

一种红光螯合电磷光聚合物光电性能的研究*

甄红宇^{1)†} 罗 潺²⁾ 朱德喜¹⁾ 叶 辉¹⁾ 王军培¹⁾

1) 浙江大学现代光学仪器国家重点实验室 杭州 310024)

2) 华南理工大学高分子光电材料与器件研究所 广州 510640)

(2007 年 7 月 19 日收到, 2007 年 7 月 29 日收到修改稿)

研究了螯合电磷光聚合物 PFBtpIm 的光致发光、电化学和电致发光特性, 并通过优化器件结构提高聚合物的电致发光性能. 发现在聚合物中加入 PBD 使发光效率降低, 而加入 PVK 空穴传输层后, 由于能量有效地转移到电磷光聚合物中, 器件性能提高. 基于器件 ITO/PEDOT/PVK/PFBtpIm5/Ba/Al, 在电流密度为 10.0 mA/cm² 时, 最大外量子效率为 4.25%, 饱和红光的色坐标为(0.69, 0.29).

关键词: 电致磷光, 聚合物发光二极管, 电子传输材料, 空穴传输材料

PACC: 7860F, 7855

1. 引 言

相对于将电磷光配合物掺杂在聚合物主体^[1-4]和引入聚合物侧链^[5-7], 将配合物引入共轭聚合物的主链后得到的螯合电磷光聚合物, 配合物的配体与相邻共轭单元产生协同作用, 配合物的结构和能级相应发生变化, 使电磷光主-客体系统产生新的相互作用, 从不同方面扩展了材料的应用空间. 聚合物的发光波长不仅仅由配合物客体的发光波长决定, 共聚单体的类型、有效共轭长度、与配合物配体化学连接点的位置、键角的不同、两个共轭面之间的夹角不同, 而产生各种各样的共轭平面协同作用都能影响聚合物的发光特性; 同时因为配合物单体引入共轭聚合物主链后, 配合物的配体发生改变, 也使主-客体能量转移的情况发生了改变. 目前对此类电磷光聚合物的研究还比较少, 最早开始研究的是剑桥 Holmes 小组^[8]将不同链长的聚芴链节, 接入二苯基吡啶乙酰丙酮合铱[(ppy)₂Ir(acac)]和二[2-(2'-苯并-4,5- α -噻吩)吡啶]乙酰丙酮合铱[(btp)₂Ir(acac)]的 C_N 配体上生成具有聚合物分子量的配合物, 制成发光器件后, 最大外量子效率分别为 1.5% 和 0.13%.

我们通过 A-A, B-B 型的 Suzuki 缩聚反应将不

同比例配合物单体引入共轭聚合物主链^[9,10], 得到的是在某一特定聚合物链中配合物含量不确定的无规共聚物, 并对不同的电磷光客体单元和共聚主体进行研究, 得到不同波长高效率的电磷光器件. 本文将双环铱配合物[(btp)₂Ir(tmd)](tmd = 2, 2', 6, 6'-四甲基-乙酰丙酮)引入聚芴(PFO)的主链, 得到螯合电磷光聚合物 PFBtpIm. [(btp)₂Ir(tmd)]和它的同系物[(btp)₂Ir(acac)]一样, 是一种红光配合物, 电致发光的最大发射波长在 610 nm 左右^[11]. 我们以 tmd 取代常用的 acac 作为配合物的辅助双酮配体是为了提高配合物单体在聚合溶液的溶解度以保证目标聚合物一定的分子量. 一直认为主-客体之间的能级匹配即主体的发射光谱和客体的吸收光谱要有一定的重叠是实现高效电磷光的前提^[12], 而在聚合物 PFBtpIm 中电磷光客体的三线态特征吸收红移至 530 nm 与 PFO 最大波长位于 430 nm 的发射光谱重叠甚少. 我们通过对聚合物光致发光、电化学、电致发光等光电性能的研究, 并得到色坐标位于(0.29, 0.69)高效的红光器件, 证明了在电致发光过程中以电荷俘获机理的能量转移为主的螯合电磷光聚合物器件可以通过优化器件结构实现高效电磷光.

2. 实 验

取 9,9-二辛基-2,7-芴二硼酸酯、9,9-二取代-2,

* 国家自然科学基金(批准号 50173008)资助的课题.

