

三元共聚物饱和红色电致发光研究*

侯林涛¹⁾ 侯 琼¹⁾ 彭俊彪^{1)†} 曹 镛^{1)‡}

¹⁾ 华南理工大学高分子光电材料及器件研究所, 广州 510640

²⁾ 华南理工大学特种功能材料及其制备新技术教育部重点实验室, 广州 510640

(2005 年 3 月 1 日收到, 2005 年 4 月 19 日收到修改稿)

研究了高分子电致发光器件中阳极和阴极对三元共聚物饱和红色发光性能的影响. 结果表明, 在二元共聚基础上, 引入空穴载流子传输基团可以改善器件的发光效率, 对 PFO-5Cz-15DBT 三元共聚物, 在 6.5V 电压下, 外量子效率达到 1.49%, 亮度为 448cd/m², EL 光谱峰值位于 657nm, 色度坐标 $x = 0.69$, $y = 0.30$.

关键词: 阴极材料, 电致发光, 发光二极管, 聚芴

PACC: 7360R, 7855, 7860F

1. 引 言

用于高分子发光器件(PLED)的聚合物中, 聚芴在发光效率和调节色度方面具有非常优良的特性. 通过共聚、共混和化学改性的方法可以有效的调节发光颜色^[1-3]. 一般认为多元聚合物共聚体系的发光机理存在宽能带聚合物材料向窄能带分子的能量传递过程, 即在宽能带聚合物中形成激子向窄能带分子能量传递而得到窄能带的发光, 这样从能带的角度考虑可以在聚合物主链上再共聚空穴传输基团以便在发光层中提高少数载流子的注入和限制多数载流子, 解决器件中电子和空穴载流子平衡问题^[4,5]. Huang 等人报道了咔唑(Cz)与 2,1,3-苯并噻二唑(BTZ)等一系列体系的二元共聚物, 比一般单纯的均聚物器件效率提高了 2—3 个数量级^[6]; Zheng 等人报道了三苯胺(TPA)共聚 PPV 的二元共聚物(TPA-PPV), 不但解决了 PPV 的溶解性, 并且器件效率也从 0.05% 提高到 1.0%^[7]. 另一方面, 对吸收光谱同发射光谱有一定重叠的发光材料, 采用三元共聚结构可以避免或减少材料的再吸收, 减少光子能量损失.

为了提高发光高分子材料的空穴迁移率, 进一

步改善链内能量转移, 在红光二元共聚物(PFO-DBT)主链上, 本文通过 Suzuki 反应共聚具有空穴载流子传输特性的三苯胺(TPA)和咔唑(Cz)基团. 此外, 通过改变阳极和阴极材料, 提高载流子注入效率和实现载流子平衡, 提高发光器件效率.

2. 实 验

9,9-二辛基芴(PF)与三苯胺(TPA), 咔唑(Cz), 4,7-二噻吩-2,1,3-苯并噻二唑(DBT)分子结构式如图 1 所示. PF/TPA/DBT 投料比分别为 (PFO-1TPA-10DBT, 1:1:10) (PFO-5TPA-10DBT, 1:5:10) (PFO-1TPA-15DBT, 1:1:15), (PFO-5TPA-15DBT, 1:5:15); PF/Cz/DBT 投料比分别为 (PFO-1Cz-10DBT, 1:1:10), (PFO-5Cz-10DBT, 1:5:10) (PFO-1Cz-15DBT, 1:1:15) (PFO-5Cz-15DBT, 1:5:15). 选择共聚比例分别为 10% 和 15% 的 DBT 单元是根据二元共聚物(PFO-DBT)中这种比例具有较高的量子效率. 三元共聚物的具体的合成方法及其化学性质表征将另文发表.

器件结构采用 ITO/阳极修饰层/发光层/阴极, 其中阳极修饰层分别采用 PEDOT 和 PVK 两种材料, 通过旋涂方法成膜, 薄膜厚度约 50nm; 发光层是通过旋涂方法制备(厚度 70nm), 旋涂前发光材料配制

* 国家自然科学基金(批准号: 90201023) “ 973 ” 项目资助(批准号: 2002CB613405) 和教育部重点基金资助

† E-mail: psjbpeng@scut.edu.cn

成浓度在 10000—15000mg/L 的甲苯溶液 ; 阴极材料包括表面活性剂 LiCo436(5nm) (用旋涂方式制膜) Al(20nm) , Ca(3nm) Al(200nm) , Ba(3nm) Al

(200nm) , LiF(2nm) Al(200nm) , LiF(2nm) Ca(3nm) Al(200nm) , 均采用真空热蒸镀方式沉积 . 器件的有效发光面积为 15mm^2 .

