

文章编号: 1000-7032(2012)04-0440-04

利用磷光敏化改善聚合物白光 OLED 性能

林文晶^{1,2,3}, 苏文明², 张东煜², 周禾丰^{1,3*}, 王 华^{1,3}

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 中国科学院 苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 江苏 苏州 215123;

3. 太原理工大学 新材料工程技术研究中心, 山西 太原 030024)

摘要: 基于新型聚合物白光材料 PF-DTFO 制备了一种聚合物白光发光二极管 (PWOLED), 通过在聚合物发光层中掺杂蓝光磷光染料 FIrpic, 利用磷光敏化发光原理, 改善器件电致发光性能。在敏化 PWOLED 中, 掺杂的 FIrpic 染料作为给体将产生的三重态能量传递给白光聚合物的长波发射基团, 进一步提高了长波基团的发光强度, 改善了白光光谱, 使基色更平衡并且光谱更稳定。驱动电压从 8 V 增加到 16 V 时, 器件电致发光光谱基本不变, 色坐标仅从 (0.33, 0.38) 移动至 (0.32, 0.38)。敏化后的器件发光效率相对于未掺杂器件提高了 38%。

关键词: 聚合物; 有机发光二极管; 磷光敏化

中图分类号: TN383⁺.1

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20123304.0440

Properties Improvement of Polymer White Organic Light Emitting Devices by Phosphorescence Sensitizer

LIN Wen-Jing^{1,2,3}, SU Wen-ming², ZHANG Dong-Yu²,
ZHOU He-feng^{1,3*}, WANG Hua^{1,3}(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials,
Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics (SINANO), CAS, Suzhou 215123, China;

3. Research Center of Advanced Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhouhefeng@tyut.edu.cn

Abstract: Based on a new polymer of PF-DTFO, the novel polymer white light-emitting diode (PWOLED) was introduced with the structure of ITO/PEDOT: PSS/PF-DTFO/LiF/Al. Because of its excess blue emission, the modified PWOLEDs were developed by doping phosphorescence dye of FIrpic in emission layer. In the PWOLEDs, triplet excitons' energy can transfer from FIrpic to long-wave emissive groups of PF-DTFO, which lead to an increased long-wave emission intensity. By using this phosphorescence sensitizer layer, both singlet and triplet excitons can be effectively employed, and the performance of the PWOLED was improved. The PWOLED shows a little change of CIE coordinate, which ranges from (0.33, 0.38) to (0.32, 0.38) as the driving voltage increased from 8 V to 16 V. Meanwhile, the device shows about 38% enhanced efficiency compared to that of unoptimized PWOLED.

Key words: polymer; OLED; phosphorescence sensitizer

收稿日期: 2012-02-05; 修订日期: 2012-03-07

基金项目: 国家自然科学基金(21071108, 60976018, 21101111, 11004218); 教育部长江学者与创新团队发展计划项目(IRT0972); 山西省自然科学基金(2008011008, 2010021023-2); 江苏省工业支撑项目(BE2009050)资助

作者简介: 林文晶(1987-), 男, 陕西安康人, 主要从事有机电致发光器件方面的研究。

E-mail: linwenjing631208@163.com

1 引言

有机发光二极管(OLED)具有适用环境广、面板厚度薄、制程简单、可制作大尺寸与柔性面板等优点^[1,4],在未来重要的平板显示和固体照明领域具有广阔的应用前景。近几年,随着对白光 OLEDs 的不断研究,人们提出了很多种类的白光器件结构,器件性能也获得较大提高^[1-2,5];但要真正实现低成本生产,实现大面积及柔性显示,聚合物 OLED 才是公认的重要途径^[6]。聚合物器件可以基于单一聚合物实现发光^[6],其结构简单,可用旋涂、喷墨、roll to roll 印刷等廉价的加工工艺成膜,适合于大面积低成本生产。L. X. Wang 研究组在发光分子的主链或侧链上引入高效率发光基团,通过控制主链分子与发光基团之间的能量传递,合成出可发白光的单一聚合物^[7],并制备出了高效率白光 OLED。但就目前而言,要实现聚合物 OLED 的产业化,仍有很多问题有待解决,如效率不足、稳定性不佳^[5,8]等。

本文提出了一种提高白光 OLED 性能的新途径。我们利用一种基于 DTFO^[3]的新型白光聚合物 PF-DTFO,湿法制备了 PWOLED。针对器件在光谱及效率等性能方面的不足,通过掺杂蓝色磷光染料 Flrpic 的方法,利用磷光敏化荧光发光原理对其进行性能改进。通过不同浓度的掺杂,探索研究了磷光敏化作用对器件性能的影响,最终实现了效率提升与光谱改进。

