

共轭聚合物中掺杂可溶性石墨烯对于 OLED 和 OPV 性能的影响*

何家琪 何大伟[†] 王永生[‡] 刘智勇

(北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

(2013年3月19日收到; 2013年5月27日收到修改稿)

本文重点研究了不同浓度可溶性石墨烯 (SPFGO) 对于聚 [2- 甲氧基 -5- (2- 乙基己氧基)] 对苯乙炔 (MEH-PPV)/SPFGO 复合薄膜的光致发光 (PL)、机电致发光 (OLED) 和有机光伏 (OPV) 性能的影响. 研究发现, 在 MEH-PPV 中掺杂 SPFGO 之后, MEH-PPV/SPFGO 复合薄膜的光致发光发生了非常强烈的猝灭, 意味着 MEH-PPV 和 SPFGO 之间发生了非常强烈的载流子传输. 当 SPFGO 的浓度较低的时候, 能够提高 OLED 的性能, 当 SPFGO 的浓度为 0.2% 时, OLED 的性能达到最佳, 而此时的 OPV 性能基本没有改变. 当掺杂较高浓度的 SPFGO 之后, OPV 的性能有了明显的提升, 当浓度为 15% 时, OPV 达到了最佳的性能, 而此时的 OLED 发生了非常强烈的猝灭. 通过实验数据可以看出, 当 SPFGO 较低浓度的时候, 起到增强载流子注入的作用, 提升 OLED 亮度的同时降低了开路电压. 而当 SPFGO 达到较高浓度时, SPFGO 作为电子受体, 可以起到改善 MEH-PPV/SPFGO 界面激子分裂和提高 OPV 性能的作用. 因此, 通过调节 SPFGO 浓度可以起到独立调控 OLED 性能和 OPV 性能的作用.

关键词: SPFGO, OLED, OPV

PACS: 88.40.H- 88.40.jr, 85.60.Jb

DOI: 10.7498/aps.62.178801

1 引言

共轭聚合物具有成本低, 较强的吸光和发光特性, 易于溶液加工等优点, 所以以共轭聚合物为主体材料的有机光电器件成为国际科研的热点课题. OLED 和 OPV 是共轭聚合物光电器件领域中研究较广的两个领域^[1-3]. 而导电率和载流子迁移率较低, 大大限制了共轭聚合物光电器件的发展^[4]. 国际科研人员发现, 在共轭聚合物内掺杂高导电率的无机材料 (C60 和碳纳米管) 能够大幅提高共轭聚合物的导电能力和载流子迁移率^[5]. 石墨烯是人类所发现的唯一的一种具有二维结构和 sp^2 结构的材料, 同时在人类所发现的所有材料中, 石墨烯具有最高的电子迁移率和最大的面积质量比, 所以石墨烯在光电器件领域得到了非常广泛的关注^[6-8]. 文

献中报道, 将石墨烯掺杂在共轭聚合物内能够显著提高有机光电器件的 OLED 性能和 OPV 性能^[9,10]. 本文将会重点研究如何通过共轭聚合物内掺杂石墨烯以达到独立调控器件的 OLED 性能和 OPV 性能的.

2 实验过程

2.1 合成可溶性石墨烯 (SPFGO)

首先通过 Hummers 法合成氧化石墨 (GO), 然后通过超声处理来达到分裂石墨片的作用, 最后通过异氰酸苯酯来还原氧化石墨烯^[11].

将 5g 鳞片石墨, 30g 高锰酸钾和 15g 硝酸钠加入烧瓶中. 然后在烧瓶内加入 300 mL 的浓硫酸并且持续搅拌. 1 h 之后缓慢加入 1000 mL 的去离

* 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (批准号: 2011CB932700, 2011CB932703)、国家杰出青年科学基金 (批准号: 60825407)、国家自然科学基金 (批准号: 61077044)、北京市自然科学基金 (批准号: 4132031) 和国家自然科学基金 (批准号: 61378073, 61335006) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: dwhe@bjtu.edu.cn

[‡] 通讯作者. E-mail: yshwang@bjtu.edu.cn

子水, 并且激烈搅拌, 最后缓慢加入 30 mL 浓度为 30% 的双氧水, 持续搅拌 2 h. 趁热过滤, 用 3% 的稀盐酸反复清洗, 直到全部洗净溶液内的 Mn^{2+} , 制备出 GO, 将产物在真空干燥箱内干燥.

