

高效饱和红光聚电解质的发光及电子注入特性研究^{*}

侯林涛¹⁾²⁾ 黄 飞¹⁾ 彭俊彪¹⁾ 曹 镛^{1)†}

1) 华南理工大学高分子光电材料与器件研究所, 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)

2) 暨南大学物理系, 广州 510632)

(2006 年 12 月 21 日收到, 2007 年 2 月 2 日收到修改稿)

以新型的环境友好的水/醇溶性胺基化或者季铵盐化的芴和含硫窄带隙共聚物 4,7-二噻吩-2-基-2,1,3-苯并噻二唑的共轭聚电解质为发光层, 以高功函数金为电极, 制备了一系列高效饱和红色单层发光二极管. 对 PFN-DBT10, 在 38.7 mA/cm^2 下外量子效率达到 0.42%, 色坐标位于(0.67, 0.33). 这类聚电解质解决了发光器件层间的互溶问题, 以它和高功函数金组成双层复合阴极, 制成了高效三基色双层发光二极管. 通过单层和双层器件结构系统地研究了这类新型聚电解质的发光特性和电子注入特性, 器件效率的提高与这类聚电解质和高功函数金电极界面相互作用有关.

关键词: 聚电解质, 发光二极管, 电子注入

PACC: 7860F, 7855K, 7360R

1. 引 言

近年来, 由于在平板显示领域的潜在应用, 有机/聚合物发光二极管得到了广泛的研究^[1,2]. 在目前研究较多的聚合物电致发光材料中, 聚芴及其衍生物由于其优良的光电性能和成膜加工备受瞩目^[3]. 但相对于传统的“中性”聚芴的研究, 对聚芴电解质的研究十分少. Liu^[4]以及 Bazan 等人^[5]先后报道一类季铵盐基团阳离子聚芴的合成, 对其电致发光性能并无报道, 他们的研究主要集中在共轭聚电解质生物传感器方面. 由于聚芴电解质胺基和季铵盐离子基团的引入, 使这类聚合物有区别于一般聚合物的特性: 可以通过自组装成膜来制作多层高分子光电器件, 能够用水或者醇作为溶剂, 有望实现“环境友好”的发光聚合物, 而且可以提高高功函数金属电极的电子注入, 因而成为目前研究的热点.

聚合物/电极控制对聚合物发光二极管的性能有着十分重要的作用. 为了改善电子注入, 一般阴极主要采用低功函数金属, 如钡(Ba)、钙(Ca)、铯(Cs)等, 但这些活泼金属性质很不稳定, 容易在大气环境中被氧化, 会大幅度降低器件性能. 为了解决

这个问题, Hung 小组^[6]报道了采用碱或者碱土金属氟化物, 如 LiF, CsF 等, 替代低功函数金属作为阴极来提高电子注入; Cao^[7]小组报道了采用表面活性剂来提高电子注入; Yoshino 小组^[8]报道了利用 Al_2O_3 绝缘材料提高电子注入. 此外, 也有报道采用聚乙二醇 PEG^[9], Cs_2CO_3 ^[10], MgO ^[11]等来提高器件电子注入, 均取得了比较好的器件性能. 通过研究, 我们发现聚电解质所带的胺基或者季铵盐基团, 使聚合物有很好的电子注入特性, 所有聚合物均在高功函数金(Au)电极中有着较好的发光效率. 本文通过单层和双层复合阴极器件结构对 4,7-二噻吩-2-基-2,1,3-苯并噻二唑(DBT)的聚芴电解质的发光特性和电子注入特性进行系统研究, 结果表明所有聚合物均在高功函数金属电极中有较好的发光效率, 而且可以大大改善传统发光聚合物在高功函数金属电极器件中的发光性能.

2. 实 验

本文所研究的两类聚电解质发光材料是 9,9-二辛基芴-9,9 双(N,N-二甲基胺丙基)芴(PFN)与 4,7-

^{*} 国家自然科学基金(批准号:50573024), 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号:2002CB613405), 教育部重点基金(批准号:104208)和暨南大学博士启动基金(批准号:51207037)资助的课题.