2 实验

实验所用衬底为 ITO 玻璃,其方块电阻为 $16 \Omega/\square$ 。ITO 玻璃基板处理过程如下:首先用脱脂棉沾丙酮擦拭,丙酮超声清洗,超纯水超声清洗,干燥;然后进行氧等离子体处理,处理时间为 3 min,使用功率为 60 W。处理后的基底在超净环境中旋涂一层 PEDOT:PSS(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate,德国 H. C. Starck GmbH & Co. KG 公司),转速为 4 000 r/min,时间为 50 s。旋涂的 PEDOT:PSS 衬底在干燥箱内进行退火处理,温度为 $140 \text{ }^\circ\text{C}$,时间为 15 min。冷却后,在 PEDOT:PSS 上旋涂以甲苯为溶剂的质量分数为 1% 的 PF-DTFO(或 Flrpic 掺杂的 PF-DTFO)溶液作为发光层,转速为 1 500 r/min,时间为 50 s, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下退火处理 10 min。PF-DTFO 的结构式

如图 1 所示。然后,在 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 的高真空下依次蒸镀 LiF 及 Al 电极, LiF 蒸发速率控制在 0.5 nm/s 左右。器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/PF-DTFO:Flrpic($x:y$)/LiF/Al,如图 2 所示。其中 $x:y = 1:0, 1:1, 1:2$ (质量比)分别代表器件 A、B、C。

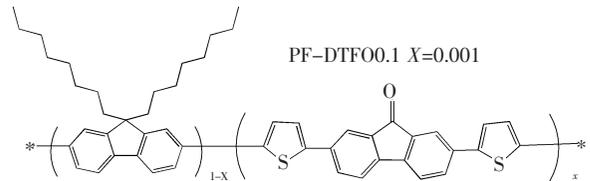


图 1 新型聚合物白光材料 PF-DTFO 结构式

Fig. 1 Chemical structure of PF-DTFO

所有器件均未经封装,在大气环境下进行测试(室温 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,湿度为 80% 左右)。器件的亮度-电流-电压($L-I-V$)关系曲线由 Keithley 2400 型数字源表和 Photo Research PR655 型光谱扫描色度计进行测量。

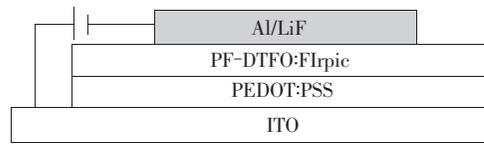


图 2 磷光敏化型聚合物白光器件结构

Fig. 2 Device configurations for phosphorescent sensitized PWOLEDs

3 结果与讨论

图 3 为 PF-DTFO 及 Flrpic 分别作为发光层的 OLED 电致发光谱,其中在 PF-DTFO 展示了 3 个发光峰,峰位分别为 436, 464, 556 nm,呈现白光发射。但器件发光略显偏蓝,在电流密度为 9 mA/cm^2 时,CIE 色坐标为(0.27,0.32)。

