

# 小分子掺杂高分子半导体薄膜中异质结结构光谱学特性研究\*

刘宁 张新平<sup>†</sup> 窦菲

(北京工业大学微纳信息光子技术研究所, 北京工业大学应用数理学院, 北京 100124)

(2011年2月8日收到; 2011年5月9日收到修改稿)

利用稳态吸收和荧光光谱学、瞬态荧光光谱学(时间相关单光子计数技术)系统研究了EPPTC掺杂的F8BT薄膜异质结结构中激发复合体的形成机理和荧光发射特性,并表征了其特征光谱和荧光发射寿命.其特征主要体现在显著延长的荧光发射寿命和红移的荧光发射光谱.这对于理解有机半导体材料异质结结构形成的机理和光物理学特性研究提供了多方面的实验依据.同时,由于这两种材料混合后的吸收光谱较宽范围地覆盖了可见光谱区,这样的有机半导体掺杂工艺对于有机光伏器件和太阳能电池器件的应用研究具有重要意义.

**关键词:** 有机半导体共混体系, 异质结结构, 电荷转移激发态, 激基复合物

**PACS:** 72.80.Le, 73.40.Lq, 82.30.Fi, 78.55.-m

## 1 引言

有机半导体材料因其易处理、低成本、成型方法灵活、化学合成工艺多样等优势,以及相应器件体积小、重量轻、柔性薄膜结构的特点,而有希望取代传统的无机半导体材料.然而,目前已有的有机半导体材料中电荷的迁移率较无机材料仍有很大差距,而且对其中激发态粒子的转移和离解等光物理过程还未能全面、深刻地理解,尤其对其中载流子的产生和演变的动态过程的认识仍然非常有限.这些问题是限制有机光电子技术进一步发展和相应器件产业化进程的重要因素.因此,关于有机半导体材料中电荷的产生和演变机理的透彻理解对于寻求提高电荷迁移率的有效途径具有极其重要的意义.采用有机半导体异质结结构是提高电荷的产生及离解效率的有效手段,而利用有机半导体的混合和掺杂又是实现异质结结构的有效途径.激发复合体<sup>[1-6]</sup>就是在混合物或异质结结构界面处产生的一种电荷转移激发态.对于激发复合体形

成机理的深刻理解,以及对其形成过程和演变规律的有效调控,可以直接改善有机半导体异质结结构中电荷的产生和转移机理,从而使其在发光和光伏器件中发挥不同的作用,为开发更高效率的有机光电子器件做贡献.

关于高分子材料混合物中形成的二类异质结结构中激发复合体光物理学特性已有较系统的实验研究.特别是在对Poly(9,9'-dioctylfluorene-co-ben-zo-thiadiazole)(F8BT)和Poly(9,9'-dioctylfluorene-co-bis-*N*, *N*'-(4-butylphenyl)-bis-*N*, *N*'-phenyl-1,4-phenylenediamine)(PFB)两种高分子半导体材料共混体系中异质结结构的研究<sup>[7-10]</sup>过程中产生了对有机半导体异质结结构许多新的认识,从而获得了对新型有机半导体材料和器件的设计和应用的新思路.第二类异质结结构是指两种满足一定能级条件的有机半导体材料在混合物薄膜中通过相分离形成的界面态,通常在光物理学研究中表征为激发复合体<sup>[7]</sup>.

而进一步的研究工作表明,我们可以灵活地利

\* 国家自然科学基金(批准号:111074018), 新世纪优秀人才支持计划, 高等学校博士学科点专项(批准号:20091103110012)和教育部留学回国人员科研启动基金资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: zhangxinping@bjut.edu.cn

用激发复合体的荧光发射特性和对电荷的产生及转移特性的调制作用<sup>[11]</sup>, 研制具有更高转换效率和更优异综合性能的有机光电子器件. 实验研究表明有机异质结的受体厚度直接影响激发复合体发射在有机发光管中的作用<sup>[12]</sup>, 而且通过调控激子和激发复合体的荧光发射特性, 可以实现有机发光器件中电致发光颜色的可调谐<sup>[13]</sup>, 对于新型电致发光器件的研制具有极其重要的意义. 更进一步, 充分利用激发复合体发光的红移特性, 将混合材料近紫外和深蓝色发光与红移的激发复合体发光相配合, 可以实现白光发射的有机电致发光器件<sup>[14]</sup>. 显然, 激发复合体对电荷的分离和复合的调制作用不仅体现在有机电致发光器件中, 也同样会影响光伏器件和太阳能电池器件的光物理学和光电子学性能.

