

# 芴-咔唑新型共聚物/PVK 掺杂体系的 电致发光特性研究\*

锁 钊<sup>1)</sup> 于军胜<sup>1)†</sup> 邓 静<sup>1)</sup> 蒋亚东<sup>1)</sup> 王 睿<sup>2)</sup> 汪伟志<sup>2)</sup> 刘天西<sup>2)</sup>

1) 电子科技大学光电信息学院电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

2) 复旦大学高分子科学系, 上海 200433)

(2007 年 2 月 4 日收到, 2007 年 4 月 12 日收到修改稿)

研究了新型的芴-咔唑共聚物(PFC)与聚乙烯咔唑(PVK)掺杂体系的光致发光和电致发光特性. 制备了结构分别为 indium-tin-oxide(ITO)/PVK:PFC/bathocuproine(BCP)/tris-(8-hydroxyquinoline)-aluminum(Alq<sub>3</sub>)/Mg:Ag, ITO/PFC/BCP/Alq<sub>3</sub>/Mg:Ag 和 ITO/PVK/BCP/Alq<sub>3</sub>/Mg:Ag 的三种有机电致发光器件. 对器件的光电特性进行了测试. 结果表明, 掺杂体系中的 PVK 有效地抑制了固态膜中 PFC 激基缔合物的形成. 掺杂器件在不同的外加电场作用下发生发光层位置的移动, 通过调节外加电场, 可以获得从绿光到蓝光的可见光发射. 当外加电压大于 7 V 时, 掺杂器件的蓝色发光亮度达到 1650 cd/m<sup>2</sup>, 推测其中可能存在从 PVK 到 PFC 的能量传递过程.

关键词: 有机发光器件, 芴-咔唑共聚物/PVK 掺杂体系, 电致发光, 能量传递

PACC: 7860F, 7280L

## 1. 引 言

1990 年, 剑桥大学 Cavendish 实验室利用旋涂法制成 PPV 导电高分子 PLED 器件<sup>[1,2]</sup>, 将有机电致发光材料的研发推广到聚合物领域. 聚合物的半导体特性来自沿聚合物分子链的非局域  $\pi$  键, 发光来自电子在  $\pi^*$  和  $\pi$  轨道之间的跃迁. 与无机半导体和有机小分子相比, 聚合物具有良好的电热稳定性和机械加工性、驱动电压低、发光波长易调节、易做成大面积多色平板显示器等独特优点<sup>[3,4]</sup>, 特别是能够发出无机材料难以发出的蓝光, 亮度和效率较高. 这些优点已使聚合物材料在电致发光领域获得了飞速发展<sup>[5-9]</sup>. 与小分子不同, 聚合物材料成膜通常采用旋涂法和喷墨打印法, 工艺大为简化, 量产能力比小分子 OLED 强.

在众多聚合物发光材料中, 聚芴及其衍生物大多具有良好的电致发光性能<sup>[10,11]</sup>, 其本身发射蓝光, 通过与其他物质共聚, 可调节聚合物发光波长, 改良材料性能. 实验表明, 这类高分子发光材料应用前景广阔<sup>[12,13]</sup>. 然而, 聚芴本身也具有一定缺陷, 例如它

通常是半结晶性的或具有液晶性, 且线性较好, 因此很容易发生链段聚集; 其最高被占据分子轨道(HOMO 能级)与 ITO 阳极的能量差较大. 聚芴 PLED 在长期工作的情况下, 其碳 9 位易失去电子被氧化或发生烷基链的丢失, 以上缺点会导致器件的发光波长红移和亮度下降而影响发光稳定性. 因此, 从材料改性的角度考虑, 在聚芴高分子碳链上引进富电子性咔唑基团, 有助于增强聚芴的空穴传输能力, 减少聚芴链段聚集的发生, 平衡阳极电荷注入, 从而获得性能更稳定的芴与咔唑的交替共聚物. 因此, 对这类聚合物的研究有助于开发新的蓝光发射或者空穴传输材料. 本文对一种新型的芴与咔唑共聚物进行 PVK 物理掺杂, 通过材料间的能量传递过程来提高器件的发光亮度<sup>[14]</sup>, 并研究了该掺杂体系在不同电场作用下的电致发光特性, 与单组分的体系进行了对比, 对实验现象进行了理论分析和解释.

