

基于新型腈类染料的白色有机电致发光器件的光谱特性

文雯, 于军胜*, 李璐, 马涛, 蒋亚东

电子科技大学光电信息学院, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054

摘要 将腈类黄色荧光染料(2Z,2'Z)-3,3'-(1,4-phenylene) bis(2-phenylacrylonitrile) (BPhAN) 掺杂到 poly(N-vinylcarbazole) (PVK) 中作发光层, 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) 作电子传输层和空穴阻挡层, 制备了结构为 Indium-tin oxide (ITO)/PVK/BPhAN/BCP/Mg:Ag 的双层有机电致发光器件。通过调节 BPhAN 掺杂质量百分比(2 wt%, 4 wt%, 6 wt%), 测试了器件在不同电压下的光谱特性, 研究了 Förster 能量转移和直接载流子俘获在发光过程中的作用。结果表明, 当掺杂浓度为 4 wt% 时可实现色度较好的白光, 随着电压从 6 V 增大到 16 V, CIE 色坐标从 (0.33, 0.37) 变化到 (0.32, 0.33), 在白光区域有微小蓝移, 这是由于随着电压的增大, 能量转移效率和直接载流子俘获效率都降低, BPhAN 黄光减弱, PVK 发射的蓝光增强。

关键词 有机电致发光器件; 白色发光; BPhAN 掺杂体系; 光谱特性; 能量转移; 载流子陷阱

中图分类号: TN383.1 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)03-0589-04

引言

白色有机电致发光器件 (White organic light-emitting diodes, WOLEDs) 近年来引起了人们广泛的研究兴趣^[1-13], 它不仅可以实现全彩显示, 还可应用于高效照明领域, 原料充足, 节能环保, 有利于实现大规模生产。WOLEDs 的制备方法主要有以下几种: 染料掺杂聚合物^[1,2], 有机多层结构^[3,4], 激基复合物发光^[5], 金属配合物发光^[6], 聚合物共混^[7,8], 有机多量子阱结构^[9,10] 和利用单一宽光谱发光材料^[11] 等。目前 WOLEDs 的一个主要问题是色坐标随电压的变化而发生较大的偏移, 器件发光仅在一定的电压范围内为白光。研究发现, 对于多发光层的白光器件, 色坐标变化的主要原因是载流子复合区域随电压发生变化^[12]。采用单一发光层的结构则能消除载流子复合区域随电压变化的影响, 得到色坐标稳定的白光。Kido^[1] 等在聚乙烯咔唑 (poly(N-vinylcarbazole), PVK) 中掺入蓝、绿、红光染料后, 以 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq₃), 1,2,4-triazole derivative (TAZ) 作为电子传输层, 获得了宽光谱范围的白光, 但是此类方法对各染料的浓度的精度要求很高。根据色度学原理, 采用互补色组合在一起也能实现白色发光。由于有机材料具

有边带振动和跃迁的非均匀展宽的特点, 其发射光谱比无机材料的带宽要宽, 故可在蓝色发光的基质材料中掺杂红或黄光染料来获得白光^[13], 以简化器件结构, 降低制备工艺难度。

本文采用了一种新型的腈类黄色荧光染料(2Z,2'Z)-3,3'-(1,4-phenylene) bis(2-phenylacrylonitrile) (BPhAN), 将其掺杂到主体材料 PVK 中, 通过 PVK 与 BPhAN 协同发光实现蓝光和黄光发射, 从而实现白光。BPhAN 的带隙宽度为 2.8 eV 左右 (其紫外-可见光吸收光谱的带边波长 λ_{on} 计算), 薄膜态的荧光效率较高, 发光峰值为 556 nm 左右。主体材料 PVK 本身是一种较好的蓝光材料, 带隙宽度约为 3.5 eV^[14], 发射峰为 420 nm 左右, 不仅能有效地传输能量, 同时可以作为空穴传输层。此外, PVK 热稳定性好, 不易结晶, 具有良好的成膜性能, 能有效减少薄膜的针孔类缺陷^[15]。因此, 我们将 BPhAN 掺杂到 PVK 中, 旋涂在 indium-tin oxide (ITO) 导电玻璃基片上作发光层, 再蒸镀小分子材料 BCP 作为电子传输层和空穴阻挡层^[16], 测试了器件的光致发光 (photoluminescent, PL) 特性和电致发光 (electroluminescent, EL) 特性, 着重研究了不同掺杂浓度及不同电压对器件发光光谱的影响, 并从理论上对实验结果进行了分析。