† E-mail: hongyuzhen@zju.edu.cn

7-二溴苄和配合物单体二(2-(2'-苯并-4,5- α -噻吩)吡啶-5-溴)(2,2,6,6-四甲基-乙酰丙酮)合铱 [Brbt₂Ir(tmd)] 以不同比例溶于甲苯和四氢呋喃混合溶液(15 ml)中,然后再加入[(C₇H₇)₃P]PdCl₂(5 mg)以及 Et₄NOH(20%)水溶液(4 ml),在 Ar 气氛下回流 48 h 后,加入少量的 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷-二基)-9,9-二辛基芴反应 12 h 后再加入溴苯封端.然后用甲醇沉淀,过滤、收集沉淀出的粉末状或纤维状聚合物.用甲醇洗涤、干燥.产物用硅胶柱层析,甲苯作洗脱剂提纯.浓缩洗脱液,在搅拌下慢慢倾入 1 L 甲醇中.过滤、真空干燥得共聚物. PFBtpIm1, PFBtpIm2, PFBtpIm5 表示配合物的投料摩尔百分比分别为 1, 2 和 5. 聚合物的数均分子量在 2 万左右,多分散系数为 1.5—1.7 之间.聚合物的结构式如图 1 所示.

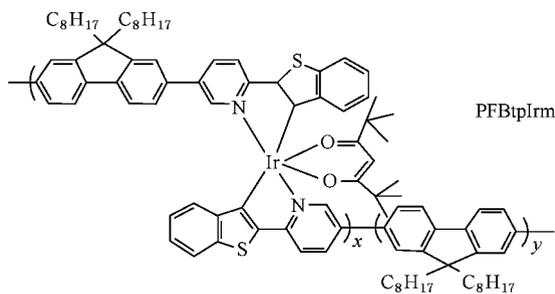


图 1 聚合物的结构式

具体的器件制备方法是先将 ITO 衬底先后用去离子水、丙酮、异丙醇依次超声清洗干净,干燥 3 h 后用氧等离子体处理 ITO 表面,在 ITO 面上旋涂 PEDOT(Bayer 公司购买)薄膜(50 nm 厚)用做 ITO 表面修饰层,然后,放入 80℃ 真空烘箱干燥 12 h,移入氮气保护的手套箱内,旋涂电磷光聚合物二甲苯溶液制成厚度 80 nm 的薄膜,在双层器件中,需先旋涂 PVK 的氯苯溶液(约 50 nm),混合 PBD 的发光器件

需先将电磷光聚合物和 PBD 溶液混合好再旋涂,然后发光层干燥 3 h 去除残余溶剂,最后进行阴极 Ba(3 nm)和 Al(200 nm)保护层的真空沉积.电致发光(EL)和光致发光(PL)光谱是用 Oriel INTASPEC 4 CCD 光谱仪测量.电流-电压($I-V$)和亮度-电压($L-V$)曲线是用 Keithley236 和 si 光电二极管来采集.器件制备和测量在氮气保护的手套箱(VAC)内进行.所有测量均在室温下进行.

3. 结果与讨论

整合电磷光聚合物 PFBtpIm 是通过 A-A, B-B 型的 Suzuki 缩聚反应合成的,配合物吡啶配体上 5 位的溴原子与芴硼酸酯单体上的硼酸酯发生反应.如果要得到含某种配合物的整合电磷光聚合物,就首先通过分子设计将可聚合的活性基团引入配合物分子(本文中为溴原子).作为配合物聚合单体的 Brbt₂Ir(tmd)和引入聚合物主链上的配合物单元相比在吡啶的 5 位上多了个溴原子.在其 0.01 mol/L 的二氯甲烷溶液的光致发光光谱中,可以看到最大发射波长为 630 nm,比文献上报道的 bt₂Ir(acac)位于 610 nm 的发射峰红移了 20 nm,红移效应主要是由于溴原子对于配体共轭体系的协同作用,而乙酰丙酮上的取代基对配合物的光谱特性影响较小.聚合物的紫外吸收和光致发光是聚合物甲苯溶液在玻璃片上旋涂成膜测得.在图 2(a)中我们看到绝大部分为主体芴的吸收,在长波方向大约位于 530 nm 的吸收峰为聚合物的配合物单元中三线态金属-配体电荷转移(³MLCT)^[13],其强度随着配合物含量的增加而有所增强.这个吸收峰的位置,相对于小分子配合物有一定的红移,与 PFO 的蓝光发射峰的中心位置(430 nm)相距较远.由于在电磷光聚合物光致发光过程中为 Forester 能量转移,因此在聚合物