随着有机半导体材料体系的不断丰富, 特别是随着化学合成工艺的不断发展, 具有更高电荷传输效率的高分子和小分子材料的不断出现, 以及对有机半导体材料中光物理学和光电子学机理认识的不断进步, 为更优性能的有机异质结结构的构造提供的更多更好的途径. 因此, 对异质结结构处界面态或电荷转移激发态的理解需要不断深入、全面, 或者重新认识. 尝试不同材料的新组合也是产生新的材料体系的重要而简捷的途径. 因此, 研究不同掺杂构成的新的共混体系异质结结构中激发复合的光物理学性能具有重要的现实意义.

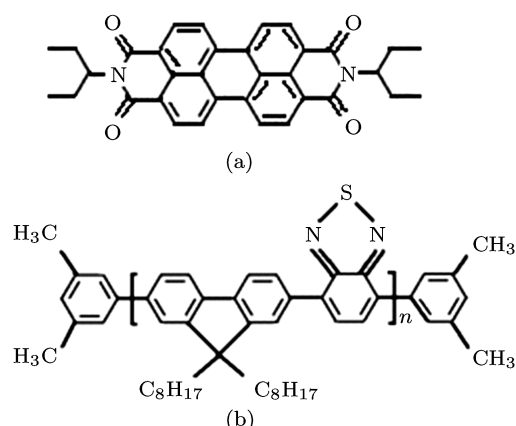


图 1 构成有机半导体混合物薄膜的两种分子的结构图 (a) EPPTC; (b) F8BT

本文描述的工作中, 将电子传输的小分子材料萘 (EPPTC) 掺杂进空穴传输的聚芴共聚物材料 F8BT, 目的在于: 1) 充分利用小分子材料良好的电荷传输性能和高分子材料良好的成膜性能来构造高质量的异质结结构. 2) F8BT 和 EPPTC 的吸收

光谱具有很好的互补性能, 可以以较宽的带宽覆盖大部分可见光谱, 这对于有机太阳能电池器件的开发非常有利. 3) 利用小分子掺杂高分子材料, 可以大大丰富有机半导体材料体系, 特别是有机异质结结构的构造途径, 从而为有机光伏器件或太阳能电池器件的开发提供更丰富的设计思想和材料资源.

实验研究结果表明, 将 EPPTC 掺杂进 F8BT 可以获得性能显著的异质结结构, 其光谱学性能研究显示了光谱红移、荧光寿命显著延长的激发复合体特征, 这对与进一步研究其光电子学性能和开发光伏器件提供了重要的光物理学基础. 更重要的, 这一研究结果充分展示了小分子掺杂高分子材料是构造新型有机光电子器件的有效途径.

## 2 实验方法

实验中所采用的有机半导体材料是分别从 ADS 公司购置的高分子材料 Poly (9,9'-dioctylfluorene-co-benzo-thiadiazole) (F8BT) 和从 Sensient 购置的小分子材料 *N, N'*-bis(1-ethylpropyl)-3,4,9,10-perylenebis(dicarboximide) (EPPTC), 二者的分子结构如图 1 所示. 以三氯甲烷为溶剂分别将两种材料制备成浓度为 15 mg/ml 的溶液, 然后, 将其以 1:1 (F8BT:EPPTC) 的体积比混合. 将配制好的混合溶液以 2000 r/min 的速度旋涂在石英玻璃基片上, 获得混合物的薄膜结构.

采用稳态和瞬态光谱学研究共混体系薄膜结构的荧光发射特性. 所用仪器为 Edinburgh Instruments 公司生产的时间相关单光子计数系统. 激发光源为 80ps 脉冲半导体激光器, 其发射波长为 405 nm, 脉冲重复频率可从 0.02 MHz 到 20 MHz 调节, 相应的荧光寿命测试范围可从 50 ns 到 50 ms 可调谐. 混合物薄膜结构中的表面形貌采用 Veeco Multimode 原子力显微镜进行表征.

