

## PCDTBT作为发光层的有机电致发光器件研究\*

陈海涛 徐征<sup>†</sup> 赵谔玲 赵玲 刘志民 高松 杨一帆  
刘志方 申崇渝 徐叙蓉

(北京交通大学发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044)

(北京交通大学光电子技术研究所, 北京 100044)

(2014年3月4日收到; 2014年4月23日收到修改稿)

使用PCDTBT作为发光层材料, 制备了发光波长为705 nm的红色有机电致发光器件, 其结构为ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT/BCP/LiF/Al. 器件启亮电压为2 V, 在9 V时器件达到最高亮度, 为29000 cd/m<sup>2</sup>, 最大电流效率为3.5 cd/A. 还研究了不同退火温度对器件发光性能的影响. 实验结果表明, 退火温度为50 °C时器件的性能最佳, 其原因是此时既有利于溶剂挥发, 又保持了分子结构的稳定性, 而高温退火降低了PCDTBT的 $\pi$ - $\pi$ 堆积的有序性, 从而使得器件性能下降.

**关键词:** 有机电致发光, PCDTBT, 退火,  $\pi$ - $\pi$ 堆积

**PACS:** 78.60.Fi, 81.40.Ef

**DOI:** 10.7498/aps.63.167802

## 1 引言

有机电致发光显示器具有柔性、轻薄、主动发光、可视角度大等优势, 被誉为“下一代的梦幻显示器”. 自邓青云等在1987年开发出有机双层膜结构的有机发光二极管<sup>[1]</sup>以来, 短短二十多年内其性能得到了显著的提高<sup>[2-9]</sup>. 目前, 绿光显示器已达到商业水平, 红光显示器和蓝光显示器的亮度、效率和色度等还有待提高. 现阶段红光有机电致发光器件主要通过掺杂红光染料<sup>[10-12]</sup>和用稀土离子配合物(如铱的配合物)作基质或激活剂<sup>[13,14]</sup>实现发光, 两者都采用掺杂体系, 均存在高浓度下发光猝灭的问题. 并且, 用于研究和生产的红光材料的光谱范围多数在650 nm以内, 存在发色不纯的问题. 因此需要研究发光亮度高、寿命长、发光颜色纯正的红光材料.

Poly[N-9'-heptadecanyl-2, 7-carbazole-alt-5, 5-(4', 7'-di-2-thienyl-2', 1', 3'-benzothiadiazole)]

(PCDTBT)是聚吡啶类的窄带隙聚合物, 合成于2007年, 因其具有较高的玻璃化温度、良好的溶解性等优点, 在有机太阳能电池<sup>[15-18]</sup>和有机薄膜场效应晶体管<sup>[19]</sup>等领域得到了广泛研究. 以PCDTBT作为发光层, 以PEDOT:PSS为空穴注入层、BCP为空穴阻挡层, 本文制备了结构为ITO/PEDOT:PSS/PCDTBT/BCP/LiF/Al的红色有机电致发光器件. 分析了器件得到较高亮度的原因, 还研究了不同退火温度对器件性能的影响.

## 2 实验

### 2.1 PCDTBT材料

PCDTBT是聚吡啶类的窄带隙聚合物, 其分子量为69000, 可溶于氯仿等多种有机溶剂, 多分散性指数为2.6. 材料的分子结构式如图1所示.

