

有机/聚合物白光电致发光器件

杨开霞, 黄劲松, 高文宝, 李传南, 赵毅,
刘宏宇, 李峰, 冯晶, 刘式墉

(集成光电子学国家重点联合实验室 吉林大学, 吉林 长春 130023)

摘要: 将聚合物材料作为空穴传输材料, 以有机小分子蓝光染料 1, 1, 4, 4-四苯基丁二烯, 绿光染料 8-羟基喹啉铝和蓝光染料 5, 6, 11, 12-四苯基四苯并作为产生白光所需要的三种色源, 制备了有机/聚合物白光电致发光器件。这种器件的设计使聚合物的热电稳定性好的优点与有机小分子材料荧光效率高的优点相结合, 拓宽了材料的选择范围, 更有利于选择能带匹配的材料体系。器件的开启电压为 2.5V 左右, 发光效率在 9V 时达到最大 1.24lm/W, 该电压下的亮度达到 1600cd/m², 器件的最大亮度超过 20000cd/m²(18V), 器件最佳色度为(0.319, 0.332), 这在目前国际上有报道的有机/聚合物白光发光器件中居领先水平。

关键词: 空穴; 有机/聚合物; 电致发光

中图分类号: TN873.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)03-0257-04

1 引 言

1994 年 Kido 等人^[1]报道了有机/聚合物白光发光器件以来, 由于有机/聚合物白光器件具有工艺简单、原料充足、工作电压低、功耗低等优点, 引起了人们的广泛研究兴趣^[2~12]。有机/聚合物白光 EL 器件作为背照明光源, 可以用于 LCD 等显示器件, 也可以单独使用做为节能光源, 从而具有非常广泛的市场应用前景。目前制备有机白光电致发光器件的方法有以下几种: 染料掺杂聚合物^[1], 有机多层结构^[2~5], 聚合物共混^[6~8], 金属配合物发光^[9,10], 有机多量子阱结构^[11]等。我们将有机小分子材料与聚合物材料结合起来制备白光电致发光器件, 使聚合物的热电稳定性好的优点与有机小分子材料荧光效率高的优点相结合, 拓宽了材料的选择范围, 更有利于选择能带匹配的材料体系, 使器件结构得到进一步优化, 我们制备了有机/聚合物多层结构的白光 EL 器件, 取得了良好的效果。

2 实 验

实验中我们选用聚乙烯基咔唑(PVK)做为空穴传输材料, 以蓝光染料 1, 1, 4, 4-四苯基丁二烯(TPB), 绿光染料 8-羟基喹啉铝(Alq)和蓝光染料 5, 6, 11, 12-四苯基四苯并(rubrene)作为产生白

光所需要的三种色源。所用材料的分子结构如图 1 所示。

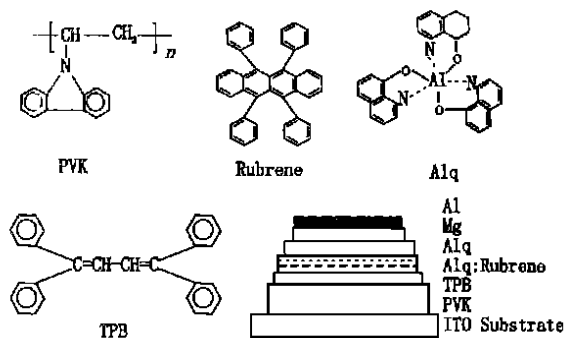


图 1 所用材料的化学结构及器件结构图

Fig. 1 Configuration of the device and chemical structures of materials used.

空穴传输层材料 PVK 是用旋转涂敷的方法制备的, PVK 溶液的溶剂为氯仿, 浓度为 10mg/mL, PVK 层的厚度通过旋转的速度和旋转时间控制在 150~200nm 之间。然后将涂有 PVK 的 ITO 基片放入有机分子沉积系统, 在 1.33×10^{-4} Pa 下, 连续沉积 20nm 厚的 TPB 层, 30nm 厚的 Alq 掺杂 rubrene 层, 20nm 厚的 Alq 层, 最后沉积 100nm 的 Mg 和 100nm 的 Al 做为电子注入电极。器件结构为(如图 1 所示): ITO/PVK/TPB/rubrene:Alq/Alq/Mg/Al。Rubrene 的

掺杂比例为 5% (重量比)。发光面积为 $2 \times 2 \text{mm}^2$ 。所有的测试均在室温大气中进行。

3 实验结果及分析

图 2 所示为器件的电流-亮度-电压曲线。尽管我们在器件中引入较厚的空穴传输层 PVK, 但器件的开启电压仅为 2.5V 左右。器件的最大亮度超过 $20\,000 \text{cd/m}^2$ 。器件发光效率在 1.89mA (9V) 时达到最大 1.24lm/W, 此时亮度达到 $1\,600 \text{cd/m}^2$ 。

