



PVK:ACY 掺杂体系的电致发光特性

张磊¹, 胡玉才^{1,2}, 余双江¹, 于军胜¹

1. 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, 成都 610054
2. 鲁东大学化学与材料科学学院, 山东烟台 264025

摘要 利用溶液旋涂的湿法工艺, 通过改变了聚合物与荧光染料掺杂体系中 poly(N-vinylcarbazole) (PVK) 与 [7-diethylamino-3-(2-thienyl)chromen-2-ylidene]-2,2-dicyanovinylamine (ACY) 的比例, 制备了结构为 indium-tin-oxide (ITO)/PVK:ACY/tris(8-quinolinolato)aluminum (Alq₃)/Mg:Ag 的有机电致发光器件, 并对掺杂体系的电致发光特性进行了研究。结果表明, 当复合功能层中 ACY 和 PVK 的质量比为 0.7% 时, 器件发光亮度最高, 达到了 9467cd/m²; 在电致发光光谱中, 同时出现 ACY 和 Alq₃ 的红光发射和绿光发射峰, 并且随着掺杂比例的增加, 器件的电致发光光谱强度出现先减小后增大的变化趋势, 从材料的分子结构、空间构成、发光类型等方面讨论了其发光特性的变化。

关键词 有机电致发光器件; 红色荧光染料; PVK:ACY 掺杂体系; 电致发光; 发光特性

中图分类号 TN383+.1

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)03-0041-05

Electroluminescent Characteristics of a Novel Red-fluorescent Dye ACY Doped PVK System

ZHANG Lei¹, HU Yucui^{1,2}, YU Shuangjiang¹, YU Junsheng¹

1. 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
2. School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 265200, Shandong Province, China

Abstract Using a doping system of PVK and ACY with various weight ratios, Organic Light-Emitting Devices (OLEDs) with a structure of Indium-Tin-Oxide (ITO)/poly (N-vinylcarbazole) (PVK):[7-diethylamino-3-(2-thienyl)chromen-2-ylidene]-2,2-dicyanovinylamine (ACY)/tris(8-quinolinolato) aluminum (Alq₃)/Mg:Ag by the spin coating method were fabricated. The device spectra characteristics and the distinct features of the device performance were studied, including the luminance-voltage and current density-voltage characteristics of the OLEDs. It is demonstrated that the high electroluminescent performance could be obtained by choosing a concentration proportion of PVK:ACY of 1000:7. In the EL spectra of the OLEDs, the red and green fluorescences of ACY and Alq₃ appear. The EL spectra intensity decreases initially and then increases to a maximum with the enhancement of the doping concentration. Moreover, the molecular structure, sterical hindered structural moieties are discussed and the Energy Transfer (ET) theory is used to analyze the EL spectra characteristics of ACY doped OLEDs.

Keywords organic light-emitting devices; red fluorescent dye; PVK:ACY doping system; electroluminescence; luminescent characteristics

0 引言

自 C. W. Tang 等^[1]报道基于小分子荧光染料的有机电致

发光器件以来, 双层结构的绿色有机电致发光器件(Organic Light-Emitting Device, OLED) 在实用化过程中受到了广泛关

收稿日期: 2009-11-12

基金项目: 国家自然科学基金创新研究群体项目(60721001); 国家自然科学基金项目(60736005, 60425101-1); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-06-0812); 教育部留学回国人员科研启动基金项目(GGRYJJ08-05); 教育部基金项目(9140A02060609DZ0208); 四川省青年科技基金项目(09ZQ026-074)

作者简介: 张磊, 博士研究生, 研究方向为有机电致发光器件和技术, 电子信箱: zlei@uestc.edu.cn; 于军胜(通信作者), 教授, 研究方向为光电材料和器件技术, 电子信箱: jsyu@uestc.edu.cn



