

聚乙烯基咔唑与 Alq_3 混合薄膜的发光性能 与能量传递过程*

孙世菊 滕 枫[†] 徐 征 张延芬 侯延冰

(北京交通大学光电子技术研究所 北京 100044)

(2003 年 10 月 28 日收到 2004 年 2 月 10 日收到修改稿)

研究了 Alq_3 与聚乙烯基咔唑(PVK)按不同比例的混合体系制备的薄膜的发光特性.通过对混合薄膜的吸收光谱、激发光谱和发射光谱的分析,研究了 PVK 与 Alq_3 之间的能量传递规律.当 Alq_3 与 PVK 的质量比为 1:7 时,能量传递效率最高.用一个由单链模型扩展到包括杂质的哈密顿量对实验进行模拟,发现该模型能够较好地解释有关的实验结果.

关键词:吸收光谱,激发光谱,发射光谱,能量传递

PACC: 7855H

1. 引 言

自从 Tang 等人^[1]1987 年报道了他们在小分子材料有机薄膜电致发光研究上的突破性进展以来,有机薄膜电致发光由于可以实现整个可见光区的发光、低压直流驱动,并且具有较高的发光效率等优点而使人们看到有机电致发光器件具有巨大的应用前景.1990 年,英国剑桥大学首次报道了共轭聚合物聚对苯乙烯(PPV)的电致发光^[2],由于聚合物具有较好的成膜性能和较高的机械强度等优点而为人们所关注.为了获得较高的发光效率,有机电致发光器件一般采用多层结构.但是,因为有机层间只以较弱的范德瓦耳斯力结合,所以器件的机械性能较差.1992 年, Kido^[3]首次制作了将小分子材料分散在光电惰性聚合物内的单层器件,这种结构类型的器件具有可选材料广泛、制备简单等优点,因此被广泛采用.在研究有机及聚合物电致发光过程中,离不开能量传递现象.某种意义上有机电致发光的光辐射过程就是激发能量在薄膜中的能量传递过程.目前,采用高荧光效率的染料对器件发光层进行掺杂,成为

一种重要的研究手段^[4].有机电致发光器件中材料分子之间存在能量传递和分子诱导作用,从而可以提高发光亮度、效率和稳定性^[5,6].研究聚合物与小分子混合体系的激发态过程,对制备高性能的掺杂器件具有重要意义.本文将小分子材料 8-羟基喹啉铝(Alq_3)以不同比例,与导电聚合物-聚乙烯基咔唑(PVK)混合,制备成薄膜,并对其混合薄膜的发光性能及能量传递过程进行了研究.

2. 实验

Alq_3 是由分析纯硫酸铝蒸馏去离子水的饱和溶液(pH 约为 4.0,用盐酸溶液调节)与分析纯的 8-羟基喹啉的甲醇溶液混合,加热到 50—80℃,按 1:3 体积比进行螯合反应,反复过滤清洗,最后干燥,得到纯净的黄色 8- Alq_3 粉末.将 Alq_3 和 PVK 分别溶于三氯甲烷,制成 10mg/ml 的溶液作为母液.按不同体积比混合 PVK 和 Alq_3 溶液,制成发光器件.图 1 为单层电致发光器件的结构,器件中薄膜材料的分子结构式如图 2 所示.

* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号:2003CB314707)国家自然科学基金(批准号:90301004)北京市自然科学基金(批准号:2052015)及北京交通大学论文基金资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: fteng@cener.njtu.edu.cn

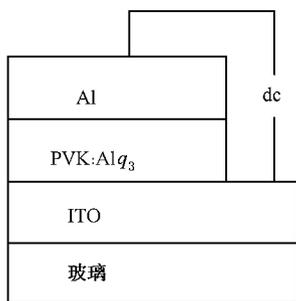
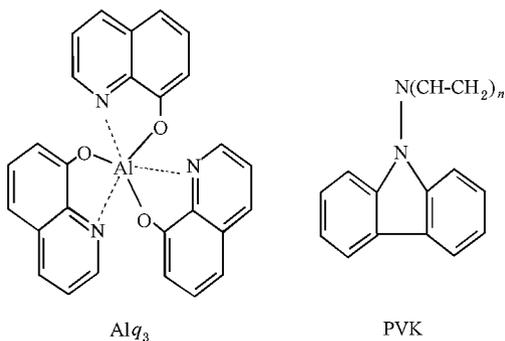