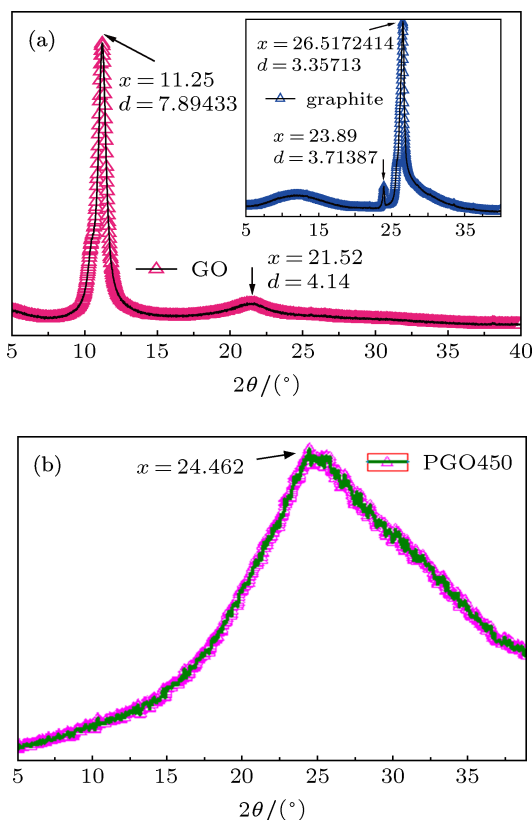


图 1 (a) GO 和石墨的 XRD 曲线; (b) 经过还原的石墨烯的 XRD 曲线

图 1(a) 是 GO 和石墨的 XRD 曲线. 可以看出 GO 的衍射峰主要位于 11° 峰的宽度是 7.9 \AA . 通过和石墨的 XRD 曲线相对比发现, GO 的 XRD 曲线的石墨衍射峰已经消失, 只有非常明显的 GO 衍射峰^[16]. 可以认为石墨已经完全被氧化成为 GO, 而且具有很好的结晶性. 文献中报道, 石墨层与层之间的距离是 0.7 nm , 单层石墨的厚度是 0.3 nm , 而 GO 的层间距离是 1.4 nm . 通过氧化处理后, 石墨层与层之间的范德瓦耳斯力被氧化反应所破坏. 因此 GO 在超声作用下, 可以非常容易被剥离开, 形成氧化石墨烯^[12].

第二步是通过异氰酸苯酯来还原氧化石墨烯. 将 200 mg GO, 20 mL 去离子水和 20 g 异氰酸苯酯加入烧瓶中, 搅拌 24 h , 然后将产物用去离子水反复清洗, 直到彻底去除各种离子和溶剂, 得到可溶于有机溶剂的石墨烯 (SPFGO)^[13]. 图 1(b) 是经过异氰酸苯酯还原处理后的石墨烯的 XRD 曲线, 通过图 1(b) 可以看出, 氧化石墨烯的峰已经基本消失.

