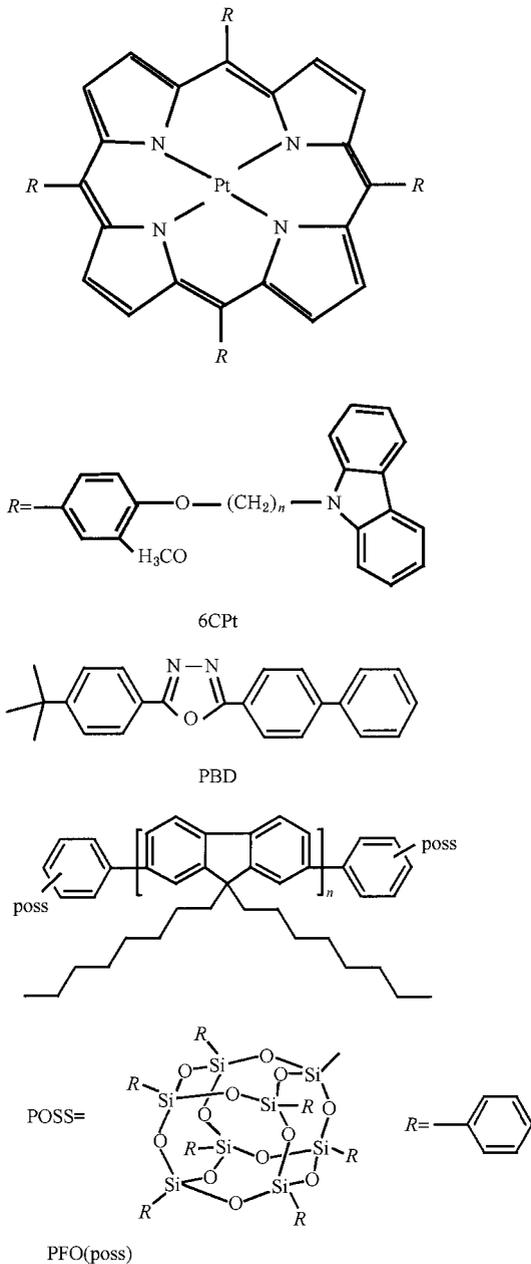


图 1 所用材料的化学结构式

3. 结果与讨论

图 2 是 6CpPt 的吸收光谱和 PFO(poss) 的 PL 光谱.可以看到 6CpPt 的吸收光谱和 PFO(poss) 的 PL 光谱有较大重叠.有利于能量从 PFO(poss) 有效转移至 6CpPt.图 3 为 PBD 含量为 30% 时,不同 6CpPt 含量的

EL 光谱.所有器件发射峰均在 674nm 的红光区,说明 PFO(poss) 的激发能通过配体有效转移至铂络合物中心.能量转移量随 6CpPt 含量的增加而增加.当 6CpPt 的含量为 4% 时,PFO(poss) 的发射并没有完全被淬灭,在 440nm 处仍然存在一小发射峰.当 6CpPt 的量增加到 10% 时,440nm 的峰基本消失,说明 PFO(poss) 的发射基本被淬灭,能量完全转移.

