

文章编号: 1000-7032(2009)06-0728-06

基于 PVK 的高色纯度高稳定性有机电致红光器件

杨少鹏, 王利顺, 邱晓丽, 赵方超, 居秀琴, 刘素玲

(河北大学 物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

摘要: 利用旋涂法和真空蒸镀法相结合的方法, 根据能量空间传递的原理制备了 PVK: Ir(piq)₂(acac) 体系的红色有机电致发光显示器件。器件的结构为 ITO/CuPc/PVK: Ir(piq)₂(acac)/BCP/Alq₃/LiF/Al。研究了不同主客体掺杂比对器件发光性能的影响, 得到了高色纯度、单色性较好的红光器件。当 Ir(piq)₂(acac) 掺杂的质量比为 1:0.08 时, 器件的综合性能达到最佳, 发光峰位于 625 nm, CIE 坐标为 (x=0.66, y=0.33)。通过对各层厚度的合理选择, 形成相对优化的微腔结构, 充分利用其对光谱的窄化效应, 使得器件的 EL 光谱的发射半峰全宽仅为 55 nm, 提高了器件的发光性能。器件光谱具有很好的单色性, 色纯度达到 98.2%。

关键词: 有机电致发光; Ir(piq)₂(acac) 红色发光; 色纯度; 窄化效应

中图分类号: TN383.1; TN873.3

PACS: 78.60.Fi

PACC: 7860F

文献标识码: A

1 引 言

有机电致发光器件(OLED)因为具有响应速度快、驱动电压低、制备工艺简单、成本低和全色显示等特点,在光电子器件和平板显示领域中倍受关注^[1~5]。为了实现全色显示,首先需将红、绿、蓝三基色的电致发光器件实用化。随着全彩色有机 EL 显示器的出现,人们对显示的要求越来越高。特别是 RGB 三基色的发光效率和色纯度一直是研究的重点和难点,这个问题在红光器件中尤为突出。红色有机电致发光是全彩色显示的重要组成部分,也是有机电致发光显示技术研究热点,制备高性能红色发光器件成了全彩色 OLED 器件实用化发展的瓶颈^[6]。高效率、高色纯度、单色性好的红光器件是急待解决的课题。红光材料作为三基色有机发光材料之一,目前主要是通过物理掺杂的方法,将红光染料掺杂到宽带隙的主体材料中制备。利用能量传递的原理,在有机基质材料中掺杂磷光染料,能量从主体材料转移至红光染料实现发光。实现红色掺杂发光的途径有两条:(1)用稀土离子配合物作基质或激活剂;(2)直接掺杂能发红光的染料,利用能有效进行能量传递的染料掺杂,通过在靠近空穴传

输层和发光界面附近形成的激子被染料中心俘获来实现发光。其中后者是获得高效、长寿命和所希望发光颜色的一种有效而简单的方法^[7~10]。

针对提高红光器件的发光效率和色纯度,人们提出了很多方法,包括采用新型器件结构辅助掺杂和开发性能更好的基质材料,采用滤波镜,掺杂窄带材料和使用微腔结构等^[11~13]。最初,人们采用异质结结构,观察到了峰值强度增强、发光光谱窄化、发光方向性改善及自发辐射寿命缩短等一些微腔量子电动力学效应^[14]。为了制备具有窄带发射的 OLED,可以将有窄带发射的稀土金属配合物发光材料应用到 OLED 中,用稀土有机物作为红色发射体。虽然稀土离子配合物的发射光谱很窄,但与宽带发射的有机电致发光材料相比,其成膜性较差,发光亮度低、发光效率低和性能稳定性差^[15],具有一定的局限性。所以,制备红色 OLED 往往采用直接掺杂法,将具有高发光性能的红光染料分散在主体材料中,通过从主体至发光客体分子(即掺入的红光染料)间有效的能量传递来实现高效、稳定的红光器件。另外,之所以使用直接掺杂法来制备红色 OLED 器件,是因为将红光染料掺入发光主体,大大扩展了发光主体材料的选择范围^[16]。然而由于振动边带和