收稿日期: 2007-11-12, 修订日期: 2008-02-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(60425101), 教育部新世纪优秀人才计划项目(NCET-06-0812)和电子科技大学中青年学术带头人计划项目(060206)资助

作者简介: 文雯, 女, 1983年生, 电子科技大学光电信息学院硕士研究生 e-mail: wyfwenwen@163.com

*通讯联系人 e-mail: jsyu@uestc.edu.cn

1 实验

实验所用的有机材料 PVK、BCP 购于 Aldrich 公司, BPhAN 为实验室合成, 材料分子结构和器件结构如图 1 所示。将 BPhAN 以不同的质量百分比掺杂到 PVK 中配成浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的混合溶液, 然后旋涂在经过清洁处理后的氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃基片上, ITO 的方阻为 10Ω 。在真空室蒸镀有机电子传输材料 BCP 及金属电极 Mg/Ag 合金 (比例为 10:1), 蒸镀的真空度低于 10^{-5} Pa ; 由石英晶体振荡器实时监控成膜速率和厚度, 有机物和金属电极的蒸发速率分别为 $0.1 \sim 0.2 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $\sim 1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。不同掺杂质量比的各器件结构为: ITO/PVK/BPhAN (2 wt%, 4 wt%, 6 wt%)/BCP(20 nm)/Mg/Ag(200 nm), 按顺序分别表示为 A, B, C 器件, 器件的有效发光面积为 $6 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ 。在大气室温环境下, 采用激发波长为 365 nm 的紫外灯及 OPT-2000 型光谱光度计测试器件的光致发光和电致发光特性; 采用紫外-可见分光光度计 SHIMADZU-UV1700 测试 PVK 和 BPhAN 的吸收特性。

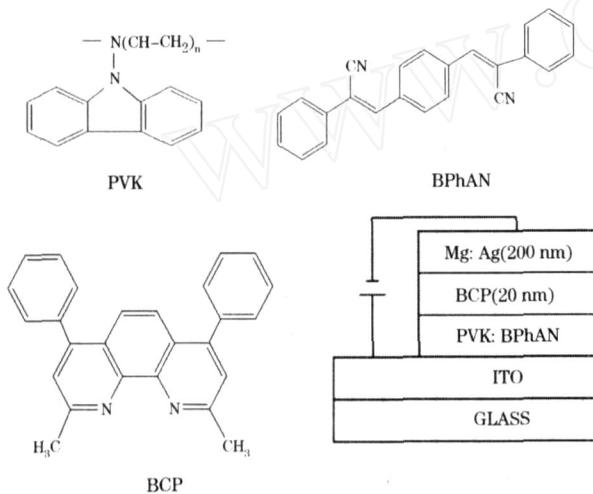


Fig 1 Molecular structure of used materials and device architecture

2 结果与讨论

2.1 白光器件在不同掺杂浓度下的光谱特性

图 2(a) 是 BPhAN 与 PVK 的紫外-可见吸收光谱 (Abs) 和发射光谱 (PL)。BPhAN 的 PL 峰值位于 556 nm , 与 PVK 的吸收峰几乎没有重叠; 但 BPhAN 在 400 nm 左右的吸收峰与 PVK 在 420 nm 左右的 PL 峰有较大的重叠, 这是发生 Förster 能量转移的必备条件^[17], 说明可能存在 PVK 向 BPhAN 的有效 Förster 能量转移。图 2(b) 是混合薄膜的 PL 光谱以及 BPhAN 薄膜的 PL 光谱。从图中可以看出, 混合薄膜的光谱中没有位于 420 nm 的 PVK 发光, 光谱几乎与 BPhAN 的 PL 光谱完全重合, 这表明确实存在 PVK 向 BPhAN 的高效的 Förster 能量转移。

