

基于空穴注入层摩擦定向的偏振蓝光聚合物 电致发光器件^{*}

朱德喜[†] 甄红宇 叶辉 刘旭

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室 杭州 310027)

(2008 年 4 月 18 日收到, 2008 年 6 月 23 日收到修改稿)

研究了利用摩擦空穴注入层 3,4-乙撑二氧噻吩-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)作为定向层实现聚芴(PFO)薄膜的偏振电致发光. 蓝光的色坐标为(0.20, 0.21). 从聚合物薄膜的紫外可见吸收和光致发光偏振特性, 研究了不同定向层摩擦强度、退火温度以及退火时间下 PFO 薄膜的二向色性, 并证明退火温度是决定器件偏振性能的关键因素. 当摩擦强度为 25 mm, 退火温度和时间分别为 200℃和 30 min 时, 得到较好的偏振性能, 器件的电致发光偏振率约为 3.

关键词: 偏振发光, 摩擦定向, 聚合物电致发光, 空穴注入层

PACC: 7860F, 4225J

1. 引言

聚合物电致发光器件(polymer light emitting diodes, PLEDs)具有驱动电压低、发光效率高、制备简单以及成本较低等优点, 在显示与照明领域展现出广泛的应用前景^[1-4]. 特别是随着 LCD 的快速发展, PLED 作为背光源技术引起研究者的重视. 但由于 LCD 具有偏振特性, 传统光源至少 50% 的光能被浪费, 造成其能量利用率较低. Grell 研究组^[5]提出了聚合物线偏振发光器件的概念及其实现方法, 为 LCD 能量利用率低的问题提供了可能的解决途径. 通常, 聚合物分子在 PLEDs 发光层中是无规则排列的, 但如果通过一定方法使聚合物分子链在特定方向上有序排列, 使发光层具备二向色性, 就可以得到在这个取向方向上的线偏振光发射.

实现偏振发光的方法很多, 比如机械拉伸法^[6,7], 摩擦转移法^[8-10]和分子自组合法^[11]. 对于聚合物电致发光材料, 将发光层制备在预先经过摩擦的定向层上, 再经过退火过程使发光分子沿着定向层的方向有序排列, 是实现偏振发光最为简便的途径^[12-14]. 这种方法要求发光聚合物具有类似液晶材

质的性质^[15]. 聚芴 poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO) 及其衍生物即是这样一种高效率的蓝光电致发光材料, 由于共轭的主链结构使其具备热致液晶聚合物的特性^[16-19]. 文献表明, 经过分子排列取向的 PFO 发光层在一定程度上还能提高薄膜的空穴传输效率^[20].

通常选用聚酰亚胺作为摩擦定向层, 为了在 PLEDs 中应用, 必须在聚酰亚胺中掺杂小分子空穴传输材料, 如 DCM 等, 使膜层具备空穴传输特性^[12,16]. 这种方法虽然能实现较好的偏振光发射, 但由于聚酰亚胺本身不导电, 大大增加了器件的工作电压; 另外, 掺杂体系的空穴传输层存在相分离现象, 使电致发光器件的电学性能恶化. 本文利用聚合物电致发光器件中最常用的空穴注入材料 poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrenesulfonate (PEDOT:PSS) 作为定向层, 可以克服这些问题. 在定向摩擦后的 PEDOT:PSS 层上旋涂 PFO 发光层, 通过退火等工序, 同样实现了偏振光致发光和电致发光, 且偏振率较高. 偏振率 R 表示为 $I_{//} / I_{\perp}$, 其中 $I_{//}$, I_{\perp} 分别表示平行和垂直于定向层摩擦方向的吸收或发光强度.

2. 实 验

为了研究 PFO 在 PEDOT:PSS 摩擦定向层上的

^{*} 国家博士后科学基金(批准号 20070410394)资助的课题.