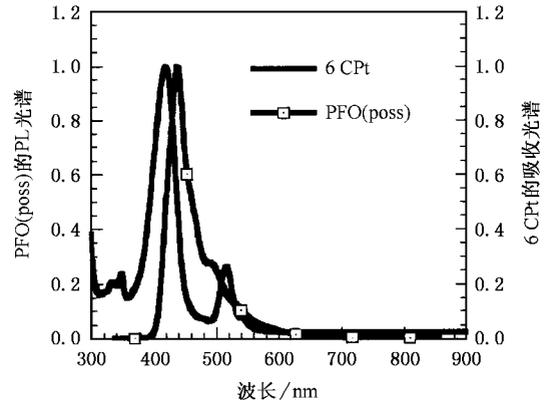


图 2 6CpPt 的吸收光谱和 PFO(poss) 的 PL 光谱

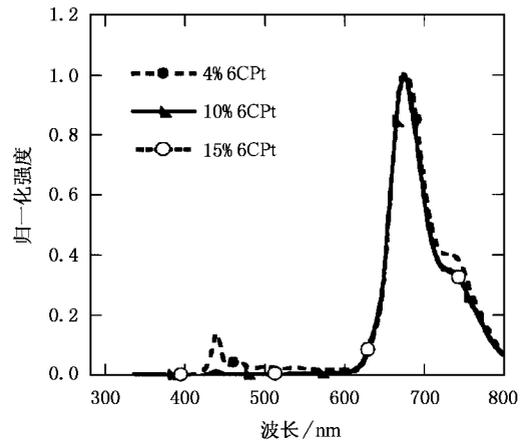


图 3 PBD 含量为 30% 时,不同 6CpPt 含量的 EL 光谱

图 4 为 6CpPt 占 4% 时,不同 PBD 含量的 EL 光谱.图中插图 440nm 附近光谱的放大图.随着 PBD 含量的增加,675nm 处的发射光谱的峰型及最大发射波长没有明显变化.但在 440nm 附近的 PFO(poss) 的发射峰强度随 PBD 含量的增加而降低,PBD 含量为 30% 时,峰值强度最小.

掺入了 PBD 之后,EL 光谱虽然没有明显变化,但是对器件效率的提高影响很大,如图 5.

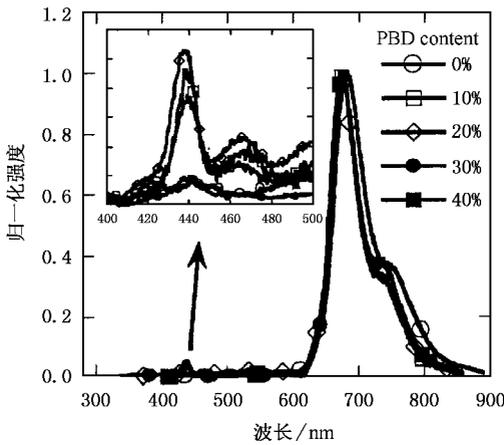


图4 6CpT 含量为 4% 时,不同 PBD 含量下的 EL 光谱

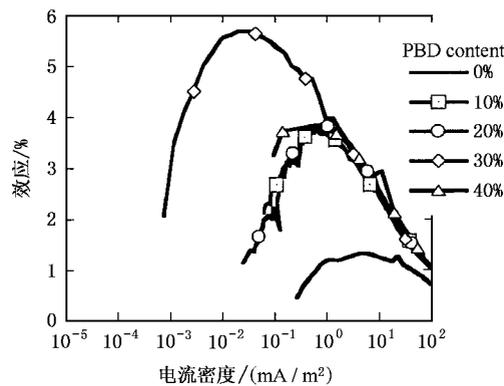


图5 6CpT 含量为 4% 时,不同 PBD 含量下的发光效率与电流密度的关系曲线

为了研究 PBD 在 EL 过程中的作用,设计了如下实验.在 6CpT 的浓度为 4% 时,测量了不同 PBD 含量下的发光层薄膜的 PL 光谱和 PL 效率,如图 6.

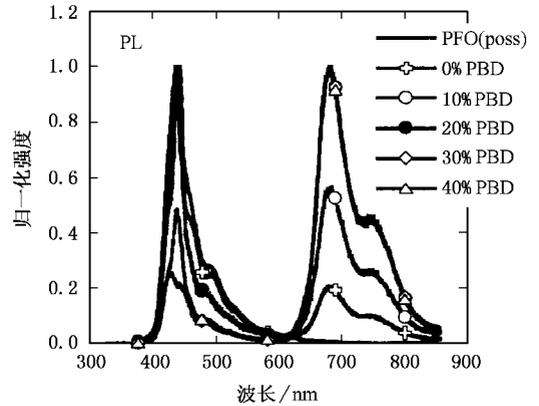


图6 6CpT 含量为 4% 时,不同 PBD 含量的掺杂薄膜和 PFO (poss) 的 PL 光谱

从图 6 中的 PL 光谱上可以看到,尽管 6CpT 的浓度固定在 4%,随着 PBD 含量的逐渐增加,PFO (poss) 的发光却逐渐减弱,当 PBD 含量为 30% 时,PFO (poss) 的发光最少,当 PBD 含量达到 40% 时,PFO (poss) 的发光又增强.可以推测,当 PBD 含量在 30% 时,PFO (poss) 向 6CpT 转移的能量最大,因此发光效率最高.