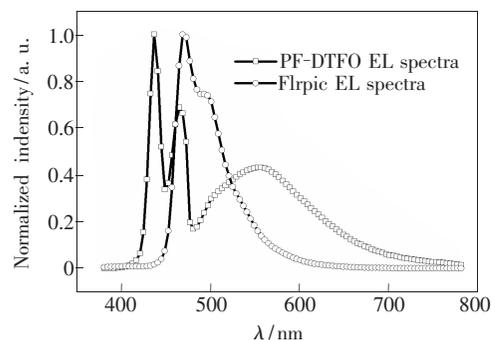


图 3 基于 PF-DTFO 及 Flrpic 的 OLED 发射光谱

Fig. 3 EL spectra of PF-DTFO and Flrpic

图 4 给出了不同 FIrpic 掺杂浓度下器件在电流密度为 75 mA/cm^2 时未经归一化的电致发光 (EL) 光谱。通过 EL 光谱可以发现, 器件 A、B、C 的蓝光发射强度基本相同, 不同之处在于器件 A、B、C 的黄、绿长波部分的发射强度随 FIrpic 的浓度增加而增强。对比图 3 中的 PF-DTFO 与 FIrpic 的特征发射峰位, 发现所有器件都不存在 FIrpic 的发射峰。对此现象, 我们解释为 FIrpic 的磷光敏化作用^[9-10]。FIrpic 作为给体, 其电致激发下产生的三重态能量传递给了聚合物受体, 聚合物黄、绿光发射被敏化, 发光强度增加; FIrpic 的能量完全传递, 不再发光。而器件 A、B、C 的蓝光发射强度完全相同则说明器件中并未发生 PF-DTFO 的蓝光发射的单重态能量向 FIrpic 磷光染料能量转移, 这也表明敏化 PF-DTFO 黄、绿光发射的能量来自于 FIrpic 的能量传递。对 PF-DTFO 及 FIrpic 的光致发光测试表明, PF-DTFO 的吸收峰与 FIrpic 的发射峰重叠很少; 而在敏化型器件中, FIrpic 的含量较高, 且随 FIrpic 量的增加, 敏化效果增强, 这也表明这种能量传递属于 Dexter 能量传递机制而非 Foster 能量传递机制^[11]。

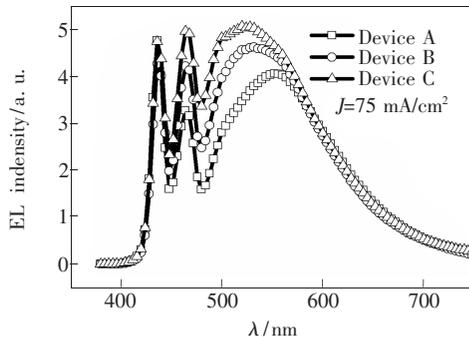


图 4 在相同电流密度下各器件未归一化的 EL 光谱
Fig. 4 Unnormalized EL spectra of PWOLEDs at a current density of 75 mA/cm^2

图 5 展示了器件 A 与器件 C 的电流效率-电流密度曲线, 从图中可以看到 FIrpic 优化浓度掺杂的器件 C 相对于非掺杂器件 A 表现出了更高的效率, 最大电流效率提高了 38%。这一现象可以归因于 FIrpic 的敏化作用, 原本不能被聚合物直接利用的三重态能量经 FIrpic 染料的磷光敏化能量传递被 PF-DTFO 利用, 增强了黄、绿光发射。FIrpic 磷光染料作为敏化剂使其三线态激子将能量传给 PF-DTFO 的单线态激子, 并以荧光发射的形式得以利用^[9-10], 提高了激子利用

率, 从而实现了器件效率提高。另外, 从图中可以发现器件 C 随电流密度的增加, 在开始阶段表现出类似磷光器件的效率下降^[12]; 而随着电流密度进一步增加, 器件 C 的效率又表现出与未掺杂器件 A 相似的平稳曲线。这种起始阶段类似磷光器件的 roll off 现象可以理解为随着电流密度的增加, 器件中三重态-三重态湮灭增强造成了三重态激子的大量损失^[12-14]。而之后随电流密度的进一步增加, 器件 C 与器件 A 出现相似的平稳效率曲线, 则可以理解为由于严重的三重态-三重态湮灭, FIrpic 的敏化效果在大电流下并不明显。

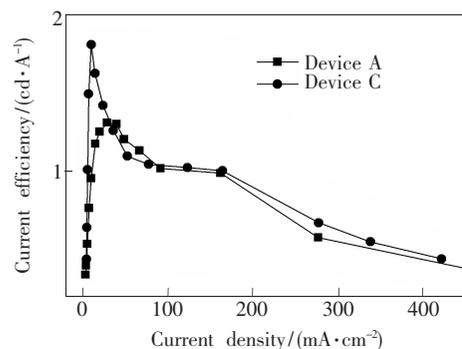


图 5 掺杂器件与未掺杂器件的电流效率-电流密度曲线
Fig. 5 Current efficiency curves of device A and device C

图 6 为器件 C 在不同电压下的光谱, 可以看出器件 C 具有良好的色稳定性。当驱动电压从 8 V 增加到 16 V 时, 各发光峰的位置及其相对强度比均基本未发生变化, CIE 色坐标值仅从 (0.33, 0.38) 移动至 (0.32, 0.38)。相比于未掺杂器件 A 的白光色纯度, 器件 C 的 CIE 坐标更接近于标准白光的 (0.33, 0.33)。图 7 给出了器件 C 的 $L-I-V$ 曲线, 器件的最大亮度为 600 cd/m^2 。

