

修饰阴极界面提高聚合物白光二极管发光效率^{*}

邹建华¹⁾ 陶 洪¹⁾ 吴宏滨¹⁾ 彭俊彪^{1)†}

1) 华南理工大学高分子光电材料及器件研究所, 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)

(2007 年 12 月 9 日收到, 2008 年 2 月 25 日收到修改稿)

利用聚合物的不同溶解性, 研究用旋涂方法制备双层高分子白光二极管(WPLED), 采用器件结构为:ITO/PEDOT(50 nm)/PVK:PFO-BT:PFO-DBT(40 nm)/PFO(40 nm)/Ba(4 nm)/Ag(120 nm), 当相对比例为 PVK:PFO-BT:PFO-DBT=1:4%:3% 时, 得到标准白光, 最大电流效率为 2.4 cd/A, 最大亮度为 3215 cd/m², 色坐标为(0.33, 0.34). 用水溶性的聚电介质层修饰阴极界面, 器件效率可以进一步提高到 5.28 cd/A, 色度坐标仍保持在(0.34, 0.36), 同时器件表现出较好的光谱稳定性.

关键词: 聚合物发光二极管, 白光, 双发光层结构

PACC: 7360R, 7855, 7860F

1. 引 言

自从 Tang 等^[1]和 Burroughes 等^[2]分别制成了小分子及聚合物电致发光器件以来, 有机发光二极管(organic light-emitting diodes, OLED) 凭借其独特的性能: 重量轻、成本低、视角宽、响应速度快、主动发光、可实现全色显示等优点, 备受学术界和产业界的重视^[3-10]. 全色显示是有机电致发光研究的主要目标之一, 以白光器件为基础通过彩色滤光片是实现彩色显示的主要途径之一, 因此, 研究白光器件具有重要应用价值. 1994 年 Kido 等^[11, 12]报道了有机白光电致发光器件, 之后有机白光材料和器件研究引起了人们的广泛兴趣^[13]. 聚合物器件, 可以通过旋涂、喷墨打印等方法获得, 这些工艺相对于小分子蒸镀工艺可以降低器件制作成本, 特别在制作大面积平板显示方面可表现出巨大的成本优势^[10, 14-17]. 一般聚合物白光器件都是通过通过在基质中掺杂获得, 即在蓝光发光层中掺杂一定浓度的染料(绿、红或者黄色发光染料), 通过主体(host)到客体(guest)的部分能量转移, 获得主体和客体同时发光混合而得到白色的发光器件. 这种方法的难点是需要协调多种客体的掺杂比例, 有些染料比例相对极其微量, 控制有一

定难度^[18, 19]. 另外, 白光器件可通过多层结构获得, 每层给出不同颜色的光, 许运华等^[20, 21]使用不同的溶剂, 利用不同聚合物的溶解性, 制备了聚合物双层白光器件, 但器件发光效率还有待进一步提高. 由于目前作为主体的蓝光聚合物材料本身的稳定性较差以及效率、亮度较低的原因, 主体能量转移后获得的蓝光效率和亮度都受到限制, 因此本工作将蓝光材料作为单独的发光层, 红、绿光材料掺杂在其他的宽带隙材料中, 获得了高效率的多层聚合物白光器件.

本文采用 3 种聚芴(PF)系列的材料, 得到的器件性能为: 流明效率 2.4 cd/A, 色坐标(0.33, 0.34). 为进一步提高发光效率, 用聚电解质(PFN)修饰阴极界面, 器件的发光效率提高到 5.28 cd/A, 色坐标(0.34, 0.36), 发光为标准白光, 并且器件具有较好的光谱稳定性.