[†] E-mail: zhudexiao@hotmail.com

光学二向色性,我们以石英玻璃为基板制备定向层和发光层,然后对薄膜进行吸收偏振和光致发光(PL)偏振特性的测量.石英玻璃依次经过清洁剂、丙酮、乙醇和去离子水的超声清洗,烘干后经氧等离子轰击,以去除表面残留的有机杂质.氧等离子轰击的另一个重要作用是提高基板表面的亲水特性,有利于 PEDOT:PSS 水溶液的旋涂成膜. PEDOT:PSS 购买自德国 Bayer 公司,配置成浓度为 1.4% 的水溶液,以 2000 r/min 的转速旋涂于清洗干净的基板上,膜层厚度约为 60 nm. 将样品放在 120℃ 的真空烘箱中烘烤 1 h,以彻底去除溶剂.样品冷却到室温后,用专门设计的摩擦装置进行定向处理,图 1 为该装置的示意图.摩擦滚筒用细密的天鹅绒布包裹,转速可调节,调节固定样品的平台高度以使膜层与绒布接触,再利用电动机带动平台以一定速度沿特定方向水平移动,利用膜层与绒布之间的相对运动实现摩擦定向.基于该摩擦装置的结构特征,我们定义装置对膜层的摩擦强度为

$$RS = NM \left(\frac{2\pi rn}{60v} - 1 \right),$$

其中 RS 为摩擦强度(rubbing strength),单位为 mm; N 为摩擦次数; M 为滚筒与膜层的接触深度; r, n 分别为滚筒半径和转速; v 为平台的移动速度.根据摩擦装置的尺寸以及多次试验,实验中我们固定参数 $N = 1, r = 30 \text{ mm}, n \approx 500 \text{ r/min}$ 及 $v = 10 \text{ mm/s}$,仅通过改变 M 值来调节摩擦强度值.将摩擦后的样品表面用氩气流吹拭干净,放入充有惰性气体的手套箱备用.

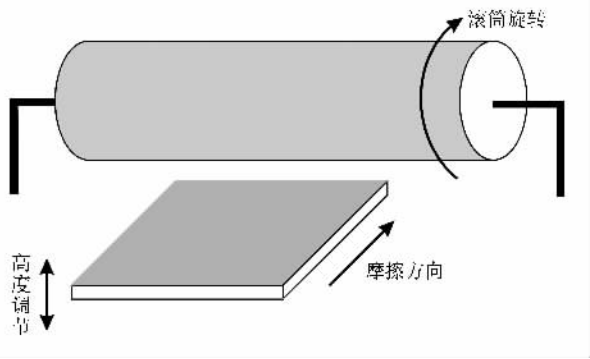


图 1 摩擦定向装置示意图

发光聚合物 PFO 通过 Suzuki 缩聚反应合成得到^[21],分子量约为 30000.将 PFO 溶于有机溶剂二甲苯配成 10 mg/ml 的溶液,以 3000 r/min 的转速旋涂于摩擦过的 PEDOT:PSS 膜层之上,PFO 膜层厚度约为 70 nm.将样品放置于加热板上,缓慢升温到

200℃ 并保持 30 min,然后快速冷却至室温.退火过程同样在惰性气体环境中进行,以防止材料氧化.吸收谱由紫外可见分光光度计 Shimada UV310 测得,在光源与样品间放置偏振片,调节透光轴分别平行和垂直于摩擦方向,以测量两个方向上的吸收谱进行对比.PL 谱由 Perkin LS55 荧光光度计测得,激发波长 390 nm,需要在探测器和样品之间放置偏振片,分别测量平行和垂直于摩擦方向的光谱.

电致发光(EL)器件以 ITO 玻璃为基板,基板清洗、摩擦定向和 PFO 退火取向等操作步骤与上面介绍的相同.将制备好定向层和发光层的样品在 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 真空度下蒸镀 2 nm LiF 和 120 nm 铝作为阴极,器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al.器件在测试前需要进行封装以隔绝环境中的氧和水汽,提高发光寿命.EL 谱由 Ocean Optics 光纤光谱仪测量得到,同样我们需要偏振片分别作平行与垂直摩擦方向上的测量,电流-电压($I-V$)特性由 Angilet 4155C 半导体参数分析仪测得.

3. 结果与讨论

从图 2 中的分子结构式可以看出,PFO 分子主链为共轭苯环,其刚性棒状结构为实现定向排列提供了结构上的可能性,而侧链上柔软的烷基基团使聚合物具有良好的溶解性能.图中 PFO 的 DSC 测试曲线在 163℃ 出现吸热峰,此即为 PFO 从玻璃相到液晶向列相的相转变温度.在偏振发光器件的制备过程中,影响样品偏振率主要有摩擦强度、退火温度和退火时间三个可控制因素.为了研究各个因素对

