

PVK:DBVP 掺杂体系的能量转移及发光性质的研究

张 鹏¹⁾²⁾ 周印华¹⁾ 刘秀芬²⁾ 田文晶^{1)†} 李 敏²⁾ 张 国²⁾

1) 吉林大学 超分子结构与材料教育部重点实验室, 长春 130012)

2) 吉林大学 材料科学与工程学院, 长春 130012)

(2006 年 3 月 29 日收到, 2006 年 4 月 7 日收到修改稿)

研究了不同比例的 PVK 与齐聚 PPV 衍生物 DBVP 掺杂体系的能量转移和发光特性. 通过对 PVK:DBVP 及 PVK:DBVP 掺杂体系的 UV-vis, PL 和 PLE 光谱的研究, 分析了 PVK 与 DBVP 之间的能量转移过程. 利用 PVK 在体系中类似于溶剂的分散作用, 制备了结构为 ITO/PEDOT/PVK:DBVP/LiF/Al 的电致发光器件, 研究了掺杂体系的电致发光性能. 结果表明, 在掺杂体系的光致发光和电致发光中, PVK 的发射被有效地抑制, PVK 与 DBVP 之间发生了非常有效的能量转移, 通过调节 PVK 与 DBVP 的比例, 可以获得蓝色和绿色发光, 同时可以改善器件的发光性能, 当 PVK 与 DBVP 的重量比为 1:2 时, 器件的绿色发光效率达到 1.06cd/A, 此时发光亮度为 52cd/m².

关键词: PVK:DBVP 掺杂体系, 光致发光, 能量转移, 电致发光

PACC: 7280L

1. 引 言

聚苯撑乙烯(Poly(p-phenylenevinylene, PPV)及其衍生物以其在电致发光器件方面巨大潜在的应用前景, 引起了人们的极大兴趣^[1-3]. 对 PPV 衍生物共轭长度的控制或将功能化侧链引入到 PPV 衍生物中, 能够极大地改善材料的光学性能, 例如, 烷氧基取代的 PPV (Poly(1-methoxy-4-(2-ethylhexyloxy)-p-phenylene vinylene), MEH-PPV)^[2,3], 苯基取代的 PPV (Poly(2,3-diphenyl-phenylenevinylene), DP-PPV)^[4,5], 以及氰基取代的 PPV (Poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-(1-cyanovinylene)phenylene) CN-PPV)^[6], 就是通过将功能基团引入 PPV 主链来改善材料的溶解性, 调节其发光颜色, 提高其发光效率. 此外, 通过引入三环癸烷(tricyclodecane, TCD)得到了三环癸烷取代的 PPV, 即 poly(2-methoxy-5-tricyclodecanemethyleneoxy-1,4-phenylenevinylene) (MTCD-PPV) 和 poly(bis-2,5-tricyclodecane methyleneoxy-1,4-phenylenevinylene) (BTCD-PPV), 由于 TCD 的引入, 改善了材料的溶解性和热稳定性, 同时, 控制了分子的聚集, 减少了由于分子聚集引起的荧光淬灭, 其发光效率与 MEH-PPV 相比提高了近 10^[7]. 近几年来,

齐聚 PPV 衍生物(Oligomeric Phenylene vinylene, OPV)由于具有可调控的电子结构和明确的化学结构, 作为活性材料被广泛地应用在电致发光器件的研究中^[8,9]. OPV 最大的优点是具有较高的发光效率, 如二苯乙烯基苯(Distyryl benzene, DSB)和它的衍生物^[10]显示了高效率的蓝色发光, 其在溶液中的光致发光效率高达 90%, 但在固态下, 由于分子聚集, 发光被严重淬灭. 最近, 马於光等人^[11-13]报道了一系列齐聚 PPV 的蓝色发光材料, 如二苯基取代的 DSB(2,5-diphengyl-distyrylbenzene) (trans-DPDSB)^[11], DSB 衍生物的二聚体 2,5,2',5'-tetra(4'-biphenylenevinyl) biphenyl (TSB) 和 2,5,2',5'-tetra(4'-biphenylenevinyl) biphenyl (TBVB)^[12]以及三聚体 2,5,2',5',2'',5''-hexastyryl-(1,1',4',1'')terphenyl (HSTP)^[13], 在固态状态下都显示高效的蓝色发光. 除了利用化学方法来改善材料在固态的发光外, 用物理掺杂的方法, 抑制材料在固态下的荧光淬灭, 并且利用材料间有效的能量转移, 也可以达到提高材料发光效率的目的^[14]. 同时, 通过调节掺杂比例, 可以控制材料在固态下的聚集程度, 从而调控掺杂体系的发光颜色.