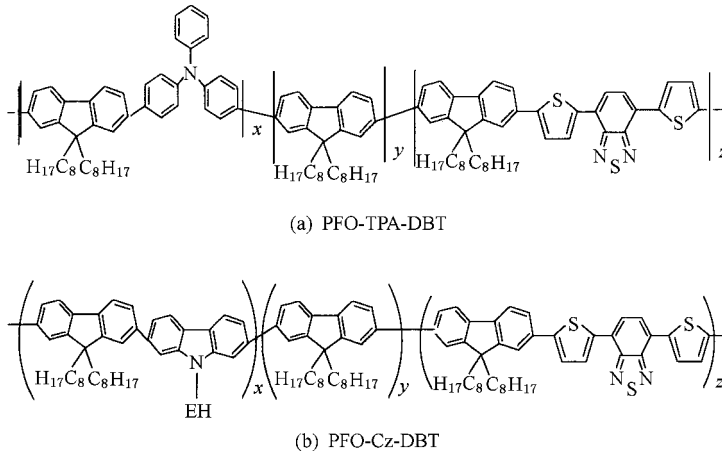


图 1 共聚物 PFO-TPA-DBT(a) 和 PFO-Cz-DBT(b) 的分子结构式

电致发光 (EL) 光谱是用 Oriol INTASPEC IV CCD 光谱仪测量 . 电流-电压 ($I-V$) 和亮度-电压 ($L-V$) 曲线是用 Keithley 263 和 Si 光电二极管来采集 . 器件制备和测量均在充满氮气保护的手套箱 (VAC) 内进行 . 薄膜厚度用 Alpha-step 500 表面轮廓仪测量 . 电致发光色坐标用 PR705 色度亮度计测定 .

3. 结果与讨论

首先研究阳极修饰层对器件发光性能的影响 . 阳极修饰层分别采用 PVK 和 PEDOT , 阴极为 Ba/Al . 图 2 表示电流密度与发光强度之间的关系 , 可以看出 , 对于相同的发光材料 , PVK 和 PEDOT 阳极修饰层基本不影响器件的电流效率 , 说明空穴注入差异对器件发光效率影响较小 , 进而说明这两种发光共聚物均具有较好的空穴传输性 , 与 PVK 和 PEDOT 接触界面的空穴注入效率均较高 .

下面采用 PEDOT 作为阳极修饰层研究阴极对器件性能的影响 . 阴极分别采用 Ca/Al , Ba/Al , LiF/Al , LiF/Ca/Al 和 LiCo436/Al 五种材料 ; 发光材料采用 PFO-1TPA-10DBT 和 PFO-5Cz-15DBT , 所有器件结构和性能列入表 1 . 从表 1 中可以看出 , 阴极对器件的性能影响很大 . 对含三苯胺 (TPA) 的 PFO-1TPA-10DBT , Ca 阴极效率最低 , Ba 阴极效率最高 ; 对含咔唑 (Cz) 的 PFO-5Cz-15DBT , LiCo436/Al 和 Ca 阴极效

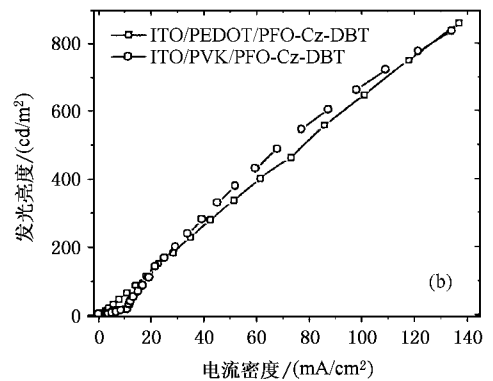
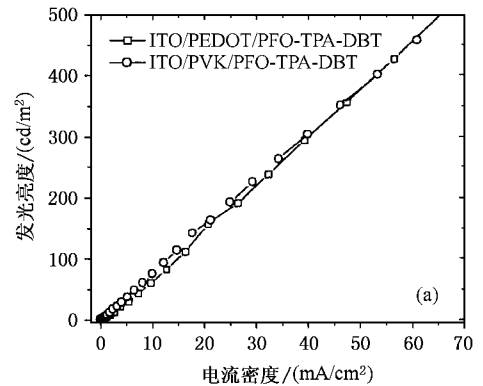


图 2 分别用阳极修饰层 PVK 和 PEDOT 制备器件的电流密度-光强曲线 , 发光共聚物为 (a) PFO-TPA-DBT 和 (b) PFO-Cz-DBT

率最低 . 我们认为这种差别是与金属阴极与发光层之间的界面状态有关 .