## 3 实验结果与分析

### 3.1 异质结结构及其显微结构表征

图 2 给出了 F8BT, EPPTC 和 PFB 三种有机半导体材料的 HOMO 与 LUMO 能级分布图<sup>[9]</sup>. 根据已有研究<sup>[7,9]</sup>, PFB 和 F8BT 组成共混体系中形成第二类异质结结构. 激发复合体是在 F8BT 的激发

态 (LUMO) 和 PFB 的基态 (HOMO) 间形成, 如图中椭圆环所示. 依据图 2 所示, F8BT 和 EPPTC 在混合薄膜中也同样可以形成第二类异质结结构. 激发复合体是在 F8BT(LUMO) 的激发态和 EPPTC 的基态 (HOMO) 间形成. 这样 F8BT 和 EPPTC 共混体系中激发复合体的发射应在 1.79 eV (692 nm) 附近.

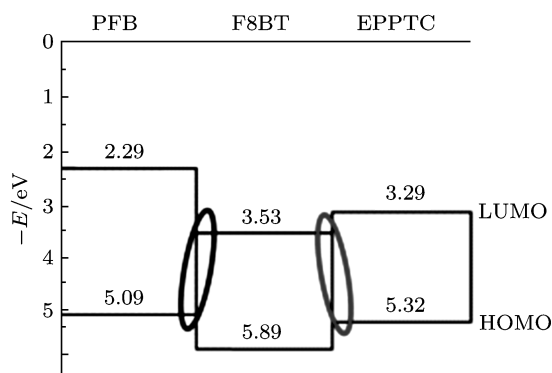


图 2 F8BT, EPPTC 和 PFB 三种材料的 HOMO 和 LUMO 能级图

图 3(a),(b),(c) 分别给出了 EPPTC, F8BT 以及混合物薄膜的原子力显微图像 (AFM). 从图 3(a) 中可以看出, 单纯采用 EPPTC 小分子材料旋涂的薄膜表面非常不均匀, 表面起伏达 200 nm. 这主要是因为 EPPTC 小分子具有平面分子结构, 而极易团聚或结晶, 形成“晶棒”结构. 图 3(b) 表明, 采用 F8BT 高分子材料可以制备非常平整的薄膜结构, 表明了高分子材料良好的成膜性能. 如果将两种分子的混合物溶液旋涂, 我们可以得到成膜质量非常高的有机半导体混合物薄膜结构, 如图 3(c) 所示. 这就是利用了高分子材料良好的成膜性能, 构

造小分子掺杂的异质结薄膜结构.

### 3.2 稳态光谱学研究

图 4(a) 给出 F8BT, EPPTC 和两种分子混合物薄膜的吸收光谱. 从图中可以看到, 在可见光谱区 F8BT 的吸收光谱峰值在 483 nm, 其有效吸收光谱从 400 nm 延伸至 550 nm 左右. 而 EPPTC 的吸收光谱峰值位于 506 nm, 其有效吸收从 420 nm 延伸至 650 nm. 因此两种分子混合后的吸收光谱几乎覆盖了可见光谱的大部分区域, 从 400 nm 至 650 nm, 这对于光伏器件和太阳能电池器件的应用非常重要. 同时, 可以看到, EPPTC 薄膜的吸收光谱相对于其稀溶液的吸收光谱 (图 4(b)) 有了显著的红移和展宽, 这是由于 EPPTC 分子集聚或  $\pi$  堆砌后加强了分子间的耦合作用<sup>[15]</sup>. EPPTC 这种平面分子面对面的团聚属于 H 型团聚, 会导致激发态能级的分裂, 同时会导致对其吸收和发射光谱的成分的变化<sup>[16,17]</sup>. 特别是, EPPTC 分子在团聚过程中, 分子面相对于晶轴很可能发生倾斜, 这会导致 H 型团聚分裂的能级中禁止的辐射跃迁能够发生, 从而产生相应的荧光发射. 因而导致红移的荧光发射光谱成分的出现. 这些都会表现在荧光发射光谱的展宽和整个发射光谱的红移过程中.