2. 实 验

本工作采用聚芴衍生物, PFO(poly(9,9-dioctylfluorene))蓝光, PFO-BT(9,9-dioctylfluorene-co-2,1,3-benzothiadiazole)绿光, PFO-DBT(9,9-dioctylfluorene-co-4,7-di(4-hexylthien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole)红光, 这些材料的化学结构式如图 1

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50573024, 50433030) 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2002CB613405)和教育部重点项目(批准号: 104208)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: psjbpeng@scut.edu.cn

所示. 器件结构为 ITO/PEDOT/PVK : PFO-BT : PFO-DBT/PFO/Ba/Al (器件结构如图 2), 发光层为 PVK : PFO-BT(4%) : PFO-DBT(3%)(40 nm)/PFO(40 nm). 器件制作条件及其测试方法见参考文献 [3]. 用旋涂方法制备发光层过程中, 先配制共混羧苯溶液(PVK : PFO-BT : PFO-DBT = 100 : 4 : 3), 旋涂成膜, 然后在手套箱内加 80 °C 热处理 20 min 除去溶剂, 再旋涂制备溶于甲苯溶液的蓝光 PFO 薄膜, 然后在 3×10^{-4} Pa

的真空中, 分别蒸镀金属 Ba(4 nm)/Al(120 nm) 阴极. 蒸发速率控制在 0.2 nm/s, 沉积速率用 STM-100 厚度/速度仪 Sycon Instrument 测定. 器件有效发光面积为 0.17 cm^2 . PFN 薄膜(厚度 20 nm)是通过甲醇溶液旋涂制备, 用于电子注入. 所有薄膜厚度用表面轮廓仪测定. 除了 PEDOT : PSS 薄膜的旋涂过程在大气环境中完成外, 其他的所有环节均在氮气环境的手套箱内完成.

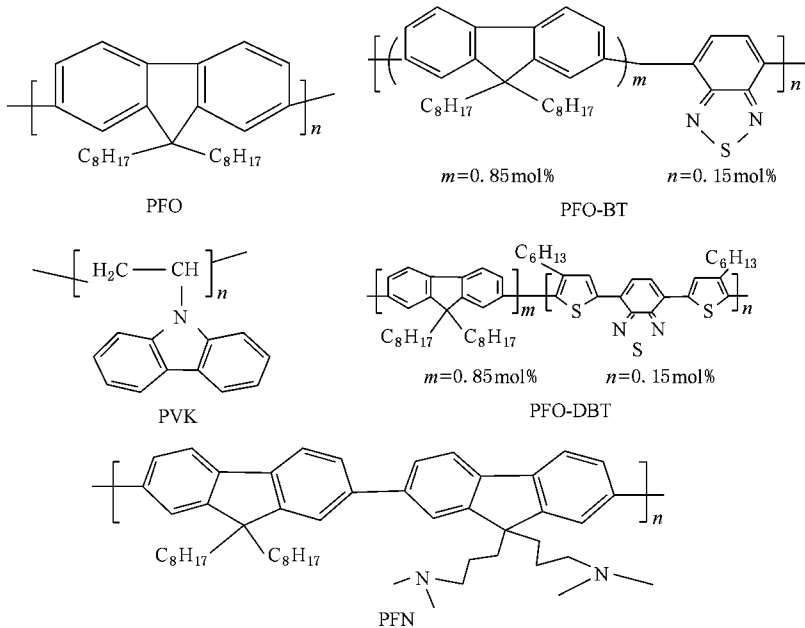


图 1 PFO, PFO-BT, PVK, PFO-DBT, PFN 的化学结构分子式

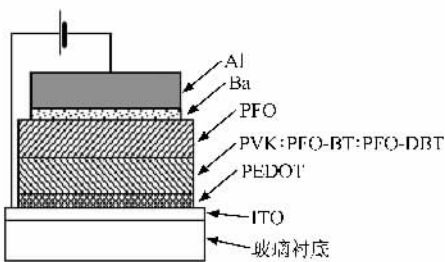


图 2 器件结构示意图

器件的 $I-V$ 特性用数字电源(Keithley 236)测得, 发光亮度用光电二极管测量. 器件用环氧树脂和盖玻片简易封装后, 以亮度计(PR705)校准发光亮度, 发光外量子效率在积分球(Labsphere, IS080)内校准. 器件的电致发光光谱用 Oriol 公司生产的 Instapecc IV 光谱仪采集. 器件光致发光(PL)和电致发光(EL)光谱由荧光光谱仪(JY, Fluorolog-3)测得, 紫外吸收光谱(UV)由紫外分光光度计(HP8453E)

测得.