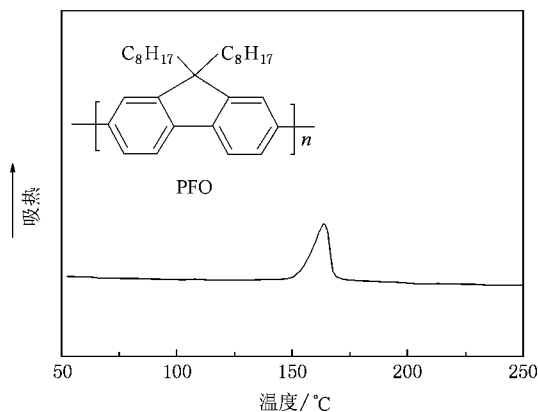


图 2 PFO 结构式和 DSC 温谱图(测试时样品从 0℃ 升温到 250℃,升温速率为 10℃/min)

偏振率的影响程度,我们设计了一组正交实验,每个因素选取三个水平值,然后测试各个样品的吸收偏

振率作为评价标准.对正交实验结果进行分析后得到的数据见图 3.

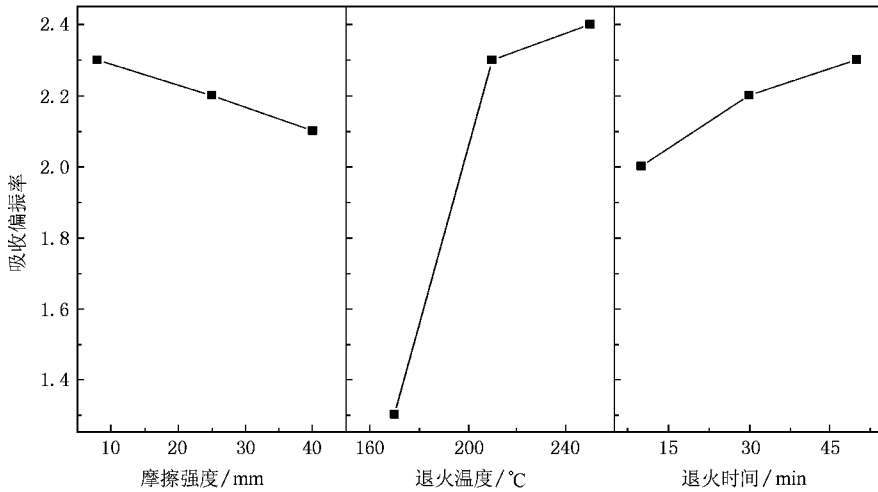


图 3 不同摩擦强度(8 mm、25 mm、40 mm)、退火温度(170 °C、200 °C、250 °C)和退火时间(10 min、30 min、50 min)条件下的样品吸收偏振率的正交试验结果

作为定向层, PEDOT:PSS 经过摩擦后在膜层表面形成极细微沟道,这是上层聚合物能够形成定向排列的物理基础.图 4 为摩擦后 PEDOT:PSS 膜层的 AFM 扫描图,可以清晰地看到膜表面留下了沿摩擦方向的一道划痕,划痕的深度取决于装置对膜层的摩擦强度,图中当强度为 40 mm 时深度约为 25 nm.由图 4 还可以发现,沟道底部形成了一系列更加微小的摩擦痕迹,这些表面形貌对发光层分子的定向也起到了一定的作用.一般认为,摩擦越深上层液晶聚合物的取向会越好,然而实验表明摩擦强度对 PFO 取向效果的影响并不显著.根据图 3,摩擦强度从 8 mm 增加到 40 mm(滚筒和膜层的接触深度从 50 μm 增加到 250 μm),偏振率反而有微小下降.这个结果说明引起上层薄膜定向排列不完全是物理沟道的作用,在一定程度上是由于定向摩擦引起了表面分子链在该方向上的拉伸取向,从而引起上下两层薄膜在界面处分子间作用力的改变^[22].所以摩擦过深会导致表面分子链断裂,反而对取向不利.另外由于 PEDOT:PSS 层作为电致发光器件中的空穴注入层,如果摩擦过深会引起膜层表面平整度变坏,容易引起阳极与发光层间的短路,从而影响器件的电致发光性能,因此在试验中摩擦强度需要取一个较小的合适值.