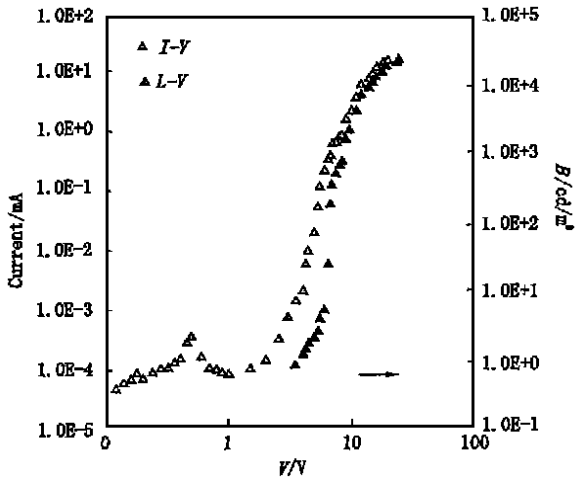


图 2 器件电流-亮度-电压特性曲线

Fig. 2 Current-Brightness-Voltage characteristics of the device.

我们的白光器件结构属于普通型的多层结构, 但器件亮度与发光效率在目前国际上有报道的白光器件中居领先地位, 原因可能有: 聚合物 PVK 作为空穴传输层, 厚的 PVK 层 (200nm) 不仅可以减少薄膜中针孔的数量, 提高薄膜的均匀性, 而且减少空穴电流, 即多子电流, 利于器件的注入平衡, 提高激子的形成几率; 同时降低由于电流过大产生的焦耳热, 降低热效应对有机荧光染料荧光效率的影响, 有利于得到高效率的 EL 器件。一般的荧光染料, 其荧光效率都会随温度的增加而降低。另外, 由于聚合物材料 PVK 本身的热电稳定性较有机小分子要好的多, 从空穴传输层的优化上看这也有利于提高器件的稳定性。

PVK、TPB、Alq 及 Alq_r rubrene 薄膜的 PL 谱和器件在不同电压下的 EL 谱如图 3。四种薄膜的 PL 谱峰值波长分别为 412nm、451nm、520nm 和 565nm, 其中 Alq_r rubrene 薄膜的发射峰值与 rubrene 本身的发射峰一致。在 EL 谱中, 有

两个较明显的发光峰, 分别位于 464nm 和 562nm, 它们分别来源于 TPB 分子和 rubrene 分子。在较低电压下, 这两个峰很明显, 但随着电压增加, EL 谱趋于变为一个很宽的包络峰, 这是因为在较低电压时, 处于激发态的 Alq 分子将能量大都转移给了 rubrene 分子, 因此 Alq 的荧光在 EL 谱中没有明显体现; 在较高电压时, 由于在 EL 谱上 Alq 峰的增强, 使原来的两个峰不再明显, 而成为一个大的包络峰, 其半峰宽在 16V 下达到 193nm, 这可能是由于在较高电压下, Alq 分子和 rubrene 分子间的能量转移速率发生变化所致。

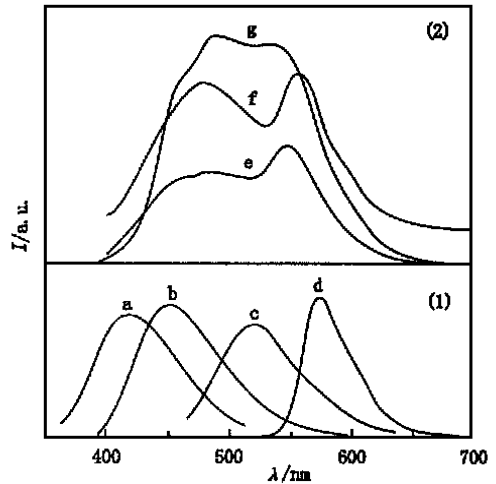


图 3 (1) PVK (a), TPB (b), Alq (c) 和 Alq rubrene (d) 的 PL 谱。Alq rubrene 薄膜的激发峰为 Alq 的最大吸收峰 400nm

(2) 器件在不同电压下的 EL 谱。6V (e), 9V (f), 16V (g)

Fig. 3 (1) The PL spectra of PVK (a), TPB (b), Alq (c) and Alq rubrene (d).

(2) The EL spectra of the device under different voltages, 6V (e), 9V (f), 16V (g).