图1 电致发光器件结构示意图

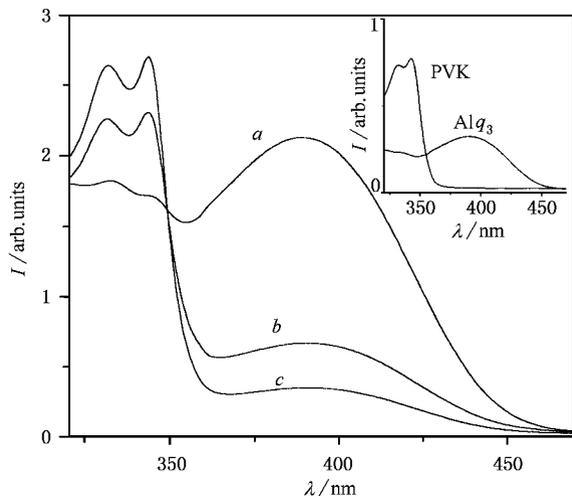
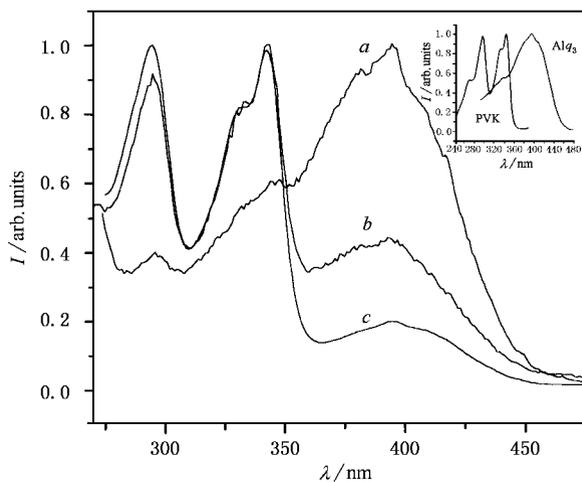
图2 Alq_3 和 PVK 的分子结构图

器件的制备过程如下：首先用去离子水将 ITO 导电玻璃清洗干净，红外灯下烘干，然后将不同比例的 Alq_3 和 PVK 混合溶液旋涂到干净的 ITO 玻璃上，旋涂时的转速为 2000r/min。Al 电极用热蒸发的方法制备。器件的电致发光及光致发光光谱用 SPEX 公司的 Fluolog-3 分光光度计测量。

3. 结果与讨论

当 Alq_3 与 PVK 的体积比小于 4:1 时，随 PVK 含量的增加，混合薄膜的吸收光谱中 PVK 的吸收峰（340nm 左右）逐渐增强至远超过 Alq_3 的吸收峰（385nm 左右），图 3 即为三种不同比例的混合薄膜的吸收光谱。图 3 中内插图为 PVK 与 Alq_3 单独材料成膜的吸收光谱。混合薄膜的激发光谱（监测 515nm 发光峰）中 PVK 的激发峰（294 和 343nm）也逐渐增强至远超过 Alq_3 的激发峰（394nm），图 4 即为三种不同比例的混合薄膜的激发光谱。图 4 中内插图为 PVK 与 Alq_3 单独材料成膜的激发光谱。比较图 3 与图 4，可以看到 Alq_3 与 PVK 混合体系的吸收光谱与激发光谱随两者不同混合比例的变化趋势相同。但是此时如果从用 PVK 的激发峰值（343nm）激发薄

膜，得到的发射光谱中并没有观测到很强的 PVK 发射峰（410nm），反而测量到很强的 Alq_3 的特征发射峰（515nm），同时发现有很弱的 PVK 发射峰。这说明此时 PVK 与 Alq_3 之间明显地发生了能量传递，能量从 PVK 的激发态传递到 Alq_3 。

图3 三种不同比例的混合薄膜的吸收光谱 a, b, c 的混合比例分别为 7:1, 1:4, 1:10图4 三种不同比例的混合薄膜的激发光谱 a, b, c 的混合比例同图3

当 Alq_3 与 PVK 的体积比大于 4:1 时，从混合薄膜的吸收光谱中观测到很弱的 PVK 的吸收峰（340nm 左右）和较强的 Alq_3 的吸收峰（385nm 左右），同时在混合薄膜的激发光谱（同时监测 515nm 发光峰）中 Alq_3 激发峰（394nm）很强，而 PVK 的激发峰（294 和 343nm）强度较弱。其发射光谱与 Alq_3 的发射光谱基本一致。用不同比例 Alq_3 与 PVK 作

为发光材料制成的单层结构器件,其相同混合比例的薄膜的电致发光光谱与光致发光光谱基本一致. 这样可以认为在这个浓度范围内 PVK 促进了 Alq_3 的成膜性,提高了小分子材料 Alq_3 的成膜质量. 在电致发光器件中,从电极注入的载流子在 Alq_3 中相遇形成激子(电子空穴对)复合发光.