2.2 OLED 器件和 OPV 器件的制备和测试

MEH-PPV 购自 Sigma-Aldrich 公司, 氧化锡锡导电玻璃 (ITO) 购自深圳晶华科技公司. 将 ITO 导电玻璃分别在丙酮, 异丙醇和去离子水中超声清洗, 氮气吹干, 然后在紫外臭氧条件下处理 25 min . 将 MEH-PPV 和 SPFGO 按照实验要求比例溶解于邻二氯苯中 (ODCB) (MEH-PPV 浓度为 15 mg/mL , SPFGO 浓度分别为 0 wt\% , 0.1 wt\% , 0.2 wt\% , 0.3 wt\% , 0.4 wt\% , 5 wt\% , 10 wt\% , 15 wt\% 和 20 wt\%). 首相将聚 3,4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT:PSS) 溶液旋涂在 ITO 导电玻璃上, 空气中 130°C 退火处理 5 min , 然后将活性层材料 MEH-PPV:SPFGO 按照 2000 r/min 的速度旋涂在 ITO 导电玻璃上, 旋涂 60 s , 然后将薄膜在手套箱内退火处理 160°C 退火处理 8 min . 最好在蒸镀 0.7 nm 厚的 LiF 和 250 nm 厚的 Al 电极. 制备出结构为 ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV: SPFGO/LiF/Al 的有机光电器件, 器件的有效面是 9 mm^2 . 采用光强为 100 mW/cm^2 的 AM1.5 太阳能模拟器作为标准光源, 通过 Keithley SMU 2410 测试器件的电压-电流密度 ($J-V$). 薄膜的光致发光由荧光光谱仪测得, 型号为 Fluolog-3fluoresvent spectrometer. 所有的测试都是在室温条件的空气中测得.

3 结果与分析

图 2 是在 SPFGO 不同含量的时候 (MEH-PPV: 1 mg mL^{-1} , SPFGO 浓度: 0 wt\% , 0.1 wt\% , 0.2 wt\% , 0.3 wt\% 和 0.4 wt\%), MEH-PPV/SPFGO 复合薄膜的有机电致发光光谱. 通过图 2 可以看出, MEH-PPV/SPFGO 复合薄膜和 MEH-PPV 薄膜在 $500\text{--}750 \text{ nm}$ 波段的光谱基本相同, 掺杂 SPFGO 之后, 器件的光谱位置并没有明显的改变, 只是相对强度有了明显的改变. 图 3 可以看出, 在 MEH-PPV 里掺杂 SPFGO 之后, 器件的开路电压从 8 V 降低到 5 V , 发光强度由 1800 cd/m^2 提高到了 7500 cd/m^2 , SPFGO 的最佳浓度为 0.2 wt\% . 根据文献中报道, 石墨烯的功函数是 3.8 eV , 经过氧化处理后的石墨烯的功函数会升高到 4.1 eV . 通过图 4 可以看出, 在未掺杂 SPFGO 的时候, Al 和 MEH-PPV 的 LUMO 能级之间, ITO 和 MEH-PPV 的 HOMO 能级之间有非常大的势垒, 势垒将会严重阻碍电子空穴的注入. 掺杂 SPFGO 后, SPFGO 能够降低 Al 与 MEH-PPV

的 LUMO 能级之间的势垒和 ITO 与 MEH-PPV 的 HOMO 能级之间的势垒, 使得空穴更易于注入到 ITO/SPFGO 界面和电子更易于注入到 SPFGO/Al 界面 [14].