3. 结果与分析

分析了 3 种 PF 系列分子间能量转移可能性. 由图 3 的光致发光与紫外可见吸收光谱可以看出, PFO-BT 发射光谱与 PFO-DBT 吸收光谱有较大的重叠, 可以预期 PFO-BT 与 PFO-DBT 之间可能发生有效的 Forster 型能量转移. 由于 PFO 发射光谱与 PFO-BT 吸收光谱也有较大的重叠, PFO 与 PFO-BT 之间也可以发生有效的 Forster 型能量转移. 为了证明这点, 我们测试了 PVK : PFO-BT : PFO-DBT 单层以及 PVK : PFO-BT : PFO-DBT/PFO 双层聚合物的 PL 光谱(图 4), 可以看出在双层聚合物薄膜中存在由 PFO 向绿光 PFO-BT 的能量转移. 因为 PFO 层的加入, 使 PFO-BT 的发射峰明显增强.

我们设计的白光器件结构为 ITO/PEDOT(50

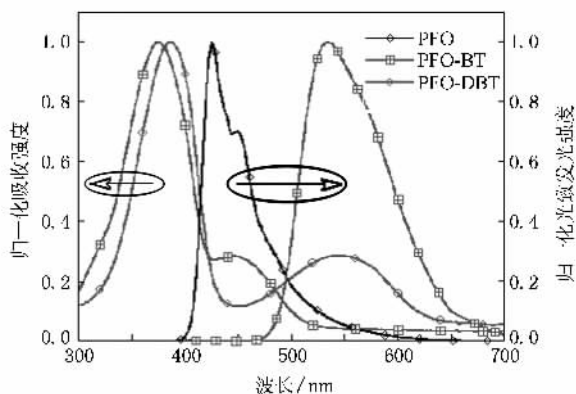


图3 PFO, PFO-BT 和 PFO-DBT 的 PL 光谱与吸收光谱

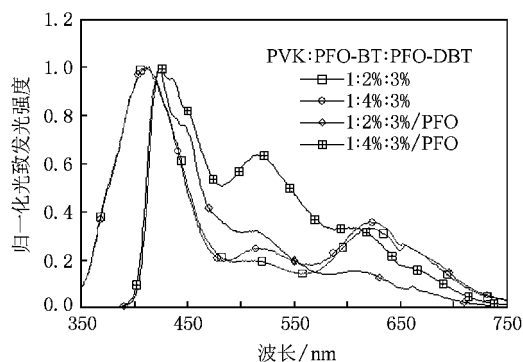


图4 不同 PVK :PFO-BT :PFO-DBT 比例下单/双层聚合物的 PL 光谱
nm)/PVK :PFO-BT :PFO-DBT(40 nm)/PFO(40 nm)/Ba

(4 nm)/AK(120 nm), 调节发光材料间相对比例, 器件发光颜色不同. 各种比例下的器件电致发光(EL)光谱和器件性能分别如图5和表1所示.

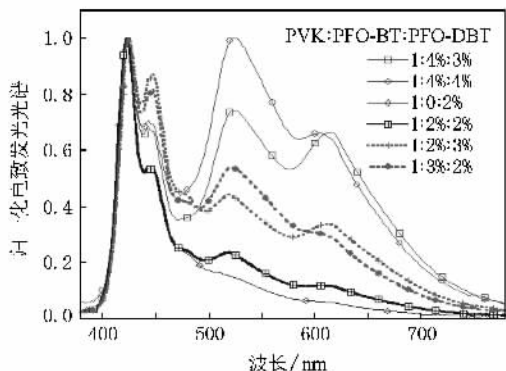


图5 不同 PVK :PFO-BT :PFO-DBT 比例下器件 EL 光谱 器件结构:ITO/PEDOT/PVK :PFO-BT :PFO-DBT/PFO/Ba/Al

由图5的EL光谱可以看出, 随着PFO-BT含量的增加(由0提高到4%), 尽管可能存在PFO-BT向PFO-DBT的能量转移, PFO-BT特征绿光发射明显增强. 当发光层各材料比例为PVK:PFO-BT(4%):PFO-DBT(3%)(40 nm)/PFO(40 nm)时, 得到了白光器件, 该器件在驱动电压6.7 V, 电流密度为0.93 mA/cm²时, 最大外量子效率为1.32%, 电流效率为2.38 cd/A, 色坐标(0.33, 0.34), 详细数据见表1.