注。1989年, C. W. Tang等^[2]报道了基于红光小分子荧光染料的掺杂型红光有机电致发光器件, 使红绿蓝三基色、彩色、白色器件的制作成为可能^[3-5]。此后, 红光有机电致发光器件的制备一直是这一领域的研究热点^[6-9], 其关系到高效白光照明器件和彩色平板显示器件的制备和产业化推广应用。

制约红光 OLED 发展的瓶颈是红色有机电致发光材料的缺乏及其发光性能了解的不足, 主要原因有以下 3 点^[10-11]: ①一般红色发光材料属于客体材料(dopant), 需与主体材料(host)真空共蒸而形成发光层, 耗时且工艺重复性差; ②红色有机电致发光器件中的主要成分——红色荧光染料的最小激发态与基态之间能级差较小, 激发态染料分子的非辐射失活较多, 因而大多数红色发光材料的效率较低; ③在高浓度下或者固态薄膜状态下, 荧光染料分子间距很小, 分子间相互作用强烈、非辐射能量失活加剧, 由此产生的浓度猝灭效应引起荧光量子产率的降低。

目前, 在已知的红光染料中^[12], 小分子红色材料 [7-diethylamino-3-(2-thienyl) chromen-2-ylidene]-2,2-dicyanovinylamine (ACY) 荧光量子产率高(81%), 发光半峰谱宽窄(68nm)色纯度高, 且浓度猝灭效应不明显, 是制作红光 OLED 的性能优良的材料之一^[13]。poly(N-vinylcarbazole) (PVK) 作为有机光电子器件中的空穴传输材料, 具有良好的成膜性能, 热稳定性好, 不易晶化, 能有效减少薄膜的针孔类缺陷^[14], 且其带隙宽度约为 3.6eV^[15], 发射峰约为 410nm, 与 ACY 的吸收峰有一定重叠^[13]。因此, 将 ACY 掺杂到 PVK 中不仅可实现 PVK 向 ACY 的能量转移, 而且可利用湿法工艺制作功能器件。本工作利用掺杂手段将红色小分子荧光染料 ACY 掺入 PVK 聚合物主体材料中, 通过旋涂工艺制备了 OLED, 测试了其光致发光(Photoluminescent, PL)特性和电致发光(Electroluminescent, EL)特性, 着重研究了不同掺杂浓度、驱动电压对掺杂体系发光特性的影响。

1 实验部分

所用的有机材料 PVK、Alq₃ 购于 Aldrich 公司, 材料分子结构如图 1 所示。红色荧光染料 ACY 由实验室合成, 具体合成路线和物理化学表征见文献 [10]。将 PVK 和 ACY 分别按 100:0.1、100:0.3、100:0.5、100:0.7 的质量比配成浓度为 3mg/mL 的溶液, 溶剂为氯仿。不同掺杂浓度比的器件结构为: ITO/PVK:ACY (100:0.1、100:0.3、100:0.5、100:0.7)/Alq₃ (30nm)/Mg:Ag (200nm), 器件按顺序分别表示为 A、B、C 和 D, 并制备如图 1 所示结构的 OLEDs。

选用方阻为 12Ω/□ 的氧化锡锡(ITO)导电玻璃作基板, 常规清洗后, 移入 OLED-V 型有机多功能真空成膜设备的预处理腔中进行氧等离子体溅射处理, 以增加 ITO 的功函数, 进而增强其空穴注入能力^[16-17]。预处理结束后, 将基片取出进行 PVK:ACY 旋涂成膜, 薄膜厚度在 70nm 左右。然后, 将基片放入真空沉积设备蒸镀有机小分子层和金属电极。蒸镀的真空度分别为 2.0×10⁻⁴、2.0×10⁻³Pa。成膜速率和厚度由石英晶体