表 1 器件性能(ITO/PEDOT/Polymer/Cathode)

共聚物	阳极	阴极	电压/V	电流/mA	发光亮度/ $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$	量子效率/%
PFO-1TPA-10DBT	PEDOT	Ca	5.4	8.7	191	0.58
		Ba	8.4	2.7	137	1.34
		LiF	6.0	21.4	660	0.81
		LiCo436/Al	7.6	12.0	376	0.83
		LiF/Ca/Al	5.2	5.5	387	0.74
PFO-5Cz-15DBT	PEDOT	Ca	6.2	23.2	884	1.0
		Ba	4.2	2.5	139	1.44
		LiF	8.5	19.5	817	1.1
		LiCo436/Al	7.9	39.0	1451	0.98
		LiF/Ca/Al	6.7	35.4	3496	1.04

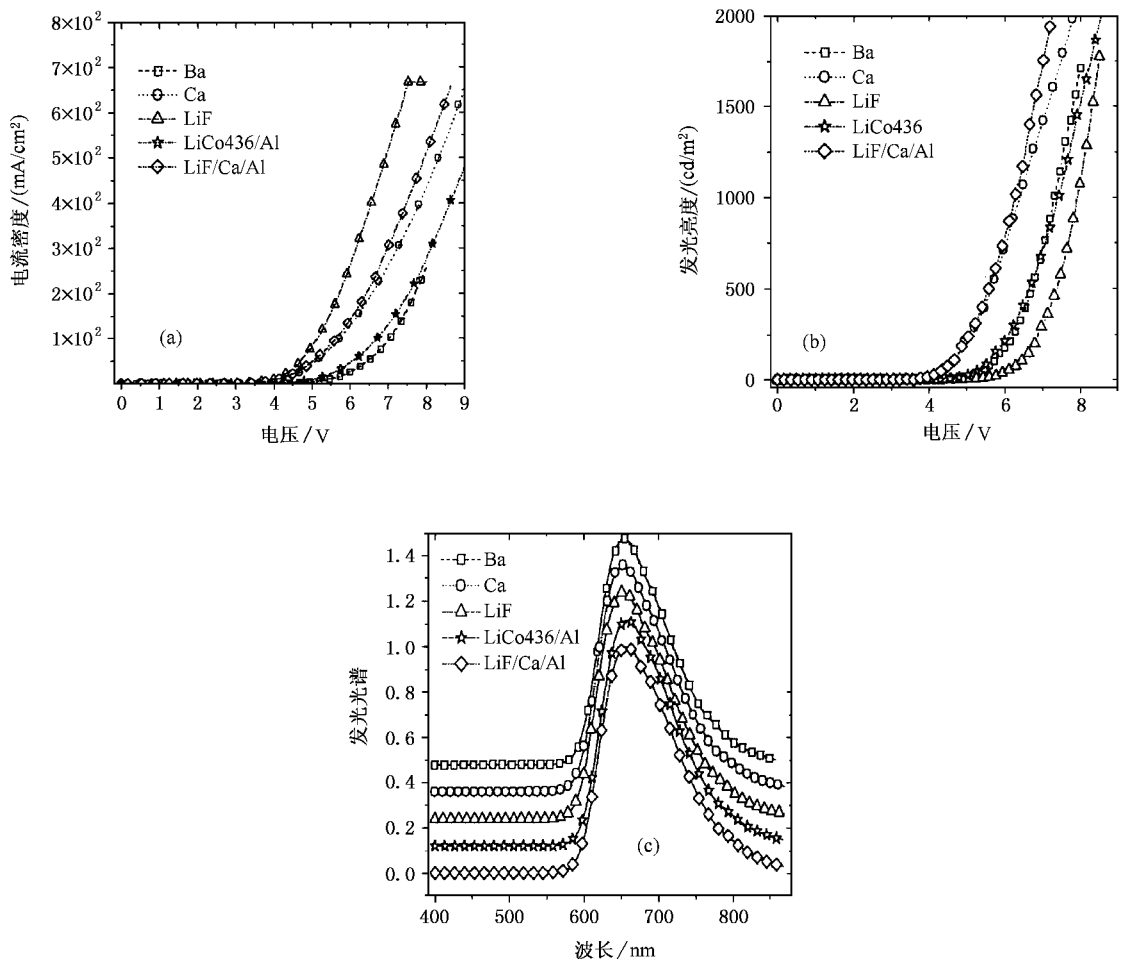


图 3 PFO-5Cz-15DBT 作为发光层,各种不同阴极器件的性能 (a) 电流密度-电压;(b)亮度-电压;(c)电致发光光谱

图 3 给出了不同阴极 PFO-5Cz-15DBT 发光器件的性能,器件结构为 ITO/PEDOT/PFO-5Cz-15DBT/Cathode. 图 3(a) 表示器件的电流密度-电压关系,可以看出,Ca,Ba,LiCo436/Al,LiF/Al,LiF/Ca/Al 阴极器