收稿日期: 2009-02-25; 修订日期: 2009-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(60678006); 河北省博士基金(06547002D-4); 河北省自然科学基金(E2007000196)资助项目

作者简介: 杨少鹏(1964-), 男, 河北保定人, 博士, 主要从事光电信息材料与器件的研究。

E-mail: spyang@hbu.edu.cn, Tel: (0312)5977056

非均匀加宽效应,无论是有机小分子还是高分子聚合物发光材料,其发射光谱半峰全宽(FWHM)往往大于80 nm,所以在使用红、绿、蓝三色合成的彩色显示器中利用效率很低。近年来的许多研究工作都在努力改善器件的发光效率和发光色度,Hamada等报道的利用Rubrene作为辅助掺杂剂的方法,基于DCM的红光器件得到了很好的结果,但这种制备过程,需要三个蒸发源同时进行蒸发形成共掺杂,较难控制。

以PVK作为主体材料,掺杂磷光客体材料 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$,制备了不同掺杂浓度器件。通过优化掺杂系统,在质量分数为0.08的掺杂浓度下,实现了光谱FWHM较窄的红光发射,得到了具有高色纯度的红光器件,其发光性能稳定。

2 实验

实验中所用材料为商业购置的OLED材料。制备的器件结构为ITO/CuPc(20 nm)/PVK: $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ (100 nm)/BCP(1 nm)/ Alq_3 (15 nm)/LiF(1 nm)/Al。制备了质量分数依次为0.03、0.05、0.08、0.10的器件。预先进行氧化铟锡(ITO)导电玻璃的刻蚀与清洗,经HCl溶液进行刻蚀后,用去污剂清洗,然后依次用高纯去离子水、无水乙醇、丙酮各超声清洗15 min,去除ITO表面的杂质,再用氮气吹干。不同浓度的发光层用匀胶机在2000 r/min转速下进行旋涂,因为其成膜性好,所以容易通过旋转涂覆法成膜。其它有机薄膜的生长采用有真空蒸镀方法成膜。在制备过程中,蒸镀在 5×10^{-4} Pa左右的真空度下进行,蒸镀速度控制在0.4 nm/s。依次蒸镀空穴缓冲层CuPc,空穴阻挡层(HBL)BCP,电子传输层(ETL) Alq_3 ,电子注入层(EIL)LiF。各蒸镀层的蒸镀速度和厚度由石英振子膜厚检测仪实时监控。

光致发光(PL)谱和电致发光(EL)谱由北京卓立汉光仪器有限公司生产的Omni- λ 300系列光栅光谱仪测量;电流-电压(I - V)曲线由美国Keithley-2400电流-电压测试仪测得。所有测试均以未封装器件在常温下进行。