在激发态能量传递过程中,当掺杂浓度足够低时,能量的给体和受体间的耦合作用较弱,它们之间的相互作用以库仑相互作用为主. 图 5 为两个分子间的能量传递原理示意图. 当掺杂的浓度较高时,能量的给体和受体间耦合作用较强,它们之间的相互作用以由于电子云的重叠而进行的电子交换作用为主,能量传递原理如图 6 所示. 在本实验制备的 Alq_3 与 PVK 的混合薄膜中,即使 Alq_3 与 PVK 的比值为 1:10 时, Alq_3 的浓度也足以使分子间的耦合作用较强. 因为在临近的 PVK 和 PVK 之间、PVK 和 Alq_3 之间,由于分子间距离非常短,耦合较强,能量转移主要起源于电子交换相互作用,能量传递的速度相当快. 虽然在混合薄膜中远距离的分子间存在由于库仑相互作用力而引起的能量传递,但是远距离的分子间耦合较弱,能量传递速度很慢,所以在本实验制备的混合薄膜中 PVK 与 Alq_3 之间的能量转移以电荷转移方式为主.

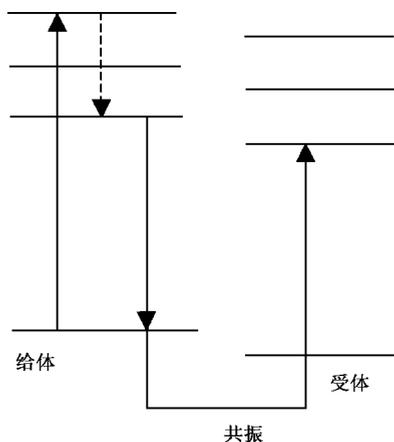


图 5 远距离分子间的能量传递原理

图 7 为不同混合比例下, Alq_3 发射峰与 PVK 发射峰的强度比. 从图 7 可以很清楚地看出并不是 PVK 的含量越大, Alq_3 发射峰与 PVK 发射峰的强度比就越大,其比值为 1:7 时发射峰的强度比最大,此时从测量得到的光谱中看不到明显的 PVK 发射峰. 但是,随 PVK 含量的逐渐增加, PVK 除了传递能量

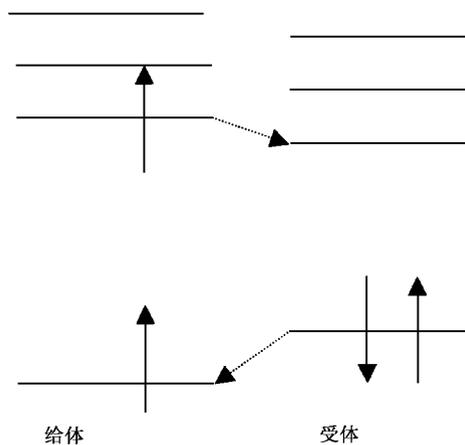


图 6 近距离分子间的能量传递原理

给 Alq_3 之外,自身的发射也在逐渐地增多,然而 PVK 的发射相对 Alq_3 的发射还是很少. 在 1:7 的比值时 PVK 与 Alq_3 之间的能量传递效率最高,可能是因为此时 Alq_3 的含量相对较多,同时 PVK 的含量也足以使得 Alq_3 在其中能够得到很好的分散,能量传递较充分,使 PVK 本身的发光受到最大限度的抑制. 图 8 为不同比例的混合薄膜的归一化荧光光谱. 图 9 为不同混合比例对应的薄膜发射峰的位置. 当 Alq_3 与 PVK 的质量比大于 1:7 时,随混合比例的减小,光谱的发射峰值由 520nm 蓝移至 510nm; 当 Alq_3 与 PVK 的质量比小于 1:7 时,随混合比例的减小,光谱的发射峰值又由 510nm 红移至 515nm. 混合薄膜发射峰值的改变可能与系统总能量的变化有关.