件的注入开启电压比较相近,比较而言 LiF 最低,这与阳极和阴极之间的功函数差有关,理想的情况是与聚合物接触的界面都为欧姆接触时,开启电压等于阳极、阴极之间的功函数之差;图 3(b)为器件的

亮度-电压曲线,从该图可以看到, LiF/Ca/Al, Ca 具有较低的工作电压,在 4.5V 就开始起亮,而 LiF 要到 5.5V 才开始,可见,虽然 LiF 电极具有较高的电流注入,但在发光层中多数载流子和少数载流子注入的并不平衡,因此工作电压较高.综合上面的讨论可以看出, LiF/Ca/Al 电极的匹配性最好.图 3(c) 是不同阴极器件的电致发光光谱,可以看到,各种阴极对器件光谱影响不大,峰值范围波动在 10nm 以内,这说明尽管器件阴极材料不同,光谱随器件阴极的改变不明显,载流子复合区基本都在发光层内,光谱具有很好的稳定性.

表 2 列出了两种器件结构的三元共聚物器件性能,器件的阴极都采用 Ba 阴极.从表 2 可以看到,对 10DBT 系列, PFO-1TPA-10DBT 效率达到 1.34%,而没有共聚三苯胺(TPA) PFO-10DBT 效率为 0.9%^[8],可见,共聚 TPA 空穴基团后,改变了发光层材料的空穴迁移率,促进激子在发光层中的形成和转移.对

共聚咔唑(Cz)的三元共聚物 PFO-1Cz-15DBT,效率为 1.71%,对 PFO-5Cz-15DBT,效率为 1.49%,较二元共聚物效率都有提高.

对 ITO/PEDOT/Polymer/Ba/Al 结构,图 4(a)给出了器件的电致发光光谱.三元红光器件发光光谱在加更高的电场下几乎没有变化,发光光谱对电压变化比较稳定,能量转移完全;另外,发光峰值在 646—660nm 这个范围内,在光谱仪上测量的色坐标位于 $x = 0.69, y = 0.30$,为饱和红光,而且对每种三元共聚物,EL 光谱会随着共聚的 TPA 或者 Cz 含量的增加而红移,说明三元共聚物不同程度的减少了 LUMO—HOMO 之间的能级差,引起光谱红移.图 4(b)给出了器件的电压-光强关系,从图所知,总体而言,共聚咔唑(Cz)的三元共聚物比共聚三苯胺(TPA)的三元共聚物有相对低的工作电压,同时,咔唑类有相对较高的量子效率,可见, PFO-Cz-DBT 系列比 PFO-TPA-DBT 系列总体效果要好一些.