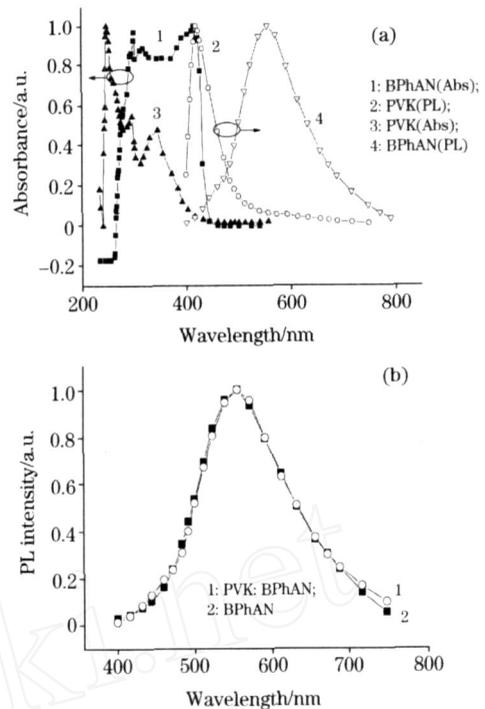


Fig. 2 (a) UV-absorption and PL emission spectra of BPhAN thin film, and UV-absorption and PL emission spectra of PVK thin film; (b) PL emission spectra of BPhAN thin film and the blending thin film

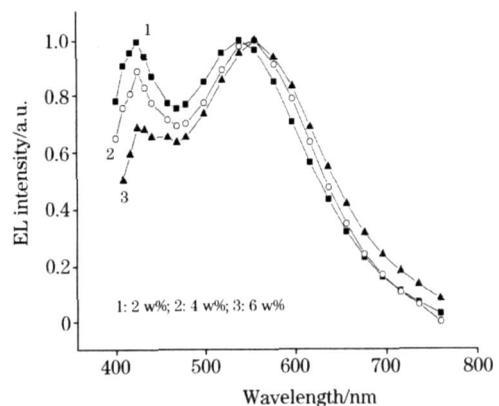


Fig. 3 EL emission spectra of devices with various blend ratios at same driving voltage

图 3 是相同电压下不同掺杂浓度的 1, 2, 3 三种器件的典型 EL 光谱, 各谱线均经过归一化处理。可以看出, 三种器件的 EL 光谱中除了长波段的 BPhAN 发光峰, 还出现了 425 nm 左右的 PVK 发光峰, 且 PVK 的荧光强度随 BPhAN 掺杂浓度的增大而逐渐减小。由于 EL 光谱与 PL 光谱的不同, 可以推断在电致发光中, Förster 能量转移过程和直接载流子俘获过程共同作用于掺杂体系^[18], 并且在相同的电压下, 载流子俘获过程在掺杂体系里的作用比能量转移作用更大。原因基于以下两点: (1) 一般认为, Förster 能量转移作用主要与给体的发射光谱和受体吸收光谱的重叠积分 R_0 以及分子间距 D 有关^[19]。由于染料 BPhAN 的掺杂浓度很小, 且 BPhAN 均匀地分散在聚合物 PVK 的分子链间, 染料浓度