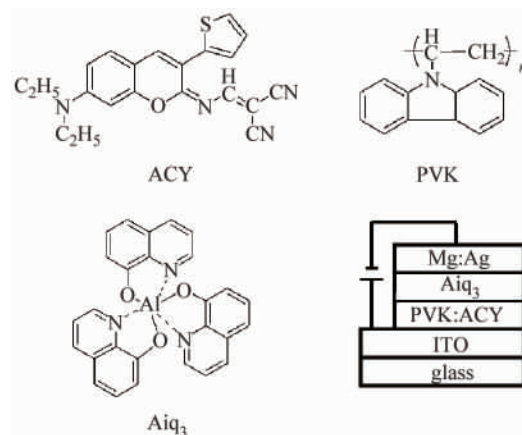


图 1 主要材料的分子结构和器件的结构示意

Fig. 1 Molecular structures of the materials and the device architecture

振荡器监控, Alq₃ 蒸发速率为 0.1~0.2nm/s, 金属电极(比例为 10:1 的 Mg:Ag 合金)的蒸发速率约为 1nm/s。

在大气室温环境下, 用 Keithley-4200 半导体特性测试仪和 ST-86LA 亮度计对以上未封装器件的电流密度-电压、亮度-电压特性进行测试; 分别使用 PR650 分光光度计、OPT-2000 型光谱光度计测试器件的光致发光(PL)和电致发光(EL)特性。

2 结果与讨论

图 2 是结构为 ITO/PVK:ACY/Alq₃/Mg:Ag 的器件的电流密度-电压、亮度-电压特性曲线。可以看出, 器件的电流密度、亮度的曲线随着驱动电压的增加而成指数变化, 属于典型的二极管特性。

在 OLEDs 器件中, 主客体间能量转移、掺杂剂对载流子的直接陷阱作用是两种主要的发光机制, 二者可由电流密度-电压曲线随掺杂浓度的变化进行区别。对于直接载流子陷阱(Direct Charge Trapping, DCT)型材料, 染料分子作为陷阱中心捕获注入的载流子而改变电流密度, 使电流-电压曲线随掺杂浓度的变化而改变^[18-19]。然而另一方面, 对于主客体间能量转移(Energy Transfer, ET)型材料, 电流-电压特性曲线对掺杂浓度的改变并不敏感^[20]。如图 2(a)所示, 在相同的电压下, 随着掺杂体系中 ACY 的增加, 器件 A 到 D 的电流密度并无明显的变化趋势, 如电压为 17V 时, 器件 B、C 和 D 的电流密度几乎相同, 接近 1A/cm²。由图 2(b)可知, 器件 D 的亮度明显高于其他器件, 达到 9467cd/m²。通过图 2 中各个器件的电流密度和亮度的对比可知, 器件中 ACY 组分的增加并没有使器件的电流密度产生显著变化, 但是明显提高了器件的亮度。由此可以推测, 红色荧光染料 ACY 不是直接载流子陷阱型有机半导体材料, 而是能量转移型材料。同时, 红光染料 ACY 随器件中掺杂浓度的增加并没有表现出明显的浓度猝灭效应(此类浓度效应产生的结果是使器件的电流密度和亮