3 结果与讨论

器件结构的合理设计要综合考虑有机层间能带匹配、厚度匹配和载流子注入平衡等因素,以便

有效提高器件性能。主体材料一般都具有宽的能带,有较高的单线态、三线态能级,从而保证能量从主体到客体的有效转移。所制备器件的能级图如图1所示。客体材料 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ 的最高占有分子轨道(HOMO)与最低未占有分子轨道(LUMO)位于PVK的能级之间,主体材料PVK的LUMO为-2.3 eV,高于磷光客体材料 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ 的-3.0 eV,使得主体三线态能级高于客体的相应能级。这样主体材料PVK的单线态和三线态激子能量可以有效地转移给客体材料,两者很好的满足了能带匹配的基本条件。另外,PVK的发射峰中心位于410 nm处,而客体 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ 的吸收谱在200~600 nm范围内,使得主体材料发射谱和客体材料的吸收谱有很大的重叠,掺杂体系满足了Förster能量传递的基本条件,当两种材料混合在一起时,两者之间可以发生能量传递。以上说明PVK适合充当主体材料。ITO与发光层(PVK)HOMO能级相差约1.1 eV,空穴注入相当困难,因此CuPc作为缓冲层,不仅可以降低ITO/有机层之间的界面势垒,使得空穴容易注入,而且还可以减缓ITO表面的粗糙度,增加ITO/有机界面的粘合程度,增大空穴注入接触,减弱ITO表面的尖峰场强,防止器件的击穿,增加器件的寿命和稳定性^[17]。采用优化厚度后的空穴传输层和电子传输层,可以使空穴与电子的注入达到平衡,以便电子和空穴能有效的复合发光。器件中加入了空穴阻挡层,有效防止空穴传输到有机/金属阴极界面引起发光的猝灭,能够使更多的激子复合发生在发光层,产生辐射跃迁,提高量子效率。

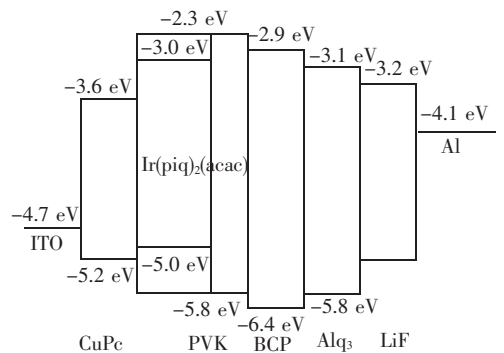


图1 器件的能级图

Fig. 1 Energy-level diagram of materials in device structure

图2是不同浓度的发光层材料的归一化的PL谱,激发光波长为345 nm,可以看出,在410

nm 处的发光峰为 PVK 主体的发射峰。当掺杂浓度比较低时,该峰值强度相对较高,随客体掺杂浓度的不断升高,410 nm 处的峰值强度迅速下降。当掺杂浓度达到 0.08 时,PVK 的发射峰强度最低,基本消失,随后又有所上升。说明在主体和客体的质量比为 1:0.08 时,是最优化的掺杂浓度。此时,主体材料的能量能有效的转移给客体材料,使得自身的辐射减弱。客体材料 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ 的发射峰位于 625 nm 处。从主体和客体的发射峰强度对比可以看出,能量确实从主体材料转移给了客体材料,并且不同浓度的掺杂对客体发射峰的位置基本没有影响。

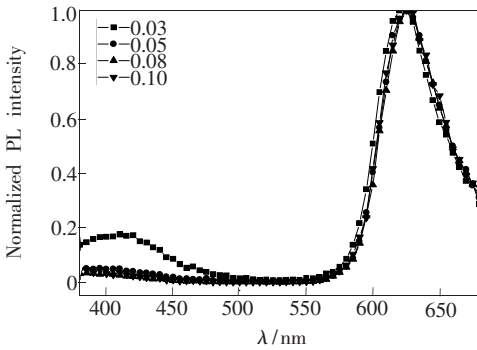


图 2 不同浓度掺杂器件的 PL 光谱

Fig. 2 The PL spectra of devices with different doping concentration

不同浓度掺杂的发光层在相同的测试条件下的 EL 光谱如图 3 所示。光谱中没有 PVK 的发射峰,而客体红光材料的发射峰不因掺杂浓度变化而改变,保持在 625 nm 附近,浮动不超过 5 nm。当 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ 的掺杂浓度较低时,由于比例过小不能充分激发和利用主体材料的能量致使红色发光峰强度较弱。对比可以看出,掺杂质量比为 1:0.08 时器件的发光强度最强,而在浓度大于 0.08 后发光强度反而减弱。这是因为磷光材料在较高浓度下容易产生浓度猝灭。这与荧光光谱分析结果一致。因此,可以认为掺杂浓度为 1:0.08 时,能够实现能量的充分转移。当掺杂浓度为 0.05 时,器件发光光谱的 CIE 色度坐标位于 ($x = 0.68, y = 0.33$)。浓度升高到 0.08 后,CIE 坐标基本稳定在 ($x = 0.66, y = 0.33$),色纯度为 98.2%。基本满足了全色显示对红色显示的要求。