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2010CB327704)、教育部博士点基金(批准号: 20130009130001, 20120009130005)、国家自然科学基金(批准号: 51272022)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-10-0220)和中央高等学校基本科研基金(批准号: 2012JBZ001)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: zhengxu@bjtu.edu.cn

## 2.2 器件制备

在实验前先以氯仿为溶剂, PCDTBT为溶质配制10 mg/mL的溶液, 静置待用. 本实验中器件的结构为ITO/PEDOT : PSS/PCDTBT /BCP (10 nm)/LiF (0.8 nm)/Al (80 nm), 其结构图和能级如图2所示. 首先, 将刻蚀好的ITO基片(方块电阻约为15 Ω)处理干净, 再用氮气吹干. 实验前先将基片用臭氧处理5 min, 接着在ITO表面旋涂一层PEDOT : PSS作为空穴注入层, 转速为3000 r/min, 并在120 °C下退火10 min. 然后, 在手套箱中旋涂发光层PCDTBT, 采用的转速为

1000 r/min, 器件D1不经退火处理, 器件D2—D8分别在50, 70, 90, 110, 130, 150, 170 °C温度下退火10 min (表1). 在此基础上, 再利用热蒸发的方法依次蒸镀BCP, LiF和Al电极, 厚度分别为10, 0.8, 80 nm. 蒸镀时仪器的真空度为 $3 \times 10^{-4}$  Pa, 材料的沉积速率由晶振膜厚仪实时监测.

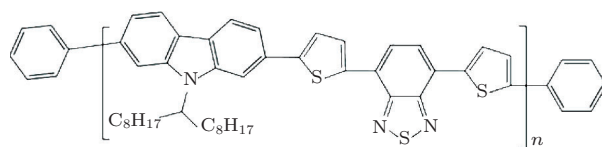


图1 PCDTBT的分子结构式

表1 各器件对应的退火温度

器件	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8
退火温度/°C	20	50	70	90	110	130	150	170

不封装的条件下, 在室温大气环境中测试所制备的器件. 其中电致发光光谱由电荷耦合器件光谱仪测得; 在进行器件的电流密度-电压-亮度特性测试时, 由Keithley仪器公司生产的2410型高电压电流源供电, 由Newport公司生产的1830-C型光功率计测得.

数为5.0 eV, 介于ITO与PCDTBT之间, 能很好地降低势垒, 有利于空穴的注入; BCP的最高已占分子轨道能级为6.7 eV, 能有效地阻挡空穴电流, 降低器件的漏电流, 从而提高器件的电流效率; LiF作为阴极修饰层, 能降低Al电极的功函数.

## 3 结果及分析

本文采用PCDTBT作为发光层, 制备了结构经优化的器件, 其结构为ITO/PEDOT : PSS/PCDTBT/BCP/LiF/Al, 其中, PEDOT : PSS为空穴注入层, PCDTBT为发光层, BCP为空穴阻挡层, LiF为阴极修饰层, ITO和Al分别为阳极和阴极. 实验中发光层PCDTBT和功能层BCP的厚度都是经过实验对比得到的最佳厚度; PEDOT : PSS和LiF则采用实验中效果较好的经验转速和厚度. PEDOT : PSS是常用的空穴注入层之一, 其功函

首先测量得到了器件的电致发光光谱, 结果如图3所示. 从图3可以看出, 其发光峰波长为705 nm, 半高全宽为120 nm, 这与PCDTBT的光致发光(PL)光谱一致<sup>[20]</sup>, 而且器件中PEDOT : PSS, BCP, LiF均不发光, 综合以上两点可判断器件的发光源于PCDTBT. 其发光为纯正的红色, 波长与现在常用红光材料波长(约为600—650 nm)相比, 更接近国际照明委员会(CIE)采用的红色标准波长(700 nm). 进一步计算得到发光的色坐标为(0.7198, 0.2801), 结果如图4所示. 然后测试了器件的电流密度-电压特性、亮度-电压特性. 由测试结果可知, 器件的启亮电压为2 V, 在