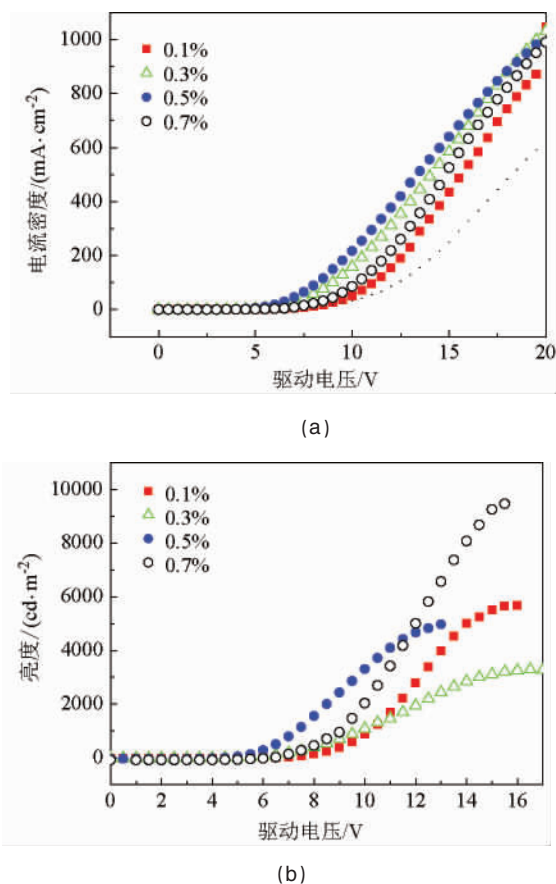


图2 器件的电流密度-电压特性曲线(a)和亮度-电压特性曲线(b)

Fig. 2 Current density-voltage (a) and luminance-voltage (b) curves of OLEDs

度明显下降)。相反,当 ACY 掺杂浓度达到最大 0.7% 时,器件 D 亮度达到最高,器件中红色染料 ACY 也没有限制空穴传输层 PVK 中的载流子传输特性而造成电流密度的减小,这说明红光染料 ACY 具有较低的浓度猝灭效应。另外,通过图 1 红光染料 ACY 的分子结构与 DCM 系列的红光材料对比可知,ACY 具有更大的空间位阻,使 ACY 分子之间不容易因分子间的相互作用而形成聚集态,因此不容易产生 ACY 分子发光的猝灭效应^[21]。

图 3(a) 是不同掺杂浓度器件在 13V 驱动电压下的电致发光光谱图的对比。可以看出,光谱中存在两个明显的发光峰,其最高峰分别位于 537 和 605nm 处,为 Alq₃ 和 ACY 的材料本征发光。对比图 3(b) 可知,不同浓度 ACY 的 PL 光谱随着浓度的增加,出现明显的红移现象。从 1.0×10⁻⁵mol/L 的 610nm 到 1.0×10⁻³mol/L 的 641nm,红移波长为 31nm。其形成的原因可能有 3 个方面:① 由于材料分子与分子之间的空间结构过于紧凑,产生轻微分子聚集态^[22]或者激基缔合物^[23],使材料的发光光谱有轻微的红移或者出现长波发射的肩峰,但这不是波长红移的最主要原因。② 溶剂分子和溶液整体环境的影响,可由 Lippert 方程式解释^[24]:

$$hc\Delta\bar{\nu} = hc(\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F) = \frac{2}{a^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) (\mu_E - \mu_G) + \text{const}$$

其中, h 为普朗克常数, c 为光在真空中的速度, a 为荧光分子在溶剂中所占空穴的半径, $\bar{\nu}_A$ 和 $\bar{\nu}_F$ 分别为荧光分子的吸收波数和发射波数 (cm⁻¹), $\Delta\bar{\nu}$ 为吸收和发射谱的频率移动, n 为溶液折射率, ϵ 为介电常数, μ_E 和 μ_G 分别为激发态和基态的偶极矩。随着浓度的增加, ϵ 和 n 同时增加,但是 ϵ 增加的程度远大于 n , 同时由于此浓度溶液均未达到饱和, ACY 荧光分子周围的溶剂分子重新定位情况基本不变,溶液激发态和基态偶极矩不变,因此由上式可知,随浓度增大, $\Delta\bar{\nu}$ 增加,在此范围浓度的溶液中, $\bar{\nu}_A$ 基本不变, $\bar{\nu}_F$ 减小,因此发光向长波长移动。③ 材料杂质和深能级缺陷方面的原因也有可能造成发射红移。然而在 EL 光谱中, ACY 发光谱峰在不同浓度下红移并不明显,即不超过 10nm, 这种差别是由于器件 EL 发光和材料 PL 发光在发光方式上的差异。另外,在由薄膜构成的 EL 器件中,分子之间相对位置比较固定,相比在溶液中自由度较小,因此其旋转扩散运动受到阻碍,影响到发光中心周围染料分子和主体材料的重新排列。