以下给出了质量分数为 0.08,0.10 两种器件在不同电压下的归一化 EL 光谱(图 4)。器件的发光峰值稳定在 625 nm 处,可以说明将 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$

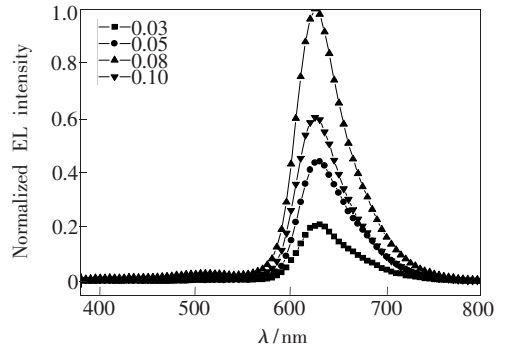


图 3 16 V 电压下不同浓度掺杂器件的 EL 光谱

Fig. 3 The EL spectra of devices with different doping concentration at 16 V

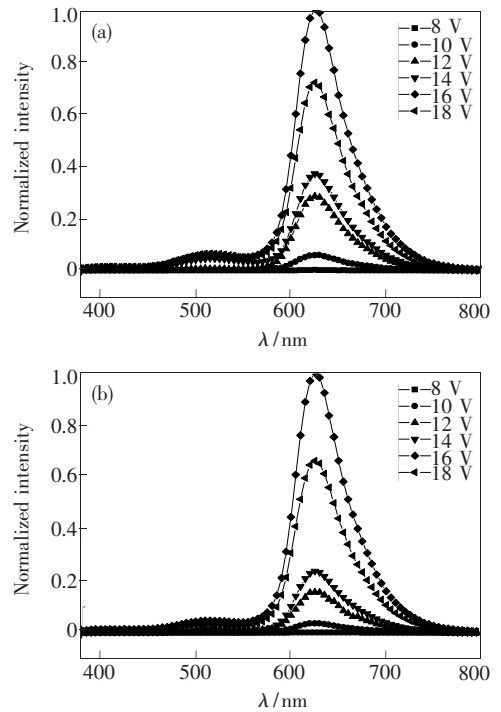


图 4 质量分数为 0.08 (a) 和 0.10 (b) 掺杂的器件在不同电压下的 EL 光谱

Fig. 4 The EL spectra of devices at different voltage for doping with mass fraction of 0.08 (a) and 0.10 (b)

红光材料掺杂到 PVK 中形成的系统很稳定。随着电压的升高,发光强度增强,在 16 V 时,达到最强,而在大于 16 V 时,器件发光强度减弱。这是由于载流子传输能力,尤其是复合发光区域电子载流子的传输能力强烈地制约着器件的驱动电压和发光效率关系,这一观点已经被 Yamada 等人进一步证实。当器件驱动电压较低时,空穴载流子主要集中在空穴传输层而电子主要集中在电子传输层中,在器件发光峰值区域两种载流子的浓度较低。随着器件驱动电压的提高,载流子逐渐