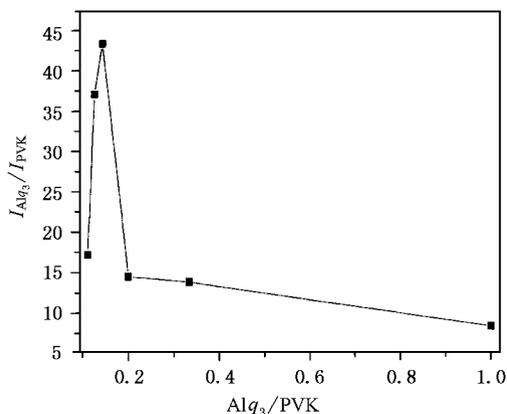


图 7 不同混合比例对应 Alq_3 发射峰强度与 PVK 发射峰强度的比值

当 Alq_3 与 PVK 的体积比小于 4:1 时,在电致发光器件中,没有发现来自 PVK 的光发射,一方面

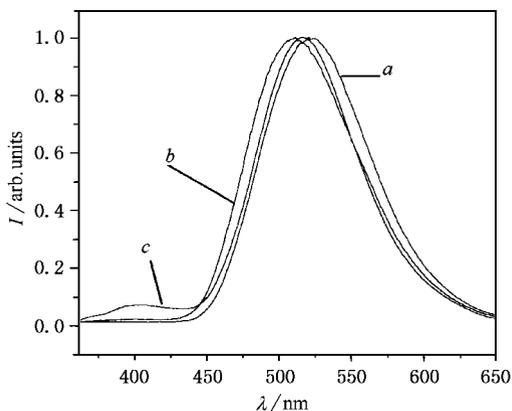


图 8 三种不同比例的混合薄膜的发射光谱 a, b, c 的混合比例分别为 6:1, 1:7, 1:15

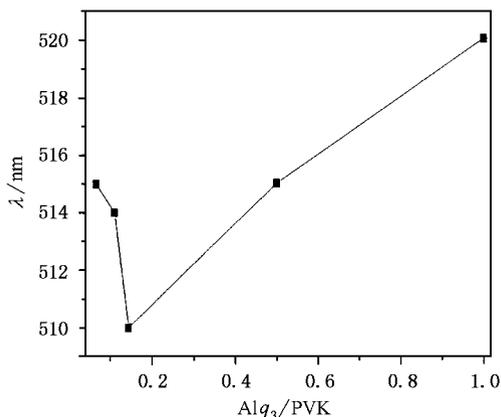


图 9 不同混合比例对应薄膜发射峰的位置

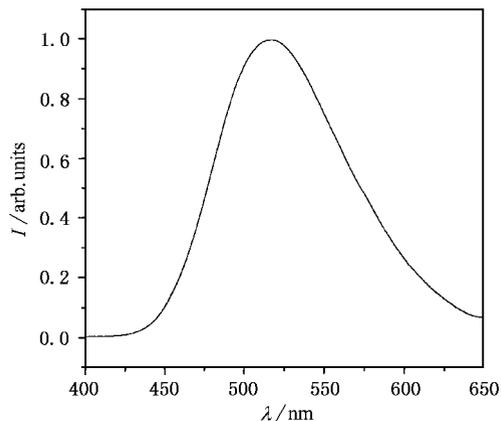


图 10 Alq₃:PVK 为 1:1 时混合薄膜的电致发光光谱

PVK 在这个体积比范围内制备的器件中起了空穴传输层的作用,可以提高空穴的注入和传输以及阻挡电子的作用;另一方面当注入的电子和空穴形成激子时,由于 PVK 的激子能量较 Alq₃ 的激子能量大,

PVK 分子激子可以把能量传递给 Alq₃ 后复合发光,这样就体现 Alq₃ 的特征发光.另外载流子也可以在 Alq₃ 上直接复合发光.电致发光光谱如图 10 所示.

目前,对于高聚物的掺杂机理还不十分清楚.但是在掺杂时,高聚物与掺杂物质之间存在电荷转移和能量传递.现用电荷转移反应来表示化学掺杂:

$$P_x + xyA = (P^{+y}A^y)_x,$$

$$P_x + xyD = (P^{-y}D^y)_x,$$

其中 P 为高聚物的基本结构单元, P_x 为高聚物, A 为电子受体, D 为电子给体.虽然受体和给体分别接受或给出一个电子变为负离子 A^- 或正离子 D^+ ,但是高聚物中仅有 $y (\leq 0.1)$ 个电子发生电荷转移.伴随这种转移过程,在杂质附近, PVK 会发生局域形变,且 π 键的有效共轭长度会发生变化.这可以从分析其拉曼光谱的外形而推算出来^[7].当杂质进入链间时,杂质原子从邻近的格点俘获一个电子,使之成为 x^- .这样掺入的杂质一方面能够成为链间电子跳跃的媒介,促使链间载流子的转移,另一方面,由于链间杂质的存在,也会影响链上缺陷(如极化子)的结合能和延展范围^[8].以单链为例,其哈密顿量为