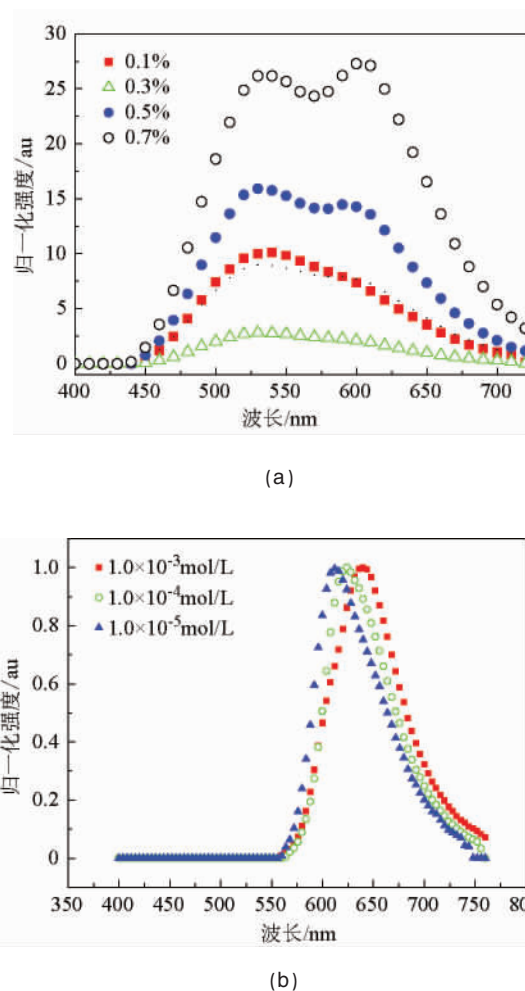


图3 器件的 EL 光谱(a)和不同浓度 ACY 溶液的 PL 光谱(b)
Fig. 3 EL spectra of the OLEDs (a) and PL spectra of different solutions of different ACY concentrations (b)

另外,由图 3(a)可以看出,在相同驱动电压下,随着 ACY 掺杂比例的增加,器件的 EL 光谱中 ACY 红光的比例是先减小后增加。在低掺杂浓度情况下,器件中 PVK:ACY 的掺杂体系主要实现空穴传输的功能,发光主要来源于具有电子传输功能的 Alq_3 层的绿光,这是由于体系中 ACY 的成分过少,无法实现由 PVK 主体材料向 ACY 客体材料的有效能量转移。由此进一步证明,ACY 这种红色荧光染料属于能量传递型染料,即发光主要依靠主体材料向客体材料的能量传递,后者本身的俘获载流子发光的能力较弱。所以,当掺杂浓度过低时,器件中混合层的主体和客体材料间的能量传递效率低。由图 4 中主体材料 PVK 的 PL 光谱和客体材料 ACY 的吸收光谱可知,PVK 的 PL 光谱谱峰位于 410nm 处,与 ACY 在此波长区域的吸收谱重合度较小,只在长波发射区有一定的重合,表明混合层中 PVK 向 ACY 能量传递效率较低的推测^[10]。以上结果表明,载流子复合区域形成激子被限制在空穴传输层与电子传输层界面处很狭窄的区域。由于 Alq_3 的 PL 光谱与 ACY 的吸收谱有很大程度的重叠,随着掺杂浓度的进一步增加,该区域的 ACY 分子增多,能量传递更有效从而使得红光发光增强,红光比例在器件整体发光中得到加强,并在 ACY 掺杂浓度增加到 0.7% 时其强度达到最大,同时,整个器件的 EL 发光谱峰也达到最大。器件发光强度没有随着 ACY 掺杂浓度的增加而减弱,原因是相对于常规的红色荧光染料,ACY 分子上取代基团的自由度较大,这使分子与分子之间的空间位阻较大,明显减弱了分子的浓度猝灭效应^[25]。