向发光层中集中, 器件的发光效率逐渐提高, 然而随着电压的继续上升, 器件发光中心电子载流子的浓度并不能有效地增加, 因而导致了在发光区域的空穴载流子过量, 器件发光中心载流子不能有效地复合, 器件效率反而下降。谱线中 515 nm 处有微弱发光, 并在电压升高时有所增加, 这是 Alq_3 的发光峰。产生原因是: 在低电压时, 阳极注入的空穴被阻挡在发光层界面, 与阴极注入的电子形成激子, 复合主要发生在发光层界面处。而在强电场下, 由于 BCP 层厚度很小, 部分空穴隧穿该阻挡层的 0.6 V 势垒, 在 BCP 与 Alq_3 界面处与电子复合, 产生了激子辐射跃迁发光^[18]。采用合理的空穴阻挡层厚度使空穴阻挡作用达到了较为理想的效果, 调节了载流子的注入平衡, 从而使器件各向性能达到最佳。而且, 器件具有很好的单色性, 当浓度为 1:0.08 时, 其 EL 光谱在 16 V 驱动电压下的发射谱半峰全宽 (FWHM) 仅为 55 nm, 光谱发射较窄, 这在只使用有机材料的 EL 器件中是比较好的 (掺杂稀土材料器件除外)。相比 BALq 为主体掺杂 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ 的器件减少了约 40 nm^[19], 在很大程度上改善了发射的单色性, 提高了器件的色纯度。因为, 人眼的视感效率会随着发光光谱半峰值的减少而增加, 这对高色纯度的显示器件极其有利。初步分析是因为各层厚度的合理选择, 形成了相对优化的微腔结构。

考虑到各层在红光发射中的特殊作用, 其厚度的改变可能对器件发射产生很大影响, 为研究厚度改变对发射色纯度的影响, 在保持其它各层厚度不变情况下, 分别改变 Alq_3 和 LiF 的厚度为 20 nm 和 0.8 nm。图 5 为分别改变 Alq_3 和 LiF 厚度后器件发射光谱。与原器件的光谱比较可以看出, 改变器件厚度后, 谱线的 FWHM 分别增加了 5 nm 和 15 nm。说明通过改变器件各层的厚度能够调节器件发射谱的色纯度, 选择合理的厚度, 对发射光谱能够起到一定的改善作用。

染料的发光颜色可以使用微腔结构进行修正, 在 OLED 中, 界面间的弱反射就形成了微腔结构, 这种结构能修正 OLED 中光子量子集结模式, 抑制不想要的波长范围^[20]。当产生驻波谐振时, 光学微腔的光学厚度为

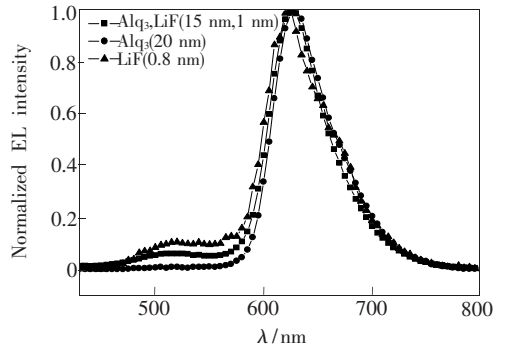


图 5 改变各层厚度后器件在 16 V 电压下的 EL 光谱
Fig. 5 The EL spectra of devices with different thickness of layers at 16 V

$$L_{\text{eff}} = \left| \frac{\Phi_m}{4\pi} \right| \lambda + \sum n_{\text{org}} d_{\text{org}} + n_{\text{LiF}} d_{\text{LiF}}$$

其中 Φ_m 是光在金属界面产生的相移, n_{org} 和 n_{LiF} 分别为有机层和 LiF 层的折射率, d_{org} 和 d_{LiF} 是相应的各层厚度。根据腔的纵模在光腔内稳定存在的驻波谐振关系式有: $L = q \frac{\lambda_q}{2}$

式中 $q = 1, 2, 3, \dots$ 是模的级数, λ_q 为级数为 q 的模的波长。通过改变腔的光学厚度, 可以改变腔的模位置, 根据谐振腔的量子电动力学效应, 光学态密度在腔模能量处提高, 而其它光子能量的光学态密度受到抑制, 而自发辐射几率正比于光学态密度, 实现发射 FWHM 窄化。