本文合成了 DSB 衍生物(2,5-dodecyloxy-1,4-(biphenylenevinyl)phenyl) (DBVP), 它在溶液中显示高效率的蓝色发光, 而在固态膜中显示绿色发光. 由

* 国家自然科学基金(批准号 20474023)资助的课题. 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号 2002CB613401)资助的课题. 长江学者和创新团队发展计划(批准号 JRT0422)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wjtian@mail.jlu.edu.cn

于 DBVP 的吸收谱和 PVK 的发射谱几乎完全重叠, 这为它们之间发生有效的 Förster 能量转移提供了前提条件, 所以将 DBVP 掺杂到 PVK 当中, 制备了电致发光器件, 一方面通过 PVK 到 DBVP 的能量转移提高电致发光器件的发光效率, 另一方面, 由于 DBVP 掺杂到 PVK 中, PVK 起到类似于溶剂的作用, 减少了 DBVP 的聚集, 进而减少了由于 DBVP 分子聚集引起的荧光淬灭. 同时, 通过调节 PVK 与 DBVP 的比例, 可以控制 DBVP 在 PVK 中的聚集程度, 从而调控掺杂体系的电致发光颜色. 对 PVK, DBVP 和 PVK:DBVP 掺杂体系的紫外-可见 (UV-vis) 吸收谱、荧光 (Photoluminescence, PL) 光谱、激发 (Photoluminescence Excitation, PLE) 光谱以及 PVK:DBVP 掺杂体系电致发光器件性能的分析表明, PVK 与 DBVP 之间发生了有效的能量转移; 通过改变 PVK 与 DBVP 的掺杂比例, 可以调节器件的发光颜色及发光效率.

2. 实验部分

2.1. 材 料

DBVP 采用典型的 Witting 合成方法^[15] 合成. PVK, LiF 购买于 Aldrich 公司, PEDOT P VP 4083 购买于 Bayer 公司.

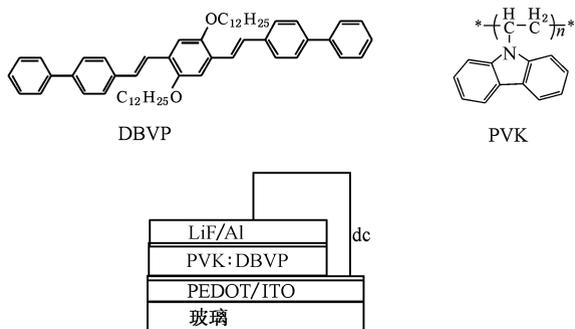


图 1 DBVP 和 PVK 的化学结构式以及掺杂电致发光器件的结构

2.2. 表征方法

UV-vis 谱用 Shimadzu UV-3100 光谱仪测定. PL 谱和 PLE 由 PR-5301PC 仪器记录. 器件的亮度和电致发光谱 (Electroluminescence, EL) 用 PR-650 光谱仪测定. 亮度-电压特性由 Keithley 2400 数字源表和 PR-650 光谱仪记录. 所有测试均在室温, 大气条件

下完成.

2.3. 器件制备

制备了结构为 ITO/PEDOT/PVK:DBVP(w/w)/LiF/Al 的电致发光器件. 首先, 将电极修饰层 PEDOT 旋涂于清洗干净的 ITO 导电玻璃上, 在 120℃ 下加热 10min 干燥, 然后, 将 DBVP 以不同比例掺杂在浓度为 5mg/ml 的 PVK 的氯仿溶液中并旋涂在 PEDOT 层上, 形成厚度约为 80—100nm 膜, 作为发光层, 再通过真空沉积方法蒸镀 LiF/Al 复合电极. 图 1 为所用材料的化学结构式及器件结构.