因此稳态吸收光谱学非常清楚地揭示了 EPPTC 分子以通过  $\pi$  堆砌作用形成的集聚态的形式掺杂或镶嵌在 F8BT 分子薄膜结构中. 这样异质结结构实际上是在 EPPTC 晶体结构和 F8BT 分子间形成的.

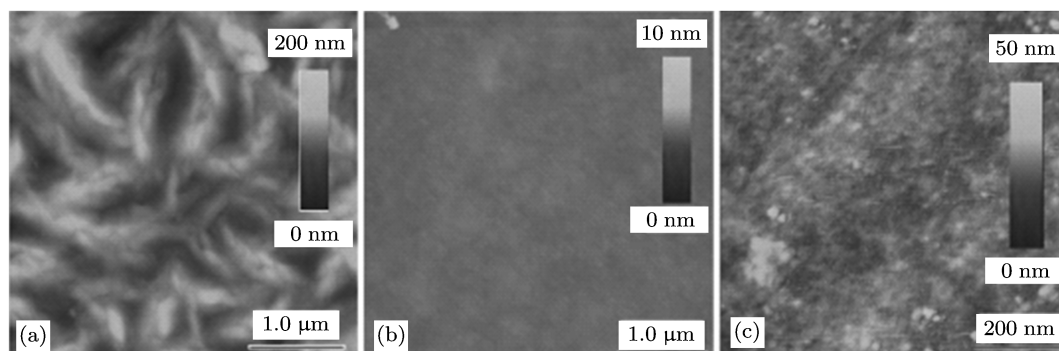


图 3 (a) EPPTC 原子力显微图像; (b) F8BT 原子力显微图像; (c) 混合物薄膜的原子力显微图像

图 5 对比了 F8BT, EPPTC 以及混合薄膜在 450 nm 激发光激发下的荧光发射光谱. 从图

像中可以看出, F8BT 和 EPPTC 的荧光光谱的发射峰值分别在 536 nm 和 630 nm 左右, 而混合溶液薄

膜的荧光光谱的发射峰值红移到了 660 nm 左右, 并且荧光发射光谱的带宽 (FWHM) 相对于 EPPTC 由 90 nm 展宽为 100 nm. 由此, 我们初步断定掺杂有 EPPTC 的 F8BT 薄膜中产生了电荷转移激发态, 其特征表现为发射光谱红移和展宽, 且电荷转移激发态发射光谱的波长应大于 660 nm.

从图 4 可以看出, F8BT 的吸收光谱范围在 300 nm 至 550 nm 左右, EPPTC 的吸收光谱范围在 420 nm 至 650 nm 之间. 我们依据 F8BT 和 EPPTC 的吸收光谱范围选择了不同波长的激发光激发混合物薄膜, 激发波长依次为 400 nm, 450 nm, 490 nm, 540 nm, 测得的荧光发射光谱如图 6 所示.