测定的器件的电流-电压 ($I-V$) 曲线如图 6 所示。 $I-V$ 曲线反映了器件的电学性质, 电流密度随着驱动电压的增大而增大, 并且在高的电场强度范围, 电流密度与驱动电压呈指数关系, 为典型的二极管特性。

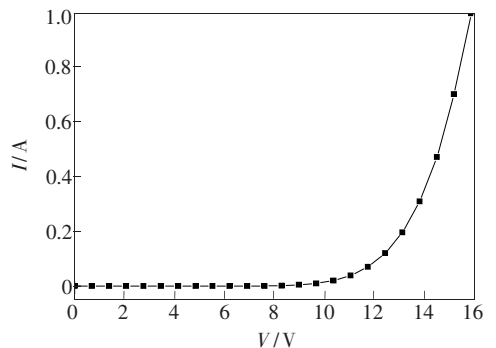


图 6 器件的电流-电压 ($I-V$) 曲线
Fig. 6 The Current-Voltage curve of the device

4 结 论

将磷光材料 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ 掺杂到主体材料 PVK 中, 制作了结构为 ITO/CuPc/PVK: $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})/\text{BCP}/\text{Alq}_3/\text{LiF}/\text{Al}$ 的红光有机电致显示器件, 通过分析不同掺杂质量分数对器件的影响, 得到优化的掺杂比为 0.08, 此时能量能够有效的传递。受载流子浓度的影响, 随着电压的升高, 发光强度增强, 在 16 V 时, 达到最强, 而在大于 16 V 时, 器件发光强度有所减弱。此器件具有很好的色纯度与红色发光特

性, 发光峰位于 625 nm 处, 并且当外加电压变化时, 峰位基本保持不变, 主体和客体的掺杂比对发光峰位几乎没有影响, 器件的发光性能很稳定。而且通过合理的选择各层的厚度, 优化微腔结构, 实现了发射 FWHM 为 55 nm 的较窄的红光发射, 这对提高器件的色纯度是十分有利的, 光谱的单色性和色稳定性比较好, 文中对光谱的窄化效应进行了分析。使用 PVK 作为主体材料, 可以与 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ 进行有效的能量转移, 系统发光性能高, 基本满足了全色显示对红色显示器件的要求。

参 考 文 献:

- [1] Liu Hongyu, Sun Runguang. Laminated active matrix organic light-emitting devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92** (6):063304-1-3.
- [2] Tang C W, VanSlyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**(12):913-915.
- [3] Baldo M A, Lamansky S, Burrows P E, *et al.* Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(1):1-4.
- [4] Hu Zhong, Xu Hongguang, Zhuang Zhulei, *et al.* Red organic light-emitting diodes with co-host system [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Displ.* (液晶与显示), 2007, **22**(1):65-68 (in Chinese).
- [5] Li Hongyan, Zhang Yuxiang, Zhang Hongke, *et al.* Preparation of double luminescent layer white OLEDs [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Displ.* (液晶与显示), 2007, **22**(1):69-73 (in Chinese).
- [6] Ma Changqi, Wang Xuesong, Zhang Baowen, *et al.* Progress in red emitters for organic light-emitting diodes [J]. *Progress in Chem.* (化学进展), 2004, **16**(3):463-473 (in Chinese).
- [7] Zhao Weiming, Zhu Wenqing, Zhang Buxin. Dye doped red organic thin film electro-luminescent devices [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2000, **21**(1):78-80 (in Chinese).
- [8] Ma Fengying, Zhang Chunyu, Liu Xingyuan, *et al.* Red emission from microcavity organic light-emitting diode [J]. *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 2004, **33**(7):835-838 (in Chinese).
- [9] Jia Yong, Deng Zhenbo, Xiao Jing, *et al.* The effect of PBD as electron-transporting layer in $\text{Alq}_3:\text{DCJTb}$ organic light emitting devices [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1):23-26 (in English).
- [10] Ma Tao, Yu Junsheng, Li Lu, *et al.* Characterization of organic light-emitting devices based on NPB doped in poly(N-vinylcarbazole) matrix [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5):809-814 (in Chinese).
- [11] Ma Fengying, Jin Changqing, Qin Li, *et al.* Double mode emitting from a novel organic microcavity diode [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2004, **24**(1):76-78 (in Chinese).
- [12] Yan Lingling, Li Hongjian, Zhang Jianhua, *et al.* Electroluminescence spectra in microcavity organic light-emitting devices [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(2):173-178 (in English).
- [13] Xie Zefeng, Yuan Yongbo, Chen Shuming, *et al.* Study on metal microcavity DLEDs with improved efficiency [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1):37-40 (in Chinese).
- [14] Grüner J, Cacialli F, Friend R H. Emission enhancement in single layer conjugated polymer microcavities [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**(1):207-215.
- [15] Gao X C, Cao H, Huang C H, *et al.* Electroluminescence of a novel terbium complex [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72** (18):2217-2219.
- [16] Tang C W, Van Slyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, **65** (9):3610-3616.
- [17] Wang Jun, Wei Xiaoqiang, Rao Haibo, *et al.* High-efficiency and high-stability phosphorescent OLED based on new