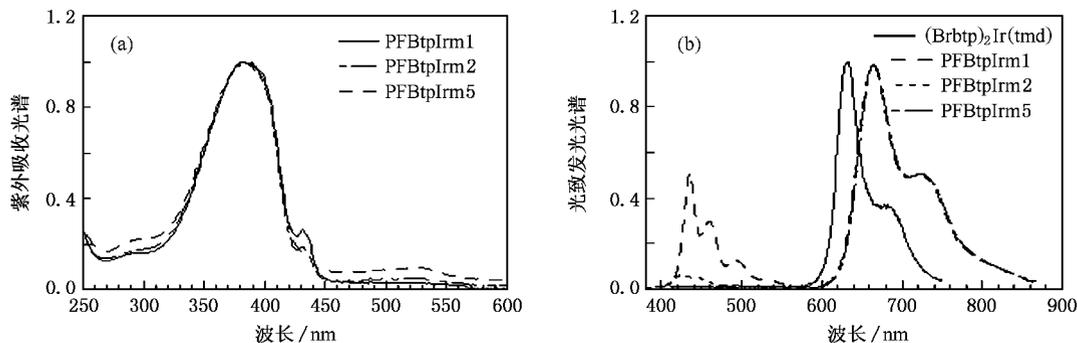


图 2 配合物单体和聚合物的紫外吸收和光致发光谱

PFBtpIm1 和 PFBtpIm2 的 PL 光谱上还有主体聚合物 PFO 的蓝光发射,主-客体的能量转移不完全.只在 PFBtpIm5 的 PL 中没有主体的蓝光发射,能量已经完全转移到客体上.聚合物的长波发射的波峰位于 665 nm 左右相对于聚合物中的配合物单元红移了 50 nm,而相对于带溴的配合物单体红移了 30 nm,从而证实了配合物确实已被引入聚芴的主链上.关于在这类螯合电磷光聚合物中,相对于配合物单元光谱的红移特性,有多篇文献做过解释^{8-10]}.在某种程度上聚合物的电磷光客体为芴基 btp 双环铱配合物.

聚合物的电化学特性采用循环伏安法(CV),在 0.1 mol/L 的六氟磷酸四丁基(Bu₄NPF₆)的乙腈溶液中测得.以饱和甘汞电极为参比电极,铂丝为辅助电极铂电极为工作电极,扫描速度为 50 mV/s.整个测试在室温和空气环境下进行.图 3 是聚合物的电化学曲线,经过多次测试,我们只得到聚合物的氧化曲线.可以看到三个氧化峰完全重合,氧化电位位于 1.37 eV,为聚芴的氧化电位.可能因为配合物的含量过低,我们没有得到配合物的特征峰.结合聚合物的吸收曲线,三种聚合物的 HOMO 和 LUMO 均与聚芴相同分别为 -5.77 eV 和 -2.91 eV.

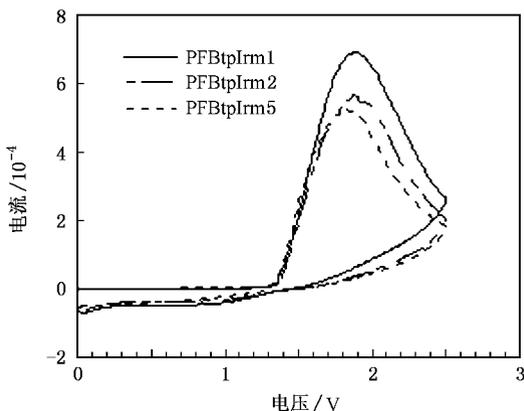


图 3 聚合物的电化学曲线(0.1 mol/L Bu₄NPF₆ 乙腈溶液)

参考聚合物的光致发光光谱,我们基于聚合物 PFBtpIm5,研究这类螯合电磷光聚合物的光电性能.图 4 是从聚合物的单层器件(ITO/PEDOT/PFBtpIm5/Ba/Al)中得到的双对数坐标的 $I-V$ 曲线.器件电流特性曲线明显分为两个阶段,在第一个阶段 $I \propto V$,这个阶段相对应于欧姆接触状态.在第二个阶段 $I \propto V^{m+1}$,从第一个区域进入第二个区域时的电压为 V_{TFL} ,TFL(trap filling limit)指载流子陷阱充满的界限^[4].说明这种螯合电磷光聚合物同样具有

有机半导体电学特性.