表1 不同 PVK :PFO-BT :PFO-DBT 掺杂比例下器件的性能^{a)}

共混比例 (PVK:PFO-BT:PFO-DBT)	最大外量子效率时					最大亮度 cd·m ⁻²	CIE 色坐标 (2 mA 时)
	电压/V	电流密度/(mA·cm ⁻²)	亮度/(cd·m ⁻²)	电流效率/(cd·A ⁻¹)	最大外量子效率/%		
1:0%:2%	5.75	2.34	46.20	1.78	0.99	3527	(0.22, 0.21)
1:2%:2%	5.75	2.60	55.10	1.95	1.08	4066	(0.22, 0.20)
1:3%:2%	6.50	5.97	157.10	2.36	1.31	3942	(0.27, 0.28)
1:2%:3%	6.00	1.38	37.70	2.47	1.37	4366	(0.27, 0.25)
1:4%:3%	6.72	0.93	18.10	2.38	1.32	3215	(0.33, 0.34)
1:4%:4%	6.00	0.21	7.30	2.52	1.40	3671	(0.32, 0.36)

a) 器件结构:ITO/PEDOT(50 nm)/PVK :PFO-BT :PFO-DBT(40 nm)/PFO(40 nm)/Ba(4 nm)/AK(120 nm)

在掺杂体系中, 掺杂客体分子可以直接俘获载流子进而复合形成激子, 即通过陷阱俘获机制, 实现发光^[16, 22]. 满足这种机制的通常条件是^[23]: 掺杂剂的HOMO能级(与真空能级比较)必须高于主体材料的HOMO能级或者掺杂剂的LUMO能级必须低于主体材料的LUMO能级, 这样客体分子首先通过俘获空穴(或电子)并与异性载流子电子(或空穴)复合在客体分子中形成激子. 从器件的能级图可以看出(图6), 所使用材料的能级满足该条件, 另外比

较图5的EL光谱和图4双层薄膜PL光谱, 发现在EL过程中, 在同一掺杂比例下PFO-BT和PFO-DBT相对发光强度明显高于其在PL光谱中的相对强度. 因此我们认为在EL器件中除了存在能量转移, 同时还存在载流子俘获过程.

为进一步改善器件发光效率, 引入水溶性的电子传输层PFN, 以期通过提高电子注入密度, 改善器件发光性能. 这里设计器件结构为ITO/PVK:PFO-BT(3%):PFO-DBT(2%)(40 nm)/PFO(40 nm)/PFN

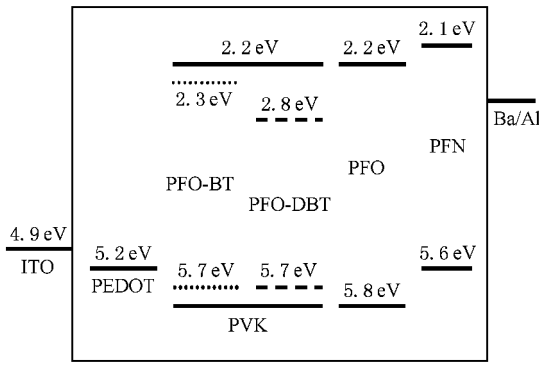


图 6 器件能级结构示意图

PFN 层后, 器件效率由 2.36 cd/A 提高到 5.28 cd/A, 增加一倍多, 色坐标为 (0.34, 0.36), 接近标准白光.