## 2. 实验部分

### 2.1. 材 料

蓝光聚合物材料 PFC 是复旦大学高分子科学

\* 国家杰出青年基金(批准号 60425101), 教育部新世纪优秀人才计划(批准号 06-0812)和“电子科大中青年学术带头人计划”(批准号 060206)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: jysu@uestc.edu.cn

系合成的新型芴与咔唑共聚物,其 HOMO 能级为 5.46 eV, LUMO 能级为 2.33 eV,合成路线如图 1 所示,有关该材料具体的合成和物理化学表征请参考

文献 [15]. PVK 是优良的空穴传输材料,常用作空穴传输层和各种掺杂体系的基质.各材料的化学结构式如图 2 所示.

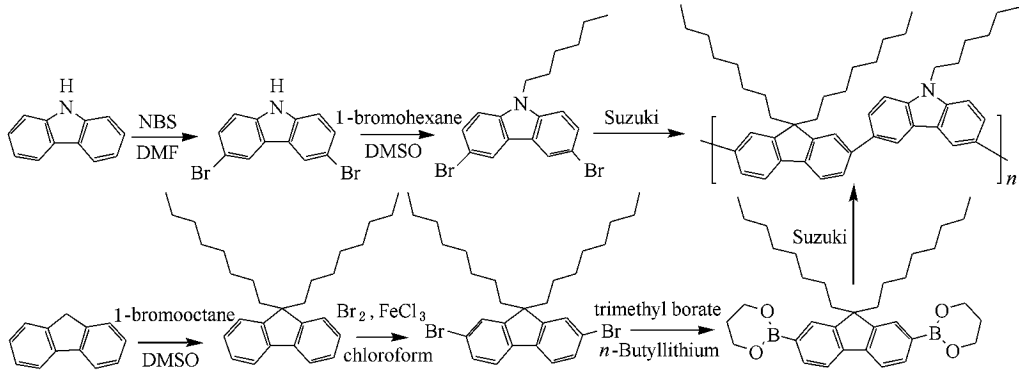


图 1 PFC 的合成路线

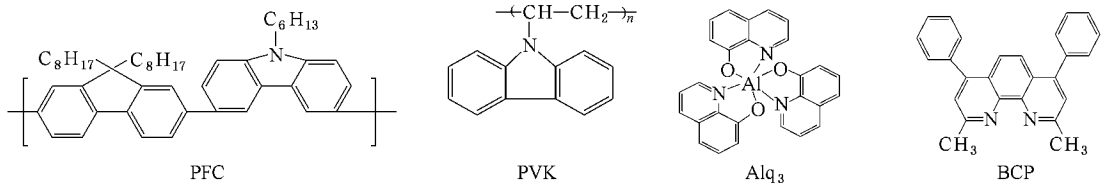


图 2 各材料的化学结构式

## 2.2. 器件制备

器件为典型的双异质结三层结构. PVK:PFC 兼做空穴传输层和发光层, BCP 做空穴阻挡层, Alq<sub>3</sub> 做电子传输层. 方阻为 15 Ω/□ 的氧化铟锡(ITO)导电玻璃基片和镁银合金(Mg:Ag = 10:1)分别做器件阳极和阴极. 器件结构如图 3 所示. 加入 bathocuproine (BCP) 功能层的原因在于 PFC 的苯环主链上含有 N 原子, 能提供富余电子, 所以空穴传输能力较强, 在聚合物层(100 nm)和 Alq<sub>3</sub> 层(15 nm)间加入 10 nm 的 BCP 层起空穴阻挡作用, 以平衡正负载流子的传输, 提高器件亮度.