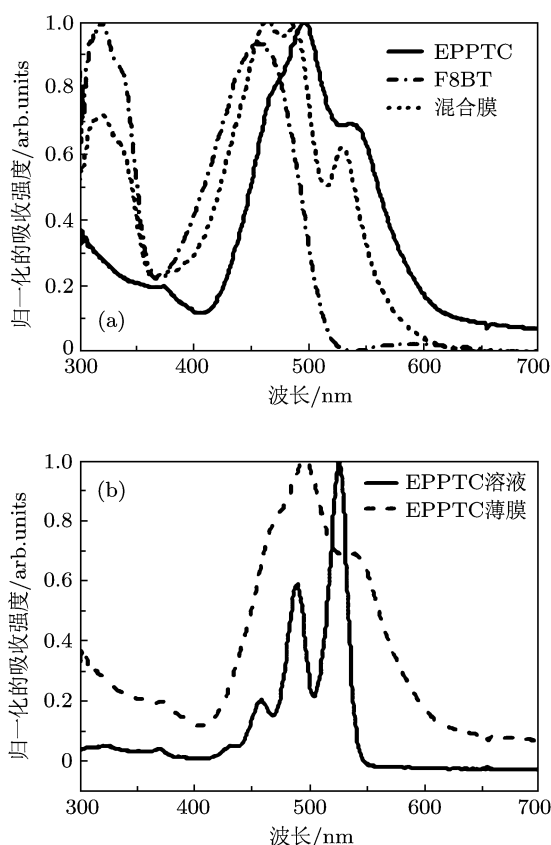


图 4 (a) F8BT, EPPTC 及混合物薄膜材料的吸收光谱对比; (b) EPPTC 溶液和薄膜吸收光谱的对比

从图 6 中可以看出, 上述激发波长响应的发射光谱基本相同. 即在混合薄膜的荧光发射过程中, 无论 F8BT 和 EPPTC 的吸收比如何改变, 其混合薄膜的荧光发射光谱基本一致. 这表明, 电荷转移激发态是在 EPPTC 的激发态和 F8BT 的基态形成的, 因为 540 nm 的激发光只激发 EPPTC, 而 F8BT 只产生极微弱的激发. 当激发波长短于 500 nm 时, 两

种分子将同时被激发, 这样将由多种通道支持电荷转移激发态的形成. 而这些通道产生的荧光发射光谱基本相同, 也同时表明电荷转移激发态的发射相对于 EPPTC 的本征发射红移较小且混合物薄膜中的相分离尺度相对于电荷转移距离较小. 这可以由图 3(c) 中的 AFM 图中混合物薄膜平滑的显微结构得以印证.

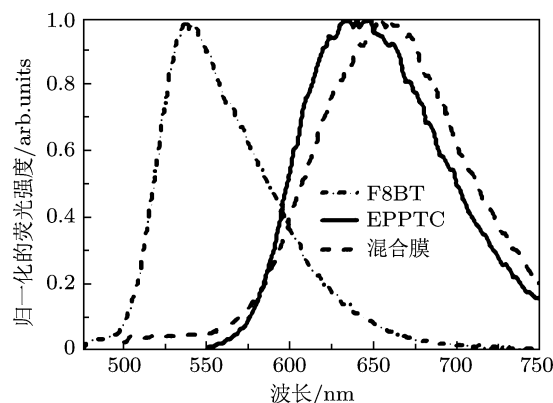


图 5 F8BT, EPPTC 和混合薄膜在 450 nm 激发光激发下的荧光光谱

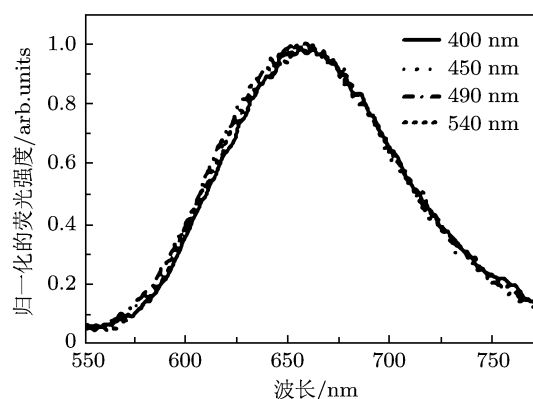


图 6 混合物薄膜在不同激发波长激发光激发下的荧光发射光谱

### 3.3 瞬态光谱研究

图 7 给出了 F8BT 和 EPPTC 薄膜在 405 nm 激光激发下分别在 530 nm 和 620 nm 处荧光发射的动态过程. 利用指数衰减函数对图 7 中曲线进行拟合可以获得两种材料的荧光发射寿命. 拟合结果表明, F8BT 在 530 nm 处的荧光发射寿命为 1.69 ns, 而 EPPTC 表现为两种不同寿命的荧光发射过程, 其拟合寿命分别为  $\tau_1=0.82$  ns,  $\tau_2=3.43$  ns, 这与关于 EPPTC 已有的研究结果<sup>[18]</sup> 基本相符. 其中  $\tau_1$

代表着 EPPTC 的本征发射, 而  $\tau_2$  代表着分子集聚态的荧光发射寿命.

在此基础上, 我们进一步研究了掺杂有 EPPTC 的 F8BT 混合材料薄膜在 630 nm, 660 nm, 690 nm, 720 nm 和 750 nm 处的荧光发射动态过程, 如图 8 所示.