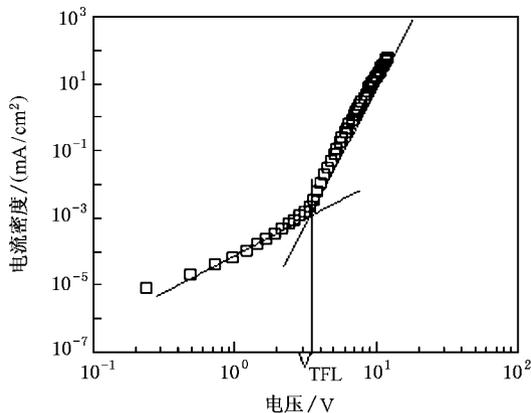


图 4 双对数坐标下单层器件的电流密度-电压曲线

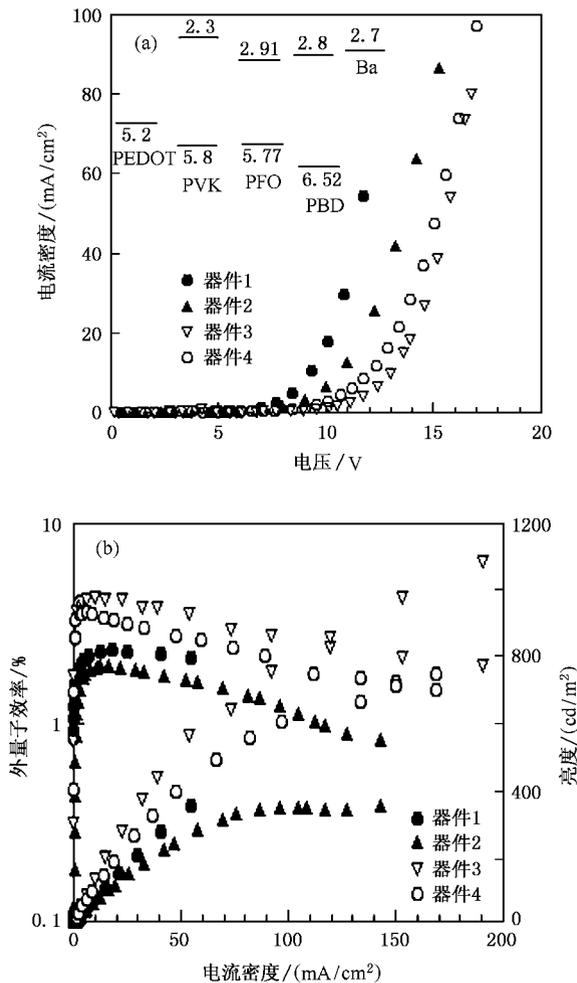


图 5 基于聚合物 PFBtpIm5 不同结构器件的电流密度-电压(a)和电流密度-外量子效率-亮度特征曲线(b)

同时我们改变器件结构以提高电致发光器件的器件性能^[15,16].器件 1 为单层器件:ITO/PEDOT/

polymer/Ba/Al 在器件 2 的发光层中掺杂了有机电子传输材料 PBD^[17-19]:ITO/PEDOT/polymer + PBD(30 wt%)/Ba/Al, 器件 3 为加入 PVK^[20]空穴传输层的双层器件:ITO/PEDOT/PVK/polymer/Ba/Al; 器件 4 中同时加入 PBD 和 PVK:ITO/PEDOT/PVK/polymer + PBD(30 wt%)/Ba/Al.

从图 5(a) 看出, 不论加入 PBD 还是 PVK, 器件的工作电压都升高了, 对照各功能材料的能级图^[21], 需要说明的是通过电化学测试, 我们没有得到电磷光客体的能级, 但由于电磷光聚合物中的能量是从主体转移到客体的, 在一定程度上主体聚合物可以示意器件中发光层的相对能级. 由于 Ba, PBD 和 PFO 的 HOMO 能级非常接近, 同时 PFO 和 PVK 的 LUMO 能级几乎相等, 说明不论 PBD 还是 PVK 都没有有效降低电子和空穴的注入势垒, 反过来因为 PBD 对空穴的阻挡作用和 PVK 层介入而使器件厚度的增加, 从而都使工作电压升高. 而从外量子效率和亮度相对于电流密度的特征曲线(图 5(b)), PBD 和 PVK 却产生不同的效果. 当在发光层中混合 PBD 器件性能变差, 加入 PVK 后器件性能显著提高. 我们认为本身为蓝光材料的 PVK, 其能量也转移到发光层, 从而增加了器件的发光效率.