在整个外加电压范围内, 器件的发光颜色均位于 C. I. E 色坐标图中的白光范围内。在较低电压 4V 下, 色坐标值为 ($x = 0.335, y = 0.410$), 从其位置上看, 偏向黄光区; 在较高电压 16V 下, 色坐标值为 ($x = 0.275, y = 0.315$), 颜色偏向蓝光区, 这个变化趋势表明了发光区域的变化。在 10V 下, 器件的色坐标值为 ($x = 0.319, y = 0.332$), 几乎与白光等能点 ($x = 0.333, y = 0.333$) 重叠在一起, 这表明我们制备的器件的白光色度是比较好的。

4 结 论

将有机小分子材料与聚合物材料结合起来用

于制备高亮度高效率的有机/聚合物白光电致发光器件,以聚合物材料作为空穴传输材料,以有机小分子蓝光染料 1, 1, 4, 4-四苯基丁二烯,绿光染料 8-羟基喹啉铝和黄光染料 5, 6, 11, 12-四苯基四苯并作为产生白光所需要的三种色源,制备了

有机/聚合物白光发光器件。器件的开启电压为 2.5V 左右,发光效率在 9V 时达到最大 1.24lm/W,该电压下的亮度达到 1600cd/m²,器件的最大亮度超过 20000cd/m²(18V),器件最佳色度为($x = 0.319, y = 0.332$)。

参 考 文 献:

- [1] Kido J, Hongawa K, Okuyama K, Nagai K. White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly(N-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**: 815-817.
- [2] Kido J, Kimura M, Nagai K. Multilayer white light-emitting organic electroluminescent device [J]. *Science*, 1995, **267**: 1332-1334.
- [3] Strukelj M, Jordan R H, Dodabalapur A. Organic multilayer white light emitting diodes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**: 1213-1214.
- [4] Jordan R H, Dodabalapur A, Strukelj M, Miller T M. White organic electroluminescence devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**: 1192-1194.
- [5] Tasch S, List E J W, Ekstrom Q, Graupner W, Lersing G, *et al.* Efficient white light-emitting diodes realized with new processable blends of conjugated polymers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**: 2883-2885.
- [6] Granstrom M, Inganas O. White light emission from a polymer blend light emitting diode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**: 147-149.
- [7] Yang Y, Pei Q. Efficient blue green and white light-emitting electrochemical cells based on poly[9,9-bis(3,6-dioxahexyl)-fluorene-2,7-diy] [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **81**: 3294-3298.
- [8] Chao C L, Chen S A. White light emission from exciplex in a bilayer device with two blue light-emitting polymers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**: 426-428.
- [9] Xie Z Y, Huang J S, Li C N, Liu S Y, Wang Y, Li Y Q, Shen J C. White light emission induced by confinement in organic multiheterostructures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**: 644-643.
- [10] Hamada Y, Sano T, Fujii H, Nishio Y. White light-emitting material for organic electroluminescent devices [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, part 2, 1996, **35**: L1339-L1314.
- [11] Kido J, Ikeda W, Kimura M, Nagai K. White light-emitting organic electroluminescent device using lanthanide complexes [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, part 2, 1996, **35**: L394.
- [12] Berggren M, Gustafsson G, Inganas O. White light from an electroluminescent diode made from poly[3(4-octylphenyl)-2,2'-bithiophene] and an oxadiazole derivative [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**: 7530-7534.

Organic/ Polymer White Light-Emitting Device

YANG Kai-xia, HUANG Jin-song, GAO Wei-bao, LI Chuan-nan,

ZHAO Yi, LIU Hong-yu, LI Feng, FENG Jing, LIU Shi-yong

(National Integrated Optoelectronics Laboratory, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract: After the first report of a bright green light organic electroluminescent (EL) device by Tang and Van Slyke, intensive research efforts have been made to realize other emission colors. Various emission colors, including blue, green, red and white, can be obtained at high luminance levels, which promises the application of these devices to flat panel full color displays. Among them, white light emission is very important for applying organic EL devices to full display, backlight and illumination light source. Owing to the lack of the single active material, which emits white light, several fluorescent dyes with different emission colors should be used to generate white light. Therefore, it is necessary to develop special device structures for this purpose.

This work has developed a high brightness and efficiency white light device. The device structure of ITO/poly (N-vinylcarbazole) (PVK)/1, 1, 4, 4-tetraphenyl-1, 3-butadiene (TPB)/aluminum complex (Alq) doped with rubrene/Alq/Mg/Al was employed. The turn-on voltage is as low as 2.5V. Blue fluorescent TPB, orange fluorescent rubrene, and green fluorescent Alq are used as three primary colors. The Commission Internationale de l'Éclairage (C. I. E) coordinates of the emitted light are ($x = 0.319$, $y = 0.332$) at 10V, which is located in the white-light region. Bright white light, over 20000cd/m^2 , was successfully obtained, and the maximum efficiency reaches to 1.24lm/W at 9V.

In this paper, the structure of the white-light-emitting device belongs to common multilayer structures, but at present the brightness and efficiency of the device was in the lead in international reported white-light-emitting devices. The reason the author considered probably are as follows: polymer PVK acts as hole transport layer, the thick PVK layer (200nm) can not only reduce the amount of pinhole of the film, enhance the evenness of the film, but also reduce hole current, namely majority current, which benefits charge carrier injection balance and improves the formation probability of exciton, and at the same time, the thick PVK layer can depress the joule heat made by larger current, bring down the effect of heat on fluorescence efficiency of organic material, which also benefits achieving high-performance devices.

Key words: hole; organic/polymer; electroluminescence