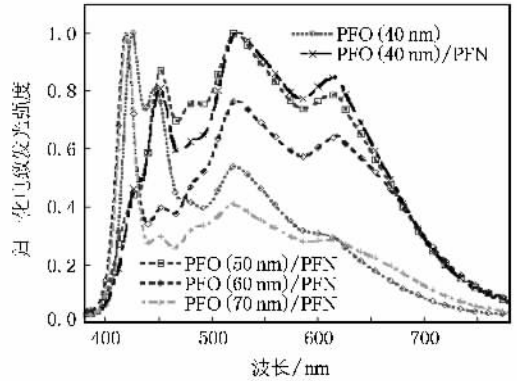


图 7 PVK 3% PFO-BT 2% PFO-DBT 掺杂比例下, 不同 PFO 厚度层器件 EL 光谱

(20 nm)/Ba(4 nm)/Al(120 nm), 同时在该掺杂比例下, 保持其他条件不变, 调节 PFO 层厚度得到系列器件, 发光光谱示于图 7, 详细数据列于表 2. 可见加入

表 2 在 PVK 3% PFO-BT 2% PFO-DBT(40 nm) 掺杂比例下, 不同 PFO 厚度器件性能^{a)}

PFO 厚度/nm	最大外量子效率时					最大亮度 cd·m ⁻²	色坐标 (2 mA 时)
	电压/V	电流密度/mA·cm ⁻²	亮度/cd·m ⁻²	电流效率/cd·A ⁻¹	最大外量子效率/%		
40(无 PFN)	6.50	5.97	157.10	2.36	1.31	3942	(0.27, 0.28)
40	6.00	0.71	41.92	5.28	2.93	2670	(0.34, 0.36)
50	5.85	0.11	5.24	4.17	2.31	2134	(0.33, 0.37)
60	6.00	0.08	3.70	4.11	2.29	1696	(0.34, 0.37)
70	7.80	0.49	18.70	3.26	1.80	1520	(0.34, 0.39)

a) 器件结构: ITO/PEDOT(50 nm)/PVK 3% PFO-BT 2% PFO-DBT(40 nm)/PFO/PFN(20 nm)/Ba(4 nm)/Al(120 nm)

此外, 我们测定了 PFO 厚度为 40 nm 的器件光谱稳定性(见图 8), 驱动电流从 2 mA 到 50 mA 变化时, 发光光谱改变不大, 表现出较好的光谱稳定性.

4. 结 论

研究了结构为 ITO/PEDOT/PVK : PFO-BT : PFO-DBT/PFO/Ba/Al 的双层发光器件, 通过改变 PVK 层中的红光和绿光材料的掺杂比例, 当发光层为 PVK : PFO-BT(4%) : PFO-DBT(3%) (40 nm)/PFO(40 nm) 时得到了 CIE 色坐标为 (0.33, 0.34) 的白光器件, 在电压 6.72 V, 电流密度 0.93 mA/cm² 驱动下, 达到最大外量子效率为 1.32% 以及流明效率为 2.4 cd/A, 在该掺杂体系器件中, 电致发光过程存在 Forster 能量转移和载流子俘获. 加入水溶性的电子传输层 PFN 后, 通过调节 PVK 层中红、绿材料比例得到标准白光器件, 色度坐标为 (0.34, 0.36), 器件的最大流明效率提高到 5.28 cd/A, 比没有 PFN 层器件的效率增大一倍多, 发光光谱比较稳定, 色度坐标随驱动电流变化较小.