$$H = H_1 + H_2,$$

其中

$$\begin{aligned} H_1 = & - \sum_{ns} t_{n,n+1}^l (a_{n+1,s}^{l+} a_{n,s}^l + a_{n,s}^{l+} a_{n+1,s}^l) \\ & + \frac{U}{2} \sum_{nss'} a_{n,s}^{l+} a_{n,s}^l a_{n,s'}^{l+} a_{n,s'}^l \\ & + \frac{V}{2} \sum_{nss'} a_{n,s}^{l+} a_{n,s}^l a_{n+1,s'}^{l+} a_{n+1,s'}^l \\ & + \frac{1}{2} \sum_n K (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{1}{2} \sum_n M \dot{u}_n^2, \end{aligned}$$

$H_2 = \omega_i V_i (\langle n_{ij} \rangle + \langle n_{j'} \rangle + \langle n_{j-1} \rangle + \langle n_j \rangle)$, 式中 $a_{n,s}^{l+} a_{n+1,s}^l$ 为第 l 条链上第 n 个格点上自旋为 s 的产生(湮没)算符, $t_{n,n+1}^l$ 为第 l 条链上两个相邻格点间的单电子转移能量, K 为 σ 键的弹性系数, M 为聚合物单体的质量, \dot{u}_n 为 u_n 对时间的微分, U, V 为同一链上在格点上和格点间的库仑排斥, ω_i 为杂质质量分数, $\langle n_{ij} \rangle$ 为第 l 条链上第 j 个格点上平均电子密度.对于电子-声子耦合,按照文献[9],不是加进一项明显的电子-声子作用项,而是写成格点位移坐标 u_n 的函数,即

$$t_{n,n+1} = t_0 - \alpha (u_{n+1} - u_n),$$

t_0 为二聚体前点电子转移能量, α 为电子-声子耦合常数.

非对角耦合 V_{ij} 表示在第 l 条链上第 j 个格点附近由于杂质的存在而引起的附加势,为了区别于链内和链间的耦合,设 V_{ij} 为

$$V_{ij} = -\delta_{ij} V_1 \delta(j) - (1 - \delta_{ij}) V_2 \delta(j).$$

推导中应用周期性条件,使系统的总能量达到极小,即可得到对应某一静态位形的电子能谱、电子波函数和系统的总能量^[10].

本实验中将 Alq_3 和 PVK 以不同比例混合,则根据以上公式,掺杂的 Alq_3 浓度 ω_i 为变化参数,以此分析 Alq_3 和 PVK 之间的能量传递.在一定的电子-电子、电子-声子相互作用下,改变 Alq_3 的质量分数 ω_i ,如图 7 所示, Alq_3 与 PVK 的混合比例,即 Alq_3 的质量分数 ω_i 变化对于光谱强度的影响.光谱强度随掺杂质量分数先增强后减弱,并存在一个最佳的混合比例(1:7).经计算分析,光谱强度随质量分数的变化与电荷转移数随质量分数的变化之间存在对应关系.同时,在 PVK 和 Alq_3 之间再发生电荷转移时必然伴随着能量的变化,电荷转移一方面使得电子的能量降低,另一方面由于形成缺陷而使系统的弹性势能增加.很显然,如果前者的改变大于后者,就会发生电荷的自发转移^[11],图 11 给出系统能量的改变与电荷转移之间的关系.能量的变化定义为

$$\Delta E = E' - E,$$

E 为掺杂前系统总能量, E' 为掺杂后系统总能量.计算表明,掺杂前后系统总能量的改变与掺杂后转移的电荷数基本上同步,电荷转移数越大,总能量就减小越大,此时发光强度就越强,系统总能量的改变存在一最大值,如图 11 所示.与实验结果中存在一个最佳的混合比例(1:7)相符合.随 Alq_3 与 PVK 的混合比例的变化,系统的总能量发生变化,会使荧光光谱线发生红移或蓝移.比较图 9 与图 11,当 Alq_3 与

PVK 的质量比大于 1:7 时,随 Alq_3 含量的减小,系统总能量减小越大,光谱蓝移;当 Alq_3 与 PVK 的质量比小于 1:7 时,随 Alq_3 含量的减小,系统总能量减小越小,光谱红移.由此可见,单链模型扩展到包括杂质的哈密顿量模型较好地解释了实验结果.