图 3 还表明,样品退火过程中的温度是影响 PFO 分子取向的最重要因素. PFO 在 163—285 °C 的温度范围里都处于液晶相的状态^[18].当设定样品退

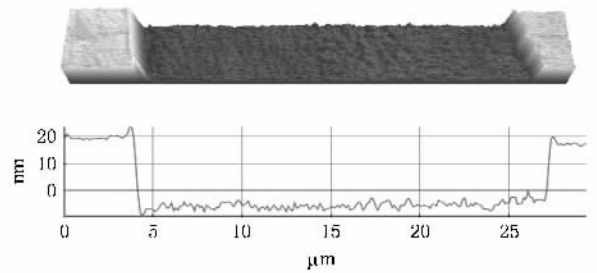


图 4 摩擦强度为 40 mm 时 PEDOT:PSS 膜层的 AFM 扫描图

火温度为 170 °C 时,吸收偏振率只有 1.3, PFO 层呈现微弱的二向色性,表明在此温度下 PFO 分子并未完全转变为液晶向列相.当温度高于 PFO 的相转化温度约 30 °C 时, PFO 已经转变为液晶向列相且分子的流动性增强.由于受到下层 PEDOT:PSS 定向层的导向作用,液晶聚合物的棒状分子逐渐沿着摩擦方向重新排列.保持一定时间然后让样品快速冷却,使规则排列的分子凝固在玻璃相中,结果在膜层的水平面方向上表现出显著的各向异性.继续升高退火温度,取向效果仍会有小幅度的增加,但并不显著.但由于 PEDOT:PSS 的分解温度在 300 °C 左右,所以退火温度太高影响材料稳定性,不利于电致发光器件的发光性能.随着退火时间的增加, PFO 层的取向效果也逐渐小幅度增加,但是加热时间太长同样对聚合物分子的稳定性有一定影响.

综合以上讨论,我们确定了优化的制备条件:摩

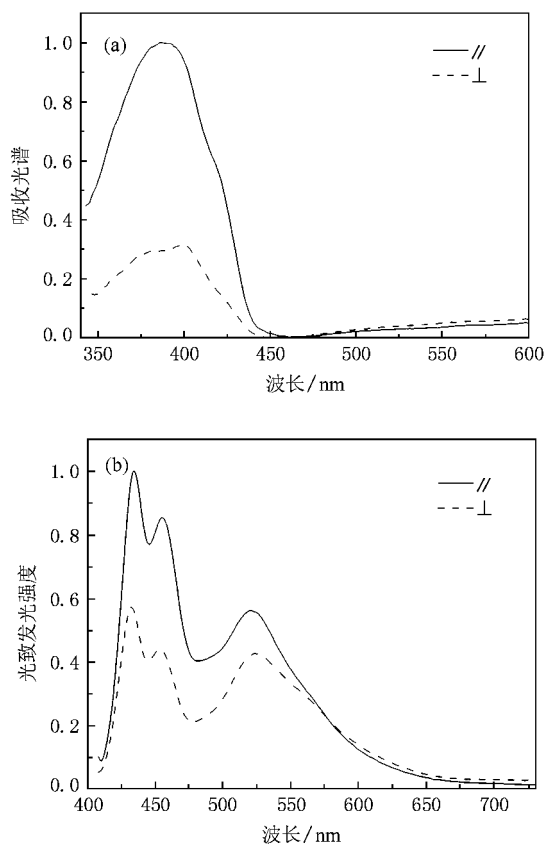


图5 结构为基板/PEDOT:PSS/PFO的样品在分别平行于和垂直于摩擦方向上的吸收谱(a)和PL谱(b)

擦强度为 25 mm,退火温度为 200℃,退火时间为 30 min,此时器件有相对较好的偏振率.图 5(a)为该条件下薄膜的偏振吸收谱,分别测试了入射光平行和垂直于摩擦方向上的吸收.样品的吸收偏振率 R 在峰值 385 nm 处可达到 4.3.这与文献报道的以聚酰亚胺为摩擦定向层的实验结果类似^[23],证明了空穴传输层 PEDOT:PSS 同样可以成为较好的摩擦定向层.图 5(b)为薄膜的偏振 PL 谱,平行于摩擦方向的发光强度显著高于垂直方向,偏振率约为 2. PFO 的 PL 谱出现峰值波长分别为 434 nm、455 nm 和 520 nm 的三个发射峰.短波段的两个发射峰是 PFO 材料的本征光致发光,对应的是单个分子的激子发射,而 520 nm 的肩峰是由激基复合物(excimer)的产生引起的^[24].聚合物中相邻分子链相互作用而形成激基缔合物,其能量要低于单个激子,因此处于本征发射的长波段方向.