预先用不同试剂对 ITO 基片进行超声清洗 30 min, 再经氮气吹干后进行氧等离子体轰击, 以增加 ITO 的功函数, 提高其空穴注入能力<sup>[16, 17]</sup>. 之后用浓度为 10 mg/ml 的 PFC 和 PVK 的二甲苯混合溶液(PFC:PVK = 1:2 wt%)以及浓度为 10 mg/ml 的 PFC 溶液和 PVK 溶液分别旋涂聚合物薄膜做空穴传输层和(或)发光层. 涂后将基片移入真空沉积设备, 在  $4.0 \times 10^{-4}$  和  $3.0 \times 10^{-3}$  Pa 的高真空度状态下依次蒸镀有机层和金属电极. 蒸发速率分别控制为 ~0.1

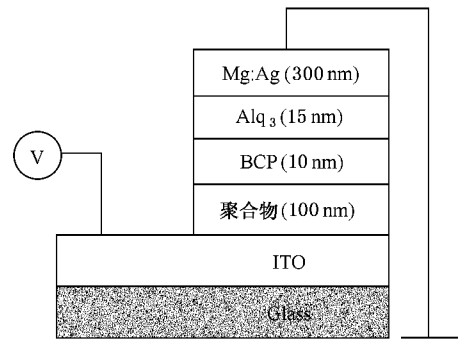


图 3 器件结构图

nm/s 和 ~1 nm/s. 薄膜厚度及蒸发速率由 Proteck 9100 膜厚仪原位监控. 器件的有效发光面积为 5 mm × 6 mm.

## 2.3. 器件表征

以上未封装器件的电流密度-电压( $J-V$ ), 亮度-电压( $L-V$ )特性用 KEITHLEY-4200 半导体特性测试仪和 ST-86LA 屏幕亮度计测定; 器件的光致发光(PL)和电致发光(EL)光谱特性用 OPT-2000 型光谱光度计测量. 材料的 UV-Vis 吸收谱用紫外-可见分

光光度计 UV1700 进行了测试. 所有测试均在大气、室温条件下进行.

### 3. 结果与讨论

图 4 为各器件的光致发光光谱图. 从图中可以看出, 各器件的 PL 光谱谱峰大致均位于 410—420 nm 处, 与各聚合物的本征发光相符. 此外, PFC 的 PL 谱在 450 nm 处有一个肩峰, 而在 PVK:PFC 膜中却没有观察到次峰. 这一现象可以解释如下: 在 PFC 的 PL 谱中产生的肩峰可能来自于在高浓度的 PFC 聚合物膜中形成的激基缔合物产生的发光. 而在 PVK:PFC 体系中, PVK 充当基质, 可以起到类似于溶剂的分散作用<sup>[18]</sup>, 增加了 PFC 分子之间的间距, 使得 PFC 激发态分子和其他基态分子相互作用形成激基缔合物的概率减小, 单个分子发光体是发光的主体, 以致观察不到激基缔合物辐射发光, 故在 PL 谱中只有 PFC 的单分子体发光峰.