从 2 wt % 变化到 6 wt % 对分子间距的影响不大, 可以认为 PVK 向 BPhAN 的能量转移效率基本不变, 则能量转移显然不是导致 PVK 荧光强度发生变化的主要原因。(2) 由于 BPhAN 的带隙宽度 (2.8 eV) 小于 PVK 的带隙宽度 (3.5 eV), 当空穴由 ITO 阳极注入掺杂层, 部分空穴会直接被 BPhAN 分子俘获, 从而形成 BPhAN⁺ 阳离子^[20], 或者说在 PVK 分子链间形成局域势阱, 即载流子陷阱, 电子在库伦吸引力的作用下被陷阱俘获并与空穴复合发出 BPhAN 的本征光。BPhAN 的掺杂浓度越高, 分散在 PVK 分子附近的 BPhAN 分子越多, 越容易形成载流子陷阱, 从而使 BPhAN 发光增强, PVK 发光减弱。所以, 在 PVK/BPhAN 掺杂体系中, 当电压一定时, 直接载流子陷阱俘获作用随着掺杂浓度的增大而增强, 调节 BPhAN 的掺杂浓度便能使适当强度的蓝光 (PVK) 和蓝光 (BPhAN) 组合实现白光。在相同的电压下 (以 14 V 为例), A 器件的 CIE 坐标为 (0.30, 0.30), B 器件为 (0.33, 0.35), C 器件为 (0.34, 0.36), 可见, 当 BPhAN 的掺杂浓度为 4 wt % 时, 器件的白光色纯度较好。

2.2 白光器件在不同电压下的光谱特性

我们进一步测试了 B 器件在不同电压下的 EL 光谱, 结果如图 4(a) 所示。可以看出, 随着电压逐渐增大, BPhAN 的发光强度几乎没有变化, 但在高电压时有少许下降; 相比之下, PVK 肩峰的发光强度增大, 当电压为 16 V 时, PVK 的荧光强度超过 BPhAN。图 4(b) 是 CIE 坐标在色度图上的变化, 与光谱相对应, 当电压由 6 V 增大到 16 V 时, CIE 坐标由 (0.33, 0.37) 变化到 (0.32, 0.33), 虽然电压的增大使 CIE 坐标在白光区域内有微小蓝移, 但几个坐标点都非常接近等能白光点 (0.33, 0.33)。显然, 在相同的浓度下, 能量转移效率和直接载流子陷阱俘获作用都与电压高低有一定关系。文献[19]曾指出, 主体材料发射的光子数 N_H 和客体材料发射的光子数 N_G 与能量转移效率 P_{HG} 、主客体的 PL 量子产率 η_H 和 η_G 、以及主体材料单线态激子的总数 N_{tot} 成比例关系, 具体表示为

$$N_G = \eta_G P_{HG} \cdot N_{tot} \quad (1)$$

$$N_H = \eta_H \cdot (1 - P_{HG}) \cdot N_{tot} \quad (2)$$

由 (1) 和 (2) 式可得到下面的方程

$$P_{HG} = \frac{\eta_H}{(N_H/N_G) \cdot \eta_G + \eta_H} \quad (3)$$

可见, 当 η_H 和 η_G 为定值时, 能量转移效率 P_{HG} 与 (N_H/N_G) 的变化有关。由图 2(a) 可知 PVK 与 BPhAN 的 PL 量子产率 η_H 和 η_G 均为定值, 而从图 4(a) 器件的电致发光光谱也可以清楚地看出随电压的增大, 主体/客体的荧光强度比 (N_H/N_G) 从 0.65 增大到 1.1。由 (3) 式可知, 在相同浓度下, 能量转移效率会随着电压的增大而下降。

我们前面曾提到, 空穴被 BPhAN 分子俘获后会形成 BPhAN⁺ 阳离子。通常情况下, 被俘获的空穴的逃逸过程比主体材料单线态激子的失活需要更长的时间^[20], 因此, BPhAN⁺ 阳离子不可能接受来自主体的能量转移。当电压增大后, 注入的空穴增多, 俘获空穴形成的 BPhAN⁺ 阳离子也增多, PVK 向 BPhAN 分子的能量转移效率相应降低, 这也进一步解释了 (3) 式得出的结论。