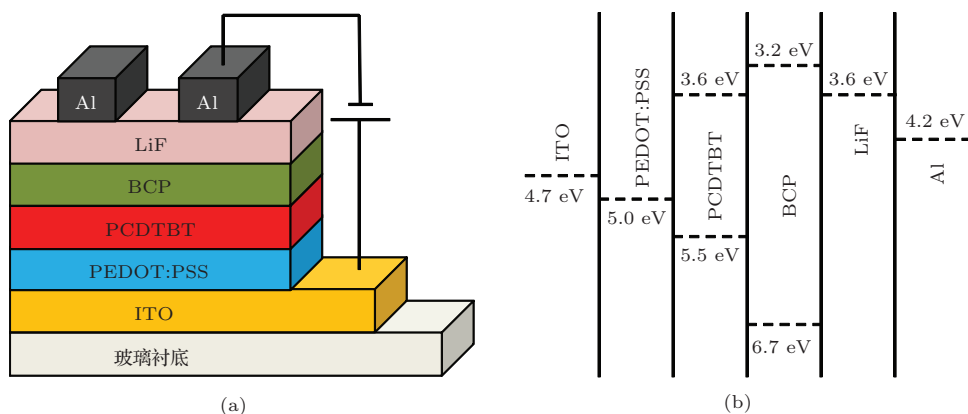


图2 器件结构和能级结构 (a) 器件结构示意图; (b) 能级结构示意图

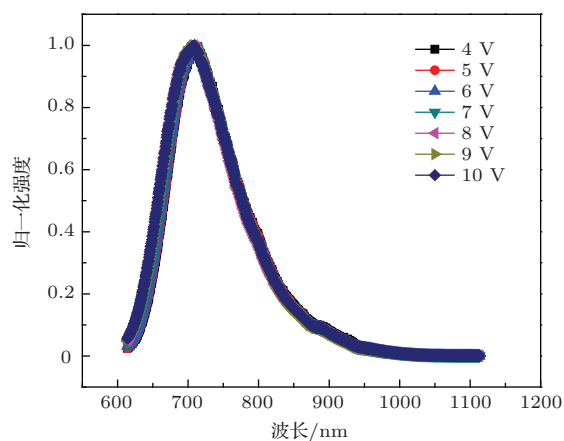


图3 (网刊彩色) 不同测试电压下器件D1的电致发光光谱

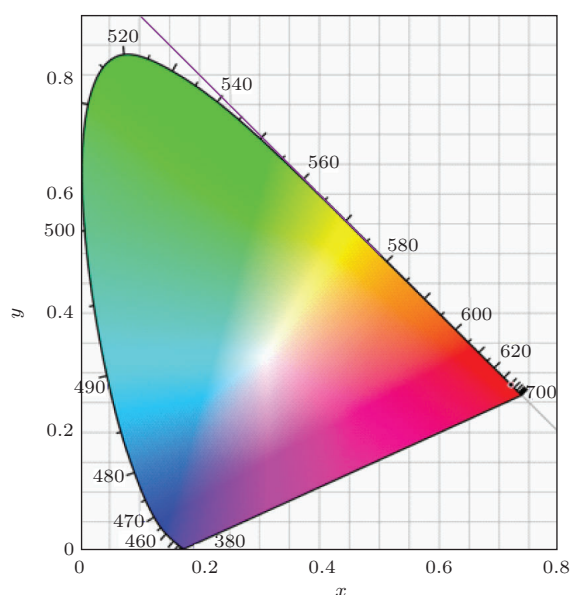


图4 (网刊彩色) 器件D1发光的色坐标图

9 V时亮度达到最高, 为29000 cd/m<sup>2</sup>. 因此, 本文实现了以PCDTBT为发光层的器件发光, 所发红色纯正, 在较低电压下能达到较高的亮度, 表明PCDTBT是潜在的理想红光材料.

下面着重研究退火对器件性能的影响. 退火是有机器件制备过程中一道重要的工艺, 能影响聚合物薄膜的表面形貌, 进而影响器件的启亮电压、光谱、量子效率等性能<sup>[21,22]</sup>. 因此, 是否退火及退火的温度都会在一定程度上影响有机器件的性能. 在有机太阳能电池领域, 关于PCDTBT退火的报道很多<sup>[23-25]</sup>. 为了充分研究PCDTBT的性质及退火的影响, 我们做了有机电致发光器件的退火实验.