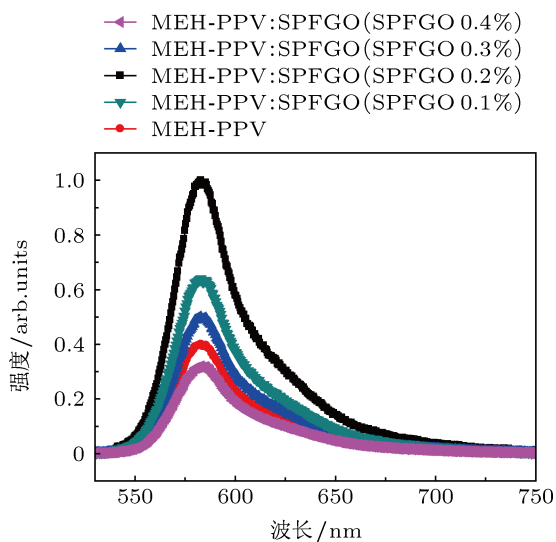


图2 MEH-PPV: SPFGO 复合薄膜的电致发光光谱曲线

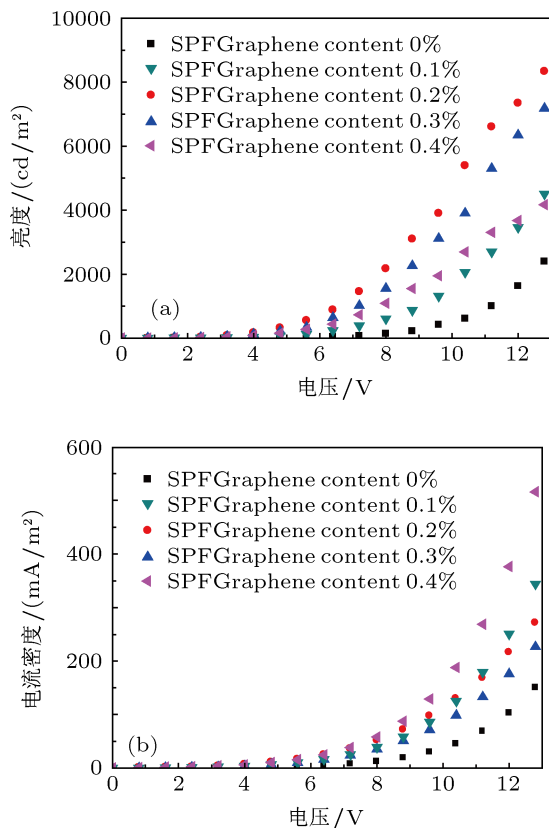


图3 不同 SPFGO 浓度下 OLED 器件的亮度-电压和电流密度-电压曲线

通过图 2 可以看出, MEH-PPV/SPFGO 复合薄膜和未掺杂 SPFGO 的 MEH-PPV 薄膜具有几乎相

同电致发光光谱. 所以我们认为, 在 MEH-PPV 中掺杂 SPFGO 后, SPFGO 只是起到了改善载流子注入的作用, 并不影响 MEH-PPV 分子内的载流子跃迁, 所以器件的发光强度有了明显的增强, 而发光峰位没有明显的变化. 而且石墨烯具有非常大的表面积, 能够更好的起到收集电子空穴的作用, 所以在电场的作用下, 电子能够更好地注入到 MEH-PPV 的 LUMO 能级上, 空穴能够更好的注入到 MEH-PPV 的 HOMO 能级上 [8,15]. 因此在 MEH-PPV 内掺杂 SPFGO 后, SPFGO 能够起到改善电子空穴注入的作用, 大幅提高器件的发光强度, 降低器件的开路电压.

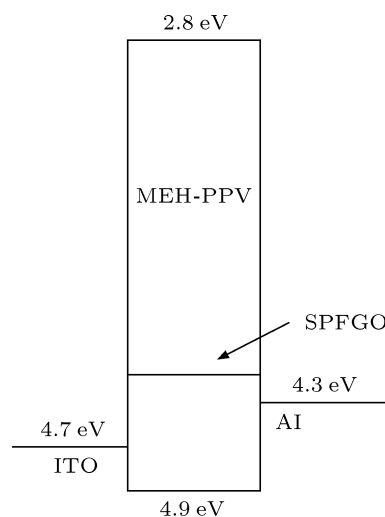


图4 OLED 器件能级结构图

当 SPFGO 浓度渐高时, 电致发光的强度明显降低. 这是因为 SPFGO 的功函数高于 MEH-PPV 的 LUMO 能级, 所以当 SPFGO 浓度较高的时候, SPFGO 会起到电子受体的作用, 导致 MEH-PPV 内的激子发生分裂, 使 MEH-PPV 的 LUMO 能级上的电子向 SPFGO 跃迁, 器件的电致发光强度大幅降低 [16]. 因为 SPFGO 既可以起到改善电子注入的作用, 又可以起到电子受体的作用. 所以我们将进一步研究不同浓度的 SPFGO 对于薄膜光致发光的影响.