我们基于器件 3, 对比研究了三种聚合物的电致发光性能(表 1). 同时为了对比研究, 三种聚合物单层器件(ITO/PEDOT/polymer/Ba/Al)的 EL 光谱如图 6(a) 所示, 与聚合物的 PL 光谱(图 2(b)) 相比, 三种聚合物都发生了完全的能量转移, 在电致发光过程中, 使主体发光完全淬灭所需配合物客体的含量远远低于在光致发光中所需的含量^[22-23], 从而证明了在电磷光器件电致发光过程中的能量转移是以电荷俘获的方式为主. 而在三种聚合物基于器件 3 的

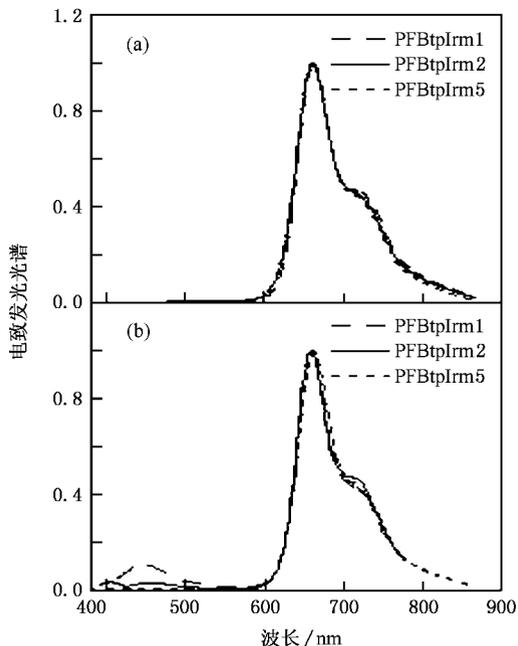


图 6 聚合物的电致发光光谱器件结构 (a) ITO/PEDOT/polymer/Ba/Al (b) ITO/PEDOT/PVK/polymer

EL 光谱(图 6(b)), PFBtpIm1 和 PFBtpIm2 在蓝光区域仍有少许发射, 对照图 6(a) 并从发射峰的峰形和位置判断已不是单纯 PFO 的发射, 证明了 PVK 层增强了发光层的主体发射, 当配合物含量较低时能量转移不完全, 当配合物含量较高时, 能量才会完全转移, 同时由于 PVK 能量向发光层转移, 从而提高了器件的发光性能. PFBtpIm5 由于配合物含量较高, 发生了完全的能量转移, 得到了色坐标为(0.69, 0.29)的深红光. 综合器件的色纯度, 基于聚合物 PFBtpIm5 得到最好的器件性能, 在电流密度为 10.0 mA/cm^2 , 最大外量子效率为 4.25%, 在电流密度为 277 mA/cm^2 , 最大亮度为 1237 cd/m^2 .

表 1 聚合物的器件性能

聚合物	最高发光效率				色坐标 ^{a)} (x, y)
	电压/V	电流密度/(mA/cm ²)	亮度/(cd/m ²)	外量子效率/%	
PFBtpIm1	13.2	9.8	92.7	2.93	0.46 0.21
PFBtpIm2	11.6	6.3	93	4.60	0.61 0.26
PFBtpIm5	9.0	10.0	126	4.25	0.69 0.29

器件结构: ITO/PEDOT/PVK/polymer/Ba/Al. a) 色坐标是电流为 2 mA 时测得.

4. 结 论

研究了自行合成的整合电磷光聚合物 PFBtpIm

的光致发光性能和电致发光性能. 在整合电磷光聚合物中双环铱金属配合物位于共轭聚合物的主链上, 由于配合物 C^N 配体与邻近的共轭单元的协同作用有利于使配合物发光红移实现长波发射, 可以

大大拓宽窄带隙的发光聚合物的设计空间. 基于聚合物 PFBtpIm5 的双层器件(ITO/PEDOT/PVK/polymer/Ba/Al) 我们得到最好的器件性能, 电流密度

为 10.0 mA/cm^2 时, 最大外量子效率为 4.25% , 色坐标为(0.69, 0.29).