[†] E-mail: poycao@scut.edu.cn

二噻吩-2-基-2,1,3-苯并噻二唑(DBT)通过 Suzuki 耦合反应得到共聚物 PFN-DBT, 以及 9,9-二辛基苝-9,9(双(3-(N,N-二甲基)-N-乙基铵)丙基苝)二溴(PFNBr)与 DBT 通过 Suzuki 耦合反应得到共聚物 PFNBr-DBT, 相应的化学结构如图 1 所示^[12], 单体的投料比率分别用 m, n 表示. 我们得到的这两类聚电解质最大共聚比例是 15%, 根据投料比不同分别标记如下: PFN 与 DBT 的量的比分别为 99.5:0.5, 99:1, 95:5, 90:10, 85:15, 相应的共聚物记作 PFN-DBT05, PFN-DBT1, PFN-DBT5, PFN-DBT10, PFN-DBT15; PFNBr 与 DBT 的量的比分别为 99.5:0.5, 99:1, 95:5, 90:10, 85:15, 相应的共聚物记作 PFNBr-DBT05, PFNBr-DBT1, PFNBr-DBT5, PFNBr-DBT10, PFNBr-DBT15. 中性聚电解质 PFN-DBT 用甲苯溶解, 当用作电子注入层时用乙醇稀释并加入少量乙酸; 季铵盐化后的电解质 PFNBr-DBT 直接用乙醇极性

溶剂溶解. 绿光 P-PPV 由实验室合成, 用甲苯非极性溶剂溶解. 本文单层器件结构采用 ITO/PVK/Polymer/Au, 双层器件结构采用 ITO/PEDOT/P-PPV/ Electron injection layer(EIL)/Au. PEDOT, PVK 层厚度各为 40 nm, 发光层厚度为 80 nm, 电子注入层(< 10 nm)用吸收-厚度曲线估算. 金属电极均通过真空热蒸发方法制备, 并在相同条件下蒸镀对比器件. 发光二极管的有效发光面积为 0.15 cm^2 , 伏安特性由半导体电流电压源(Keithley 236)测试, 光强(cd/m^2)和亮度效率(cd/A)用硅-光电二极管测得, 并用 PR-705 光度计较准, 外量子效率(QE)用积分球校准, 器件电致发光光谱在 Instratec IV 型 CCD 光栅光谱仪上测定, 薄膜厚度用 Alpha-step 500 表面测厚仪测量, 电致发光色坐标用 PR705 色度亮度测定, 光伏特性在 100 mW/cm^2 (AM1.5G) 下测量, 器件测试中的递进扫描偏压与信号采集由计算机控制的.

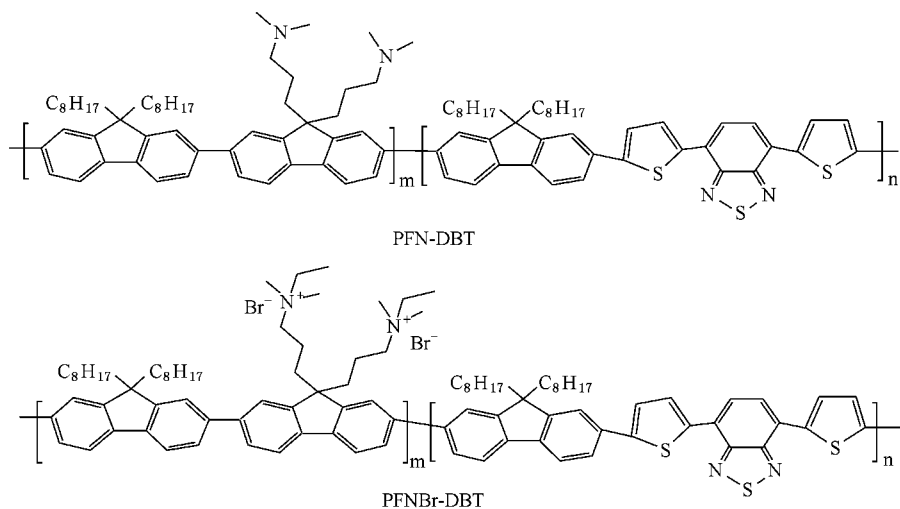


图 1 共聚物 PFN-DBT 和 PFNBr-DBT 的化学结构式

3. 结果与讨论

由于胺基和季铵盐基团的影响, 器件在单层金电极器件中的效率较高. 而且由于引入的 DBT 单元在聚合物链上充当激子的“陷阱”, 激子的复合区域主要限制在 DBT 单元, 限制了聚合物中“excimer”的形成, 提高了激子复合效率, 从而使器件性能大幅度提高. 表 1 中列出了所有不同 DBT 含量的聚合物在结构为 ITO/PVK/polymer/Au 的器件中的器件性能. 可以发现, 随着 DBT 含量的增加, 聚合物的 EL 发射光谱逐渐红移, 成功的抑制了聚苝发光中的拖尾现

象, 均向 DBT 红光单元转移(如图 2). 对 PFN-DBT10, 在 38.7 mA/cm^2 下外量子效率达到 0.42%, 色坐标(CIE)位于(0.67, 0.33). 而且季铵盐化聚合物的发射要红于其相应的中性前驱聚合物, 其原因可能是由于季铵盐基团间的斥力作用使其链间的相互作用大大增强, 造成其荧光光谱的红移. 另外金电极器件电致发光光谱与铝金属电极电致发光光谱相比几乎没有变化, 说明激子复合区域仍在发光层内. 同时表 1 还列出了相应发光器件的色坐标, 可以发现当 DBT 单元含量大于 5% 时, 所有聚合物的发光颜色都在饱和红光的范围之内.