当在光致发光材料内掺杂受体材料后, 发光材料的 LUMO 能级上的电子会向电子受体材料跃迁, 这个过程将会在给体材料和受体材料之间发生光致发光的猝灭. 因此, 我们将进一步研究不同浓度 SPFGO 对于 MEH-PPV/SPFGO 复合薄膜光致发光的影响 (SPFGO 浓度为 0 wt%, 0.1 wt%, 0.2 wt%, 0.3 wt%, 5 wt%, 10 wt% 和 15 wt%). 如图 5 所示, 当

SPFGO 较低浓度的时候, 光致发光的强度明显增强, 而当 SPFGO 浓度浓度较高的时候, 光致发光的强度急剧降低. 我们分析认为, MEH-PPV/SPFGO 复合薄膜光致发光强度的降低是因为 SPFGO 起到了电子受体的作用, MEH-PPV 的 LUMO 能级上的电子向 SPFGO 上跃迁. 文献中报道在共轭聚合物中掺杂 PCBM ZnO 和碳纳米管 (CNTs) 都可以起到这方面的作用^[1,17,18]. 如图 4 所示, SPFGO 的功函数是 4.1 eV, 所以 SPFGO 可以起到电子受体的作用.

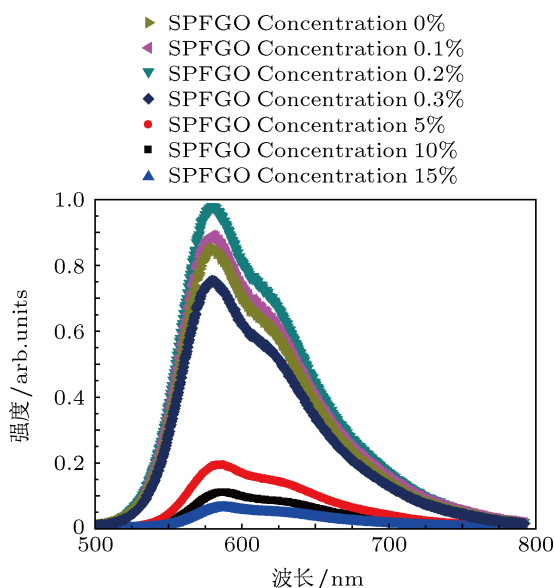


图 5 不同 SPFGO 浓度条件下的 MEH-PPV/SPFGO 复合薄膜光致发光光谱

通过图 6 可以看出, 当 SPFGO 在较低浓度的时候 (0%—0.4%), 有机光伏器件的短路电流密度没有明显的改善, 但是在 SPFGO 较高浓度的时候 (5%—20%), 短路电流密度有了非常明显的提升. 未掺杂 SPFGO 的时候, 当光照射到 MEH-PPV 上, 在 MEH-PPV 分子内产生电子空穴, 但是大部分电子空穴对会自发的耦合发光, 只有少数的电子空穴对在电场的作用下, 能够传导到电极, 形成光电流^[19]. 当 SPFGO 浓度较低的时候, SPFGO 无法与 MEH-PPV 界面形成充分接触, 不能有效的提高复合薄膜的导电能力. 同时较低浓度 SPFGO 不能充分的起到电子受体的作用, 所以大量的电子空穴对发生了耦合发光, 只有少数的电子空穴对形成了光电流. 如图 7 所示, 当 SPFGO 浓度达到最佳浓度的时候, SPFGO 作为电子受体可以使 MEH-PPV/SPFGO 界面处的激子充分的解离, MEH-PPV 的 LUMO 能级上的电子向 SPFGO 上跃迁, 形成自

由运动的电子空穴对, 避免 MEH-PPV 内部电子空穴对发生耦合发光, 所以器件的短路电流有了大幅度的提高. 当 SPFGO 浓度过高时, SPFGO 之间容易发生大量的接触, 导致部分空穴向 SPFGO 跃迁, 使电子空穴对在 SPFGO 上发生耦合. 另一个原因是, SPFGO 是经过氧化处理的石墨烯, 表面有大量的缺陷, 当 SPFGO 浓度过高时, 缺陷会起到湮没电子的作用, 使得器件的性能降低.