我们制备了偏振 PLEDs 器件,图 6(a)为器件的偏振 EL 谱.与 PL 谱相比,EL 谱在 434 nm 处的本征发射峰显著增强,因此以 PFO 为发光层的 PLEDs 为

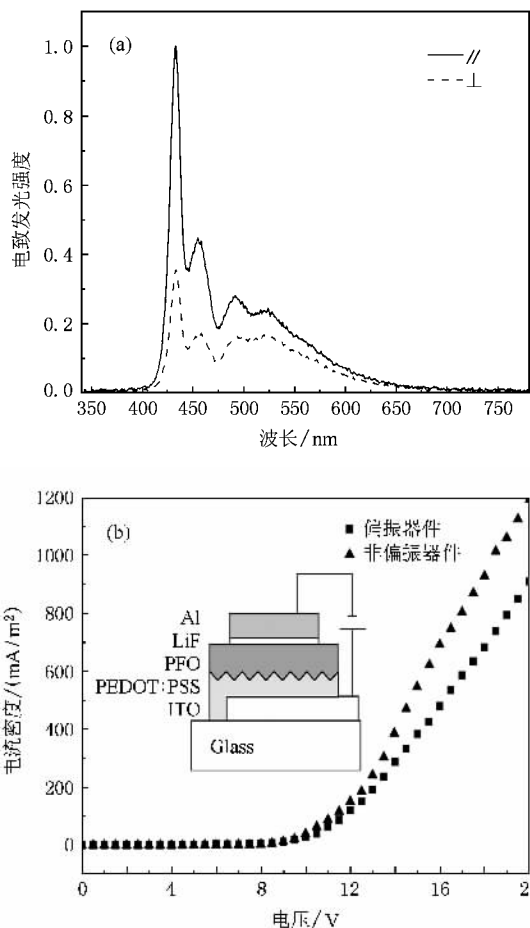


图6 偏振电致发光器件的 EL 谱(a)以及偏振和非偏振器件的电流/电压曲线(b)

优秀的蓝光发光器件,色坐标为(0.20,0.21).另外,我们采用同样的工艺摩擦 ITO 表面,然后旋涂 PEDOT:PSS 和 PFO.实验结果显示,摩擦 ITO 阳极层的器件不具有偏振电致发光特性,表明对 PFO 直接接触层(PEDOT:PSS 层)的摩擦是引起偏振发光的原因.图 6(b)为偏振以及摩擦 ITO 层的非偏振器件的 $I-V$ 曲线.偏振器件的起亮电压为 7 V,驱动电压为 10 V 时亮度为 100 cd/m^2 ,流明效率为 0.38 cd/A .相同偏压下,非偏振器件的亮度为 130 cd/m^2 ,效率为 0.45 cd/A .偏振器件的亮度和发光效率都有一定程度的降低,这是由于摩擦对空穴注入层与发光层的界面产生不利影响,从而提高了空穴注入势垒.在偏振 EL 谱中,平行与垂直于摩擦方向的峰值发光强度之比约为 3,略高于相同摩擦条件下的 PL 偏振率(见图 5(b)),而且发现这是实验中普遍存在的现象.我们知道,处于液晶向列相的 PFO 在取向过程中,越靠近定向层的界面位置,其分子与 PEDOT:

PSS 的作用越明显,分子更加倾向于沿着摩擦方向排列.这样作用的结果使得 PFO 薄膜在靠近定向层的微小厚度区域内,取向性要优于膜层上表面区域.而对于 EL 器件,电子与空穴的复合同样是发生在靠近膜层界面处,即取向性好的区域,而光致发光是在整个膜层厚度内发生的.这或许可以解释 EL 偏振率要普遍高于 PL 偏振率的原因,具体机理有待于进一步的实验验证.

4. 结 论

以摩擦空穴注入层 PEDOT:PSS 作为定向层,经

退火等程序实现了蓝光发光聚合物 PFO 的偏振光致发光和电致发光.实验表明,摩擦强度和退火时间对 PFO 膜层的二向色性影响不明显,退火温度是决定性因素.当退火温度达到 200℃,PFO 从玻璃相转变为液晶向列相,分子在定向层的作用下重新排列,引起发光层分子在水平方向上的各向异性.器件的吸收谱和光致发光谱呈现明显的偏振特性,偏振率为 2—3,证明了 PEDOT:PSS 可以通过摩擦的方式成为偏振聚合物发光器件的定向层.制备了单层 PLEDs 器件(ITO/PEDOT:PSS/PFO/LiF/Al),其电致发光同样具有偏振特性,且偏振率略高于相同制备条件下的光致发光.