和传统的发光聚合物不同, 这些聚合物可以单

表 1 所有聚合物器件性能 (ITO/PVK/ Polymer /Au)

共聚物	器件性能					
	电压/V	电流/ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	发光亮度/ $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$	量子效率/%	峰值/nm	色坐标(x, y)
PFN-DBT05	26.0	45.3	28	0.10	620	0.57 0.39
PFN-DBT1	37.5	17.0	47	0.48	631	0.63 0.35
PFN-DBT5	34.0	26.0	40	0.26	645	0.67 0.33
PFN-DBT10	19.7	38.7	96	0.42	650	0.67 0.33
PFN-DBT15	18.7	35.3	84	0.40	651	0.68 0.32
PFNBr-DBT05	12.3	16.0	47	0.50	606	0.49 0.46
PFNBr-DBT1	12.2	37.3	36	0.16	636	0.58 0.40
PFNBr-DBT5	13.7	50.0	37	0.13	659	0.66 0.34
PFNBr-DBT10	14.8	36.7	46	0.21	678	0.69 0.30
PFNBr-DBT15	14.0	31.3	50	0.27	678	0.70 0.30

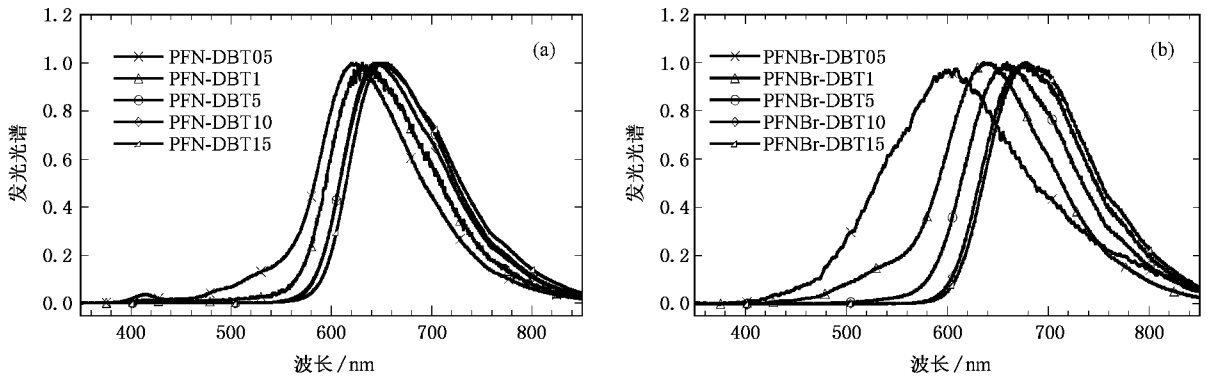


图 2 金电极单层器件的电致发光光谱 发光聚合物为(a)PFN-DBT和(b)PFNBr-DBT

独在高功函数电极器件中实现高效的发光,无论是中性还是离子型均在金电极器件中有较好的发光性能,表明这一类聚合物具有优异的电子注入增强性能.为了研究 DBT 单元对聚合物电子注入增强性能的影响,我们选用基本上每条聚合物链都含有 DBT 单元的聚合物 PFN-DBT10 作为电子注入层,用于 P-PPV 的发光器件中.器件的基本结构为 ITO/PEDOT/P-PPV/PFN-DBT10/Au,其中 PFN-DBT10 采用了不同的厚度来研究其影响. PFN-DBT10 使用时溶在了含约 0.5% 乙酸的乙醇中,因此在用 PFN-DBT10 层时并不会破坏已经甩好的发光层,这也是这一类聚合物应用在高分子多层发光器件中的优势所在.