- [1] Ikai M ,Tokito S ,Sakamoto Y ,Suzuki T ,Taga Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 156
- [2] Chen F C ,Yang Y ,Thompson M E ,Kido J 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2308
- [3] Gong X ,Ostrowski J C ,Bazan G C ,Moses D ,Heeger A J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3711
- [4] Jiang C ,Yang W ,Peng J ,Xiao S ,Cao Y 2004 *Adv. Mater.* **16** 537
- [5] Tokito S ,Suzuki M ,Sato F ,Kamachi M ,Shirane K 2003 *Org. Electron* **4** 105
- [6] Chen X W ,Liao J L ,Liang Y M ,Ahmed M O ,Tseng H E ,Chen S A 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 636
- [7] Jiang J X ,Jiang C Y ,Yang W ,Zhen H Y ,Huang F ,Cao Y 2005 *Macromolecules* **38** 4072
- [8] Sandee A J ,Williams C K ,Evans N R ,Davies J E ,Boothby C E ,Köhler A ,Friend R H ,Holmes A B 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 7041
- [9] Zhen H Y ,Jiang C Y ,Yang W ,Jiang J X ,Huang F ,Cao Y 2005 *Chem. Eur. J.* **11** 5007
- [10] Zhen H Y ,Luo C ,Yang W ,Cao Yong 2006 *Macromolecules* **39** 1693
- [11] Lamansky S ,Djurovich P ,Murphy D ,Abdel R F ,Lee H E ,Adachi C ,Burrows P E ,Forrest S R ,Thompson M E 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 4304
- [12] Shoustikov A A ,You Y ,Tompson M E 1998 *IEEE. J. Sel. Top. Quantum. Electron* **4** 3
- [13] Colombo M G ,Hauser A ,Gudel H U 1993 *Inorg. Chem.* **32** 3088
- [14] Yakimov A V ,Savvate 'ev V N ,Davidov D 2000 *Synthetic Metals* **115** 51
- [15] Tian R Y ,Yang R Q ,Peng J B ,Cao Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2409 (in Chinese) [田仁玉、阳仁强、彭俊彪、曹 镛 2007 物理学报 **56** 2409]
- [16] Xie Y Q ,Guo J H ,Peng J B ,Cao Y ,Wang Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3424 (in Chinese) [谢玉卿、郭建华、彭俊彪、曹 镛、王 悦 2005 物理学报 **54** 3424]
- [17] Chang S C ,He G F ,Chen F C ,Guo T F ,Yang Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2088
- [18] Choi K H ,Hwang D H ,Lee H M 1998 *Synth. Met.* **96** 123
- [19] Suzuki M ,Tokito S ,Sato F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 1035072
- [20] Chao C I ,Chen S A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 426
- [21] Wu F ,Tian W J ,Ma Y G ,Shen J C ,Huang J S ,Yang Y ,Jiang H J ,Liu S Y ,Ni Y R 1998 *Chin. J. Lumin.* **19** 158 (in Chinese) [吴 芳、田文晶、马於光、沈家骢、黄劲松、杨 毅、姜宏锦、刘式镛、倪燕如 1998 发光学报 **19** 158]
- [22] Zhu W G ,Mo Y Q ,Su L J ,Yang W ,Cao Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2045
- [23] Lane P A ,Palilis L C ,O 'Brien D F ,Giebeler C ,Cadby A J ,Lidzey D G ,Campbell A J ,Blau W ,Bradley D D C 2001 *Phys. Rev. B* **63** 5206

Optoelectronic properties of the red light-emission chelating electrophosphorescent polymers^{*}

Zhen Hong-Yu^{1†} Luo Chan²⁾ Zhu De-Xi¹⁾ Ye Hui¹⁾ Wang Jun-Pei¹⁾

1) *State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310024, China*

2) *Institute of Polymer Optoelectronic Material and Device, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*

(Received 19 July 2007 ; revised manuscript received 29 July 2007)

Abstract

Photo luminescence, electrochemical and electroluminescent properties of the chelating electrophosphorescent polymers with red light-emission were investigated in this paper. The device performances of the polymers were improved by optimizing the structure. Mixing PBD in emission layer was found to decrease the luminous efficiency, but the device performances were enhanced by inserting PVK layer because of the energy transfer from PVK to the chelating polymer. The best performance was achieved in device ITO/PEDOT/PVK/PFBtpIrm5/Ba/Al with the maximal external quantum efficiency of 4.25 at the CIE coordinates of (0.69, 0.29).

Keywords : electrophosphorescence, polymer light-emitting diode, electron transport material, hole transport material

PACC : 7860F, 7855

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50173008).

[†] E-mail: hongyuzhen@zju.edu.cn