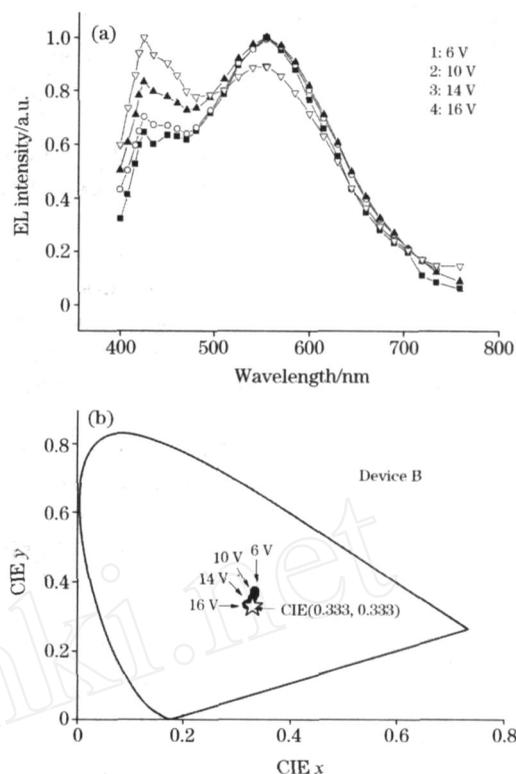


Fig 4 (a) EL emission spectra of B device at different driving voltages; (b) CIE coordinates of B device at different driving voltages

从另一方面考虑, 由于电压增大形成的 BPhAN⁺ 阳离子增多, 似乎会加强直接载流子俘获作用, 使 BPhAN 的荧光强度增强。但是, 器件内部的场强也随着电压的升高而急剧增大, 空穴和电子在掺杂层内的相向迁移速率增加很快, 反而可能降低它们在 BPhAN 分子上的相遇复合的概率, 导致直接载流子俘获效率降低。由于能量转移效率和直接载流子俘获效率都降低, 在 BPhAN 分子上复合的空穴电子对减少, BPhAN 发光减弱, 而 PVK 发光相应增强, 从而使 CIE 坐标在白光区域内有微小蓝移。

3 结论

采用 PVK/BPhAN 掺杂体系作发光层, 以 BCP 作为电子传输层和空穴阻挡层, 制备了结构为 ITO/PVK/BPhAN/BCP/Mg:Ag 的电致发光器件。通过测试不同掺杂浓度及不同电压下的光谱特性, 探讨了掺杂体系的发光机理。结果表明, PVK/BPhAN 掺杂层在光致发光和电致发光中的发光机理不同, 在光致发光中是 Förster 能量转移的作用, 而电致发光中是 Förster 能量转移和直接载流子陷阱俘获的共同作用。利用 PVK 向 BPhAN 的不完全能量转移和 BPhAN⁺ 陷阱作用可实现 PVK 与 BPhAN 的协同发光, 从而形成色度较好的白色发光。当掺杂浓度为 4 wt % 时, 随着电压从 6 V 增大到 16 V, CIE 坐标从 (0.33, 0.37) 变化到 (0.32, 0.33), 坐标点都比较接近等能白光点, 在较大范围

内随外加电压的变化仅有微小移动。该工作不仅提出了一种新型染料与 PVK 掺杂作发光层得到白光的简单结构,而且较为系统地研究了 PVK 与染料 BPhAN 之间相互作用的发光机理,为获得高性能的白色发光器件打下了基础。