表 2 中列出了具体的实验结果.当用于 P-PPV 器件中时,PFN-DBT10 层的厚度较小时,其电子注入增强的效果并不明显.随着 EIL 层厚度的增大,器件的性能越来越好,当厚度达到 10 nm 时,发光亮度在 5.2 mA 下达到了 840 cd/m^2 ,器件的效率超过了

2.0%,远大于 P-PPV 对比器件(0.01%).但从其 EL 光谱上可以看出(图 3),当 PFN-DBT10 层的厚度小于 10 nm 时,器件的 EL 光谱,没有太大变化,激子复合的区域仍在 P-PPV 层,当 PFN-DBT10 层的厚度为 20 nm 时,器件的 EL 谱开始变宽红移,说明激子复合的区域由 P-PPV 层开始移向 PFN-DBT10 层,当 PFN-DBT10 层的厚度大于 40 nm 时,器件的光谱完全表现为 PFN-DBT10 的电致发光谱,激子的复合区域完全移到 PFN-DBT10 层,此时 PFN-DBT10 已经不再是电子注入增强层,而变为真正意义上的发光层了.从表 2 上可以看出,对金电极,采用此类聚合物作为电子注入增强层应用于高分子多层器件中时,控制好每一层的厚度对器件的性能具有至关重要的影响.此外,采用红光 MEH-PPV、蓝光 PFO 作为发光层的器件也有同样的结果.

PFN-DBT 的电子注入增强作用的机理由聚合物的胺基或者季铵盐基团在金电极界面处作用形成的

表 2 应用 PFN-DBT10 为电子注入层, 金为电极的绿光电致发光器件的性能

共聚物	阴极	注入层厚度/nm	电压/V	电流/mA	发光亮度/ $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$	量子效率/%
P-PPV	PFN-DBT10/Au	2	11.4	40.0	62	0.13
P-PPV	PFN-DBT10/Au	7	10.2	37.3	743	1.7
P-PPV	PFN-DBT10/Au	10	10.5	34.7	840	2.0
P-PPV	PFN-DBT10/Au	20	11.6	38.7	620	1.8
P-PPV	PFN-DBT10/Au	40	13.0	36.0	594	1.6
P-PPV	Au	--	13.0	33.3	5	0.01

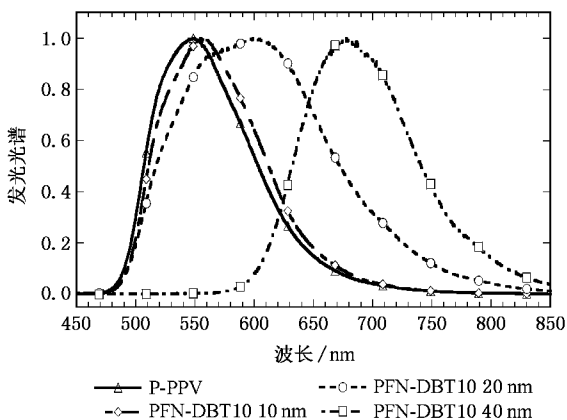


图 3 P-PPV 双层器件的电致发光光谱

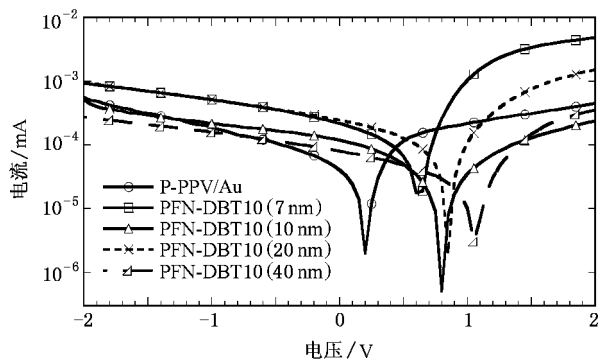


图 4 金电极 P-PPV 器件的光伏曲线图

一层相距很近, 带异号电荷的“dipole”层引起, 偶极层使阴极真空能级偏移, 进而使金电极注入电子的势垒大大降低, 实现电子注入的增强。通过自组装技术在界面生成单分子膜是改变金属-有机物接触势垒的一种有效方法。Boer 等人^[13]分别在金属银(功函数为 4.4 eV)的表面, 通过自组装技术吸附两种电偶极大小和方向不同的单分子薄层, 分别将银

的表面功函数改变为 3.6 eV 和 5.5 eV; Wu 等人^[14]通过电吸收和小角度 X 射线衍射研究这类聚合物带电基团与金属相互作用, 结果表明, 这一薄层以有序结构、界面电偶极的形式存在, 是有效降低电子注入势垒的根本原因。图 4 列出了金电极 P-PPV 器件在 AM1.5 模拟太阳光下 ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$) 的光伏曲线图。可以看出, 加入电子注入层后, 内建电势随着 PFN-DBT10 厚度增加而变大, 而直接以金为阴极的 P-PPV 对比器件内建电势只有 0.2 V, 这就间接地说明了由于界面处的“dipole”层作用, 引起真空能级偏移, 有效的降低了电子注入的势垒, 提高了电子注入的能力, 因而器件性能得到大幅度提高。对 MEH-PPV 和 PFO 器件也有和 P-PPV 器件同样的开路电压增大的趋势, 相应的把这类材料应用在光电池中来提高开路电压正在研究中。