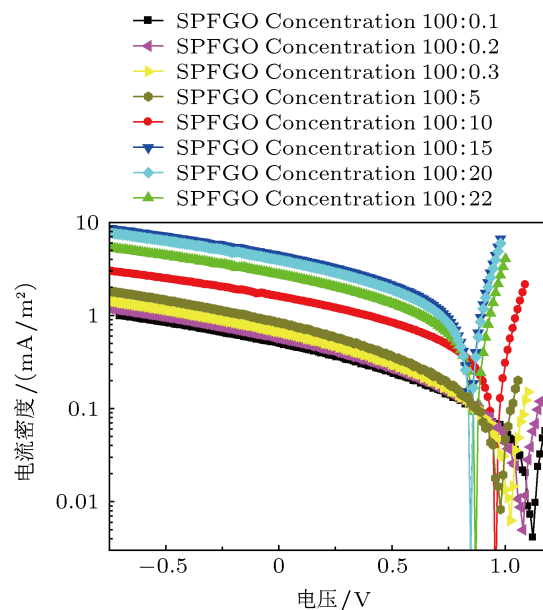


图 6 不同 SPFGO 浓度下 OPV 器件的电流密度-电压曲线

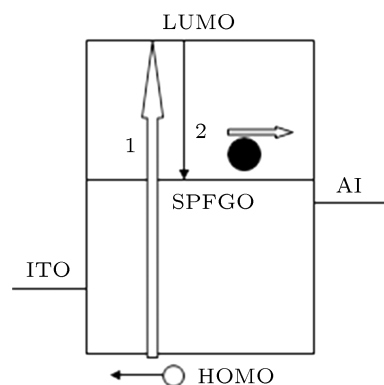


图 7 MEH-PPV:SPFGO 复合薄膜的载流子跃迁 (1) 吸收光子下载流子跃迁 (2) 激子分裂

如图 8 所示, 当 SPFGO 的浓度较低的时候, SPFGO 主要起到的是在 MEH-PPV/SPFGO 界面改善电子传输的作用, 所以 OLED 器件的性能有了明显的提升, 而 OPV 的提升并不明显. 当 SPFGO 浓度较高的时候, SPFGO 主要起到的电子受体的作用, 所以 OLED 的性能发生了急剧的降低, 而 OPV 的性能有了明显的提升.

4 结论

总之, 石墨烯经过氧化还原处理后, 能够与 MEH-PPV 一同溶解于 ODCB 中. MEH-PPV/SPFGO 复合薄膜既能够提高 OLED 器件的发光强度, 又能够提高 OPV 器件的光电流. 通过实验可以看出, 通过改变 SPFGO 的浓度能够起到独立调节 OLED 性能和 OPV 性能的作用. 因此共轭聚合物中掺杂 SPFGO 对于有机无机杂化光电器件的发展起着非常重要的作用. 下一步工作, 我们将通过飞行时间法 (TOF) 法进一步研究不同 SPFGO 浓度对于 MEH-PPV/SPFGO 复合薄膜载流子迁移

率的影响.