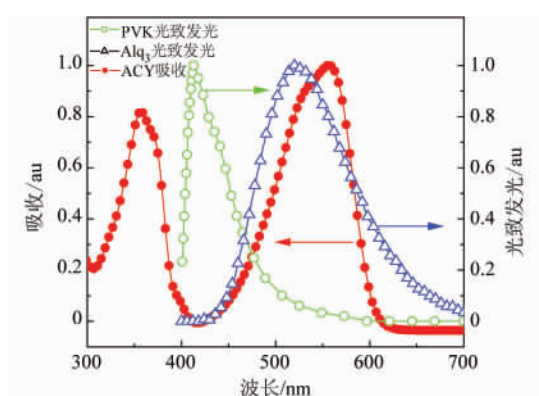


图 4 PVK、 Alq_3 的光致发光光谱和 ACY 的吸收光谱
Fig. 4 PL spectra of PVK, Alq_3 and absorption spectra of ACY

3 结论

针对 PVK:ACY 掺杂体系制备了结构为 ITO/PVK:ACY/ Alq_3 /Mg:Ag 的 OLEDs,并对其电致发光的特性进行了研究。结果表明,由于红色染料分子 ACY 的发光方式属于能量传递形式,同时,ACY 分子由于具有更大的空间位阻和基团自由度,所以该染料分子具有较小的浓度猝灭效应。器件 EL 光谱中的红光比例出现了先减小后增大的变化趋势,亮度最高可达 9467cd/m^2 。本工作通过对 ACY 聚合物掺杂体系的电致发光

特性的研究,为新型、高效的红色荧光染料分子的设计与合成提供了一定的依据;另一方面,利用湿法掺杂的方式,取代真空共蒸法制作了基于 ACY 的由绿、红光构成的 OLED,为低成本、高性能的由 RGB 成分构成的白光器件的制作打下了基础。

参考文献 (References)

- [1] Tang C W, Vanslyke S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl Phys Lett*, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] Tang C W, Vanslyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin films[J]. *J Appl Phys*, 1989, 65(9): 3610-3617.
- [3] 张妍斐, 徐征, 张福俊, 等. 基于在聚合物中掺杂染料 DCJTb 的白光有机电致发光器件[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(4): 760-762.
Zhang Yafei, Xu Zheng, Zhang Fujun, et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(4): 760-762.
- [4] 马涛, 蒋亚东, 于军胜, 等. 混合蓝色和绿色发射的高亮度白色有机电致发光器件[J]. *物理化学学报*, 2008, 24(6): 977-980.
Ma Tao, Jiang Yadong, Yu Junsheng, et al. *Acta Phys-Chim Sin*, 2008, 24(6): 977-980.
- [5] 李璐, 于军胜, 王军, 等. 高效白色磷光有机电致发光器件 [J]. *物理化学学报*, 2007, 23(10): 15-19.
Li Lu, Yu Junsheng, Wang Jun, et al. *Acta Phys-Chim Sin*, 2007, 23(10): 15-19.
- [6] Li L, Yu J, Tang X, et al. Efficient bright white organic light-emitting diode based on non-doped ultrathin 5,6,11,12-tetraphenylnaphthalene layer[J]. *J Lumin*, 2008, 128(11): 1783-1786.
- [7] Wang P, Hong Z, Xie Z, et al. A bis-salicylaldiminato schiff base and its zinc complex as new highly fluorescent red dopants for high performance organic electroluminescence devices[J]. *Chem Commun*, 2003, 14: 1664-1666.
- [8] Xie W F, Zhao Y, Li C, et al. High efficiency electrophosphorescent red organic light-emitting devices with double-emission layers [J]. *Solid-State Electronics*, 2007, 51(8): 1129-1132.
- [9] Huang C J, Meen T H, Wu S L, et al. Improvement of color purity and electrical characteristics by co-doping method for flexible red-light organic light emitting devices[J]. *Displays*, 2009, in press.
- [10] 黄春辉, 李富友, 黄岩谊. 光电功能超薄膜 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2001: 238-304.
Huang Chunhui, Li Fuyou, Huang Yanyi. *Ultrathin films for optics and electronics*[M]. Beijing: Peking University Press, 2001: 238-304.
- [11] 马昌期, 王雪松, 张宝文, 等. 有机电致发光红色发光材料研究进展 [J]. *化学进展*, 2004, 16(3): 463-476.
Ma Changqi, Wang Xuesong, Zhang Baowen, et al. *Progress in Chemistry*, 2004, 16(3): 463-476.
- [12] Chen C T. Evolution of red organic light-emitting diodes: Materials and devices[J]. *Chem Mater*, 2004, 16(23): 4389-4400.
- [13] Yu J, Shirota Y. A new class of high-performance red-fluorescent dyes for organic electroluminescent devices, [7-(diethylamino)-3-(2-thienyl)chromen-2-ylidene]-2,2-dicyanovinylamine and [10-(2-thienyl)-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-chromeno [8,7,6-i]quinolizin-11-ylidene]-2,2-dicyanovinylamine[J]. *Chem Lett*, 2002, 31(10): 984-985.