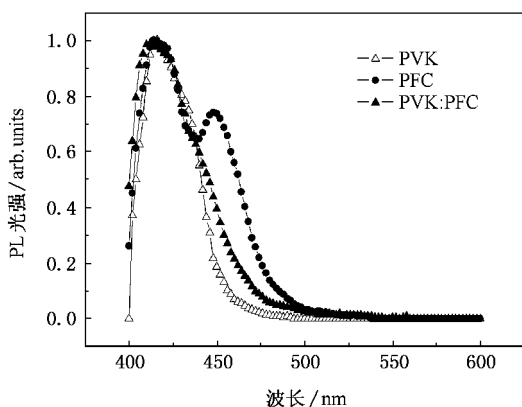


图 4 各器件的 PL 光谱图

图 5 为各器件分别在 5 V、7 V 和 9 V 电压下的电致发光光谱. 从图中可以清楚地看到, 随着外加偏

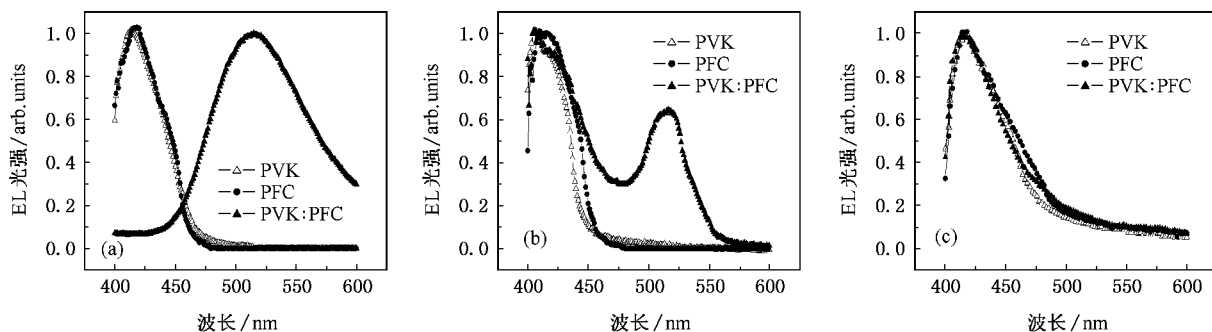


图 5 各器件分别在 5 V、7 V 和 9 V 电压下的 EL 光谱图 (a) 5 V; (b) 7 V; (c) 9 V

压的增加, PVK 和 PFC 单组分的器件的 EL 谱没有发生太多变化, 基本均在 410—420 nm 范围内, 分别对应于各自的特征谱峰, 表明在这两种器件中, 始终分别是 PVK 和 PFC 发光, 器件的发光层位置被限制在了聚合物层中. 但 PVK:PFC 掺杂体系的器件在 5 V 电压时 EL 谱峰位于 520 nm 处, 为  $Alq_3$  的特征发光, 表明聚合物体系此时仅作空穴传输层, 没有参与发光, 在 7 V 电压时 EL 谱的主峰位于 415 nm 处, 对应于 PFC 的发光, 肩峰位于 520 nm 处, 对应于  $Alq_3$  的发光, 表明此时掺杂体系和  $Alq_3$  除了分别作空穴传输层和电子传输层外, 均参与了发光; 在 9 V 电压时 EL 谱峰位于 420 nm 处, 此时的发光仅来自聚合物体系. 在实验测试中观察到, 7 V 电压是器件发光颜色变化的临界电压. 以上现象说明, 随着外加电场的变化, 掺杂体系器件的发光层位置发生了移动, 通过调节外加电场, 可以使器件分别获得从绿光到蓝光的可见光发射.

结合图 6 的能级结构图, 可以对以上现象进行如下解释: PVK 和 PFC 具有相近的 HOMO 和 LUMO 能级, 因此其掺杂体系也应该具有与 PVK 和 PFC 相似的能级结构. 对于单组分的器件而言, 虽然 PVK 和 PFC 均具有很强的空穴传输能力, 但是 BCP 的引入大大提高了空穴从聚合物层注入到  $Alq_3$  层的界面势垒, 多数空穴在聚合物层发生累积, 而此处电子的势垒却被降低, 有利于电子注入, 因此不论外加电场如何变化, 发光区均被限制在聚合物层. 对于掺杂体系而言, 尽管 PVK:PFC 的空穴传输能力也很强, 但在低电场 ( $< 7 V$ ) 下, 自电极注入到聚合物层的正负载流子数目较少, 且由于 PVK 和 PFC 的能级很接近, 掺杂体系的基质与杂质分子之间可能存在电荷转移等相互作用形成陷阱, 而电子在低电场下的注入又是由陷阱控制的, 所以部分电子将会被陷阱所俘获, 从而使得聚合物层内的正负载流子数目失配,