从图3可以看出, PCDTBT的电致发光光谱峰值出现在705 nm波长处, 与其PL光谱一致, 并且随着测试电压的升高, 光谱基本没有发生移动, 展现了较好的稳定性. 由图5可知, 在50—120 °C

温度下退火的器件的电致发光光谱与不退火器件的电致发光光谱相比没有明显的改变. 由此可知, 退火对PCDTBT的电致发光光谱没有影响.

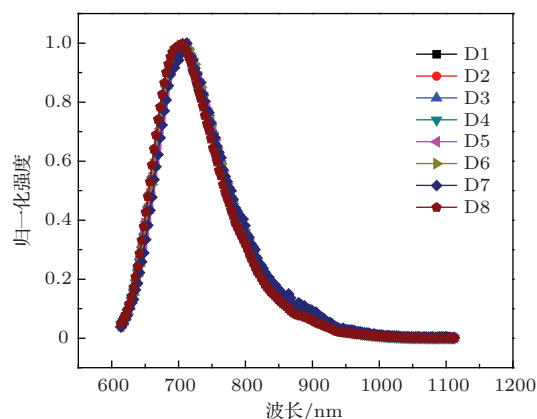


图5 (网刊彩色) 器件D1—D8在9 V时的电致发光光谱

由PCDTBT的电致发光光谱可以看出, PCDTBT只有一个发光峰, 位于705 nm处, 结合不同温度的退火对器件电致发光发光峰没有影响(图5)可知, PCDTBT的发光是分子链内的单分子发光<sup>[26]</sup>, 而不是由分子间的激基缔合物或凝聚等导致的. 材料的发光效率主要受其分子的碳原子骨架、几何排布、取代基等影响<sup>[27]</sup>. 结合PCDTBT的分子结构可以看出, PCDTBT分子中的重复部分由咪唑、噻吩、2,1,3-苯并噻二唑组成, 为 $\pi$ 电子共轭度较大的共轭双键体系, 且具有刚性平面. 这使得PCDTBT分子可产生强烈的荧光, 进而解释了其作为发光层可得到较高亮度的原因, 也是我们选择PCDTBT作为发光层的原因.

图6(a), (b), (c)分别给出了对发光层PCDTBT进行不同温度退火所制得的器件的电流密度-电压、亮度-电压、电流效率-电流密度关系曲线. 从图6(a)可以看出, 退火温度低于130 °C时, 器件的电流密度与不退火器件D1的电流密度相比变化不大, 高于130 °C时电流密度有明显的下降. 从图6(b)可以看出, 退火温度为50 °C的器件D2的亮度高于不退火器件D1的亮度, 并且亮度随退火温度的升高而降低. 由图6(c)可以看出, 退火温度为50 °C的器件D2的电流效率高于一退火器件D1的电流效率, 并且电流效率随退火温度的升高而降低. 由此可知, 退火温度为50 °C的器件性能最佳, 9 V时亮度达到30990 cd/A, 电流效率达到3.1%. 退火温度高于110 °C的器件性能下降明显.