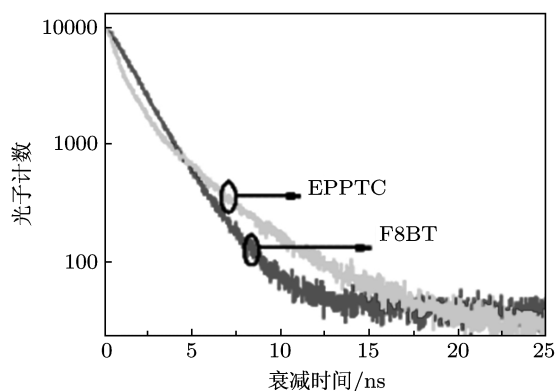


图 7 F8BT 和 EPPTC 薄膜在 405 nm 激光激发下的荧光发射动态过程

从图 8 中可以看到混合物薄膜荧光发射寿命显著大于 EPPTC 薄膜的荧光发射寿命. 为了排除 F8BT 荧光发射的干扰, 我们选取了 630 nm 至 750 nm 光谱范围测试了其荧光发射寿命. 这样我们可以对图 8 中的荧光发射动态演变曲线采用 3 种寿命进行拟合, 包括 EPPTC 的本征发射、EPPTC 分子集聚态的发射以及激发复合体的发射. 其中 EPPTC 的本征发射和 EPPTC 分子集聚态发射的荧光寿命已由图 7 的测试结果较准确表征. 这样我们可以通过二阶指数衰减函数拟合出电荷转移激发态或界面态的荧光发射寿命. 拟合结果表明, 电荷转移激发态的荧光发射寿命  $\tau_3$  约为 17 ns. 因此, 其荧光发射寿命显著长于两种材料各自的本征辐射寿命.

根据图 2 中所示的 F8BT 和 EPPTC 的 LUMO 和 HOMO 的能级结构, 电荷转移激发态 (激发复合体) 应在 F8BT 的 LUMO 和 EPPTC 的 HOMO 间形成. 根据前面的讨论, 其荧光发射的波长应处于 1.79 eV (692 nm) 附近. 这与上面对稳态光谱学对荧光发射光谱红移特性和瞬态光谱学对 EPPTC 荧光发射寿命的表征基本一致. 从而充分印证了 EPPTC 掺杂在 F8BT 薄膜中构成了第二类异质结构并产生电荷转移激发态这一物理过程, 为进一步研究其光电子学特性奠定了基础.

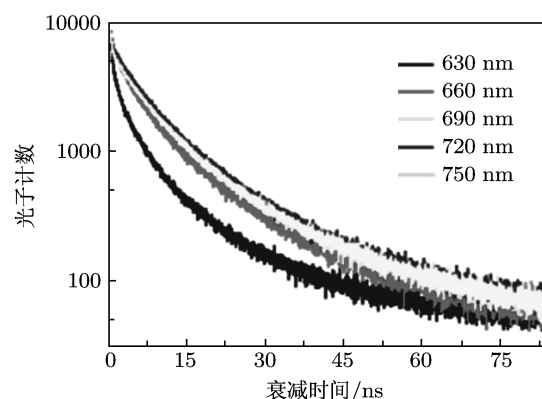


图 8 混合薄膜在 405 nm 激光激发下荧光发射的动态过程

## 4 结论

实验研究了小分子掺杂的高分子薄膜材料中形成的异质结构的光谱学特性. 稳态和瞬态光谱学研究表明这种第二类异质结构中形成了新的荧光发射寿命显著延长的电荷转移激发态, 并确定了其在能级结构中的位置. 这对于理解有机半导体材料异质结构中电荷转移激发态的成因、光谱学和光电子学行为, 从而开发有机发光和太阳能电池器件具有重要意义.