导致不能发生有效的复合形成聚合物分子的激发态(激子),或形成的激子发生了非辐射性失活,因此 PVK:PFC 不产生发光.此外,电子和空穴的迁移率与外加电压有密切的关系.Chen 等人<sup>[19]</sup>利用改进的飞行时间法(TOF)测试了电子在 Alq<sub>3</sub> 中的迁移率和空穴在 PVK 中的迁移率,其结果表明,随外加电场的增加,电子在 Alq<sub>3</sub> 中的迁移率比空穴在 PVK 中的迁移率增长得更快,电子传输相对空穴更加容易.因此,空穴在内界面(PVK:PFC/BCP 界面)处阳极区(掺杂层)的积累程度大于电子在阴极区(Alq<sub>3</sub> 层)内的积累,进而影响了阳极区和阴极区内的电场分布,使得阴极区内的电场增强而阳极区内的电场减弱.此时电压主要集中在 Alq<sub>3</sub> 层中,该处较强的电场能够吸引一部分空穴越过内界面较高的势垒进入 Alq<sub>3</sub> 层与电子参与有效复合,从而产生 Alq<sub>3</sub> 分子发光,故在低电场时器件的发光来自 Alq<sub>3</sub>,呈现出绿色发光.随着电压的增加,器件的能级发生倾斜,其倾斜程度反映了有机层内电场的大小<sup>[20]</sup>.根据 Fowler-Nordheim 隧穿理论<sup>[21]</sup>,在电场作用下电子隧穿概率为:

$$\text{Rate}_T \propto E \exp\left[-\frac{\pi^2}{h} (2mE_g)^2 \left(\frac{E_g}{qE}\right)\right] \quad (1)$$

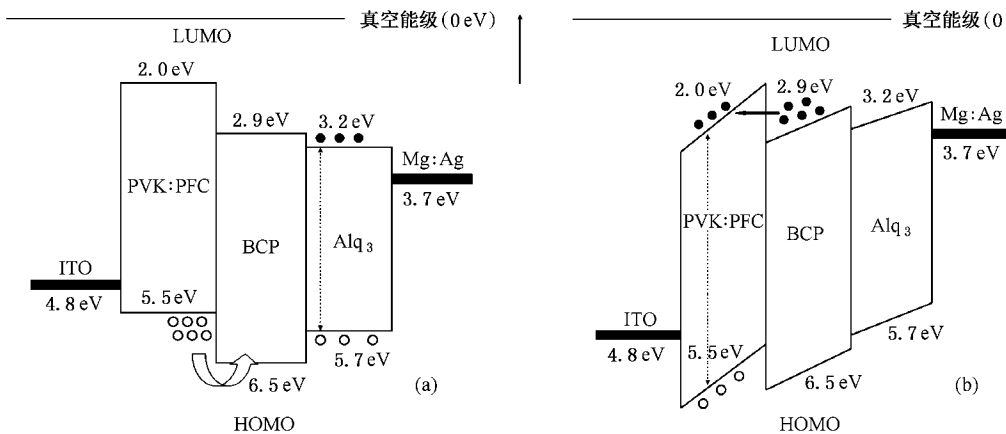


图 6 器件的能级结构图 (a)低电场下的能级图 (b)高电场下的能级图

图 7 为 PFC 单组分和掺杂体系的器件的电流密度-亮度-电压( $J$ - $L$ - $V$ )特性测试曲线.从图中可以看出,PFC 器件在 15 V 电压下达最高亮度 776 cd/m<sup>2</sup>,最大电流密度 678 mA/cm<sup>2</sup>.而掺杂器件在 15 V 电压时亮度已达 1650 cd/m<sup>2</sup>,电流密度值为 1280 mA/cm<sup>2</sup>.可见,两器件的电流值均偏大,在一定程度上制约了器件效率的提高.但是,掺杂器件的亮度比单组分的 PFC 器件提高了近一倍,而从实验中观察到 PVK 器