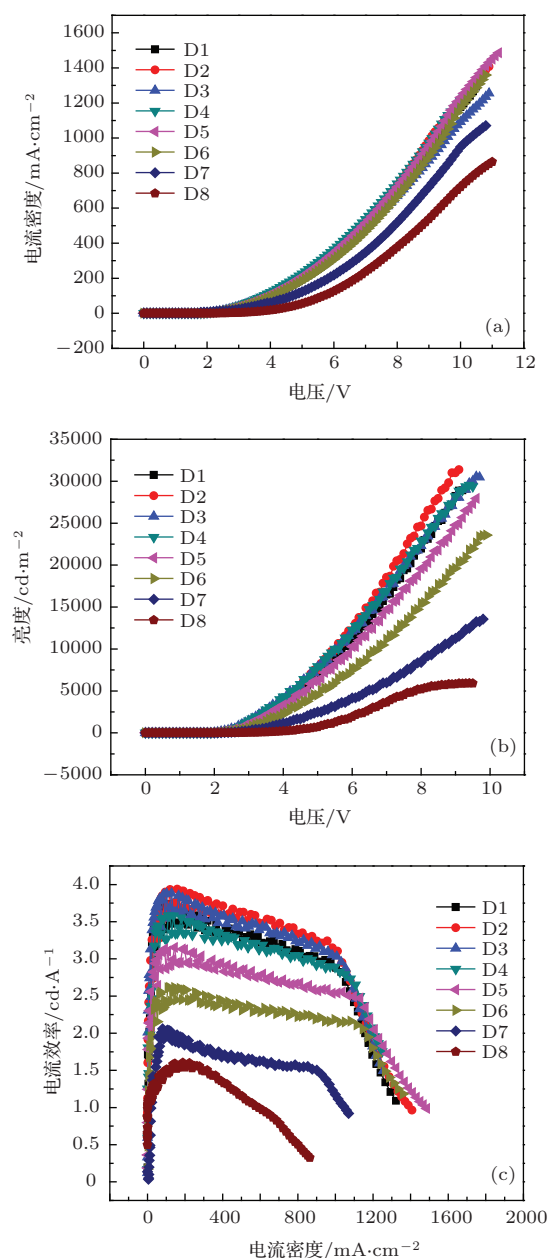


图6 (网刊彩色) 器件D1—D8的电流密度-电压曲线、亮度-电压曲线、电流效率-电流密度曲线 (a) 电流密度-电压曲线; (b) 亮度-电压曲线; (c) 电流效率-电流密度曲线

PCDTBT分子的玻璃化温度约为 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 本文以 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为界进行讨论. 当退火温度在玻璃化温度以下时, PCDTBT分子的运动能量较低, 不足以克服主链内旋转的位垒, 链段处于被冻结状态, 分子基本性质不变, 而退火温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的器件性能最佳, 这可能是因为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火有利于溶剂的挥发, 进而有助于形成致密的薄膜<sup>[24]</sup>.

实际上, 当退火温度高于 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 器件的性能已开始下降, 这是因为薄膜材料的玻璃化温度低于相应的体材料<sup>[26]</sup>. 当退火温度高于玻璃化

温度时器件的性能随退火温度的升高而降低. 我们分析这是因为高温退火降低了 $\pi$ - $\pi$ 堆积的有序性, 造成迁移率下降, 从而导致器件性能的下降. PCDTBT是聚咪唑类衍生聚合物, 从它的单体可以看出, 主链是杂环化合物组成的刚性平面, 其中在咪唑基团上连着一个较长的与主链平面异面的侧链. PCDTBT单体的化学结构和形状造成聚合物难以同时使 $\pi$ - $\pi$ 堆积和侧链有序堆砌. 高温退火时分子运动的能量可以克服主链内旋转的位垒, 分子可以进行链段上的运动. 链段运动的结果使侧链更好地堆砌, 但同时降低了 $\pi$ - $\pi$ 堆积的有序度, 增加了聚合物的无序性<sup>[28]</sup>. 而 $\pi$ - $\pi$ 堆积是决定聚合物电子结构的重要因素, 并直接影响载流子的迁移率<sup>[29]</sup>.  $\pi$ - $\pi$ 堆积有序度的下降会导致载流子迁移率的下降, 最终导致器件性能的下降. 因此, 退火要考虑材料的玻璃化温度, 退火对器件的影响也与材料的化学结构和形状有关.