Ir complex [J]. *Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2007, **56**(2):1156-1161 (in Chinese).

[18] Shen Lin, Xu Hao, Ye Danqin, *et al.* High efficiency and high color purify red organic electrophosphrescent devices using BA1q as host material [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1):51-55 (in Chinese).

[19] Tang Xiaoqing, Yu Junsheng, Li Lu, *et al.* Effect of an ultrathin BCP layer on organic light-emitting devices performance [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(2):253-258 (in Chinese).

[20] Tsutsui T, Takada N, Saito S, *et al.* Sharply directed emission in organic electroluminescent diodes with an optical-micro-cavity structure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(15):1868-1869.

Organic Red Electroluminescence Devices Based on PVK with High Color Purity and High Stability

YANG Shao-peng, WANG Li-shun, QIU Xiao-li, ZHAO Fang-chao, JU Xiu-qin, LIU Su-ling

(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: Since Tang and VanSlyke developed an efficient organic light-emitting diode (OLED) based on an organic bilayer structure in 1987, the efficiency has been increased, particularly, the use of n- and p-doped organic transport materials with small-molecule OLEDs leads to improving conductivities and significantly better injection of charge carriers into the OLED. Further concepts have been established such as the insertion of additional organic layers as exciton and charge carrier blockers which can localize the emission zone and prevent exciton quenching effects as well as charge carrier imbalance. In spite of rapid advances in the organic electroluminescent device (OELD), there have still been many hurdles to be overcome for manufacturing a high-resolution full color display. The development of a stable, efficient, and saturated red device remains an important goal for OLEDs which is obtained by using a discrete emitting layer or doping fluorescent and phosphorescent dyes into a host layer. In this report, a organic red electroluminescent device was fabricated based on hole transporting material PVK doped with $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ by the spin-coating method and vacuum evaporate plating technology. The structure of the device is ITO/CuPc/PVK: $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ /BCP/Alq₃/LiF/Al. The effect of the doping ratio on the performance of the device was investigated. The device has high performance when the doping ratio is 1:0.08 in mass that the CIE coordinate is located at ($x=0.66, y=0.33$) and the main emission peak is at 625 nm. The full width at half maximum of the spectrum is only 55 nm. It is attributed to the structure of micro-cavity which is improved by the reasonable thickness of films. The color of a dye can be modified by inserting it into a microcavity. Indeed, a microcavity is formed within a OLED by weak reflections from interfaces. The spectrum of the device has fine monochromaticity that the color purity is 98.2%. The luminescence performance of the device is well improved.

Key words: organic electroluminescence; $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ red luminescence; color purity; narrowing effect

CLC number: TN383.1; TN873.3

PACS: 78.60.Fi

PACC: 7860F

Document code: A