式中  $E$  为电场, $E_g$  为禁带宽度, $q$  为电子电荷, $m$  为电子质量.从(1)式可见, $\text{Rate}_T$  正比于  $E$ ,故隧穿概率随着电场增强急剧增加.在高电场时,电子更容易隧穿 PVK:PFC/BCP 界面的三角形势垒而进入掺杂层.此时的发光区域也逐渐向掺杂层移动,且高电场可提供足够的正负载流子复合形成激子,激子再辐射性衰减而发光.在临界电压( $=7$  V)时,由电极注入的载流子分别在掺杂层和 Alq<sub>3</sub> 层内发生有效复合,使得两者共同发光,故在 EL 谱中产生两个谱峰,器件呈现蓝绿色发光.当电场更高时( $>7$  V),掺杂区域的能级倾斜更加厉害(图 6(b)所示),大部分电场都集中在掺杂层,此时隧穿三角势垒进入该层的电子也增多,该处更多的电子与空穴相遇,两种载流子发生辐射性复合的概率也明显增加,故此时的发光层位置已完全进入掺杂区,发光仅来自 PVK:PFC 体系,器件呈现深蓝色发光.整个器件的发光区域在外部渐变电场的驱动下发生相应的移动,导致不同物质发光,进而表现出不同的发光颜色.文献<sup>[22]</sup>也报道了有机电致发光器件中激子复合区域随外加电场的变化向阳极区逐步移动的实验结果,这些都与本实验的测量结果一致.

件本身的发光也较弱,因此推测在掺杂体系中可能存在从 PVK 到 PFC 的能量传递.根据 Förster 能量传递理论,孤立的给体与受体之间因偶极-偶极相互作用产生的能量转移速率常数为

$$K_{ET} = \frac{8.8 \times 10^{-25} K^2 \phi_D}{n^4 \tau_D R^6} \int_0^\infty F_D(\bar{\gamma}) \epsilon_A(\bar{\gamma}) \frac{d(\bar{\gamma})}{(\bar{\gamma})^4}, \quad (2)$$

式中  $K_{ET}$  是能量转移速率常数, 积分号内是给体归一化荧光光谱和受体吸收光谱(用摩尔消光系数表示)的重叠积分. 所以从光谱角度讲, 给体的光致发光光谱与受体的吸收谱要求有较大的重叠<sup>[23]</sup>. 从图 8 中 PFC 的 UV-Vis 吸收谱和 PVK 的光致发光谱中看到, PFC 的吸收光谱在 320 nm 和 400 nm 处有两个峰, 在 400 nm 处的吸收比 320 nm 处更强, 而 PVK 的

发射光谱谱峰位于 410 nm 处, 与 PFC 的强吸收峰有较大的重叠, 且 PVK 作给体具有较高的光致发光量子效率, PFC 的禁带比 PVK 的禁带稍窄( $\Delta E_g = 0.37$  eV), 这些都有利于能量从 PVK 到 PFC 的传递. 在高场时, 体系吸收的能量一部分用于 PFC 和 PVK 自身发光, 一部分用于从 PVK 到 PFC 的能量传递, 所以器件的亮度明显提高.