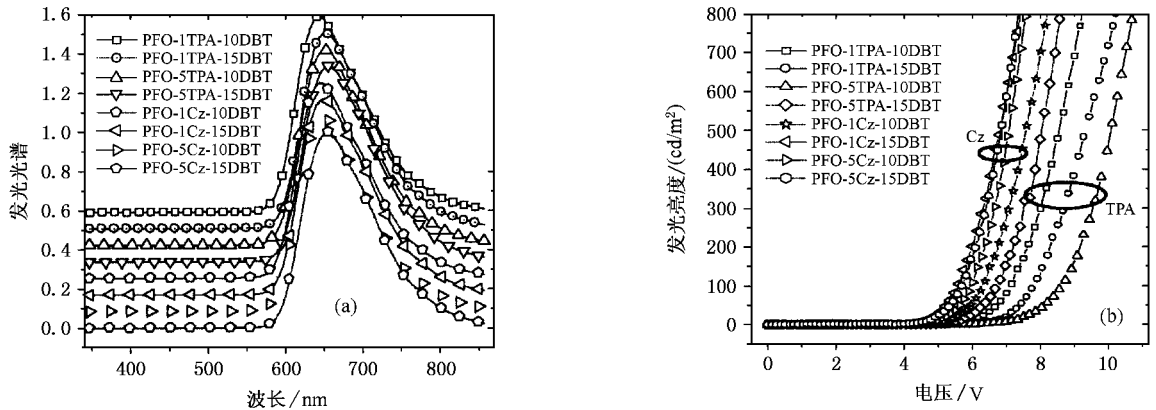


图 4 三元共聚物器件性能, (a)电致发光光谱; (b)亮度-电压

表 2 比较 ITO/PEDOT/Polymer/Ba/Al 和 ITO/PVK/Polymer/Ba/Al 器件性能

共聚物	阳极	阴极	电压/V	电流/mA	发光亮度/ $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$	量子效率/%
PFO-10DBT	PEDOT	Ba	7.7	5.0	167	0.90
PFO-1TPA-10DBT	PEDOT	Ba	8.4	2.7	137	1.34
PFO-15DBT	PEDOT	Ba	5.1	5.0	259	1.40
PFO-1Cz-15DBT	PVK	Ba	6.6	1.1	67	1.71
PFO-5Cz-15DBT	PEDOT	Ba	4.2	2.5	139	1.44
PFO-5Cz-15DBT	PVK	Ba	6.5	7.9	448	1.49

4. 结 论

对于各种不同阴极材料,发现阴极材料对整个器件系列影响较大,器件效率在很大程度上取决于

阴极电子的注入和传输. Ba 阴极器件的效率最好,但工作电压较高; LiF/Ca/Al 工作电压较低,但效率略低.另外,含咔唑的比含三苯胺的共聚物有更低的工作电压和较高的效率.器件电致发光光谱稳定,光谱随阴极材料的改变及器件所加电压变化不大.从

结果分析可以得到这样的启示,如果共聚对电子注入和传输有利的基团,将期待有更好的发光效果.对 PFO-5Cz-15DBT,外量子效率达到 1.49%,对 PFO-

1Cz-15DBT,外量子效率达到 1.71%,比二元共聚物器件性能都得到提高.

[1] Stephan O , Vial J C 1999 *Synth . Met .* **106** 115

[2] Hou Q , Xu Y S , Yang W *et al* 2002 *J. Mater. Chem.* **12** 2887

[3] Yang J , Wu H B , Hou Q *et al* 2003 *Chin. J. Luminescence* **24** 612

[4] Xu X M , Peng J C , Li H J *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2380 (in Chinese) [许雪梅、彭景翠、李宏建等 2002 物理学报 **51** 2380]

[5] Li C N , Xiao B W and Liu S Y 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 120

[6] Huang J , Niu Y H , Yang W *et al* 2002 *Macromolecules* **35** 6080

[7] Zheng M , Bai F L *et al* 1999 *Synth. Met.* **102** 1275

[8] Hou Q , Xu Y S , Yang W *et al* 2003 *Synth. Met.* **135** 179

Performance of polymer light-emitting diodes with saturated red-emitting poly(fluorine-co-4 ,7-dithien- 2-yl-2 ,1 ,3-benzothiadiazole-carbazole or triphenylamine)*

Hou Lin-Tao¹⁾ Hou Qiong¹⁾ Peng Jun-Biao^{1,2)†} Cao Yong^{1,2)}

¹⁾ Institute of Polymer Optoelectronic Material and Devices ,South China University of Technology ,Guangzhou 510640 ,China)

²⁾ Key Laboratory of Specially Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology , South China University of Technology , Guangzhou 510640 ,China)

(Received 1 March 2005 ; revised manuscript received 19 April 2005)

Abstract

Since electron or hole injection is a limiting factor for most electroluminescent polymers , a matching of the work function of cathodes and anodes and the LUMO \ HOMO energy level of polymers is one of the important factors for high performance polymer light emitting devices. In this paper , we report the effect of the cathodes on the performance of the device based on saturated red emitter , three-component copolymer poly (fluorine-co-4 ,7-dithien-2-yl-2 ,1 ,3-benzothiadiazole-carbazole or triphenylamine) copolymers. By thermal deposition in combination with spin-coating of electron injection layer , we investigated the influence of various cathode materials with different ionization potentials in order to optimize the balance of the electron and hole injection. The external quantum efficiency reached 1.49% with luminance 466cd/m² ,the EL spectrum peak is located at 657nm with the color coordinate : $x = 0.69$, $y = 0.30$ for PFO-5Cz-15DBT.

Keywords : cathode materials , electroluminescence , organic light-emitting diodes , polyfluorene copolymers

PACC : 7360R , 7855 , 7860F

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 90201023) , the National " 973 " Project of China (No. 2002CB613405) and Research Fund of National Ministry of Education.

† E-mail : psjbpeng@scut.edu.cn