3. 结果与讨论

图 2 为 DBVP 在二氯甲烷溶液和固体薄膜的 UV-vis 谱及 PL 谱. 从图中可以看出, DBVP 在溶液中最大吸收峰为 397nm, 而在固体膜中, 吸收谱发生了明显的红移, 这归结于共轭分子的 π - π 相互作用而导致的聚集效应^[12]. 在二氯甲烷溶液中, DBVP 的 PL 谱在 465nm 处出现一个主峰以及 485nm 处一个肩峰, 而 DBVP 的固体薄膜 PL 谱显示发光峰位于 510nm, 肩峰位于 484nm. 这是由于在固体状态下, DBVP 分子在基态以二聚体存在, 而在激发态会形成激基复合物而发光^[16].

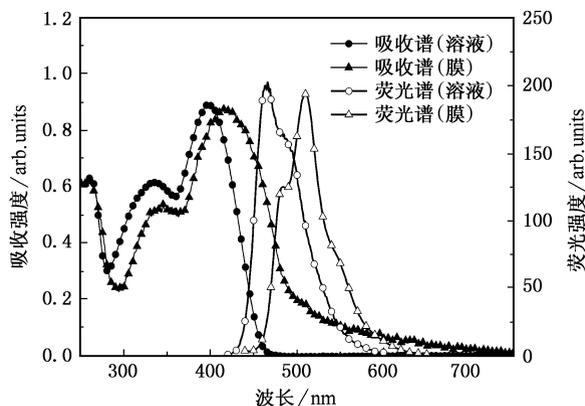


图 2 DBVP 在二氯甲烷溶液中和膜的紫外可见吸收谱和荧光光谱

图 3 为 DBVP 固态薄膜的 UV-vis 谱, PVK 固态薄膜的 PL 谱, 插图为 DBVP, PVK, PVK:DBVP(10:1) 薄膜的 PLE 谱. 如图 3 所示, DBVP 的 UV-vis 谱和 PVK 的 PL 谱几乎完全重合, 这为 PVK 与 DBVP 之间发生有效的能量转移提供了前提条件. 根据 Förster 共振能量理论, UV-vis 光谱与 PL 谱重叠越大, 两分

子之间能量转移效率越高. DBVP, PVK, PVK:DBVP 的 PLE 谱(插图)可以对 PVK 与 DBVP 之间的能量转移进一步解释. 对于掺杂体系,我们选取 PVK:DBVP 重量比为 10:1 的掺杂膜进行研究. DBVP 与 PVK:DBVP 的 PLE 谱的监测波长相同,为 DBVP 和 PVK:DBVP 掺杂膜的发射峰值波长 510nm,而 PVK 的 PLE 谱的监测波长为 PVK 膜的发射峰值波长 400nm. 从 PVK:DBVP 掺杂膜的 PLE 谱中可以看出,除了在 420nm 处的激发峰(对应 DBVP 的激发峰)之外,在 296nm 和 344nm 处(对应 PVK 的激发峰)也有很强的激发峰,这表明 PVK 对 510nm 的发光有较大的贡献. 而从 PVK:DBVP 掺杂膜的 PL 谱(图 4)中可以看出,当两者重量比为 10:1 时,只有 DBVP 的发光, PVK 的发射完全被淬灭了. 这表明, PVK 的激发态能量几乎完全转移给了 DBVP,因而 PVK:DBVP 掺杂体系固态膜的 PL 谱中仅有 DBVP 的发光.