表 1 为采用 325nm (HeCd 激光器) 激光激发所测得的 PL 效率数据.可以看到,掺入 PBD 后发光层薄膜的 PL 效率逐渐降低.结合上述 PL 光谱的结

表 1 PL 效率(He-Cd 激光激发波长 325nm)

	PFO(poss)	PFO(poss) + 0% PBD + 4% 6CpT	PFO(poss) + 10% PBD + 4% 6CpT	PFO(poss) + 20% PBD + 4% 6CpT	PFO(poss) + 30% PBD + 4% 6CpT	PFO(poss) + 40% PBD + 4% 6CpT
PL 效率 / %	67.6	19.98	10.42	8.58	13.29	11.82

果可以得出结论:PBD 起到了促进能量由 PFO 链段向 6CpT 的能量转移作用.另外,PBD 含量为 30% 时,PL 效率最高为 13.29%.这进一步说明 PBD 在器件中,除了起到电子传输的作用外,还具有促进激发态能量由 PFO (poss) 转移到 6CpT 的作用.

对比不同 PBD 含量的器件性能,可以进一步看出 PBD 的掺入对器件性能的影响.表 2 为 6CpT 含量为 4% 时,不同 PBD 含量的 EL 器件性能对比.可以看到当 PBD 含量为 30% 时,器件性能最好,最大外量子效率可达到 5.68%.这与不同 PBD 含量下的 PL

光谱有类似的特点,在 PBD 含量为 30% 时,PL 效率达到最大.随着 PBD 含量的进一步增加,在电流密度为 100mA/cm² 时的电压也增加,这可能是因为 PBD 含量的增加,所带来的空间电荷效应加强所造成.掺入 PBD 后,尽管 PBD 含量从 10% 变至 40%,但是在电流密度为 100mA/cm² 时,所有器件的外量子效率均趋向一致,这说明在大电流情况下,器件性能并不由 PBD 含量而决定,而可能决定于三线态激子的寿命.

另一方面,从图 5 中可以看出器件外量子效率

表 2 EL 器件性能对比

	QE_{\max}				$J = 100 \text{ mA/cm}^2$			EL_{\max} /nm
	电压/V	J (mA/cm ²)	L (cd/m ²)	QE /%	电压/V	L (cd/m ²)	QE /%	
6CP(4%) :PFO-PBD(0%)	9.70	4.87	5.4	1.32	11.50	58.2	0.69	682.8
6CP(4%) :PFO-PBD(10%)	9.47	0.60	1.9	3.77	14.40	77.5	1.01	676.3
6CP(4%) :PFO-PBD(20%)	9.47	0.87	2.8	3.85	14.00	86.3	1.03	673.8
6CP(4%) :PFO-PBD(30%)	7.68	0.03	0.1	5.68	16.00	92.1	1.02	675.0
6CP(4%) :PFO-PBD(40%)	14.82	0.60	1.9	3.83	19.00	76.3	1.02	675.7

注 :以上光强数据都经 PR-705 光度计校准 ; J 为电流密度 ; L 为亮度 ; QE 为外量子效率 .

随电流的增加下降较快 ,这可能是因为 Pt 的三线态激子寿命较长 ,引起三线态激子的严重淬灭造成 .

4. 结 论

采用聚合物 PFO(poss)作为主体 ,三线态 6CPt

化合物和电子传输材料 PBD 作为客体制成的 EL 器件给出饱和红光发射(发射波长 $\sim 675 \text{ nm}$)和高发光效率(5.68%). 其中的 PBD 不仅起到电子传输载流子的作用 ,而且具有促进 PFO(poss)向 6CPt 进行有效能量转移作用 .

[1] Xu X M *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **53** 286 [in Chinese] 许雪梅等 2002 物理学报 **53** 286]

[2] Baldo M A *et al* 1998 *Nature* **395** 151

[3] O'Brien D F *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 442

[4] Guo T F *et al* 2000 *Organic Electronics* **1** 15

[5] Chang S C *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2088

[6] Cocchi M *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1052

High-efficiency red-phosphorescent 6CPt electroluminescence^{*}

Xie Yu-Qing¹⁾ Guo Jian-Hua²⁾ Peng Jun-Biao^{1)†} Cao Yong¹⁾ Wang Yue²⁾

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

²⁾*Key Laboratory for Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, Changchun 130000, China*

(Received 8 November 2004)

Abstract

High-efficiency red polymer phosphorescent light-emitting diodes(PLEDs) have been fabricated based on cztbazole-substituted porphyrin platinum(6CPt)complex and PBD-doped PFO(poss). The best external quantum efficiency of 5.68% has been achieved. The effect of PBD on the device performance was analyzed. We found that PBD improves the energy transfer of excitons from host PFO to guest triplet complex 6CPt.

Keywords : polymer phosphorescent devices , porphilin platinum complex , electron transport material

PACC : 7860F , 7865T , 7855K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No.90201023), and the State Key Development Program for Basic Research of China(Grant No.2002CB613405).

[†] E-mail :psjbpeng@scut.edu.cn