## 4 结 论

使用PCDTBT作为发光层材料, 本文制备了亮度较高的红光有机电致发光器件, 其发光峰波长为 $705\text{ nm}$ , 半高全宽为 $120\text{ nm}$ . 发光波长接近CIE使用的红色标准波长 $700\text{ nm}$ . 这为研究高亮度、颜色纯正的红光材料提供了思路. 进一步解释了得到较高亮度的原因是PCDTBT分子具有刚性平面的 $\pi$ 共轭体系. 通过对PCDTBT进行不同温度的退火, 研究了退火对材料光学和电学性能的影响. PCDTBT低温退火时器件性能略有提高, 在高温退火时器件性能下降, 这是因为超过玻璃化温度的退火使得PCDTBT分子的侧链凝聚, 造成 $\pi$ - $\pi$ 堆积有序性的降低, 最终导致器件性能的降低.

## 参考文献

- [1] Tang C W, van Slyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [2] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L, Holmes A B 1990 *Nature* **347** 539
- [3] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, Shoustikov A, Sibley S, Thompson M E, Forrest S R 1998 *Nature* **395** 151
- [4] Liu N L, Ai N, Hu D G, Yu S F, Peng J B, Cao Y, Wang J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087805 (in Chinese) [刘南柳, 艾娜, 胡典钢, 余树福, 彭俊彪, 曹镛, 王坚 2011 物理学报 **60** 087805]
- [5] Forrest S R 2004 *Nature* **428** 911

- [6] Cao G H, Qin D S, Guan M, Cao J S, Zeng Y P, Li J M 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1911
- [7] Uoyama H, Goushi K, Shizu K, Nomura H, Adachi C 2012 *Nature* **492** 234
- [8] White M S, Kaltelbrunner M, Glowacki E D, Gutnichenko K, Kettlgruber G, Graz I, Aazou S, Ulbricht C, Egbe D A M, Miron M C, Major Z, Scharber M C, Sekitani T, Someya T, Bauer S, Sariciftci N S 2013 *Nat. Photon.* **7** 811
- [9] Li N, Oida S, Tulevski G S, Han S J, Hannon J B, Sadana D K, Chen T C 2013 *Nat. Commun.* **4** 2294
- [10] Chen C H, Klubek K P, Shi J 1999 *U. S. Patent* 5908581
- [11] Lee K H, Kim S M, Kim J Y, Kim Y K, Yoon S S 2010 *Bull. Korean Chem. Soc.* **31** 2884
- [12] Jang H S, Lee K H, Lee S J, Kim Y K 2013 *Electron. Mater. Lett.* **9** 759
- [13] Tsuboyama A, Iwawaki H, Furugori M, Mukaide T, Kamatani J, Igawa S, Moriyama T, Miura S, Takiguchi T, Okada S, Hoshino M, Ueno K 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 12971
- [14] Lepeltier M, Dumur F, Wantz G, Vila N, Mbomekallé I, Bertin D, Gigmes D, Mayer C R 2013 *J. Lumin.* **143** 145
- [15] Cho S, Seo J H, Park S H, Beaupre S, Leclerc M, Heeger A J 2010 *Adv. Mater.* **22** 1253
- [16] Yang S P, Kong W G, Liu B Y, Zheng W Y, Li B M, Liu X H, Fu G S 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 128401
- [17] Moon J S, Jo J, Heeger A J 2012 *Adv. Energy Mater.* **2** 304
- [18] Fang G, Wu J, Fu Y Y, Meng B, Xie Z Y, Guo S J 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 068801
- [19] Jha P, Koiry S P, Saxena V, Veerender P, Gusain A, Chauhan A K, Debnath A K, Aswal D K, Gupta S K 2013 *Org. Electron.* **14** 2635
- [20] Blouin N, Michaud A, Leclerc M 2007 *Adv. Mater.* **19** 2295
- [21] Gao L Y, Zhao S L, Xu Z, Zhang F J, Sun Q J, Zhang T H, Yan G, Xu X R 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 037203 (in Chinese) [高利岩, 赵谡玲, 徐征, 张福俊, 孙钦军, 张天慧, 闫光, 徐叙瑛 2011 物理学报 **60** 037203]
- [22] Tian X Y, Zhao S L, Xu Z, Yao J F, Zhang F J, Jia Q J, Chen Y, Gong W, Fan X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 057201 (in Chinese) [田雪雁, 赵谡玲, 徐征, 姚江峰, 张福俊, 贾全杰, 陈雨, 龚伟, 樊星 2011 物理学报 **60** 057201]
- [23] Beiley Z M, Hoke E T, Noriega R, Dacuña J, Burkhard G F, Bartelt J A, Salleo A, Toney M F, McGehee M D 2011 *Adv. Energy Mater.* **1** 954
- [24] Gusain A, Saxena V, Veerender P, Jha P, Koiry S P, Chauhan A K, Aswal D K, Gupta S K 2013 *Proceedings of the 57th DAE Solid State Physics Symposium 2012* Bombay, India, December 3–7, 2012 p776
- [25] Zhao L, Zhao S L, Xu Z, Gong W, Yang Q Q, Fan X, Xu X R 2013 *Appl. Phys. A* **114** 1361
- [26] Liu J, Guo T F, Yang Y 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 1595
- [27] Zhao D F, Gao X Q 1995 *Dyes. Ind.* **32** 1 (in Chinese) [赵德丰, 高欣钦 1995 染料工业 **32** 1]
- [28] Wang T, Pearson A J, Dunbar A D F, Staniec P A, Waters D C, Yi H, Ryan A J, Jones R A L, Iraqi A, Lidzey D G 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 1399
- [29] Sirringhaus H, Brown P J, Friend R H, Nielsen M M, Bechgaard K, Langeveld-Voss B M W, Spiering A J H, Janssen R A J, Meijer E W, Herwig P, Leeuw D M 1999 *Nature* **401** 685