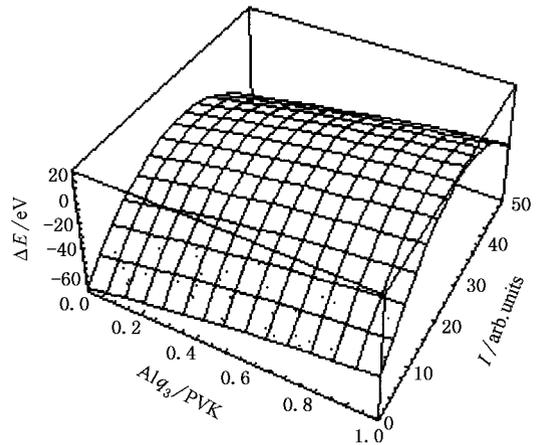


图 11 不同比例、能量的改变及发光强度(电荷转移)之间的关系

4. 结 论

通过改变旋涂溶液中 PVK 的含量,研究了小分子材料 Alq_3 分散在聚合物 PVK 中形成的混合薄膜的荧光光谱性质.发现当 Alq_3 含量很大时,混合薄膜只有 Alq_3 的特征发光;增大 PVK 的含量到一定程度时,在混合薄膜的光致发光中不但存在 Alq_3 的特征发光峰,还测量到很弱的 PVK 发射峰,说明能量有效地从 PVK 传递给 Alq_3 ,并且在一定比例时能量传递效率最高,它们之间有效的能量传递源于它们之间电荷的转移,由单链模型扩展到包括杂质的哈密顿量较好地解释了实验结果,而且在电致发光中能量传递过程同样存在.

- [1] Tang C W and Vanslyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
 [2] Burroughes J H, Bradley D D C and Brown A R 1990 *Nature* **347** 539
 [3] Kido J, Kohda M, Okuyama K and Nagai K 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 761
 [4] Chihaya A, Tetsuo T and Shogo S 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 531
 [5] Allegrini M, Arena A and Girlanda R 1999 *Mater. Res.* **14** 2640
 [6] Itano K, Ogawa H and Shirota Y 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 636

- [7] Peng J C 1988 *Sci. China A* **18** 1196 (in Chinese) 彭景翠 1988 中国科学 A **18** 1196
 [8] Peng J C 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 109 (in Chinese) 彭景翠 1991 物理学报 **40** 109
 [9] Peng J C 1989 *Phys. Rev. B* **39** 7620
 [10] Li H J, Peng J C and Xu X M 2002 *Acta Opt. Sin.* **22** 186
 [11] Wei J H, Xie S J and Mei L M 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1561 (in Chinese) 魏建华、解士杰、梅良模 2000 物理学报 **49** 1561

Luminescence properties and energy transfer in the mixed thin film of Alq_3 and PVK^{*}

Sun Shi-Ju Teng Feng[†] Xu Zheng Zhang Yan-Fen Hou Yan-Bing
(*Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China*)
(Received 28 October 2003; revised manuscript received 10 February 2004)

Abstract

In this paper, the properties of fluorescence were studied of the thin films with different component ratios of polyvinyl carbazole (PVK) and Alq_3 . The energy transfer between PVK and Alq_3 was studied through analysis of absorption spectra, excited spectra, emission spectra of the thin films. When the content of Alq_3 was high enough, the peak of Alq_3 was quite evident in the absorption spectra and excited spectra, at the same time the emission spectra was the characteristic emission band of Alq_3 . When the content of PVK was high enough, the peak value of PVK is much greater than that of Alq_3 . At this time the extraordinary strong characteristic emission band of Alq_3 and the feeble characteristic emission band of PVK was observed. It is proved that the energy can transfer from PVK to Alq_3 in a wide concentration range and it is most efficient at the concentration of 1:7. A model Hamiltonian based on single chain model including the dopant was put forward to simulate the experiment. This model can explain the experimental results very well.

Keywords: absorption spectra, excited spectra, emission spectra, energy transfer

PACC: 7855H

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2003CB314707), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 90301004), the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 2052015), and the Paper Foundation of Beijing Jiaotong University, China.

[†] Corresponding author. E-mail: fteng@cener.jtu.edu.cn