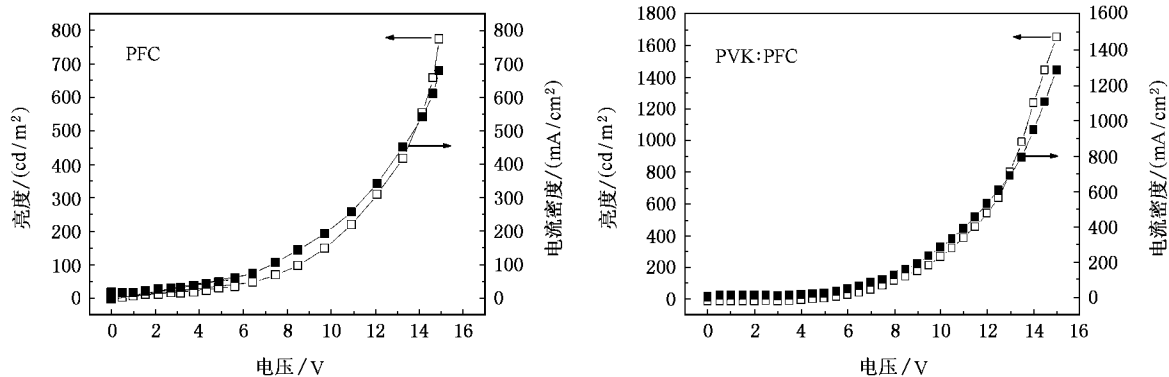


图 7 PFC 单组分和掺杂体系器件的电流密度-亮度-电压( $J-L-V$ )特性曲线

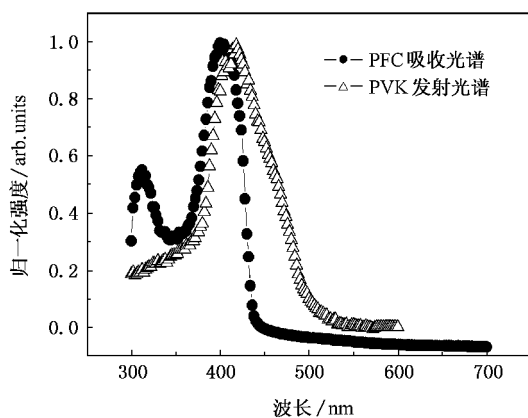


图 8 PFC 的 UV-Vis 吸收光谱和 PVK 的 PL 发射光谱

## 4. 结 论

采用新型芴与咔唑的共聚物 PFC 进行 PVK 掺杂, 对该掺杂体系的光致发光和电致发光特性进行了研究. 光致发光测试表明, PVK 在体系中起到类似于溶剂的分散作用, 防止了 PFC 激基缔合物的形成. 电致发光测试表明, 由于外加电场的变化会导致器件能级结构的改变, 体系的发光层位置也会发生相应的移动, 从而分别得到绿色和蓝色发光. 与单组分 PFC 器件对比, 掺杂器件在高电场下获得  $1650 \text{ cd/m}^2$  的高亮度蓝光发射, 推测在该体系中存在从 PVK 到 PFC 之间的能量传递过程.

[1] 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  
 [2] Partridge R H 1983 *Polymer* **24** 733  
 [3] Wang J Y, Li Y K, Hu W X 1998 *Semiconductor Optoelectronics* **19** 283 (in Chinese) [王建营、李银奎、胡文祥 1998 半导体光电 **19** 283]  
 [4] Friend R, Bradley D, Holmes A 1992 *Physics World* **1** 44

[5] Burn P L, Holmes A B, Kraft A, Bradley D D C, Brown A R, Friend R H 1992 *Chem. Commun.* **1** 32  
 [6] Tan H S, Chen L C, Wang X J, Yao J Q, Ju C X, Xie H Q, Gao G. H 1998 *Chin. Phys. Lett.* **15** 137  
 [7] Gustafsson G, Cao Y, Treacy G M, Klavetter F, Colaneri N, Heeger A J 1992 *Nature* **357** 477  
 [8] Kido J, Hongawa K, Okuyama K, Nagai K 1994 *Appl. Phys.*