# Organic light-emitting devices based on PCDTBT as emitting layer\*

Chen Hai-Tao Xu Zheng<sup>†</sup> Zhao Su-Ling Zhao Ling Liu Zhi-Min Gao Song  
Yang Yi-Fan Liu Zhi-Fang Shen Chong-Yu Xu Xu-Rong

(Key Laboratory of Luminescence and Optical Information (Beijing Jiaotong University), Ministry of Education,  
Beijing 100044, China)

(Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

( Received 4 March 2014; revised manuscript received 23 April 2014 )

## Abstract

Here we report a red organic electroluminescent device (OLED) with an emission wavelength at 705 nm in which PCDTBT is used as an emitting layer with the structure ITO / PEDOT : PSS / PCDTBT / BCP / LiF / Al. The device shows good performances such as an onset voltage of 2 V, a maximum brightness of 29000 cd/m<sup>2</sup> at 9 V and a maximum current efficiency of 3.5 cd/A. The effects of annealing on the luminescent property of the device are studied at different temperatures. The experimental results suggest that the device presents the best performance at an annealing temperature of 50 °C, then the performance decreases with annealing temperature increasing. We find that relatively low temperature annealing is beneficial to the solvent evaporation, and the high temperature annealing is conducive to reducing the coherence length of the  $\pi$ - $\pi$  stacking, which results in the degradation of the performance of the device.

**Keywords:** organic electroluminescence, PCDTBT, annealing,  $\pi$ - $\pi$  stacking

**PACS:** 78.60.Fi, 81.40.Ef

**DOI:** [10.7498/aps.63.167802](https://doi.org/10.7498/aps.63.167802)

---

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2010CB327704), the Doctoral Foundation of Ministry of Education, China (Grant Nos. 20130009130001, 20120009130005), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51272022), the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education, China (Grant No. NCET-10-0220), and the Fundamental Scientific Research Foundation for the Central Universities of China (Grant No. 2012JBZ001).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zhengxu@bjtu.edu.cn](mailto:zhengxu@bjtu.edu.cn)