- [1] Grice A W , Bradley D D C , Bernius M T , Inbasekaran M , Wu W W , Woo E P 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 629
- [2] Gross M , Mueller D C , Nothofer H G , Scherf U , Neher D , Bräuchle C , Meerholz K 2000 *Nature* **405** 661
- [3] Weinfurter K H , Fujikawa H , Tokito S , Taga Y 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2502
- [4] 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 镭 2007 物理学报 **56** 2409]
- [5] Grell M , Bradley D D C 1999 *Adv. Mater.* **11** 895
- [6] Dyreklev P , Berggren M , Inganäs O , Andersson M R , Wennerstroem O , Hjertberg T , 1995 *Adv. Mater.* **7** 43
- [7] Granström M 1997 *Polym. Adv. Technol.* **8** 424
- [8] Chen X L , Bao Z , Sapjeta B J , Lovinger A J , Crone B 2000 *Adv. Mater.* **12** 344
- [9] Li S P , Newsome C J , Russell D M , Kugler T , Ishida M , Shimoda T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 062101
- [10] Misaki M , Ueda Y , Nagamatsu S , Chikamatsu M , Yoshida Y , Tanigaki N , Yase K 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 243503
- [11] Cimrova V , Remmers M , Neher D , Wegner G 1996 *Adv. Mater.* **8** 146
- [12] Grell M , Knoll W , Lupo D , Meisel A , Miteva T , Neher D , Nothofer H G , Scherf U , Yasuda A 1999 *Adv. Mater.* **11** 671
- [13] Whitehead K S , Grell M , Bradley D D C , Jandke M , Strohriegel P 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2946
- [14] Mochizuki H , Hasui T , Kawamoto M , Ikeda T , Adachi C , Taniguchi Y , Shirota Y 2003 *Macromolecules* **36** 3457
- [15] O 'Nell M , Kelly S M 2003 *Adv. Mater.* **15** 1135
- [16] Grell M , Bradley D D C , Inbasekaran M , Woo E P 1997 *Adv. Mater.* **9** 798
- [17] Yao Y Y , Yang S H , Hsu C S 2006 *Polymer* **47** 8297
- [18] Gadisa A , Perzon E , Andersson M R , Ingan s O 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 113510
- [19] Sovic T , Kappaun S , Koppitz A , Zojer E , Saf R , Bartl K , Csorba K F , Vajda A , Diele S , Pelzl G , Slugovc C , Stelzer F 2007 *Macromol. Chem. Phys.* **208** 1458
- [20] Redecker M , Bradley D D C , Inbasekaran M , Woo E P 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1400
- [21] Hou Q , Xu Y , Yang W , Yuan M , Peng J , Cao Y 2002 *J. Mater. Chem.* **12** 2887
- [22] Sun R P , Huang X M , Ma K , Jing H , Wang Z K 1995 *Acta. Phys. Sin.* **44** 897 (in Chinese) [孙睿鹏、黄锡珉、马 凯、荆海、王宗凯 1995 物理学报 **44** 897]
- [23] Schartel B , Wachtendorf V , Grell M , Bradley D D C , Hennecke M 1999 *Phys. Rev. B* **60** 277
- [24] Huang C H , Li F Y , Huang Y Y 2001 *Ultrathin Films for Optics and Electronics* (Beijing : Beijing University Press) p163 (in Chinese) [黄春辉、李富友、黄岩谊 2001 光电功能超薄膜 (北京 : 北京大学出版社) 第 163 页]

Polarized blue polymer light-emitting diodes utilizing rubbed hole injection layers^{*}

Zhu De-Xi[†] Zhen Hong-Yu Ye Hui Liu Xu

(*State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

(Received 18 April 2008; revised manuscript received 23 June 2008)

Abstract

Polarized blue electroluminescence has been achieved from the oriented poly(9,9-dioctylfluorene)(PFO) film on a rubbed hole injection layer poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate (PEDOT:PSS) at the CIE coordinates of (0.20, 0.21). Polarized absorption and photoluminescence spectra reveal that the dichroism of the PFO film is influenced by the rubbing strength of the alignment layer, the annealing temperature, and annealing time, among which the annealing temperature is the most significant factor. An electroluminescence polarization ratio of about 3 is achieved when the rubbing depth is 50 μm , the annealing temperature is 200°C and the annealing time is 30 min.

Keywords : polarized light emitting, rubbing alignment, polymer electroluminescence, hole injection layer

PACC : 7860F, 4225J

^{*} Project supported by the National Science Foundation for Post-doctoral Scientists of China (Grant No.20070410394).

[†] E-mail : zhudexiao@hotmail.com