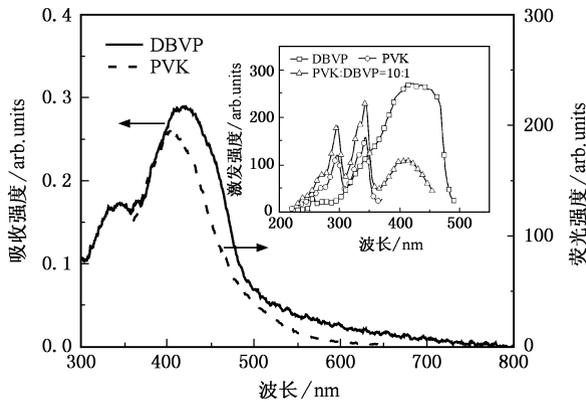


图 3 DBVP 薄膜的 UV-vis 谱, PVK 薄膜的 PL 谱 插图是 DBVP, PVK, PVK:DBVP(10:1)膜的 PLE 谱

图 4 为不同比例 PVK:DBVP 掺杂膜的 PL 谱. 激发波长为 PVK 的最大吸收 345nm, 但 PL 谱中并没有观测到 PVK 的发射(400nm), 只有 DBVP 的发射峰, 这进一步表明从 PVK 到 DBVP 发生了有效的能量转移. 另一方面, 我们发现, 随着 DBVP 在 PVK:DBVP 掺杂体系中含量的增加, 发光也由蓝色逐渐变成绿色. 这是因为 DBVP 含量较低时, 掺杂体系以 DBVP 单个分子发光体发光为主, 当 DBVP 的含量增加到一定程度, 体系以 DBVP 的激基复合物发光为主, 发光呈绿色, 所以随着 DBVP 含量的增加, 掺杂体系的发光逐渐红移^[17].

为了进一步研究 DBVP 的发光性能, 我们制备了结构为 ITO/PEDOT/PVK:DBVP(w/w)/LiF/Al 的电致发光器件. 图 5 给出了不同掺杂比例 DBVP 的器

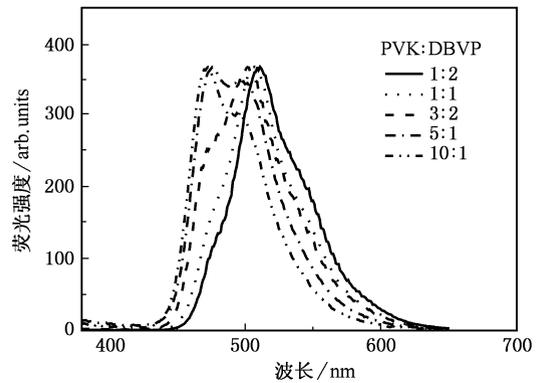


图 4 PVK:DBVP(w/w)不同重量比的薄膜 PL 谱 激发波长是 345 nm

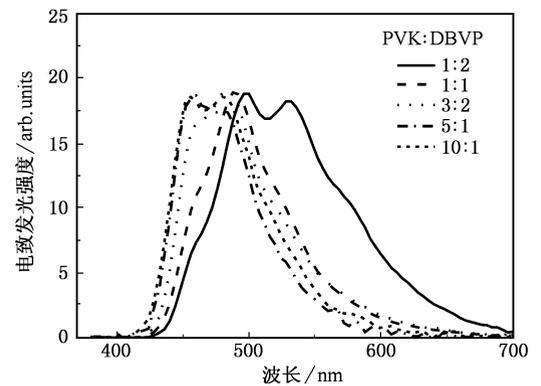


图 5 器件 ITO/PEDOT/PVK:DBVP(w/w)/LiF/Al 归一化的 EL 谱

件的 EL 谱. 从图中可以看出, EL 谱随 DBVP 含量的变化而变化. 当 PVK 和 DBVP 的重量比为 10:1 时, 器件显示蓝色发光, 峰值为 456nm 和 480nm. 当 PVK 和 DBVP 重量比为 1:2 时, EL 谱两个发光峰分别位于 498nm 和 532nm 处, 显示为绿光发射. 随 DBVP 含量的增加, 器件的发光从蓝光区的单个分子发光体发光, 转移到绿光区的激基复合物发光. 在 DBVP 含量较低时, DBVP 激发态分子和其他基态分子相互作用形成激基缔合物的几率较小, 单个分子发光体是发光的主体; 随着 DBVP 掺杂比例的增加, DBVP 激发态分子和其他基态分子相互作用的机会增加, 形成激基复合物的几率也增加, 从而导致主要发光从单体激子发光, 转移到激基复合物发光. 这一现象与光致发光结果一致. 因此通过选择合适比例的 DBVP 掺杂到 PVK 当中, 能够得到从蓝光及绿光的发光器件.