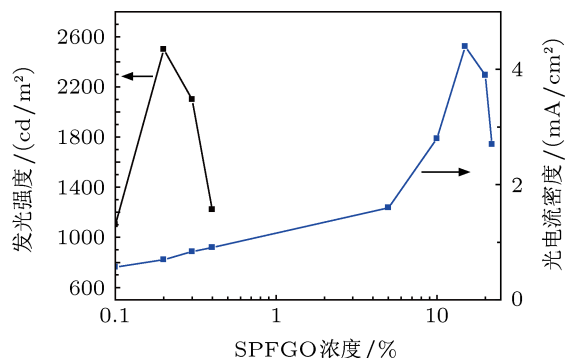


图 8 不同 SPFGO 浓度下电致发光强度和光电流密度

- [1] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, Burroughes J H, Marks R N, Taliani C 1999 *Nature* **397** 121
- [2] Yu H Z, Peng J B, Zhao X M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3898 (in Chinese) [於黄忠, 彭俊彪, 周晓明 2008 物理学报 **57** 3898]
- [3] Madhava Rao M V, Su Y K, Huang T S, Chen Y C 2010 *Nano-Micro Lett.* **2** 242
- [4] Ebbesen T W, Lezec H J, Hiura H, Bennett J W, Ghaemi H F, Thio T 1996 *Nature (London)* **382** 54
- [5] Liu Z F, Liu Q, Huang Y, Ma Y F, Yin S G, Zhang X Y, Sun W, Chen Y S 2008 *Adv. Mater.* **20** 3924
- [6] Halls J J M, Walsh C A, Greenham N C, Marseglia E A, Friend R H, Moratti S C, Holmes A B 1995 *Nature (London)* **376** 498
- [7] Bolotina K I, Sikesb K J, Jianga Z, Klimac M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer H L 2008 *Solid State Commun.* **146** 351
- [8] Yang Z, Gao R G, Hu N T, Chai J, Cheng Y W, Zhang L Y, Wei H, Eric Siu-Wai Kong, Zhang Y F 2012 *Nano. Micro Lett.* **4** 1
- [9] Hong Z R, Huang Z H, Zeng X T 2006 *Chem. Phys. Lett.* **425** 62
- [10] Wang X, Zhi L, Mullen K 2008 *Nano Lett.* **8** 323
- [11] Hummers W S, Offeman R E 1958 *J. Am. Chem. Soc.* **80** 1339
- [12] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [13] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, Kohlhaas K M, Zimney E J, Stach E A, Piner R D, Nguyen S T, Ruoff R S 2006 *Nature* **442** 282
- [14] Dini D, Barthel M, Schneider T, Ottmar M, Verma S, Hanack M 2003 *Solid State Ionics.* **165** 289
- [15] Kyu W L, Lee S P, Choi H, Kyu H M, Jae W J, Kweon H, Cheol E J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 023110
- [16] Xu Z H, Wu Y, Hu B 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 263118
- [17] Berson S, Bettignies R de, Bailly S, Guillerez S, Jousselme B 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 3363
- [18] Ibrahim M A, Roth H K, Zhokhavets U, Gobsch G, Sensfuss S 2005 *Sol. Energy Mate. Sol. Cells.* **85** 13
- [19] Hao Z H, Hu Z Y, Zhang J J, Hao Q Y, Zhao Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 11716 (in Chinese) [郝志红, 胡子阳, 张建军, 郝秋艳, 赵颖 2011 物理学报 **60** 11716]

SPFGO effects on the electroluminescence and photovoltaic response in conjugated polymers*

He Jia-Qi He Da-Wei[†] Wang Yong-Sheng[‡] Liu Zhi-Yong

(Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Key Laboratory for Information Storage, Displays and Materials, Beijing 100044, China)

(Received 19 March 2013; revised manuscript received 27 May 2013)

Abstract

This paper studies the influence of poly [2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) on solution-processable functionalized graphene oxide (SPFGO) composite film-based organic light emitting Diode (OLED) and organic photovoltaic (OPV) performance for different SPFGO concentrations. There is a strong quenching of photoluminescence when MEH-PPV is doped with SPFGO, which means there is a strong transfer of electron and energy between MEH-PPV and SPFGO. Doping SPFGO in MEH-PPV can improve the performance of OLED at low concentration, and the performance will be the best when the concentration of SPFGO is 0.2%; however, the performance of OPV remains unchanged. The performance of OPV could be improved by high doping concentration of SPFGO, the performance will be the best when the concentration of SPFGO reaches 15%, and there is a quenching in the electroluminescence (EL) of OLED. As shown in the statistics of the experiment, SPFGO can increase the injectivity of carriers, and when the SPFGO is of low concentration, it can increase the luminous intensity of OLED and reduce the threshold voltage. SPFGO can act as an electron acceptor, and when the concentration of SPFGO is high, the exciton dissociation at MEH-PPV/SPFGO interface can be improved, and the performance of OPV can be also improved. Therefore, the concentration of SPFGO should be the main factor in adjusting the performance of OLED and OPV separately.

Keywords: SPFGO, OLED, OPV

PACS: 88.40.H– 88.40.jr, 85.60.Jb

DOI: 10.7498/aps.62.178801

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CB932700, 2011CB932703), the National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 60825407), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61077044), and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 4132031), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61378073, 61335006).

[†] Corresponding author. E-mail: dwhe@bjtu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: yshwang@bjtu.edu.cn