4. 结 论

通过单层和双层器件结构对共聚 DBT 的聚芴电解质 PFN-DBT 和 PFNBr-DBT 的光电性能和电子注入性能进行了研究, 获得了在高功函数金电极下的高效红光单层发光器件和高效绿光双层发光器件。通过光伏测量间接证明了聚电解质/金电极界面存在一层偶极层, 可以有效地降低电子注入势垒, 提高电子注入的能力。这些聚合物单独在稳定的高功函数电极器件中实现高效的发光对于简化器件的制作工艺, 提高器件寿命具有重要的作用。同时, 聚合物侧链上的胺基或季铵盐基团可以使这些聚合物在环境友好的醇溶剂中溶解加工, 减少有机溶剂的污染。

- [1] Xie Y Q , Guo J H , Peng J B *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3424
(in Chinese) [谢玉卿、郭建华、彭俊彪等 2005 物理学报 **54** 3424]
- [2] Wang J , Wei X Q , Rao H B *et al* 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1156
(in Chinese) [王 军、魏孝强、饶海波等 2007 物理学报 **56** 1156]
- [3] Ego C , Grimsdal A C , Uckert F *et al* 2002 *Adv. Mater.* **14** 809
- [4] Liu B , Yu W L , Lai Y H *et al* 2002 *Macromolecules* **35** 4975
- [5] Stork M , Gaylord B S , Heeger A J *et al* 2002 *Adv. Mater.* **14** 361
- [6] Hung L S , Tang C W , Mason M G 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 152
- [7] Cao Y , Yu G , Heeger A J 1998 *Adv. Mater.* **10** 917
- [8] Kurosaka Y , Tada N , Ohmori Y *et al* 1999 *Synthetic Met.* **102** 1101
- [9] Deng X Y , Lau W M , Wong K Y *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3522
- [10] Li Y , Zhang D Q , Duan L *et al* 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 012119
- [11] Choi H W , Kim S Y , Kim W K *et al* 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 082102
- [12] Huang F , Hou L T , Shen H L *et al* 2005 *J. Mater. Chem.* **15** 2499
- [13] Boer B D , Hadipour A , Mandoc M M *et al* 2005 *Adv. Mater.* **17** 621
- [14] Wu H B , Huang F , Mo Y Q *et al* 2004 *Adv. Mater.* **16** 1826

Study of electroluminescence and electron injection on novel red polyelectrolytes copolymer^{*}

Hou Lin-Tao^{1)†} Huang Fei¹⁾ Peng Jun-Biao¹⁾ Cao Yong^{1)†}

^{1) †} *Institute of Polymer Optoelectronic Materials and Devices , Key Laboratory of Specially Functional Materials and Advanced Manufacturing Technology of Ministry of Education , South China University of Technology , Guangzhou 510640 ,China)*

^{2) †} *Department of Physics , Jinan University , Guangzhou 510632 ,China)*

(Received 21 December 2006 ; revised manuscript received 2 February 2007)

Abstract

Single-layer polymer light-emitting diodes with high work function gold cathode were fabricated using a series of novel conjugated polyelectrolytes and their neutral precursors : aminoalkyl-substituted polyfluorenes with different 4 ,7-di-2-thienyl-2 ,1 ,3-benzothiadiazole contents . At the current density of 38.7 mA/cm² , the external efficiency reaches 0.42% with the Commission Internationale de l'Éclairage coordinates $x = 0.67$ and $y = 0.33$ for PFN-DBT10 . It has been shown that these polymers also can be used as electron injection layer in double-layer devices with high work function gold cathode , which favors the manufacture of solution processing multilayer devices . Based on single-layer and double-layer device structures , it was found that the improvement of device performance is attributed to the interface effect between gold cathode and polyelectrolytes layer .

Keywords : conjugated polyelectrolytes , polymer light-emitting diodes , electron injection

PACC : 7860F , 7855K , 7360R

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50573024) , the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2002CB613405) , the Key Project of Chinese Ministry of Education , China (Grant No. 104208) and the Scientific Research Foundation for Doctors of Jinan University , China (Grant No. 51207037) .

[†] E-mail : poycao@scut.edu.cn