不同掺杂比例的 PVK:DBVP 器件的亮度-电压及效率-电流特性如图 6、图 7 所示. 可以看出, 随

DBVP 掺杂含量增加,发光效率也逐渐增加.当掺杂重量比为 1:2 时,发光效率最好,达到了 $1.06\text{cd}/\text{A}$,此时发光亮度为 $52\text{cd}/\text{m}^2$.这与载流子的注入效率,激子复合效率有关.PVK 的 HOMO,LUMO 能级分别是 -5.78eV 和 -2.32eV ,而 DBVP 的 HOMO,LUMO 能级分别是 -5.65eV 和 -2.67eV .当 DBVP 含量较低时,固体薄膜成分以 PVK 为主,空穴和电子分别从 PVK 的 HOMO,LUMO 注入,因为 PVK 的 HOMO,LUMO 与电极的功函数相差较大,导致了载流子注入效率低,所以在低掺杂比例时,器件发光效率低.相反,固体薄膜中 DBVP 的含量较高时,因为 DBVP 的 HOMO,LUMO 与电极的功函数相差较小,有利于空穴和电子直接注入到 DBVP 的 HOMO,LUMO 能

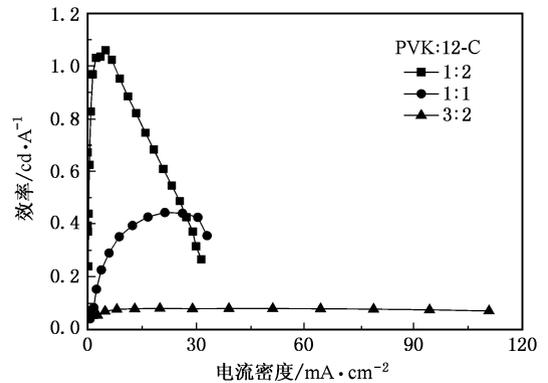


图 7 电致发光器件 ITO/PEDOT/PVK:DBVP(w/w)/LiF/Al 的亮度效率-电流密度特性

级,提高了激子的复合几率,因而在 DBVP 含量较高时,器件的发光效率较高.

4. 结 论

研究了 PVK 和 DBVP 之间存在有效的能量传递及 PVK/DBVP 掺杂体系的发光特性.以不同掺杂比例制备了发光器件 ITO/PEDOT/PVK:DBVP(w/w)/LiF/Al,通过调节 DBVP 的含量,可以得到从蓝光发射到绿光发射的电致发光器件,并改善了器件的发光性能.结果表明,物理掺杂也是调节器件发光颜色及发光效率的有效方法.