- [14] Yu J S, Chen Z, Sone M, *et al.* Red -light -emitting organic electroluminescent devices with bisanil dye as emitter [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40(5A): 3201-3205.
- [15] Lee S J, Park J S, Song M, *et al.* Green phosphorescent light-emitting diodes from polymer doped with iridium complex [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(19): 193312.
- [16] Nguyen T P, Rendu P L, Dinh N N, *et al.* Thermal and chemical treatment of ITO substrates for improvement of OLED performance[J]. *Synth Met*, 2003, 138(1-2): 229-232.
- [17] Li L, Yu J S, Lou S L, *et al.* Surface modification and characterization of indium-tin oxide for organic light-emitting devices [J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2008, 19(12): 1214-1221.
- [18] 于军胜, 李璐, 黎威志, 等. 染料掺杂剂的位置对有机电致发光器件性能的影响[J]. 光电子·激光, 2008, 19(6): 719-723.
Yu Junsheng, Li Lu, Li Weizhi, *et al.* *Journal of Optoelectronics Laser*, 2008, 19(6): 719-723.
- [19] Chen J S, Ma D G. Effect of dye concentration on the charge carrier transport in molecularly doped organic light-emitting diodes [J]. *J Appl Phys*, 2004, 95(10): 5778-5782.
- [20] Uchida M, Adachi C, Toyama T, *et al.* Charge carrier trapping effect by luminescent dopant molecules in single-layer organic light emitting diodes[J]. *J Appl Phys*, 1999, 86(3): 1680-1687.
- [21] Chen C H, Tang C W, Shi J, *et al.* Recent developments in molecular organic electroluminescent materials[J]. *Macromol Symp*, 1997, 125: 1-48.
- [22] Buda M, Kalyuzhny G, Bard A J. Thin-film solid-state electroluminescent devices based on tris(2,2'-bipyridine)ruthenium (II) complexes[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(21): 6090-6098.
- [23] Kalinowski J, Giro G, Cocchi M, *et al.* Unusual disparity in electroluminescence and photoluminescence spectra of vacuum-evaporated films of 1,1-bis((di-4tolylamino)phenyl) cyclohexane[J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(17): 2352-2355.
- [24] Joseph R L. Principles of fluorescence spectroscopy [M]. Singapore: Springer, 2006: 205-231.
- [25] Liu L T, Iou C Y, Chen C H. Doped red organic electroluminescent devices based on a cohost emitter system [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 83 (25): 5241-5244.

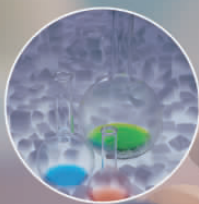
(责任编辑 陈广仁)

中国化学会第27届学术年会

时间: 2010年6月20—23日

地点: 福建·厦门

主办单位: 中国化学会
承办单位: 厦门大学



联系电话: 010-62625584

传真: 010-62568157

电子信箱: maria@iccas.ac.cn

通信地址: 北京2709信箱中国化学会 (100190)