- Lett.* **64** 815
- [ 9 ] Greenham N C , Moratti S C , Bradley D D C , Friend R H , Holmes A B 1993 *Nature* **365** 628
- [ 10 ] Kim Y H , Shin D C , You H , Kwon S K 2005 *Polymer* **46** 7969
- [ 11 ] Huang F , Niu Y H , Liu M S , Zhou X H , Tian Y Q , K-Y A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 081104
- [ 12 ] Pschirer N G , Bunz U H F 2000 *Macromolecules* **33** 3961
- [ 13 ] Gong X , Wang S , Moses D , Bazan G C , Heeger A J 2005 *Adv. Mater.* **17** 2053
- [ 14 ] Wei F X , Cao J , Zhang X B , Liu X , Jiang X Y , Zhang Z L , Zhu W Q , Xu S H 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 2008 ( in Chinese ) [ 委福祥、曹进、张晓波、刘向、蒋雪茵、张志林、朱文清、许少鸿 2006 物理学报 **55** 2008 ]
- [ 15 ] Wang R , Wang W Z , Yang G Z , Jiang Y D , Yu J S *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* ( submitted )
- [ 16 ] Kim J S , Cacialli F , Cola A , Gigli G , Cingolani R 2000 *Synth. Met.* **111-112** 363
- [ 17 ] Nguyen T P , Rendu P Le , Dinh N N , Fournigie M , Meziere C 2003 *Synth. Met.* **138** 229
- [ 18 ] Zhang P , Zhou Y H , Liu X F , Tian W J , Li M , Zhang G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5494 ( in Chinese ) [ 张鹏、周印华、刘秀芬、田文晶、李敏、张国 2006 物理学报 **55** 5494 ]
- [ 19 ] Chen B , Liu S 1997 *Synth. Met.* **91** 169
- [ 20 ] Yang S Y , Wang Z J , Xu Z , Chen X H , Hou Y B , Xu X R 2000 *Chinese Science Bulletin* **45** 824 ( in Chinese ) [ 杨盛谊、王振家、徐征、陈小红、侯延冰、徐叙 2000 科学通报 **45** 824 ]
- [ 21 ] Fowler R H , Nordheim L 1928 *Proc. R. Soc. A* **119** 173
- [ 22 ] Hao J G , Deng Z B , Yang S Y 2006 *Displays* **27** 108
- [ 23 ] Yu J S , Chen Z J , Sone M , Miyata S , Li M , Watanabe T 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 3201

## Electroluminescence characteristics of a blend system based on a novel fluorene-carbazole copolymer and PVK doping system \*

Suo Fan<sup>1)</sup> Yu Jun-Sheng<sup>1)†</sup> Deng Jing<sup>1)</sup> Jiang Ya-Dong<sup>1)</sup> Wang Rui<sup>2)</sup> Wang Wei-Zhi<sup>2)</sup> Liu Tian-Xi<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices , School of Optoelectronic Information , University of Electronic Science and Technology of China ( UESTC ) , Chengdu 610054 , China )

<sup>2)</sup> Department of Macromolecule Science , Fudan University , Shanghai 200433 , China )

( Received 4 February 2007 ; revised manuscript received 12 April 2007 )

### Abstract

The photoluminescent and electroluminescent characteristics of a blend polymer system consisting of a novel fluorene-carbazole copolymer ( PFC ) and poly( vinylcarbazole ) ( PVK ) were investigated. Three OLED devices with the structures of indium-tin-oxide ( ITO ) / PVK : PFC / bathocuproine ( BCP ) / tris( 8-hydroxyquinoline )-aluminum ( Alq<sub>3</sub> ) / Mg : Ag , indium-tin-oxide ( ITO ) / PFC / bathocuproine ( BCP ) / Alq<sub>3</sub> / Mg : Ag and indium-tin-oxide ( ITO ) / PVK / bathocuproine ( BCP ) / Alq<sub>3</sub> / Mg : Ag respectively , were fabricated. The optoelectronic properties of the devices were measured. The results demonstrated that PVK in the blend system effectively restrained the formation of PFC excimers in solid films. Light emission of the device with blend system shifted with the variation of applied electric field , and variable color ranging from green to blue could be obtained. The luminance of blue light reached 1650 cd/m<sup>2</sup> when the drive voltage was higher than 7 V. It was inferred that an energy transfer process from PVK to PFC might have occurred in this blend system.

**Keywords** : organic light-emitting diode , fluorene-carbazole copolymer/poly( vinylcarbazole ) blend system , electroluminescence , energy transfer

**PACC** : 7860F , 7280L

\* Project supported by the National Science Foundation of China ( NSFC ) ( Grant No. 60425101 ) , the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education , China ( Grant No. 06-0812 ) and the Young Excellence Project of UESTC ( Grant No. 060206 ).

† Corresponding author. E-mail : jsyu@uestc.edu.cn.