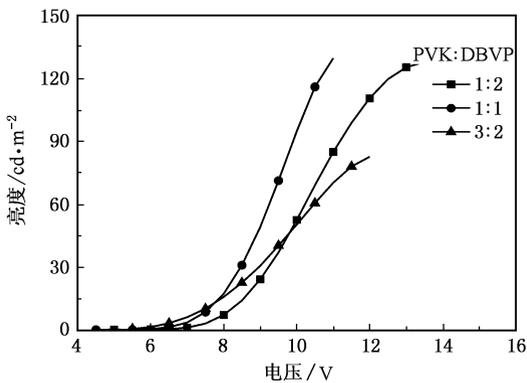


图 6 电致发光器件 ITO/PEDOT/PVK:DBVP(w/w)/LiF/Al 的亮度-电压特性

- [1] Burroughes J H, Bradley D D C, Brow A R 1990 *Nature*. **347** 539
- [2] Braun D, Heeger A J 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 1982
- [3] Shi Y, Liu J, Yang Y 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 4254
- [4] Wan W C, Antoniadis H, Choong V E, Razafitrimo H, Gao Y, Feld W A, Hsieh B R 1997 *Macromolecules* **30** 6567
- [5] Hsieh B R, Wan W C, Yu Y, Gao Y, Goodwin T E, Gonzalez S A, Feld W A 1998 *Macromolecules* **31** 631
- [6] Chen S A, Chang E C 1998 *Macromolecules* **31** 4899
- [7] Lopez L C, Strohriegel P 2002 *Macromol. Chem. Phys.* **203** 1926
- [8] Wilson J N, Bunz U H F 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 4124
- [9] Oelkrug D, Tompert A, Gierschner J, Egelhaaf H J, Hanack M, Hohloch M, Steinhuber E 1998 *J. Phys. Chem. B*. **102** 1902
- [10] Ruiz P M, Behnisch B, Schweikart K H, Hanack M, Lier H L, Oelkrug D 2000 *Chem. Eur. J.* **6** 1294
- [11] Xie Z Q, Yang B, Li F, Cheng G, Liu L, Yang G, Xu H, Ye L, Hanif M, Liu S, Ma D, Ma Y 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 14152
- [12] He F, Cheng G, Zhang H Q, Zheng Y, Xie Z, Yang B, Ma Y, Liu S, Shen J 2003 *Chem. Commun.* **3** 2206
- [13] He F, Xu H, Yang B, Duan Y, Tian L, Huang K, Ma Y, Liu S, Feng S, Shen J 2005 *Adv. Mater.* **17** 2710
- [14] Wei F X, Chao J, Zhang X B, Liu X, Jiang X Y, Zhang Z L, Zhu W Q, Xu S H 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 2008 (in Chinese)[委福祥、曹进、张晓波、刘向、蒋雪茵、张志林、朱文清、许少鸿 2006 物理学报 **55** 2008]
- [15] Meerholz K, Heinze J 1989 *J. Am. Chem. Soc.* **111** 2325
- [16] Wurthner F, Thalacker F C, Dieke S, Tschierske C 2001 *Chem. Eur. J.* **7** 2245
- [17] Klamer G, Davey M H, Chen W D, Scott J C, Miller R D 1998 *Adv. Mater.* **10** 993

Study on the energy transfer and luminescent properties in PVK:DBVP blend system

Zhang Peng^{1,2)} Zhou Yin-Hua¹⁾ Liu Xiu-Fen²⁾ Tian Wen-Jing^{1)†} Li Min²⁾ Zhang Guo²⁾

¹⁾ *Key Laboratory for Supramolecular Structure and Materials of Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130012, China*

²⁾ *Department of Materials Science, Jilin University, Changchun 130012, China*

(Received 29 March 2006; revised manuscript received 7 April 2006)

Abstract

The energy transfer and the luminescence properties of polyvinyl-carbazole (PVK) and oligomeric phenylenevinylene derivative (2,5-dodecyloxy-1,4-(biphenyl-enevinyl)phenyl) (DBVP) blend system were studied. The energy transfer between PVK and DBVP was investigated by the UV-vis absorption spectra, photoluminescent excitation (PLE) spectra and photoluminescent (PL) spectra of PVK/DBVP blend system. The electroluminescence (EL) properties of the blend system were investigated by characterization with the device ITO/PEDOT/PVK:DBVP (w/w)/LiF/Al. The PL and EL spectra of PVK in the PVK/DBVP system were effectively quenched, which means the effective energy transfer between PVK and DBVP. Because PVK matrix acted as solid solvent, the emission performance of the blend system could be adjusted and improved by changing the ratio of PVK and DBVP. The luminescence efficiency is up to 1.06 cd/A at 52 cd/m², when the weight ratio of PVK:DBVP was 1:2 and the bright blue and green light emission were obtained when the ratio of PVK:DBVP was changed from 20:2 to 1:2.

Keywords: PVK/DBVP blend system, photoluminescence, energy transfer, electroluminescence

PACC: 7280L

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.20474023), by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No.2002CB613401) and by Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University (Grant IRT0422)

† Corresponding author. E-mail: wjtian@mail.jlu.edu.cn