- [1] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, Burroughes J H, Marks R N, Taliani C, Bradale D D C, Dos Santos D A, Brédas J L, Lögdlund M, Salaneck W R 1999 *Nature* **397** 121
- [2] Crone B K, Davids P S, Campbell I H, Smith D L 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 1974
- [3] Chappell J, Lidzey D G, Jukes P C, Higgins A M, Thompson R L, O'Connor S, Grizzi I, Fletcher R, O'Brien J, Geoghegan M, Jones R A L 2003 *Nat. Mater.* **2** 616
- [4] Westenhoff S, Howard I A, Hodgkiss J M, Kirov K R, Bronstein H

- A, Williams C K, Greenham N C, Friend R H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 13653
- [5] Wilkinson F, Helman W P, Ross A B 1995 *J. Phys. Chem. Refe. Data* **24** 663
- [6] Morteani A C, Sreearunothai P, Laura, Herz M, Friend R H, Silva C 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 247402.
- [7] Morteani A C, Friend R H, Silva C 2004 *Chem. Phys. Lett.* **391** 81
- [8] Huang Y S, Westenhoff S, Avilov I, Sreearunothai P, Hodgkiss J

- M, Deleener C, Friend R H, Beljonne D D 2008 *Nat. Mater.* **7** 483
- [9] Morteani A C, Dhoot A S, Kim J-S, Silva C, Greenham N C, Murphy C, Moons E, Cina S, Burroughes J H, Friend R H 2003 *Adv. Mater.* **15** 1708
- [10] Peng C Z, Zhang X P, Liu H M, Feng S F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5791 (in Chinese) [彭春增, 张新平, 刘红梅, 冯胜飞 2010 物理学报 **59** 5791]
- [11] Shepherd W E B, Platt A F, Kendrich M J 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 362
- [12] Zhang W, Yu J S, Yuan K 2010 *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering* 7658
- [13] Lai S L, Chan M Y, Tong Q X 2010 *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* **19** 603
- [14] Park Y W, Kim Y M, Choi J H 2011 *J. Nanoscience Nanotechnology* **11** 1381
- [15] Zhang X P, Sun B Q 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 10881
- [16] Kang J, Kaczmarek O, Liebscher J, Dähnel L 2010 *Int. J. Polym. Sci.* **2010** 264781
- [17] Chaudhuri D, Li D, Che Y, Shafran E, Gerton J M, Zang L, Lupton J M 2011 *Nano Lett.* **11** 488
- [18] Provencher F, Laprade J F, Côté M, Silva C 2009 *Phys. Stat. Sol. (c)* **6** 93

# Heterojunction structure forming in the polymer film doped with small-molecule organic semiconductors\*

Liu Ning Zhang Xin-Ping<sup>†</sup> Dou Fei

(Institute of Information Photonics Technology and College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 8 February 2011; revised manuscript received 9 May 2011)

## Abstract

Blends and doping of organic semiconductors are generally employed to improve effectively the charge transfer and dissociation performance. The absorption spectrum may be optimized making use of the different energy states of the components in the blends, which may favor the development of the photovoltaic or solar cell devices. Excellent type-II heterojunction structures can be produced by mixing the small-molecule perylene (EPPTC) and a copolymer of polyfluorene (F8BT). Actually, F8BT and EPPTC exhibit absorptions in the blue region and in the green region, respectively. Thus, the blend will have a much broadened absorption spectrum. In the experiment, the blend solution of these two materials in chloroform is spin-coated onto a piece of glass substrate, so that EPPTC is doped into the polymer of F8BT and the heterojunction structure forms in the final solid film. Then, steady-state absorption and fluorescence spectroscopy, as well as the transient photoluminescence spectroscopy (time-correlated single-photon counting), is used to investigate the formation and the photoluminescence properties of exciplex in the heterojunction film of F8BT doped with EPPTC. The photoluminescence (PL) spectrum and the life-time are measured to characterize the exciplex in the blend film, where the longer life-time of the red-shifted PL spectrum confirms the formation of the exciplex. This provides various experimental data for understanding the formation and the photophysical properties of the heterojunction structures in organic semiconductor blends. Furthermore, the absorption of the blend film covers a large range of the visible spectrum. Therefore, this kind of doping of organic semiconductor is important for the development of photovoltaic and solar cell devices.

**Keywords:** organic semiconductor blend film, heterojunction, charge-transfer state, exciplex

**PACS:** 72.80.Le, 73.40.Lq, 82.30.Fi, 78.55.-m

\* Project supported by the Natural Natural Science Foundation of China (Grant No. 111074018), the Program for New Century Excellent Talents in University, the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20091103110012), and the Scientific Research Staring Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, Ministry of Education of China.

<sup>†</sup> E-mail: zhangxinping@bjut.edu.cn