参 考 文 献

- [1] Kido J, Hongawa K, Okuyama K, et al. Appl. Phys. Lett., 1994, 64(7) : 815.
- [2] Kido J, Shionoya H, Nagai K. Appl. Phys. Lett., 1995, 67(16) : 2281.
- [3] LI Lu, YU Jun-sheng, WANG Jun, et al (李璐, 于军胜, 王军, 等). Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报), 2007, 23(10) : 1493.
- [4] JIANG Ya-dong, WANG Jun, LOU Shuang-ling, et al. SPIE, 2007, 6722: 3Z-1.
- [5] Mazzeo M, Pisignano D, Della S F, et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 82(3) : 334.
- [6] Hamada Y, Sang T, Fujii H, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 1996, 35(10) : 1339.
- [7] SUN Q J, HOU J H, YANG C H, et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 89(15) : 3501.
- [8] HO Guey-kai, MENG Hsin-fei, LIN Shi-chang, et al. Appl. Phys. Lett., 2004, 85(20) : 4576.
- [9] XIE Z Y, LI Y Q, HUANG J S, et al. Synth. Met., 1999, 106(1) : 71.
- [10] LIU Shi-yong, YANG Kai-xia, HUANG Jin-song, et al (刘式庸, 杨开霞, 黄劲松, 等). Chin. J. Lumin. (发光学报), 2002, 23(1) : 7.
- [11] TSAI M L, LIU C Y, HSUM A, et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 82(4) : 550.
- [12] WANG Jun, YU Junsheng, LIN Hui, et al. Semi. Sci. Technol., 2007, 22(2) : 25.
- [13] LEI Gang-tie, DUAN Lian, WANG Li-duo, et al (雷钢铁, 段炼, 王立铎, 等). Chin. J. Lumin. (发光学报), 2004, 25(3) : 221.
- [14] TENG Feng, WANG Yuan-min, XU Zheng, et al (滕枫, 王元敏, 徐征, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(5) : 669.
- [15] YU Jun-sheng, CHEN Zhi-jian, SONE Masato, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 2001, 40(5A) : 3201.
- [16] SUN Yi-ru, CIEBINK NI C, KANNO H, et al. Nature, 2006, 440: 908.
- [17] XU Deng-hui, DENG Zhen-bo, XU Ying, et al (徐登辉, 邓振波, 徐颖, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(8) : 1406.
- [18] Uchida M, Adachi C, Koyama T, et al. J. Appl. Phys., 1999, 86(3) : 1680.
- [19] Bulovic V, Shoustikov A, Baldo M A, et al. Chem. Phys. Lett., 1998, 287: 455.
- [20] Cheon K O, Shinar J. Appl. Phys. Lett., 2004, 84(7) : 1201.

Spectral Characteristics of White Organic Light-Emitting Devices Based on a Novel Nitrile Fluorescence Dye

WEN Wen, YU Jun-sheng*, LI Lu, MA Tao, JIANG Ya-dong

State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China

Abstract A white organic light-emitting device with a blend polymeric emissive system consisting of a novel nitrile fluorescence (2Z, 2'Z)-3, 3'-biphenyl-4, 4'-bis(2-phenylacrylonitrile) (BPhAN) as dopant and poly(N-vinylcarbazole) (PVK) as host was fabricated. 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) was introduced into bilayer device as an electron transporting layer (HTL) and a hole blocking layer (HBL), respectively. By adjusting the doping ratio of BPhAN, a series of devices with different concentration proportion of PVK/BPhAN were constructed. The photoluminescence (PL) and electroluminescence (EL) characteristics of the devices were systemically studied. The Förster energy transfer mechanisms and direct carrier trapping mechanisms were specially investigated. The results showed that effective Förster energy transfer from PVK to BPhAN existed in the blending system as well as carrier trapping. However, at the identical bias voltage, the performance of devices was affected mainly by the carrier trapping mechanisms. Nevertheless, at different bias voltages, the performance of devices was affected by both of the two mechanisms. When the doping ratio of BPhAN reached 4 wt %, bright white light was obtained. The peaks of EL spectra were located at 425 and 556 nm corresponding to the Commissions Internationale De L'Éclairage (CIE) coordinates of (0.33, 0.37) at 6 V and (0.32, 0.33) at 16 V, respectively. The slight shift of CIE coordinates was attributed to that energy transfer probability from PVK to BPhAN and BPhAN charge carrier trapping efficiency both decreased with the increase in voltages.

Keywords Organic light-emitting diodes; White light; Blend polymeric system; Spectral characteristics; Energy transfer; Charge carrier trapping

*Corresponding author

(Received Nov. 12, 2007; accepted Feb. 26, 2008)