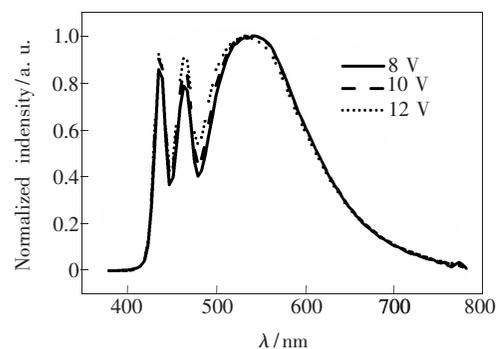


图 6 器件 C 在不同电压下的 EL 光谱
Fig. 6 Electroluminescence spectra of device C according to the driving voltage

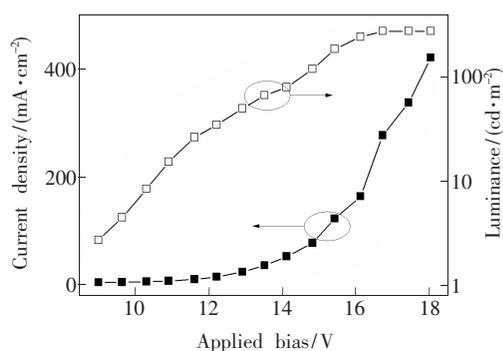


图7 器件C的L-I-V曲线

Fig.7 L-I-V characteristics of device C

4 结 论

将Flrpic磷光染料掺杂于白光聚合物PF-DTFO,利用磷光敏化原理改进了聚合物白光OLED的色纯度、色稳定性及发光效率。器件的发光效率相对于未掺杂器件提高了38%,色坐标从(0.27, 0.32)移动到了(0.33, 0.38),且白光器件在8~16V电压范围内基本不变。并就Flrpic磷光染料敏化荧光的Dexter能量传递机制进行了分析探讨。

参 考 文 献:

- [1] Bhansali U S, Jia H P, Lopez M A Q, *et al.* Controlling the carrier recombination zone for improved color stability in a two-dopant fluorophore/phosphor white organic light-emitting diode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(20):203501-1-3.
- [2] Kamtekar K T, Monkman A P, Bryce M R. Recent advances in white organic light-emitting materials and devices (WOLEDs) [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(5):572-582.
- [3] Song Chunli, Xu Yang, Zhou Hefeng, *et al.* Synthesis and properties of a novel type of red-light organic electroluminescence material [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(3):285-289 (in Chinese).
- [4] Wang Zhen, Chen Shuangwen, Zhou Xiang. Study on efficient blue and white organic light-emitting devices [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(7):715-719 (in Chinese).
- [5] Wang Qi, Ma Dongge. Fabrication methods of white organic light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Liquid Crystals and Displays* (液晶与显示), 2009, 24(5):617-629 (in Chinese).
- [6] Gustafsson G, Cao Y, Heeger A J, *et al.* Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers [J]. *Nature*, 1992, 357(6378):477-479.
- [7] Liu J, Zhou Q G, Cheng Y X, *et al.* White electroluminescence from a single-polymer system with simultaneous two-color emission; Polyfluorene as the blue host and 2,1,3-benzothiadiazole derivative as the orange dopant [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16(7):957-965.
- [8] Xu Yang, Wang Hua, Song Chunli, *et al.* Synthesis and luminescence characteristics of near-white light-emitting copolymer [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(2):274-278 (in Chinese).
- [9] Baldo M A, Thompson M E, Forrest S R. High efficiency fluorescent organic light emitting devices using phosphorescent sensitizer [J]. *Nature*, 2000, 403(6771):750-753.
- [10] D'Andrade B W, Baldo M A, Adachi C, *et al.* High-efficiency yellow double-doped organic light-emitting devices based on phosphor-sensitized fluorescence [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(7):1045-1047.
- [11] Shoustikov A A, You Y, Thompson M E. Electroluminescence color tuning by dye doping in organic light-emitting diodes [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 1998, 4(1):3-13.
- [12] Reineke S, Walzer K, Leo K. Triplet-exciton quenching in organic phosphorescent light-emitting diodes with Ir-based emitters [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, 75(12):125328-1-13.
- [13] He G F, Pfeiffer M, Leo K, *et al.* High-efficiency and low-voltage *p-i-n* electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double-emission layers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85(17):3911-3913.
- [14] Baldo M A, Adachi C, Forrest S R. Transient analysis of organic electrophosphorescence [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 62(16):10967-10977.