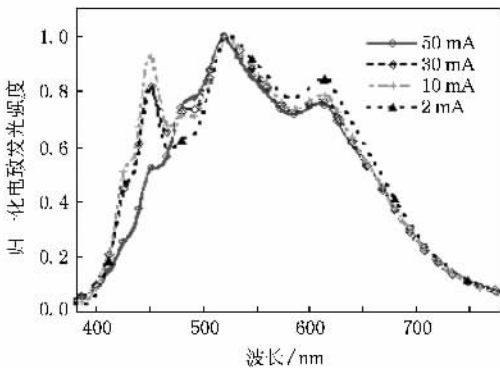


图 8 不同驱动电流下器件发光光谱, 发光层结构: PVK : 3% PFO-BT 2% PFO-DBT(40 nm)/PFO(40 nm)/PFN



- [1] Tang C W , van Slyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [2] Burroughes J H , Bradley D C , Brown A R , Marks R N , Mackay K , Friend R H Holmes A B 1990 *Nature* **347** 539
- [3] 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 镭 2005 物理学报 **54** 5377]
- [4] Wang L , Liang B , Huang F , Peng J B , Cao Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 151115
- [5] Tian R Y , Yang R Q , Peng J B , Cao Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2409 (in Chinese) [田仁玉、阳仁强、彭俊彪、曹 镭 2007 物理学报 **56** 2409]
- [6] Huang W B , Peng J B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2974 (in Chinese) [黄文波、彭俊彪 2007 物理学报 **56** 2974]
- [7] Liu R S , Xiong Y , Zeng W J , Yang W , Cao Y 2007 *Macromol. Chem. Phys.* **208** 1503
- [8] Krishnamurthy S , Hatwar T K 2005 *Organic Light-Emitting Materials and Devices , IXSPIE* **5937** 59370N
- [9] D 'Andrade B , Brown J J. Defense 2006 *Security , Cockpit , and Future Displays II , SPIE* **6225** 622514
- [10] Siemens A G 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3905
- [11] Kido J , Hongawa K , Okuyama K 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 815
- [12] Kido J , Kimura M , Nagai K 1995 *Science* **267** 1332
- [13] Xu Y H , Peng J B , Cao Y 2006 *Prog. Chem.* **18** 389 (in Chinese) [许运华、彭俊彪、曹 镭 2006 化学进展 **18** 389]
- [14] Pardo D A , Ghassan E , Peyghambarian N 2000 *Adv. Mater.* **12** 1249
- [15] Yang Y , Chang S C , Bharathan J , Liu J 2000 *J. Mater. Science : Mater. El.* **11** 89
- [16] Jiang J X , Xu Y H , Yang W , Cao Y 2006 *Adv. Mater.* **18** 1769
- [17] Luo J , Li X Z , Hou Q , Peng J B , Yang W , Cao Y 2007 *Adv. Mater.* **19** 1113
- [18] Xu Y H , Peng J B , Jiang J X , Xu W , Yang W , Cao Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 193502
- [19] Niu Q L , Xu Y H , Peng J B 2007 *J. Luminesc.* **126** 531
- [20] Xu Y H , Peng J B , Mo Y Q , Hou Q , Cao Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 163502
- [21] Xu Y H , Peng J B 2005 *Materials and Devices , SPIE* **5632** 172
- [22] Gong X , Ostrowski J C , Bazan G C , Heeger A J 2003 *Adv. Funct. Mater.* **15** 439
- [23] Kozlov V G , Bulovic V , Burrows P E , Baldo M , Khalfin V B , Parthasarathy G , Forrest S R 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4096

Improved performance of white polymer light emitting diodes^{*}

Zou Jian-Hua¹⁾ Tao Hong¹⁾ Wu Hong-Bin¹⁾ Peng Jun-Biao^{1) 2)}

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

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

(Received 9 December 2007 ; revised manuscript received 25 February 2008)

Abstract

White polymer light-emitting diodes (WPLEDs) with bilayer structure were fabricated by spin coating method using polymers of different solubilities. The device structure used here is ITO/PEDOT(50 nm)/PVK:PFO-BT:PFO-DBT(40 nm)/PFO(40 nm)/Ba(4 nm)/Al(120 nm) , at the weight ratio of 100:4:3 (PVK:PFO-BT:PFO-DBT). White fluorescent light emission with CIE coordinates of (0.33 , 0.34) is achieved , and the maximal luminance efficiency of 2.4 cd/A and the maximal luminance of 3215 cd/m² are obtained. By attaching a layer of water-soluble electronic transporting material of PFN to the cathode , the maximal luminance efficiencies increase up to 5.28 cd/A with CIE coordinates kept at (0.34 , 0.36) , and the device stability is also improved.

Keywords : polymer light emitting diodes , white light , bilayer structure

PACC : 7360R , 7855 , 7860F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50573024 , 50433030) , the State Key Research Program of China (Grant No. 2002CB613405) , and the Key Program of Ministry of Education of China (Grant No. 104208).

[†] Corresponding author. E-mail : psjbpeng@scut.edu.cn